

Научная статья

УДК 538.95

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ФЕНАЗИНОВЫХ ЛИГАНДОВ И СЕРЕБРА

А. А. Третьяков¹, В. М. Капралова¹ ✉, И. Ю. Сапурина²

Н. Т. Сударь¹, М. А. Шишов^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

✉ kapralova2006@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментального исследования электропроводности и термоэлектрических свойств нового координационного полимера (КП) на основе феназиновых лигандов (Phz) и серебра (Ag), синтезированного одностадийным методом. Этот метод позволяет получать феназин путем окислительной димеризации анилина под действием AgNO_3 с выделением наночастиц металла и последующей самоорганизацией Phz с избытком AgNO_3 в КП. Установлено, что использованный метод синтеза Phz-Ag позволяет получать КП с проводимостью примерно 1300 С/см, что соизмеримо с современным рекордным значением для КП. Полученные экспериментальные данные позволили заключить, что новый КП обладает металлическим типом проводимости. Предложен физический механизм формирования этого свойства.

Ключевые слова: полимерный композит, феназиновый лиганд, координационный полимер, термоэлектрические свойства

Финансирование. Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований (код темы FSEG-2023-0016).

Для цитирования: Третьяков А. А., Капралова В. М., Сапурина И. Ю., Сударь Н. Т., Шишов М. А. Электрические и термоэлектрические свойства координационного полимера на основе феназиновых лигандов и серебра // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2023. Т. 16. № 2. С. 68–77. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

Статья открытого доступа, распространяемая по лицензии CC BY-NC 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Original article

DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

ELECTRIC AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF COORDINATION POLYMER BASED ON PHENAZINE LIGANDS AND SILVER

A. A. Tretyakov¹, V. M. Kapralova¹ ✉, I. Yu. Sapurina²

N. T. Sudar¹, M. A. Shishov^{1,2}

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia;

² Institute of Macromolecular Compounds of RAS, St. Petersburg, Russia

✉ kapralova2006@yandex.ru



Abstract. The paper presents the results of an experimental study of the electric conductivity and thermoelectric properties of a new coordination polymer (CP) based on phenazine ligands (Phz) and silver (Ag) synthesized by a one-step method. This method produces phenazine by oxidative dimerization of aniline under the action of AgNO_3 followed by release of metal nanoparticles and subsequent self-organization of Phz with excess AgNO_3 into the CP. The used method of the Phz-Ag synthesis was found to make possible obtaining CP with conductivity of about 1300 S/cm commensurable with the modern record value for CPs. The obtained experimental data led to the conclusion that the studied CP Phz-Ag possesses a metallic type of conductivity. A physical mechanism of forming this property was put forward.

Keywords: polymer composite, nanocomposite, thermal properties, coordination polymer, phenazine ligand

Funding: This work was funded by State Assignment for Basic Research (project FSEG-2023-0016).

For citation: Tretyakov A. A., Kapralova V. M., Sapurina I. Yu., Sudar N. T., Shishov M. A., Electric and thermoelectric properties of coordination polymer based on phenazine ligands and silver, St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. 16 (2) (2023) 68–77. DOI: <https://doi.org/10.18721/JPM.16206>

This is an open access article under the CC BY-NC 4.0 license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>)

Введение

В последние годы значительное внимание уделяется изучению металлоорганических координационных полимеров (КП), которые представляют собой организованную металлоорганическую матрицу [1 – 4], состоящую из органических лигандов и атомов или ионов переходных металлов. Лиганды содержат различные функциональные группы (карбоксилатные, пиридиновые, азольные и т. п.), включающие электронодонорные атомы (O, N, S), которые за счет донорно-акцепторной связи обеспечивают взаимодействие лигандов с переходным металлом. КП способны образовывать одно-, двух- или трехмерные кристаллические структуры, дизайны которых бесконечно разнообразны.

Электропроводность КП варьируется в широких пределах. Большинство из них представляет собой диэлектрики с проводимостью 10^{-14} – 10^{-4} См/см, но известны КП, обладающие значительной проводимостью полупроводникового и металлического типа [3]. Например, удельная проводимость координационного полимера на основе меди и лигандов бензолгексатиола, полученного в виде пленки на интерфейсе двух несмешиваемых растворителей, составляет порядка 1500 См/см [5].

