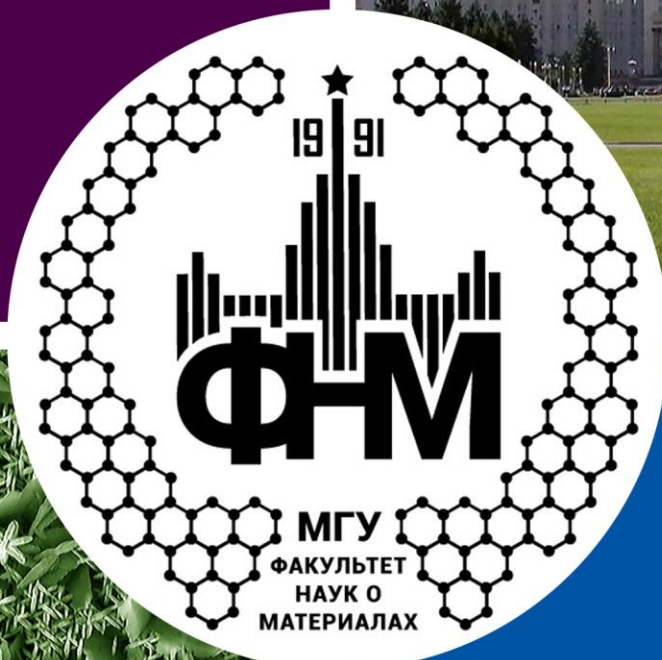


Материалы к
защитам выпускных
квалификационных
работ бакалавров
2021



**Факультет
наук о
материалах
МГУ**

www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Подготовка бакалавров на Факультете наук о материалах МГУ.....	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	5
Расписание защит квалификационных работ бакалавров.....	6
8 июня (вторник)	6
9 июня (среда).....	7
10 июня (четверг)	8
11 июня (пятница)	9
Аннотации квалификационных работ бакалавров	10
Калинин И.А.	10
Лакиенко Г.П.	12
Башкиров А.Д.	--
Якимова Т.М.	13
Ябланович А.	15
Орлова А.В.	17
Судаков А.А.	19
Степанова Д.А.	21
Козлов М.И.	23
Моськин А.В.	25
Чикинёва Т.Ю.	27
Москаленко Е.А.	29
Ревенко А.О.	30
Гусарова Е.А.	31
Иванов А.В.	34
Стребков Д.А.	37
Валуева А.Д.	38
Забилов Ш.А.	39
Киселёва А.К.	40
Ратовский В.Ю.	42
Гридин Д.М.	44
Орлов Е.Д.	46

«Я хорошо помню, как ко мне пришёл Юрий Дмитриевич Третьяков, академик, заведующий одной из ведущих кафедр Химического факультета МГУ, и поставил вопрос о создании принципиально нового подразделения в нашем Университете – Высшего колледжа наук о материалах. На первый взгляд, всё было необычно в этом предложении: качественно новый подход к подготовке специалистов, разрабатываемый одним из крупнейших отечественных ученых, прошедшим все ступени педагогической иерархии и достигшим в ней высшего положения. Это не могло не вызвать чувства уважения и горячего желания оказать максимальную поддержку в реализации смелого замысла».

Ректор МГУ Виктор Антонович Садовничий

В этом году Факультету наук о материалах (до 2000 г. – Высшему колледжу наук о материалах) исполнилось 30 лет! Качеством выпускников Факультет демонстрирует свою состоятельность и поддерживает добрую память об основателе – Юрии Дмитриевиче Третьякове.

ПОДГОТОВКА БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Естественнонаучная направленность подготовки сосредоточена на химии, физике и механике. Пересечение областей этих дисциплин – это основное поле экспериментальной работы учащихся. Именно по такой схеме происходит подготовка студентов. Сегодня это двухступенчатая система «бакалавриат-магистратура».

Программа обучения бакалавров включает базовую (157 зач.ед.) и вариативную (47 зач.ед.) части¹. Здесь содержатся дисциплины общекультурной, общенаучной и профессиональной подготовки. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – это обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. Место выполнения научной работы неограниченно своим факультетом. Студенты уже с первого семестра могут работать в лабораториях химического, физического факультетов, институтов РАН и других, согласованных с администрацией, организаций. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций бакалавров-выпускников за 2014-2021 годы представлено в таблице.

¹ http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/study/curriculum/bach_curr.pdf

Сведения о бакалаврах ФНМ

	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Общее число студентов	19	20	21	19	26	19	19	22
Число студентов с публикациями	17	20	20	19	24	19	19	21
Общее число публикаций (статей)	125 9	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23	86 25	187 32
Оценки за защиту диплома								
«отлично»	14	19	18	17	26	17	18	
«хорошо»	5	1	2	1	0	2	1	
«удовлетворительно»	0	0	1	1	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	3	7	9	5	9	9	9	
Число дипломов с отличием	4	3	9	3	11	3	4	

В 2021 году выпускные квалификационные работы будет защищать 22 бакалавра. Общее число их публикаций составляет 187, из них 32 статьи. Работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, электрохимии, высокомолекулярных соединений, аналитической химии, физической химии, химической технологии и новых материалов, химической энзимологии Химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Проведение Государственной итоговой аттестации обучающихся в 2021 году организуется с использованием дистанционных образовательных технологий (Приказ Ректора Московского университета № 296 от 08 апреля 2021 г. и распоряжение № 65 от 12 апреля 2021 г.).

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая доктором химических наук, главным научным сотрудником ИОНХ РАН Кецко Валерием Александровичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова Харченко Андрей Васильевич.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ
ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ
по направлению 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»**

1	Кецко Валерий Александрович – председатель	д.х.н., г.н.с., ИОНХ РАН
2	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., проф., зав.каф., ФНМ МГУ // проф., Воронежский ГУ
3	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, д.т.н., проф., зав.каф., МИСИС
4	Баринов Сергей Миронович	чл.-корр. РАН, д.т.н., проф., ИМЕТ РАН
5	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., зав.каф., ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
6	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор ИОНХ РАН
7	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., ФНМ МГУ // в.н.с. ИОНХ РАН
8	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., зав.лаб., Химический ф-т МГУ
9	Пономаренко Сергей Анатольевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
10	Калинина Мария Александровна	д.х.н., проф., ИФХЭ РАН
11	Кауль Андрей Рафаилович	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО «Суперокс»
12	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., проф., ФНМ МГУ
13	Лисичкин Георгий Васильевич	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
14	Скипетров Евгений Павлович	д.ф.-м.н., профессор, Физический ф-т МГУ
15	Успенская Ирина Александровна	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
16	Черникова Елена Вячеславовна	д.х.н., проф, Химический ф-т МГУ
17	Шляхтин Олег Александрович	д.х.н., в.н.с., Химический ф-т МГУ
18	Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., доц., ФНМ МГУ // с.н.с. ИМЕТ РАН
19	Мальков Михаил Аркадьевич	к.т.н., доц., директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
20	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доц., Химический ф-т МГУ
21	Филиппов Ярослав Юрьевич	к.х.н., преподаватель, Институт механики МГУ
22	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., зам. декана ФНМ по учебной работе

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

8 июня (вторник)

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Калинин Иван Александрович	Тонкопленочные материалы на основе платины для микронагревателей: влияние состава, структуры и термической обработки на функциональные свойства	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., инж. Макаревич Артем Михайлович, Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Лакиенко Григорий Павлович	Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ	асп. Бобылёва Зоя Владимировна; к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н. м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна, Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Башкиров Александр Дмитриевич	Влияние состава электролита на реакцию восстановления кислорода в апротонных средах	Группа материалов для электрохимической энергетики, Химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Татьяна Константиновна Захарченко	к.х.н., с.н.с. Бойцова Ольга Владимировна, ИОНХ РАН
12:50 – 13:25	Якимова Тамара Михайловна	Получение липосомальной формы противоопухолевого координационного соединения меди	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Власова Ксения Юрьевна; д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна	к.б.н., асс. Сёмкина Алевтина Сергеевна, РНИМУ им. Н.И. Пирогова, кафедра медицинских нанобиотехнологий МБФ
13:25 – 14:00	Ябланович Анастасия	Монохелики и телехелики на основе полиметилметакрилата как матрица для создания функциональных нанокомпозитов	Лаборатория полимеризационных процессов, кафедра ВМС, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Черникова Елена Вячеславовна	д.х.н., в.н.с., проф. Бойко Наталья Ивановна, Химический факультет МГУ

9 июня (среда)

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Орлова Анастасия Вадимовна	Гетерометаллические ароматические карбоксилаты лантанидов для люминесцентной термометрии в инфракрасном диапазоне	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н. Кожевникова Владислава Юрьевна; д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич, Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Судаков Александр Андреевич	Получение тонких пленок галогенплюмбатов с помощью окисления металлического свинца полигалогенидами метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	м.н.с. Белич Николай Андреевич; к.х.н., зав.лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН
12:15 – 12:50	Степанова Дарья Алексеевна	Получение и исследование физико-химических свойств смешанных полилактидных мицелл, и их применение в качестве носителей биологически активных веществ	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра ВМС, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Сыбачин Андрей Владимирович	к.х.н., с.н.с. Панова Татьяна Викторовна, Химический факультет МГУ
12:50 – 13:25	Козлов Макарий Игоревич	Влияние времени жизни возбуждённого состояния и подвижности носителей заряда на электролюминесцентные свойства координационных соединений лантанидов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., с.н.с. Позин Сергей Игоревич, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
13:25 – 14:00	Моськин Артем Вячеславович	Низкоразмерный магнетизм в новых халькогенид-хлоридах переходных металлов - $\text{FeTe}_{1.5}\text{Se}_{0.5}\text{O}_5\text{Cl}$ и $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$	Лаборатория квантовых кооперативных явлений, каф. физики низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет МГУ	к.ф.-м.н. Козлякова Екатерина Сергеевна	к.х.н., доц. Васильев Александр Витальевич, Химический факультет МГУ
14:00 – 14:35	Чикинёва Татьяна Юрьевна	Синтез, структура и свойства комплексов лантанидов с замещенными 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил) гидразонами	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	асп. Кошелев Даниил Сергеевич; д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., доц. Дейнеко Дина Валерьевна, Химический факультет МГУ

10 июня (четверг)

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Москаленко Егор Александрович	Синтез серебросодержащих нанокompозитных материалов для сенсорных систем на основе поверхностно-плазмонного резонанса	Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна; к.х.н., м.н.с. Смирнов Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, зав. лаб. Гудилин Евгений Алексеевич, Факультет наук о материалах МГУ
11:40 – 12:15	Ревенко Александр Олегович	Синтез и фотоактивные свойства композитов на основе диоксида титана, модифицированного восстановленным оксидом графена и металлическими наночастицами Au и Ag	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович; асп. Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович, Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Гусарова Елизавета Александровна	Планарные композитные материалы на основе оксида графена и органических соединений	Лаборатория биоэлектрохимии, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН	д.х.н., проф. Калинина Мария Александровна; д.х.н., в.н.с. Ширяев Андрей Альбертович	д.ф.-м.н., г.н.с. Тамеев Алексей Раисович Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
12:50 – 13:25	Иванов Алексей Викторович	Гидротермальный синтез пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	к.ф.-м.н., руководитель лаборатории Березина Ольга Яковлевна, Петрозаводский государственный университет
13:25 – 14:00	Стребков Дмитрий Андреевич	Сложные оксиды марганца как катализаторы восстановления кислорода в щелочной среде	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич; асп. Досаев Кирилл Андреевич	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич, Химический факультет МГУ
14:00 – 14:35	Валуева Александра Денисовна	Катализаторы реакций восстановления и выделения кислорода в щелочной среде на основе соединений 3d-металлов	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н. Лысков Николай Викторович, ИПХФ РАН

11 июня (пятница)

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Забиров Шамиль Алимович	Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич; асп. Малютин Алексей Сергеевич	к.х.н., н.с. Лиханов Максим Сергеевич, Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Киселёва Анна Константиновна	Спекание керамических композитов на основе $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	асп. Орлов Николай Константинович; к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович	к.х.н., н.с. Курдакова Светлана Владимировна, Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Ратовский Вадим Юрьевич	Синтез, структура и свойства тонкоплёночных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютетия	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович; асп. Нигаард Рой Роевич	PhD, н.с. Акбашев Андрей Рамирович, Институт Пауля Шеррера (Paul Scherrer Institute)
12:50 – 13:25	Гридин Дмитрий Михайлович	Механоактивация металл-полимерных композиционных материалов	Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Клямкин Семён Нисонович	к.х.н., н.с. Задорожный Михаил Юрьевич, НИТУ МИСиС
13:25 – 14:00	Орлов Егор Дмитриевич	Поиск электролитов для восстановления емкости литий-ионных аккумуляторов	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович; асп. Кузовчиков Сергей Михайлович	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич, Химический факультет МГУ
14:00 – 14:30	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Тонкопленочные материалы на основе платины для микронагревателей: влияние состава, структуры и термической обработки на функциональные свойства

Калинин И.А.

Руководитель: к.х.н., н.с. Росляков И.В.

В настоящее время полупроводниковые и термокаталитические газовые сенсоры активно используют для анализа состава атмосферы. Неотъемлемым компонентом сенсоров обоих типов является резистивный нагревательный элемент, позволяющий разогревать активную зону до рабочих температур ~ 500 °С, что необходимо для получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала. При миниатюризации данных устройств объемный нагревательный элемент заменяется на тонкопленочный (микронагреватель). Тонкие пленки Pt, которая широко применяются для создания резистивных нагревателей, интенсивно деградируют при указанных рабочих температурах. Одним из подходов, позволяющих повысить термическую устойчивость Pt, является легирование более тугоплавкими металлами, а также использование тонкого адгезионного подслоя между подложкой и токонесущим слоем.