Выяснение причин высокой проводимости КП является важной физической задачей. Как отмечалось выше, в настоящее время синтезированы КП, демонстрирующие металлический характер проводимости. В этих соединениях отсутствует запрещенная зона и носители зарядов заполняют состояния вплоть до уровня Ферми [6]. Наиболее эффективным способом повышения электропроводности КП считается введение атомов металлов в межмолекулярное пространство этих полимеров. Введенные атомы способны образовывать проводящие кластеры, обеспечивающие сквозную проводимость образцов КП [7].

Разнообразие электрофизических свойств КП определяет широкий спектр возможностей их практического применения. На основе КП можно создавать пористые материалы с заданными физико-химическими параметрами доступного межмолекулярного объема [5], поэтому КП могут использоваться в качестве органических каркасов для хранения лития в современных аккумуляторных батареях [8]. КП, обладающие высокой электропроводностью, рассматриваются как перспективные материалы для изготовления проводящих каналов в полевых транзисторах [9]. Обсуждается возможность применения КП как детектирующих материалов в новых сенсорных устройствах [10].

Таким образом, синтез новых КП, обладающих высокой проводимостью и необычными физико-химическими свойствами, представляется актуальной задачей, а изучение

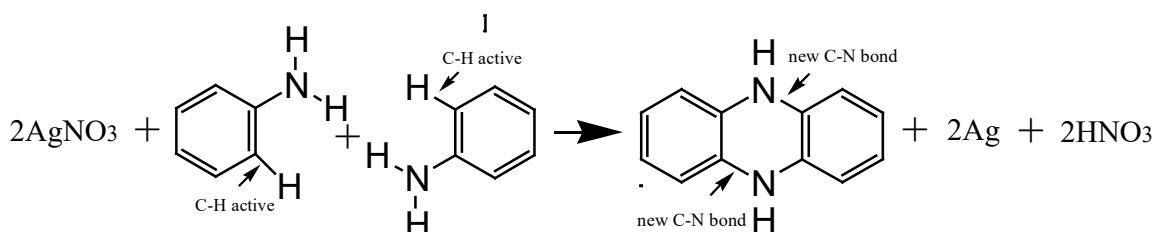
электрофизических свойств таких полимеров имеет существенное научное и практическое значение.

Авторами статьи [11] был разработан метод одностадийного синтеза нового КП на основе феназиновых лигандов (Phz) и серебра (Ag). Этот метод состоял в получении феназина путем окислительной димеризации анилина под действием нитрата серебра и последующем выделении наночастиц металла. В итоге самосборка феназиновых лигандов в кристаллический металлоорганический каркас происходила за счет взаимодействия с избытком нитрата серебра. В композиции Phz-Ag серебро выполняет две функции: его ионы Ag^+ служат связующими элементами для лигандов, а кластеры металлического серебра, по мнению авторов работы [11], определяют высокую проводимость материала.

Задачей настоящей работы было выяснение характера проводимости данного КП, который можно установить на основании экспериментальных данных по электропроводности и термоэлектрическим характеристикам.

Образцы и методика эксперимента

Синтез соединения Phz-Ag осуществляли при нормальных условиях в объеме водно-органической фазы как единый процесс. Согласно данным статьи [12], процесс начинался с образования молекулы Phz путем окислительной димеризации анилина под действием азотнокислого серебра AgNO_3 , что сопровождалось выделением двух атомов восстановленного серебра. Соответствующая химическая реакция имеет следующий вид:



Параллельно протекали процессы самоорганизации Phz и избытка AgNO_3 с формированием кристаллической металлоорганической матрицы, а также насыщения матрицы наночастицами металлического серебра. Продукт, полученный по завершении процесса, выделяли фильтрованием, промывали водой и высушивали при нормальных условиях. После высыхания продукт представлял собой желто-коричневый порошок.

Изучение состава полученного соединения методом количественного элементного анализа показало, что его органическая часть хорошо совпадает с формулой окисленной молекулы феназина.

Содержание элементов, %:

C – 60,0; N – 13,0; H – 3,3; O – 19,8.

Вещество содержало группу NO_3^- в качестве противоиона, а содержание серебра составляло 63 – 65 % массы.

Общая формула продукта может быть представлена в виде $\text{Ag}_{3,5}(\text{Phz} + \text{NO}_3^-)$.

Морфологию образцов Phz-Ag исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Supra 55 VP (Германия).