Целью данной работы является исследование процессов рекристаллизации в тонких пленках Pt, сплавов Pt-11%Rh и Pt-21%Rh (указаны массовые доли), а также Pt с адгезионным подслоем Ta (Ta/Pt) для создания на их основе микронагревателей с низким энергопотреблением и продолжительным сроком службы.

Нанесение металлических пленок толщиной 100 нм проводили методом магнетронного напыления при рабочем давлении $Ag \sim 10^{-2}$ мбар. Толщина адгезионного подслоя Ta составляла 10 нм. В качестве подложки использован анодный оксид алюминия, полученный анодированием Al в щавелевой кислоте при 120 В.

Установлено, что Rh в качестве легирующей добавки, а также адгезионный подслоя Ta толщиной 10 нм повышают устойчивость пленок Pt при высоких температурах. В частности, тонкопленочные материалы состава Pt-11%Rh характеризуются малым размером зерна 40 ± 7 нм (против 120 ± 30 нм для Pt и 100 ± 30 нм для Ta/Pt) и менее выраженной текстурой в направлении $\langle 111 \rangle$ после термической обработки при температуре 810 °С. Увеличение содержания Rh до 21% приводит к расслоению твердого раствора на две фазы, обогащенные по Rh и по Pt, соответственно, после термической обработки при температурах 730 и 810 °С. Данные просвечивающей электронной микроскопии подтверждают отсутствие заметной диффузии подслоя Ta в токонесущий слой Pt в процессе рекристаллизации при 730 °С. Показано наличие отдельных частиц Ta размером ~ 10 нм в нижней части слоя Pt, однако их объемная доля не превышает 3%.

Для аттестации электрофизических характеристик тонкопленочных материалов изготовлены прототипы микронагревателей. Структурирование металлических пленок в виде двумерной спирали с шириной 32 мкм и общей протяженностью около 800 мкм выполнено по технологии взрывной фотолитографии. Сопротивление микронагревателей после отжига при 600–810 °С составляет ~ 100 Ом при комнатной температуре, температурный коэффициент сопротивления около 25×10^{-3} 1/°С. Для достижения температуры активной зоны ~ 500 °С необходимо напряжение питания ~ 4 В, потребляемая при этом мощность ~ 100 мВт. Дрейф сопротивления микронагревателей состава Ta/Pt и Pt-11%Rh, подвергнутых предварительной термической обработке при 730 °С, не превышает 0,5% в сутки при температуре активной зоны 500 °С.

Достиженные в ходе выполнения работы характеристики микронагревателей подтверждают перспективность их использования в качестве универсальной платформы для создания полупроводниковых и термокаталитических сенсоров токсичных и взрывоопасных газов.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Ivan_Kalinin/):

1. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Tsybarenko D.M., Bograchev D.A., Krivetskiy V.V., Napolskii K.S., *Microhotplates based on Pt and Pt-Rh films: the impact of composition, structure, and thermal treatment on functional properties* // **Sensors and Actuators A: Physical**, 2021, 317, 112457, doi: 10.1016/j.sna.2020.112457.
2. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Микронагреватели на основе пленок Pt и Ta/Pt* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 134-135.
3. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Pt-Rh* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm].
4. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Pt-Rh* // **XXX Менделеевская школа-конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27-29 октября 2020, с. 27.
5. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Pt-Rh* // **XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии "Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследований наноструктур и наноматериалов"**, сборник тезисов, т. 3. Черноголовка, Россия, 7-10 сентября 2020, с. 41-42.
6. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Pt-Rh* // **XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 105-106.
7. Росляков И.В., Калинин И.А., Бельтюков А.Н., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Ta/Pt* // **53-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2019, с. 142.
8. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок Pt и Ta/Pt* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11 апреля 2019, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].
9. Калинин И.А., Росляков И.В., *Исследование температурных зависимостей электрического сопротивления в процессе рекристаллизационного отжига тонких пленок платины Pt и Ta/Pt* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/index.htm].
10. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Рекристаллизация тонких пленок платины* // **XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018, с. 47-48.
11. Напольский К.С., Калинин И.А., Росляков И.В., *Рекристаллизация тонких пленок платины для создания устройств микроэлектроники нового поколения* // **XXVII Российская конференция по электронной микроскопии «Современные методы электронной и зондовой микроскопии в исследованиях органических, неорганических наноструктур и нано-биоматериалов»**, сборник тезисов, т. 2. Черноголовка, Россия, 26-30 августа 2018, с. 80-81.

Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов

Лакиенко Г.П.

Руководители: асп. Бобылёва З.В.; к.х.н., с.н.с. Дрожжин О.А.

На сегодняшний день все больше электроэнергии вырабатывается с помощью возобновляемых источников энергии. Из-за специфики таких источников возрастает потребность в системах аккумулирования энергии (САЭ), для того чтобы подача электроэнергии была стабильной независимо от природных факторов. В качестве таких систем могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Это связано с более широкой распространенностью натрия в земной коре по сравнению с литием, а также с низкой стоимостью натрий-содержащих прекурсоров для синтеза катодных материалов. Ключевая проблема при коммерциализации технологии для получения натрий-ионных аккумуляторов состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, промышленно применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА, так как ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе «твердого» углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои.

Для того чтобы такие аноды работали при высоких плотностях тока, нужно улучшить транспортные характеристики материала. Один из способов — это получение частиц маленького размера, например с помощью гидротермального синтеза. Другим подходом к улучшению электрохимических характеристик «твердого» углерода является создание композита на основе типов углерода с разной морфологией, например неграфитизируемого и графитизируемого углеродов. При этом подбирая прекурсоры и варьируя массовое соотношение, можно получать материалы с различным электрохимическим поведением. Поэтому целью нашей работы является оптимизация синтеза «твердого» углерода с помощью гидротермального синтеза, а также получение и исследование композитов на основе неграфитизируемого «твердого» и графитизируемого «мягкого» углеродов в качестве анодных материалов натрий-ионных аккумуляторов.

Для получения частиц «твердого» углерода микронного и субмикронного размера мы проводили карбонизацию D-глюкозы в гидротермальном реакторе с последующим отжигом в печи в инертной атмосфере. Композиты получали смешением в разных пропорциях «твердого» углерода и нефтяного пека, который выступал источником графитизируемого «мягкого» углерода, и последующим отжигом смеси в инертной атмосфере. Полученные материалы исследовали методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния и низкотемпературной адсорбции азота, а также электрохимическими методами анализа.

При оптимизации условий синтеза удалось добиться кулоновской эффективности на первом цикле до 82% и разрядной емкости до 340 мАч/г при плотности тока с/10 (25 мА/г) в натриевой полуячейке. У полученных углерод-углеродных композитов наблюдалось заметное изменение электрохимического поведения. Композит на основе «твердого» углерода и нефтяного пека продемонстрировал емкость 360 мАч/г и кулоновскую эффективность 79%.

Созданием композита из двух типов углерода мы смогли улучшить электрохимические характеристики «твердого» углерода, а именно увеличить удельную емкость до показателей, сравнимых с графитом в ЛИА.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/Grigory25/>):

1. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для металл-ионных аккумуляторов // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»**. 12-23 апреля 2021 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2021. ISBN 978-5-317-06593-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22374.htm
2. Лакиенко Г. П., Бобылёва З. В., Дрожжин О. А. Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов // **XVX конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии»**. Программа лекций и тезисы докладов, 13-15 ноября 2020 год, Звенигород. — 2020. С. 38-39. ISBN 978-5-6043721

3. Лакиенко Г. П., Кочнев А. Р. Синтез дииминовых лигандов для координационных соединений $Fe(II)$, способных изменять спиновое состояние // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2019. ISBN 978 - 5 - 317 - 06100 - 5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15618.htm

Получение липосомальной формы противоопухолевого координационного соединения меди

Якимова Т.М.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Власова К.Ю., д.х.н., проф. Клячко Н.Л.

Онкологические заболевания представляют собой сложные фено- и генотипические процессы, имеющие высокий уровень терапевтической резистентности. Несмотря на существенный прогресс в терапии, остаются сложности при лечении определенных видов заболеваний. Одним из таких заболеваний является трижды негативный рак молочной железы. Существующие методы его лечения имеют недостатки, такие как низкая биодоступность препаратов и значительность проявляющихся побочных эффектов.

Медатион – это противоопухолевый препарат, представляющий собой координационное соединение меди на основе 2-алкилтиоимидазолон. По результатам доклинических испытаний препарат рекомендован для лечения трижды негативных опухолей молочной железы. Однако существенным ограничением применения комплекса на практике является его гидрофобность и, как следствие, низкий уровень биодоступности. Одним из способов улучшения параметров растворимости и биодоступности гидрофобных активных молекул является их включение в “наноконтейнеры” для доставки лекарств. Наиболее изученной и широко используемой системой для доставки биологически активных веществ являются липосомы. Гидрофобность медного комплекса не позволяет использовать для его загрузки в липосомы привычные для гидрофильных веществ способы, потому цель данной работы – поиск оптимального метода инкапсуляции координационного соединения меди в липосомы.

Для выполнения поставленной цели предполагается сравнение следующих способов загрузки: а) образование медного комплекса непосредственно внутри гидрофильной области липосом, когда лиганд изначально локализуется во внешнем растворе в виде взвеси и б) получение липосом с помощью впрыска раствора липидов и лиганда в водный раствор соли меди. Первый способ имеет достаточно подробное описание в литературе – ряд работ описывает разработанную методику синтеза комплексов меди внутри липосом с возможностью последующего использования суспензии для внутривенного введения.

Для воспроизведения литературной методики были приготовлены липосомы из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), холестерина (Chol) и ПЭГ-дистеароилфосфоэтаноламина (DSPE-PEG(2000)) состава DPPC:Chol:DSPE-PEG(2000) 55:40:5. Качественно присутствие комплекса в липосомах определяли с помощью спектра поглощения, количественное определение лиганда и комплекса осуществляли с помощью ВЭЖХ. В ходе работы удалось модифицировать данную методику, однако её практическое использование существенно затруднено в силу низкой стабильности. Нами была разработана методика получения липосом путем впрыска растворов липидов с лигандом в органическом растворителе (смеси метанола с ацетонитрилом) в водный раствор соли меди. Данный подход позволил нам получить суспензию, устойчивую к агрегации и седиментации до двух недель, эффективность загрузки составила 1,19%. МТТ-тест на клетках линии MCF-7 показал, что формуляция имеет большую цитотоксичность в силу возросшей биодоступности.

Таким образом, в результате работы была разработана методика, позволяющая получать устойчивую к агрегации и седиментации суспензию. Были отработаны хроматографический и спектрофотометрический методы анализа суспензий, позволяющие определять эффективность загрузки. Методика была успешно применена для загрузки схожих медных комплексов, была исследована стабильность формуляций и оценена цитотоксичность *in vitro*.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Yakimova_Tamara/):

1. Ivashkov O.V., Yakimova T.M., Evtushenko E.G., Gelissen A.P., Plamper F.A., Richtering W., Yaroslavov A.A., *On the mechanism of payload release from liposomes bound to temperature-sensitive microgel particles* // **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019, 570, p. 396-402 doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.069
2. Yakimova T.M., Vlasova K.Yu., Krasnovskaya O.O., Klyachko N.L. *Encapsulation of antitumor copper complex into liposomes*// **Biotechnology: State of the art & perspectives**, book of abstracts. Moscow, Russia, 2020, p. 190-191.
3. Якимова Т.М., Власова К.Ю., Красновская О.О., Клячко Н.Л., *Получение липосомальной формы противоопухолевого координационного соединения меди* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 1215
4. Якимова Т.М., Власова К.Ю., Красновская О.О., Клячко Н.Л., *Получение липосомальной формы противоопухолевого препарата "Медатион"* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1610.
5. Yakimova T.M., Ivashkov O.V., Evtushenko E.G., Plamper F.A., Richtering W., Yaroslavov A.A. *The influence of media and liposome composition on liposome-microgel complex formation and stability* // **XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"**, book of abstracts. Saint Petersburg, September 9-13, 2019, p. 209
6. Якимова Т.М., Ивашков О.В., Ярославов А.А., *Получение комплексов положительно заряженных микрогелей с малыми анионными липосомами, содержащими магнитные наночастицы* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 241
7. Yakimova T.M. *Preparation of liposome-encapsulated magnetite for construction of thermo- and magnetosensitive liposome-microgel complexes* // **International Student Conference "Science and Progress-2018"**, book of abstracts. Saint Petersburg, November 12-14, 2018, p. 130
8. Якимова Т.М., Ивашков О.В., Pich A., Xu W., Ярославов А.А., *Определение количества малых анионных липосом, связанных с термочувствительным положительно заряженным микрогелем* // **VII Бакеевская Всероссийская с международным участием конференция «Макромолекулярные нанобъекты и полимерные нанокомпозиты»**, сборник тезисов. «Красная Пахра», Россия, 7-12 октября 2018, с. 135
9. Якимова Т.М., Ивашков О.В., Евтушенко Е.Г., *Механизм индуцирования высвобождения доксорубицина из анионных липосом, адсорбированных на термочувствительном положительно заряженном микрогеле* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, электронный ресурс.

Монохелики и телехелики на основе полиметилметакрилата как матрица для создания функциональных нанокомпозитов

Ябланович А.

Руководитель: д.х.н., проф. Черникова Е.В.

Получение гибридных материалов, сочетающих в себе полимерную матрицу и включенные в нее неорганические наночастицы, например, квантовые точки (КТ), на сегодняшний день представляет интерес для многих научных групп, что вызвано сочетанием в подобных материалах физико-химических свойств полимерной матрицы и уникальных оптоэлектронных свойств КТ. Одной из основных задач при создании подобных нанокомпозитов является разработка способа предотвращения агрегации наночастиц в полимерной матрице, так как агрегация может отрицательно сказываться на оптических свойствах получаемого материала, а также приводить к фазовому разделению в материале.