На рис. 1 представлено изображение морфологии образцов Phz-Ag, полученное с помощью СЭМ. Видно (рис. 1, а), что агрегатная структура исследуемого КП характеризуется наличием тонких двумерных пластин (микрочастиц), латеральный размер которых составляет 5 – 8 мкм. Судя по размерам торца и прозрачности пластин, их толщина не превышает 5 – 10 нм. Это свидетельствует о том, что микрочастицы состоят лишь из нескольких полимерных слоев. При увеличении интенсивности электронного пучка (рис. 1, б) становятся различимыми наночастицы серебра (светлые объекты), локализованные как между микрочастицами, так и на полимерных плоскостях. Частицы серебра располагаются рядами, обрамляющими кромку полимерных пластин; размер большинства этих частиц составляет десятки нанометров.



Одновременное измерение проводимости образцов и коэффициента Зеебека осуществляли на установке SBA 458 Nemesis фирмы Netzsch (Германия) в температурном диапазоне от 293 до 393 К. Измерение электрической проводимости проводилось четырехточечным методом.

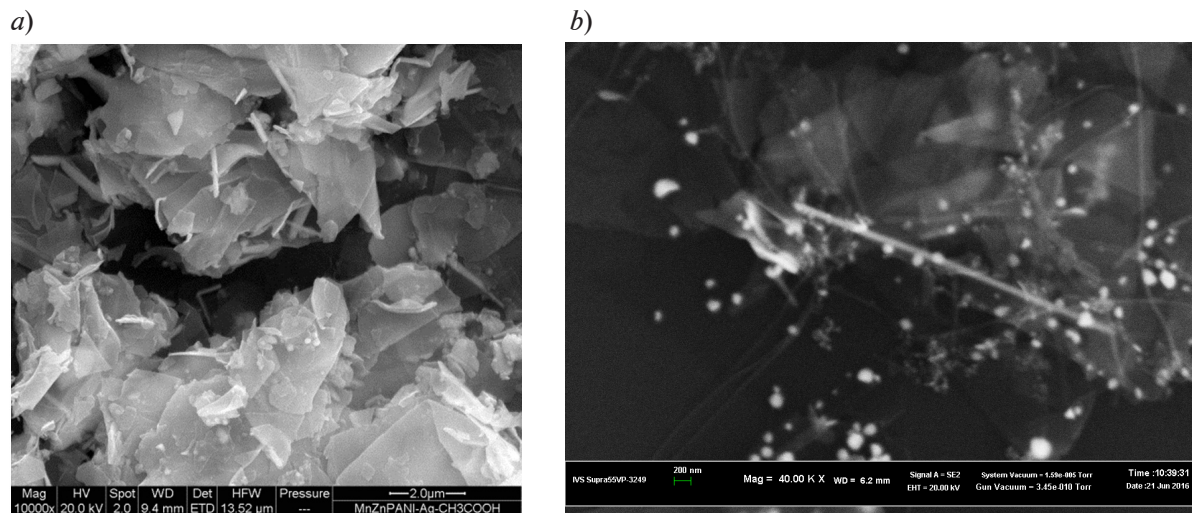


Рис. 1. СЭМ-изображения морфологии образцов Phz-Ag при умеренном (а) и максимальном (б) увеличении интенсивности электронного пучка

Удельную электропроводность определяли на образцах, спрессованных в виде таблеток диаметром 16 мм и толщиной 1,5 – 2,0 мм с использованием гидравлического пресса. Были подготовлены серии образцов (по три образца в серии) при различном давлении прессования. Достаточно прочные и пригодные для измерений образцы получались уже при давлении примерно 3 МПа.

Для измерения модуля электрического импеданса Z и фазового угла ϕ использовали измерители иммитанса E7-20 (в частотном диапазоне от 25 до $5 \cdot 10^4$ Гц) и E7-29 (в диапазоне от $5 \cdot 10^4$ до $1,5 \cdot 10^7$ Гц). Измерения проводили при амплитуде переменного напряжения 1 В. При измерениях использовали плоские прижимные электроды из полированной меди.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В таблице приведены средние значения плотности, удельной электропроводности и коэффициента Зеебека (при комнатной температуре) образцов Phz-Ag, изготовленных при различном давлении прессования. Как следует из представленных данных, при увеличении давления прессования коэффициент Зеебека проявляет тенденцию к незначительному уменьшению, а проводимость образцов увеличивается пропорционально увеличению давления, однако даже при наибольшем давлении, реализуемом в данном эксперименте, проводимость образцов Phz-Ag оказывается примерно в 500 раз ниже проводимости чистого серебра ($\sigma = 6,7 \cdot 10^5$ См/см). Плотность образцов возрастает до тех пор, пока давление прессования не превосходит 17,7 МПа. При более высоком давлении ее значение стабилизируется и составляет 2,4 – 2,5 г/см³. Такая величина плотности образца Phz-Ag соответствует теоретически рассчитанной, если принять плотность серебра равной 10,5 г/см³ при содержании 63 % веса, а плотность феназина – 1,2 г/см³ при 37 % веса образца.

Зависимость проводимости от температуры для исследуемых образцов Phz-Ag, формованных при значениях давления 1,9 и 17,7 МПа, представлена на рис. 2, а. Видно, что при повышении температуры их проводимость снижается приблизительно по линейному закону, т. е. $d\sigma/dT = \text{const}$, что позволяет просто рассчитать температурный коэффициент сопротивления (TCR), определяемый как

$$\text{TCR} = (1/\rho_0)dp/dT,$$

где ρ_0 – удельное сопротивление исследуемых образцов при $T = 296$ К.

Таблица

Зависимость значений параметров образцов Phz-Ag от давления прессования

Давление, МПа	ρ , г/см ³	σ , См/см	S , мкВ/К
38,0	$2,4 \pm 0,1$	1300 ± 10	$2,1 \pm 0,1$
17,7	$2,5 \pm 0,1$	550 ± 4	$1,9 \pm 0,1$
1,9	$1,9 \pm 0,1$	30 ± 1	$2,8 \pm 0,1$

Обозначения: ρ – плотность, σ – удельная электропроводность, S – коэффициент Зеебека.

Примечание: измерения выполнены при комнатной температуре.

Оказалось, что значения TCR составляют $1,6 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ соответственно, для образцов, спрессованных при меньшем и большем давлении. TCR чистого серебра равен $4,3 \cdot 10^{-3}$ К⁻¹ [13], т. е. TCR Phz-Ag и Ag являются величинами одного порядка, в то время как удельные проводимости этих материалов различаются на 2 – 3 порядка величины.

На рис. 2, *b* представлена температурная зависимость коэффициента Зеебека исследованных образцов. Из представленных данных видно, что при комнатной температуре он является малой положительной величиной, линейно возрастающей с ростом температуры. Установленные нами значения S и линейный характер зависимости $S(T)$ для образцов Phz-Ag соответствуют S и $S(T)$ для образцов чистого серебра [14].

Таким образом, снижение удельной проводимости с ростом температуры, значение TCR для образцов Phz-Ag, близкое к TCR серебра, а также величина коэффициента Зеебека и вид его температурной зависимости дают основание предположить, что в исследуемом соединении Phz-Ag реализуется металлический тип проводимости.