Целью данной работы была разработка простого и эффективного метода получения нанокомпозита с равномерным и регулируемым распределением КТ различной природы в матрице полимера. Предложенный метод получения нанокомпозитов основан на процессе лигандного обмена – замещении низкомолекулярного стабилизатора на поверхности КТ на макромолекулы, содержащие заданные функциональные группы. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: синтез полимера заданной архитектуры и функциональности концевых групп, изучение возможности взаимодействия полученного функционализированного полимера с поверхностью наночастиц, сравнение эффективности стабилизации наночастиц полимерами с разным количеством функциональных групп (моно- и телехеликами) и оптических свойств полученных нанокомпозитов.

В качестве объекта исследования был выбран полиметилметакрилат (ПММА) – ввиду его оптической прозрачности, а также КТ-тетраподы на основе CdSe и КТ на основе CdSe/ZnS со структурой ядро-оболочка. Для синтеза образцов ПММА использовали радикальную полимеризацию с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации – метод, позволяющий получать полимеры заданной архитектуры.

Под действием ОПЦ-агентов различной природы были синтезированы образцы ПММА с заданной молекулярной массой. После восстановления путем взаимодействия с нуклеофилами макромолекулы содержали либо две концевые группы COOH и SH (ПММА-телехелик), либо одну концевую группу SH (ПММА-монохелик). Далее получали нанокомпозиты на основе функционализированных полимеров и КТ. С использованием метода динамического светорассеяния было доказано образование комплексов функционализированного ПММА с КТ. По данным спектроскопии поглощения и ТГА была проведена оценка степени связывания КТ с ПММА. При помощи спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии было показано, что матрица на основе монохеликов и телехеликов ПММА препятствует агрегации КТ. Данные спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии были подтверждены результатами электронной микроскопии.

Таким образом, в данной работе был разработан эффективный подход к получению нанокомпозитов на основе КТ и ПММА различной функциональности. На основании всех полученных данных было показано, что ПММА-телехелик является более эффективным стабилизатором для КТ по сравнению с ПММА-монохеликом.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/Anastasiia98/>):

1. Bekanova M. Z., Neumolotov N. K., Jablanović A. D., Plutalova A. V., Chernikova E. V., Kudryavtsev Y. V., *Thermal stability of RAFT-based poly (methyl methacrylate): A kinetic study of the dithiobenzoate and trithiocarbonate end-group effect* // **Polymer Degradation and Stability**, 2019, 164, p. 18-27. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.017>
2. Беканова М. З., Неумолотов Н. К., Ябланович А. Д., Плуталова А. В., Черникова Е. В., *Радикальное замещение дитиокарбонильной группы полиметилметакрилата, полученного полимеризацией с обратимой передачей цепи* // **Высокомолекулярные соединения. Серия С**, 2019, 61(1), с.165-176. doi: <http://dx.doi.org/10.1134/S2308114719010023>
3. Ябланович А.Д., Неумолотов Н.К., Дериков Я.И., Черникова Е.В., Кудрявцев Я.В., *Макромолекулярные клик-реакции для дизайна микроструктур на основе наночастиц, стабилизированных блок-сополимерами* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция**

- «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020», сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 194-194. https://kargin.msu.ru/abstracts_2020.pdf
4. Jablanovic A., Bekanova M.Z., Chernikova E.V., *Nanocomposites based on different types of quantum dots stabilized by poly(methyl methacrylate) tele- and monochelics*// **Modern problems of polymer science 15th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists**, book of abstracts, Saint Petersburg, Russia, 2019, p. 157-157. https://young.macro.ru/CONFERENCE_THESES/Abstract_book_MPOPS_2019.pdf
 5. Неумолотов Н.К., Беканова М.З., Ябланович А.Д., Плуталова А.В., Черникова Е.В., Кудрявцев Я.В., *Влияние дитиобензоатной и тритиокарбонатной концевых групп в полимере на термическую стабильность полиметилметакрилата* // **Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 85-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клячкина (1934-2000)**, сборник тезисов, Пермь, Россия, с. 52-52
 6. Беканова М.З., Ябланович А.Д., Литманович Е.А., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Тальрозе Р.В., *Моно- и телехелики полиметилметакрилата и их нанокмозиты с квантовыми точками CdSe* // **XV Международная научно-практическая конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения»**, сборник тезисов, с. 81-85.
 7. Ябланович А.Д., Беканова М.З., *Нанокмозиты на основе квантовых точек селенида кадмия и полиметилметакрилата: синтез и свойства* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов, Санкт-Петербург, Россия, с. 506-506.
 8. Ябланович А.Д., Беканова М.З., *Получение нанокмозитов на основе квантовых точек различной природы и моно- и телехеликов полиметилметакрилата* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019»**, Москва, 2019, с. 238. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15612.htm
 9. Неумолотов Н.К., Беканова М.З., Ябланович А.Д., Черникова Е.В., // *Сочетание полимеризации с обратимой передачей цепи и клик-реакций для синтеза полимеров заданной архитектуры* // **Сборник тезисов докладов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии**, Санкт-Петербург, 2019, том 1, с. 247-247.
 10. Bekanova M.Z., Jablanovic A., Neumolotov N.K., *Investigation of the complexation of RAFT-based poly(methyl methacrylate) with terminal functional groups and CdSe quantum dots by dynamic light scattering*// **14th International Saint Petersburg Conference of Young Scientists «Modern Problems of Polymer Science»**, abstract book, Saint Petersburg, Russia, 2018, p. 38-38. https://pure.spbu.ru/ws/portalfiles/portal/37659927/SPb_Conference_of_Young_Scientists_2018_Abstract_Book.pdf
 11. Беканова М.З., Ябланович А.Д., *Исследование взаимодействия ПММА с концевыми тиольными и карбоксильными группами с квантовыми точками CdSe методом динамического светорассеяния* // **Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы"**, 2018, с. 134.
 12. Ябланович А.Д., Беканова М.З., *Нанокмозиты на основе квантовых точек селенида кадмия и функционализованного полиметилметакрилата* // **VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества"**, сборник тезисов, серия ISBN 978-5-4465-1969-9, Суздаль, 2018, с. 442-443. http://ru.fnm2018.imetran.ru/sites/default/files/Sbornik_2020_Site.pdf
 13. Беканова М.З., Ябланович А.Д., Литманович Е.А., Шандрюк Г.А., Черникова Е.В., Тальрозе Р.В., *Новый метод получения нанокмозита на основе квантовых точек селенида кадмия и функционализованного полиметилметакрилата* // **Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»**, сборник материалов, том 1, тезисы, с. 77-82.
 14. Ябланович А.Д., Беканова М.З., *Синтез квантовых точек на основе селенида кадмия и изучение их взаимодействия с функционализированным аморфным полиметилметакрилатом* // **Материалы Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2018"**, серия ISBN 978-5-317-05800-5, Москва. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13672.htm

Гетерометаллические ароматические карбоксилаты лантанидов для люминесцентной термометрии в ИК-диапазоне

Орлова А.В.

Руководители: к.х.н. Кожевникова В.Ю., д.х.н., в.н.с. Уточникова В.В.

В последнее время во многих областях науки и техники появляется необходимость в измерении малых или движущихся объектов, что стимулирует активное развитие бесконтактной термометрии. Особый интерес при создании бесконтактных термометров вызывают люминесцентные материалы, в первую очередь основанные на гетерометаллических координационных соединениях (КС) лантанидов. Это связано с малой шириной и постоянством положения их эмиссионных полос, а также с «эффектом внутреннего стандарта», поскольку в качестве температурнозависимого параметра выступает соотношение интенсивностей полос люминесценции различных ионов. Важное место среди материалов для люминесцентной термометрии занимают ИК-излучающие люминофоры, так как искажение их сигнала на пути к датчику минимально, в том числе их излучение попадает в «окно прозрачности» биологических тканей, что крайне важно для медицинских применений. Однако существующие на данный момент ИК люминофоры демонстрируют низкие квантовые выходы из-за сложности сенсбилизации и простоты гашения люминесценции.

Таким образом, на данный момент актуальной задачей является получение эффективных ИК-люминофоров для люминесцентной термометрии, важными свойствами которых будет высокие интенсивность люминесценции и чувствительность температурнозависимого параметра. В рамках данной работы предложено два пути её решения: использование ИК-излучающих ионов с высокими положениями резонансных уровней и подбор новых лигандов для эффективной сенсбилизации классических ИК-излучателей. Для реализации первого пути предполагается использование КС Sm^{3+} и Dy^{3+} , соединения которых люминесцируют как в видимом, так и в ИК-диапазоне. Их резонансные уровни близки к триплетным уровням большинства органических лигандов, что облегчает подбор сенсбилизатора. В качестве новых сенсбилизаторов для классических ИК-излучателей (Yb^{3+} , Nd^{3+}) мы рассмотрели 9-антраценат ион, хорошо известный как сенсбилизатор иттербия, а также два новых лиганда: 9-акридинат- и 1-пиренат-ионы, в которых за счёт введения гетероатома в первом случае и увеличения сопряженной ароматической системы во втором, ожидается понижение триплетного уровня лиганда и увеличение поглощения.

Для достижения поставленной цели были синтезированы ряды триметаллических КС составов $(\text{Ln}^1_x\text{Ln}^2_y\text{Ln}^3_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$; $(\text{Ln}^1, \text{Ln}^2, \text{Ln}^3=\text{Sm}, \text{Dy}, \text{Gd} (\text{Y}))$ и $\text{Yb}_x\text{Nd}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_n$; ($\text{L}=\text{ant}^-, \text{acr}^-, \text{pyr}^-$) по обменной реакции между смесью хлоридов лантанидов, взятой в стехиометрическом соотношении, и калиевой солью соответствующего лиганда. Для исследования температурнозависимой люминесценции в физиологическом диапазоне была также исследована система триметаллических фторидов $\text{tph}@\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y}\text{F}_3$ и суспензии $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ и $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ в альгинате натрия. Все полученные соединения были охарактеризованы по совокупности методов рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, инфракрасной спектроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Для определения размера частиц суспензий также применялся метод динамического рассеяния света. В биметаллических соединениях с разбавителем (Gd , Y) было исследовано концентрационное гашение люминесценции, что позволило найти оптимальные доли люминесцирующих ионов и в дальнейшем перейти к триметаллическим системам. Для триметаллических систем было проанализировано изменение люминесценции в низкотемпературном диапазоне, что позволило подтвердить возможность использования выбранных соединений в качестве люминесцентного термометра. Дальнейшие исследования зависимости люминесценции от температуры проводились в соответствии с термической стабильностью и предполагаемыми дальнейшими применениями каждого из исследуемых соединений.

Соединения самария и диспрозия (КС и поверхностно-модифицированные фториды), где в качестве сенсбилизатора использовался терефталат-ион, обладали температурнозависимой люминесценцией как в видимом, так и в ИК-диапазонах: максимальная чувствительность для соединения состава $(\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ составила $0.5\%K^{-1}$ в видимом диапазоне и $1.2\%K^{-1}$ в ИК. Так как терефталаты нерастворимы в воде, в качестве другой пригодной для физиологических применений формы была предложена суспензия КС в альгинате натрия. Для клеточных измерений

была получена водная суспензия $\text{alg} @ (\text{Sm}_{0.2}\text{Dy}_{0.15}\text{Gd}_{0.65})_2(\text{tph})_3$, которая обладала температурной чувствительностью в $0.6\% \text{K}^{-1}$ в видимом диапазоне и $1.1\% \text{K}^{-1}$ в ИК.

Отработанный подход к получению КС для термометрии был в дальнейшем применён для соединений иттербия-неодима. Тщательный подбор лиганда и решение проблемы концентрационного гашения позволили получить соединение $\text{Yb}_{0.6}\text{Gd}_{0.4}(\text{pyr})_3$ с квантовым выходом иттербия в порошке 4.5%. Триметаллические акридинаты, антраценаты и пиренаты обладали температурнозависимой люминесценцией в низкотемпературном диапазоне. $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ и $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ были так же исследованы в диапазоне температур до 300 °С. Значение LIR для $\text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ оставалось постоянным вплоть до 300 °С, в то время как $\text{Yb}_{0.02}\text{Nd}_{0.12}\text{Gd}_{0.86}(\text{ant})_3$ показывал себя как термометр с чувствительностью $1\% \text{K}^{-1}$ до 120 °С. Это первый пример высокотемпературного люминесцентного термометра на основе КС лантанидов с органическими лигандами. Для физиологических применений была также предложена водная суспензия $\text{alg} @ \text{Yb}_{0.1}\text{Nd}_{0.4}\text{Gd}_{0.5}(\text{pyr})_3$ с чувствительностью до $2.4\%/\text{K}$, что является одним из рекордных значений для ИК-излучающих термометров физиологического диапазона на основе координационных соединений.