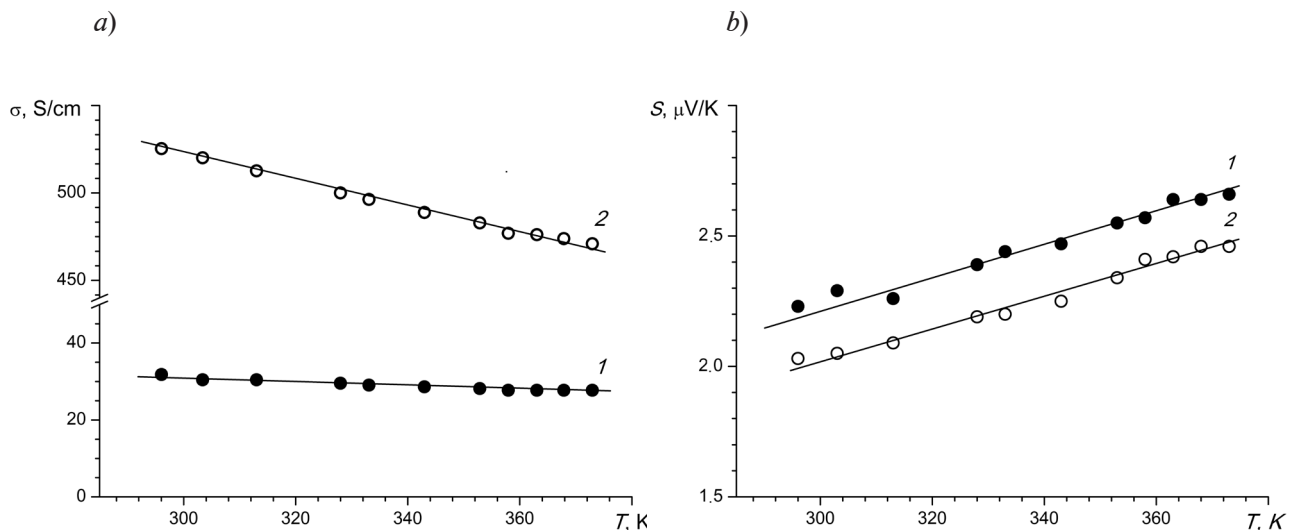


Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности (*a*) и коэффициента Зеебека (*b*) образцов Phz-Ag, спрессованных под давлением 1,9 МПа (1) и 17,7 МПа (2)

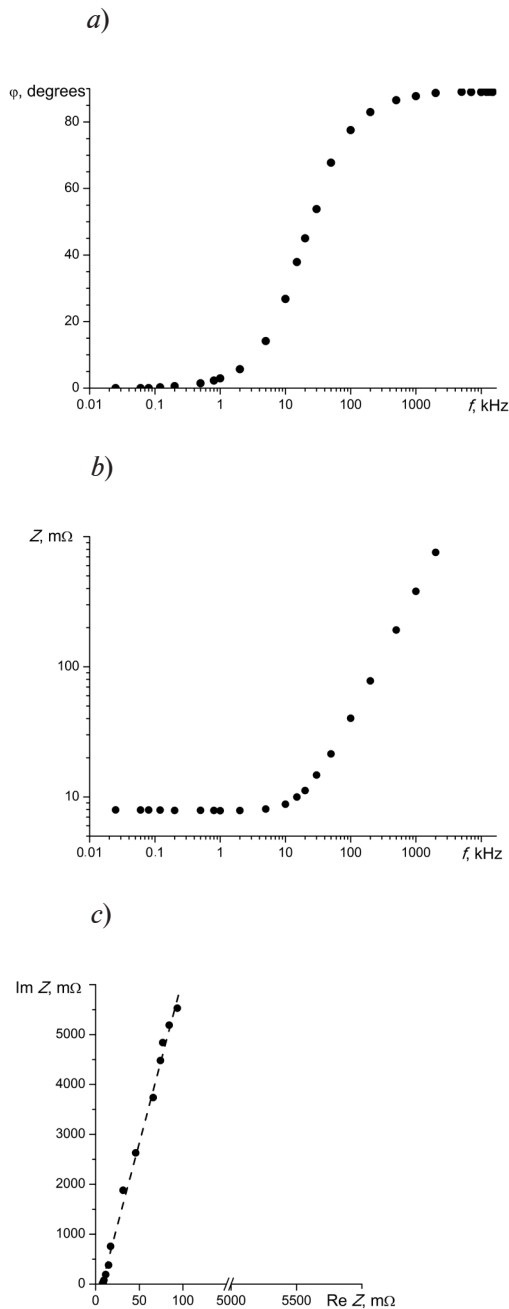


Рис. 3. Частотные зависимости модуля электрического импеданса Z (a) и фазового угла φ (b), а также импедансная диаграмма (c) образца Phz-Ag, спрессованного под давлением 38 МПа (данные при комнатной температуре)

Для уточнения особенностей проводимости был использован метод импедансной спектроскопии, чувствительный к переносу зарядов в гетерогенных системах, включающих фазовые и электродные границы, а также элементы микроструктуры.

На рис. 3 представлены частотные зависимости фазового угла φ (a), модуля электрического импеданса Z (b) и импедансная диаграмма (c) образца Phz-Ag, спрессованного под давлением 38 МПа. Видно, что во всем исследованном диапазоне частот фазовый угол лежит в интервале $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$. При значении частоты ниже 1 кГц значение $\varphi \approx 0^\circ$, а модуль электрического импеданса практически не зависит от частоты и равен около 8 мОм, т. е. проводимость образца является омической и составляет примерно 125 См. Частотный интервал от 1 до 100 кГц можно рассматривать как переходную область. В ней наблюдается быстрое и нелинейное возрастание величин φ и Z , причем (как это следует из рис. 3, c) рост значения Z при увеличении частоты обусловлен, в основном, возрастанием мнимой части импеданса $\text{Im}Z$. Наконец, в области высоких частот значение φ стабилизируется вблизи 90° , однако величина Z при увеличении частоты линейно возрастает. Такой характер зависимости $Z(f)$ в высокочастотной области свидетельствует об индуктивном характере проводимости, поскольку $Z = 2\pi fL$ (L – индуктивность образца). Используя это соотношение, получим, что на частотах свыше 100 кГц величина L составит приблизительно 60 нГ. Линейный характер импедансной диаграммы исследуемого образца свидетельствует о том, что его проводимость не связана с какими-либо диффузионными процессами или с влиянием межфазных границ (в рассматриваемой ситуации – это границы микрокристаллитов, контактирующих друг с другом) [15]. Электрическую эквивалентную схему данного образца можно представить как последовательно включенные активное сопротивление и индуктивность.