Таким образом, в рамках данной работы было показано, что применение обоих предложенных подходов: использование альтернативных ИК-излучателей и поиск новых лигандов для сенсбилизации классических ИК-излучателей, а также тщательное изучение проблемы концентрационного гашения, в обоих случаях позволяют получить ИК-излучающие люминесцентные термометры для низкотемпературного, физиологического и высокотемпературного диапазона. Однако сравнение выбранных подходов показало, что исследованные соединения иттербия-неодима по сравнению с соединениями самария-диспрозия гораздо более перспективны в качестве материалов для люминесцентного термометра из-за более эффективной интенсивности люминесценции, а также более широкого диапазона рабочих температур.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/ash.orlova/>):

1. Orlova A. V., Khudoleeva V. Yu, Lepnev L. S., Goloveshkin A. S., Le-Deigen I. M., Utochnikova V. V., *NIR emitting terephthalates $(\text{Sm}_x\text{Dy}_y\text{Gd}_{1-x-y})_2(\text{tph})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ for luminescence thermometry in the physiological range* // **Journal of Rare Earths**, 2020, 38 (5), p. 492-497.
2. Орлова А.В., Уточникова В.В., Целых Л.О., Худолеева В.Ю., *Биметаллические координационные соединения лантанидов для люминесцентной термометрии* // **Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-16 февраля 2018, с. 96-97.
3. Орлова А.В., Худолеева В.Ю., *Синтез и температурная зависимость люминесценции терефталатов самария-диспрозия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2018". Секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, с.96.
4. Орлова А.В., Худолеева В.Ю., *Температурная зависимость люминесценции терефталатов самария-диспрозия*// **XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы"**, сборник тезисов, Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018, с.93-94.
5. Худолеева В.Ю., Уточникова В.В., Целых Л.О., Орлова А.В., *Биметаллические соединения лантанидов для люминесцентной термометрии*// **V Всероссийская Конференция с международным участием «V Российский День Редких Земель»**, сборник тезисов, Нижний Новгород, Россия, 14-15 февраля 2019, с.51-52.
6. Орлова А.В. *Температурная зависимость люминесценции терефталатов и поверхностно модифицированных фторидов самария-диспрозия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2019". Секция "Химия"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с.423
7. Орлова А.В., *Температурная зависимость люминесценции соединений самария-диспрозия с терефталат-ионом в качестве сенсбилизатора*// **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2019 г.)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с.194.
8. Орлова А.В., *Синтез и температурная зависимость люминесценции терефталатов самария-диспрозия*// **XXIX Менделеевская Школа-Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, Иваново, Россия, 22-27 апреля 2019, с.16.
9. Орлова А.В., Бартошевич А.А., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антраценаты, пиренаты и акридинаты иттербия-неодима как основа для люминесцентного термометра* // **XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию**

- Периодического закона Д.И. Менделеева", сборник тезисов, Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с.136-137.
10. Поморцева В.С., Орлова А.В., *Синтез и температурная зависимость люминесценции феноксибензоатов европия-тербия с фенантролином // XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»*, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-17 ноября 2020, с.56.
 11. Орлова А.В. Кожевникова В.Ю., *Антрацены, пиренаты и акридинаты иттербия-неодима как основа для люминесцентного термометра // XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»*, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-17 ноября 2020, с.55.
 12. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антрацены, пиренаты и акридинаты иттербия-неодима: новые эффективные люминофоры для термометрии и OLED // XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»*, сборник тезисов, Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2020, с.88-89.
 13. Вешторг Е.С., Орлова А.В., Уточникова В.В., *Новые эффективные ик-люминофоры на основе ароматических карбоксилатов иттербия-неодима-гадолиния// XI Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с.113.
 14. Орлова А.В., Вешторг Е.С., Уточникова В.В., *Гетерометаллические ароматические карбоксилаты иттербия-неодима-гадолиния для люминесцентной термометрии// XI Конференция Молодых Ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с.267.
 15. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антрацены, акридинаты и пиренаты иттербия-неодима: новые эффективные ИК люминофоры и основа люминесцентного термометра// XXXI Менделеевская Конференция Молодых Ученых*, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-14 мая 2021.

Получение тонких пленок галогенплюмбатов с помощью окисления металлического свинца полигалогенидами метиламмония и формаидиния в неполярных растворителях

Судаков А.А.

Руководители: м.н.с. Белич Н.А., к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидов свинца («перовскитные солнечные элементы») являются одним из наиболее актуальных объектов исследований современного материаловедения по причине высоких достигнутых значений КПД и низкой потенциальной стоимости производства. Однако растворные методы нанесения плёнок гибридных галогенидов свинца, с помощью которых в настоящее время получают элементы с рекордными значениями КПД, являются сложно масштабируемыми в связи с особенностями кристаллизации конечных соединений и их прекурсоров из полярных апротонных растворителей. Это обуславливает актуальность задачи разработки новых химических подходов для получения тонких пленок гибридных галогенидов на поверхностях большой площади.

Целью данной работы является развитие одного из новых масштабируемых подходов для синтеза плёнок гибридных галогенидов свинца посредством превращения тонких пленок металлического свинца в гибридный перовскит при взаимодействии с реакционным полииодидными расплавами (РПР) на основе йодида метиламмония состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-nI}_2$ (MAI-nI_2) и йодида формаидиния состава $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I-mI}_2$ (FAI-mI_2). Конверсия металлического свинца осуществляется путём погружения плёнки в раствор $\text{MA}_{1-x}\text{FA}_x\text{I}_y$ в толуоле. В сравнении

с аналогами данный подход обладает рядом потенциальных преимуществ: все используемые синтетические операции (как нанесение плёнки металлического свинца, так и полное погружение плёнки в раствор полигалогенидов) являются масштабируемыми процессами; использование инертных по отношению к перовскиту растворителей (в частности, толуола) позволяет избежать интенсивной перекристаллизации плёнки перовскита, приводящий к критическим нарушениям морфологии плёнки, что характерно для ближайших аналогов - методов с использованием спиртов в качестве растворителей для галогенидов и полигалогенидов метиламмония и формамидиния.

В рамках работы были поставлены и решены следующие задачи: оценка растворимости полигалогенидов метиламмония и формамидиния в толуоле; установление динамики конверсии металлического свинца в гибридный перовскит в зависимости от концентраций реагентов в растворе посредством *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии; выявление экспериментальных условий для получения однофазных плёнок с требуемой морфологией; сборка тестовых перовскитных солнечных элементов для апробирования полученных плёнок в качестве светопоглощающего функционального материала.

В ходе исследования динамики конверсии $Pb \rightarrow MAPbI_3$ в растворе $MAI-I_2$ -толуол с помощью *in-situ* фотолюминесцентной спектроскопии (ФЛ) была установлена возможность оценки полноты конверсии Pb и частичного отслаивания пленки $MAPbI_3$ от подложки по профилю графика зависимости интенсивности фотолюминесценции и положения максимума ФЛ от стадии синтеза. Установлено, что растворимость MAI_x в толуоле повышается при увеличении содержания I_2 в растворе и составляет порядка $1 \div 4$ ммоль/л при содержании I_2 $40 \div 120$ ммоль/л соответственно. По данным рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии было выявлено, что выдерживание плёнок металлического свинца в растворах "толуол+1% изопропанола" с концентрацией MAI_3 $0,15-6,3$ мМ и концентрацией I_2 $80-315$ мМ в температурном интервале $25-70^\circ C$ позволяет получать однофазные сплошные плёнки перовскита при времени конверсии 20-60 минут. Разработана методика получения смешаннокатионных плёнок $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ ($x=0 \div 0.75$) с заданным составом при использовании растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния. Обнаружен эффект увеличения среднего размера кристаллитов в плёнках $MA_{1-x}FA_xPbI_3$ с 150 до ≈ 500 нм при увеличении x с 0 до 0.5 и выше, что предположительно связано с рекристаллизацией плёнки в ходе синтеза с участием легкоплавкого полииодида $MA_yFA_{1-y}I_z$ в качестве среды, обеспечивающей массоперенос по поверхности плёнки. Для увеличения площади контакта полученных плёнок с подложкой была предложена дополнительная рекристаллизация материала с помощью пост-обработки парами I_2 .