Рассмотрим возможные причины возникновения металлической проводимости

в исследованных образцах Phz-Ag, а также омического и индуктивного характера их проводимости, соответственно в низко- и высокочастотной областях.

Скорее всего, причиной является образование тонких пленок серебра на поверхностях микрокристаллов. Выше отмечалось, что на поверхностях микрокристаллов Phz-Ag присутствуют конгломераты металлического серебра размерами приблизительно 10 нм. Поэтому наличие более мелких кластеров серебра, не фиксируемых СЭМ, но формирующих проводящие металлические пленки в виде отдельных полос, представляется весьма

вероятным. Отметим, что авторы статьи [16] указывают на возможность образования прослоек серебра и между отдельными феназиновыми лигандами, образующими микрокристаллит. Здесь следует подчеркнуть, что проводящие свойства металлических кластеров сохраняются при уменьшении их размеров вплоть до 1 нм [17]. Известно, что удельная электропроводность металлических пленок, образованных из наноразмерных кластеров, существенно ниже их объемных аналогов. При толщине пленок менее 40 нм она оценивается не более чем в 10^4 См/см и слабо зависит от толщины пленки [18, 19]. В рассматриваемой ситуации можно предположить, что в процессе прессования пластины микрокристаллов Phz-Ag укладываются латеральными плоскостями друг на друга, обеспечивая хорошее перекрывание металлических полос и достаточно высокий уровень проводимости. При увеличении давления прессования число перекрываний возрастает, что приводит к возникновению проводящих нитеобразных микроканалов, насквозь пронизывающих полимерный образец. Такие каналы можно рассматривать как микропровода, соединяющие противоположные стороны таблетки, и именно они определяют проводимость и индуктивность исследуемых образцов.

Заключение

Выполнено экспериментальное исследование влияния температуры на удельную электропроводность и коэффициент Зеебека нового координационного полимера (КП) на основе феназиновых лигандов и серебра, которое показало, что проводимость данного КП носит металлический характер. Величина проводимости зависит от давления, при котором прессуется порошок Phz-Ag, и достигает значения примерно 1300 См/см, что сопоставимо с наибольшей величиной проводимости КП, достигнутой в настоящее время.

Металлический характер проводимости обусловлен выделением атомарного серебра в процессе синтеза КП, осаждением его на поверхности микрокристаллов и образованием на их поверхности металлизированных полос. При прессовании образцов, между отдельными микрокристаллами возникает электрический контакт и в образце КП формируются проводящие каналы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. James S. L. Metal-organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. 2003. Vol. 32. No. 11. Pp. 276–288.
2. Юткин М. П., Дыбцев Д. Н., Федин В. П. Пористые гомохиральные металл-органические координационные полимеры: синтез, строение и функциональные свойства // *Успехи химии*. 2011. Т. 80. № 11. С. 1061–1096.
3. Xie L. S., Skorupskii G., Dincă M. Electrically conductive metal-organic frameworks // *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120. No. 16. Pp. 8536–8580.
4. Wang C., Liu D., Lin W. Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials // *Journal of the American Chemical Society*. 2013. Vol. 135. No. 36. Pp. 13222–13234.
5. Huang X., Sheng P., Tu Z., et al. A two-dimensional π - d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behavior // *Nature Communications* 2015. Vol. 6. No. 1. P. 7408.
6. Dou J. H., Sun L., Ge Y., Li W., Hendon C. H., Li J., Dincă M. Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks M_3 (hexaiminobenzene)₂ (M = Ni, Cu) // *Journal of the American Chemical Society*. 2017. Vol. 139. No. 39. Pp. 13608–13611.
7. Kung C. W., Otake K., Buru C. T., Goswami S., Cui Y., Hupp J. T., Farha O. K. Increased electrical conductivity in a mesoporous metal-organic framework featuring metallacarboranes guests // *Journal of the American Chemical Society*. 2018. Vol. 140. No. 11. Pp. 3871–3875.
8. Wu Z., Adekoya D., Huang X., Kiefel M. J., Xie J., Xu W., Zhang S. Highly conductive two-dimensional metal-organic frameworks for resilient lithium storage with superb rate capability // *ACS Nano*. 2020. Vol. 14. No. 9. Pp. 12016–12026.
9. Sengupta A., Datta S., Su C., Herng T. S., Ding J., Vittal J. J., Loh K. P. Tunable electrical conductivity and magnetic property of the two dimensional metal organic framework [Cu(TPyP)Cu₂(O₂CCH₃)₄] // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2016. Vol. 8. No. 25. Pp. 16154–16159.



10. **Aubrey M. L., Kapelewski M. T., Melville J. F., Oktawiec J., Presti D., Gagliardi L., Long J. R.** Chemiresistive detection of gaseous hydrocarbons and interrogation of charge transport in Cu[Ni(2,3-Pyrazinedithiolate)₂] by gas adsorption // *Journal of the American Chemical Society*. 2019. Vol. 141. No. 12. Pp. 5005–5013.
11. **Sapurina I. Y., Shishov M. A., Bursian A. E., Kompan M. E., Malyshkin V. G., Pizurova N.** Coordination polymer based on phenazine ligands and silver with two-dimensional organization and high conductivity // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2023. Vol. 13. No. 6. Pp. 6577–6592.
12. **Seth K., Roy S. R., Chakraborti A. K.** Synchronous double C–N bond formation via C–H activation for a novel synthetic route to phenazine // *Chemical Communications*. 2016. Vol. 52. No. 5. Pp. 922–925.
13. **Григорьев И. С., Мейлихов Е. З.** Физические величины. Справочник М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
14. **Курельчук У. Н., Васильев О. С., Борисюк П. В.** Первопринципный расчет термоэлектрических коэффициентов для нанокластерных решеток благородных металлов // *Ядерная физика и инжиниринг*. 2018. Т. 9. № 1. С. 99–102.
15. **Macdonald R. J., Johnson W. B.** Fundamental of impedance spectroscopy // Barsukov E., Macdonald R. J. (Eds.) *Impedance spectroscopy: Theory, experiment and applications*. 2nd Edition, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
16. **Itaya T., Ichihara M., Sugibayashi M., Tai L. H., Ohta K.** Very unique liquid crystalline phase structures having two-dimensional silver sheet for the adducts of phenazine and silver alkylsulfonates // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2009. Vol. 503. No. 1. Pp. 69–80.
17. **Борман В. Д., Борисюк П. В., Васильев О. С., Пушкин М. А., Тронин В. Н., Тронин И. В., Троян В. И., Скородумова Н. В., Йоханссон Б.** Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2007. Т. 86. № 6. С. 450–455.
18. **Антонец И. В., Котов Л. Н., Некипелов С. В., Голубев Е. А.** Особенности наноструктуры и удельной проводимости тонких пленок различных металлов // *Журнал технической физики*. 2004. Т. 74. № 3. С. 24–27.
19. **Bennett H. E., Peck R. L., Burge D. K., Bennett J. M.** Formation and growth of tarnish on evaporated silver films // *Journal of Applied Physics*. 1969. Vol. 40. No. 8. Pp. 3351–3360.

REFERENCES

1. **James S. L.**, Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 32 (11) (2003) 276–288.
2. **Yutkin M. P., Dybtsev D. N., Fedin V. P.**, Homochiral porous metal-organic coordination polymers: synthesis, structure and functional properties, *Rus. Chem. Rev.* 80 (11) (2011) 1009–1034.
3. **Xie L. S., Skorupskii G., Dincă M.**, Electrically conductive metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 120 (16) (2020) 8536–8580.
4. **Wang C., Liu D., Lin W.**, Metal-organic frameworks as a tunable platform for designing functional molecular materials, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (36) (2013) 13222–13234.
5. **Huang X., Sheng P., Tu Z., et al.**, A two-dimensional π - d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behavior, *Nat. Commun.* 6 (1) (2015) 7408.
6. **Dou J. H., Sun L., Ge Y., et al.**, Signature of metallic behavior in the metal-organic frameworks $M_3(\text{hexaiminobenzene})_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Cu}$), *J. Am. Chem. Soc.* 139 (39) (2017) 13608–13611.
7. **Kung C. W., Otake K., Buru C. T., et al.**, Increased electrical conductivity in a mesoporous metal-organic framework featuring metallacarboranes guests, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (11) (2018) 3871–3875.
8. **Wu Z., Adekoya D., Huang X., et al.**, Highly conductive two-dimensional metal-organic frameworks for resilient lithium storage with superb rate capability, *ACS Nano*. 14 (9) (2020) 12016–12026.
9. **Sengupta A., Datta S., Su C., et al.**, Tunable electrical conductivity and magnetic property of the two dimensional metal organic framework $[\text{Cu}(\text{TPyP})\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4]$, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (25) (2016) 16154–16159.
10. **Aubrey M. L., Kapelewski M. T., Melville J. F., et al.**, Chemiresistive detection of gaseous hydrocarbons and interrogation of charge transport in Cu[Ni(2,3-Pyrazinedithiolate)₂] by gas

adsorption, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (12) (2019) 5005–5013.

11. Sapurina I. Y., Shishov M. A., Bursian A. E., et al., Coordination polymer based on phenazine ligands and silver with two-dimensional organization and high conductivity, *Biointerface Res. Appl. Chem.* 13 (6) (2023) 6577–6592.

12. Seth K., Roy S. R., Chakraborti A. K., Synchronous double C–N bond formation via C–H activation for a novel synthetic route to phenazine, *Chem. Commun.* 52 (5) (2016) 922–925.

13. Grigoriev I. S., Meilikhov E. Z., Handbook of physical quantities, 1st edition, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1997.

14. Kurelchuk U. N., Vasiliev O. S., Borisjuk P. V., *Ab initio* calculation of the thermoelectric coefficients for nanocluster lattices of noble metals, *Nucl. Phys. Eng.* 9 (1) (2018) 99–102 (in Russian).

15. Macdonald R. J., Johnson W. B., Fundamental of impedance spectroscopy, In book: Barsukov E., Macdonald R. J. (Eds.) Impedance spectroscopy: Theory, experiment and applications. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, USA, 2005.

16. Itaya T., Ichihara M., Sugibayashi M., et al., Very unique liquid crystalline phase structures having two-dimensional silver sheet for the adducts of phenazine and silver alkylsulfonates, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 503 (1) (2009) 69–80.

17. Borman V. D., Borisjuk P. V., Vasiliev O. S., et al., Observation of electron localization in rough gold nanoclusters on the graphite surface, *JETP Lett.*, 86 (6) (2007) 393–397.

18. Antonets I. V., Kotov L. N., Nekipelov S. V., Golubev Y. A., Nanostructure and conductivity of thin metal films, *Tech. Phys.* 49 (3) (2004) 306–309.

19. Bennett H. E., Peck R. L., Burge D. K., Bennett J. M., Formation and growth of tarnish on evaporated silver films, *J. Appl. Phys.* 40 (8) (1969) 3351–3360.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТРЕТЬЯКОВ Артём Александрович – аспирант Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
tretartem@gmail.com
ORCID: 0000-0001-9050-4453

КАПРАЛОВА Виктория Маратовна – кандидат физико-математических наук, доцент Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
kapralova2006@yandex.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

САПУРИНА Ирина Юрьевна – доктор химических наук, старший научный сотрудник Института высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия.

199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., 31
sapurina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453

СУДАРЬ Николай Тобисович – доктор физико-математических наук, профессор Высшей школы электроники и микросистемной техники Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
sudar53@mail.ru
ORCID: 0000-0001-9050-4453



ШИШОВ Михаил Александрович – кандидат технических наук, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Полимерные материалы для тканевой инженерии и трансплантологии» Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29

shv_misha@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5100-2565

THE AUTHORS

TRETYAKOV Artem A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

tretartem@gmail.com

ORCID: 0000-0001-9050-4453

KAPRALOVA Viktoria M.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

kapralova2006@yandex.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SAPURINA Irina Yu.

Institute of Macromolecular Compounds of RAS

31 Bolshoy Ave. V.O., St. Petersburg, 199004, Russia

sapurina@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SUDAR Nicolay T.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

sudar53@mail.ru

ORCID: 0000-0001-9050-4453

SHISHOV Mikhail A.

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

29 Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia

shv_misha@mail.ru

ORCID: 0000-0001-5100-2565

Статья поступила в редакцию 16.01.2023. Одобрена после рецензирования 06.02.2023. Принята 09.02.2023.

Received 16.01.2023. Approved after reviewing 06.02.2023. Accepted 09.02.2023.