На основе полученных плёнок $MAPbI_3$ и $MA_{0,25}FA_{0,75}PbI_3$ были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой FTO/TiO₂/SnO₂/Перовскит/Spiro-OMeTAD/Au с КПД более 13%.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/324837288/>):

1. Udalova N.N., Nemygina E.M., Zharenova E.A., Tutantsev A.S., Sudakov A.A., Grishko A.Y., Belich N.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *New Aspects of Copper Electrode Metamorphosis in Perovskite Solar Cells // Journal of Physical Chemistry C*. 2020. 124(45). p. 24601–24607. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06608>
2. Судаков А.А., Белич Н.А., *Получение плёнок $CH_3NH_3PbI_3$ путём окисления металлического свинца полигалогенидами метиламмония в неполярных растворителях // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021"*, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 430
3. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Получение тонких пленок галогенилпюмбатов путём окисления металлического свинца полигалогенидами метиламмония в неполярных растворителях // XI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 276

4. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез плёнок SnO₂ методами химического осаждения и спрей пиролиза для использования в качестве электрон проводящего слоя в перовскитных солнечных элементах* // **“Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии”**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019.
5. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез плёнок SnO₂ методами химического осаждения и спрей пиролиза для использования в качестве электрон проводящего слоя в перовскитных солнечных элементах* // **Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРРПС-2019)**, сборник тезисов. Moscow, Россия, 14-15 октября 2019.
6. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Получение плёнок MAPbI₃ при взаимодействии PbI₂ с реакционным полииодидными расплавами состава MAI-nI₂* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 21-27 апреля 2019, с. 20
7. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез и исследование пленок SnO₂, легированных Sb для использования в качестве электрон-транспортного слоя в перовскитных солнечных элементах.* // **“ IX Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-12 апреля 2021, с. 217
8. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез и исследование плёнок легированного SnO₂ для использования в качестве электрон-проводящего слоя в перовскитных солнечных элементах*// **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2019"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.
9. Судаков А.А., Белич Н.А. Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Получение пленок MAPbI₃ при взаимодействии PbI₂ с реакционными полииодидными расплавами состава MAI-nI₂* // **VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА»**, сборник тезисов. Суздаль, Россия, 1-5 октября 2018, с. 422
10. Судаков А.А., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Получение микроразмерных частиц PbI₂ разной морфологии и исследование их взаимодействия с реакционным полииодидным расплавом MAI-nI₂* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2018"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.

Получение и исследование физико-химических свойств смешанных полилактидных мицелл, и их применение в качестве носителей биологически активных веществ

Степанова Д.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Сыбачин А.В.

В современной наномедицине системы доставки лекарств (наноконтейнеры) заменяют традиционные лекарственные формы: их использование снижает побочную токсичность препаратов и увеличивает терапевтический эффект. Активно изучаются наноконтейнеры, обладающие заряженными группами, по двум основным причинам: наличие заряда обеспечивает повышенную коллоидную стабильность наноконтейнеров и открывает возможности для придания системе векторных свойств. Среди наноконтейнеров полимерные мицеллы представляют особый интерес благодаря своей способности инкапсулировать значительное количество гидрофобных лекарств. Гидрофильная оболочка полимерных мицелл обеспечивает защиту от воздействия иммунной системы, что способствует увеличению времени циркуляции в кровотоке.

Таким образом целью данной работы было получение и исследование свойств полимерных смешанных мицелл для доставки биологически активных веществ. В ходе работы необходимо было

получить мицеллы из сополимеров лактида и этиленоксида и гомополимера лактида, терминированного аминогруппой, исследовать их физико-химических свойств, изучить возможность включения лекарств в мицеллы и получить данные о цитотоксичности полученных наноконтейнеров.

Формирование мицелл осуществляли методами замены растворителя и диспергирования полимерной плёнки. Для получения данных о физико-химических характеристиках смешанных мицелл был проведен применён комплекс методов, включающих статическое и динамическое светорассеяние, атомно-силовую микроскопию и просвечивающую электронную микроскопию. Это позволило установить среднюю молекулярную массу одной мицеллы, радиус инерции и гидродинамический радиус. Биodeградируемость мицелл изучали по изменению гидродинамического размера мицелл с течением времени после введения в систему фермента. Возможность включения гидрофобного биологически активного вещества (паклитаксела) изучалась методами ИК-спектроскопии и спектрофотометрии. Цитотоксичность мицелл исследовали с помощью МТТ-теста.

В ходе работы были получены мицеллы, которые обладали узким распределением по размерам и демонстрировали коллоидную устойчивость в течение долгого времени. Было установлено, что данные мицеллы способны эффективно солюбилизовать гидрофобные биологически активные вещества, а полученные мицеллярные формы являются биodeградируемыми.

Таким образом, полученные стабильные биodeградируемые смешанные полилактидные мицеллы обладают комплексом физико-химических свойств, позволяющих рассматривать их как перспективные наноконтейнеры для доставки биологически активных соединений.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/DaryaStepanova/>):

1. Imelbaeva K. M., Stepanova D. A., *Unexpected Influence of the Neutral Lipid Nature on pH-Regulated Release of Salt from the Anionic Flipsomes* // **Russian Journal of General Chemistry**, 2020, 90 (4), p. 731-736.
<https://doi.org/10.1134/S107036322004026X>
2. Sybachin, A. V., Stepanova, D. A., Melik-Nubarov, N. S., & Yaroslavov, A. A., *The Interaction of Colloid-Liposome-Protein Ternary Complex with Biological Membrane* // **Polymer Science, Series A**, 2020, 62 (1), p. 32-42.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X19060117>
3. Sybachin A. V., Stepanova D. A., *Modification of Multiliposomal Nanocontainers with Albumin as a Method for Increasing Their Resistance to Enzymatic Hydrolysis* // **Colloid Journal**, 2021, 83 (2), p. 252-258.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X21020113>
4. Степанова Д.А., *Комплексы модельных клеточных мембран с мультилипосомальными наноконтейнерами на основе полимерных носителей* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-12 апреля 2019
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15612.htm
5. Stepanova D.A., Romodina M. N., Sybachin A.V., *Behavior of multi-liposomal nanocontainers in the presence of proteins and biomimetic membranes* // **International Conference «Liposome Research Days 2019»**, book of abstracts. Sapporo, Japan, 16-18 September 2019, p. 104
6. Stepanova D.A., Romodina M. N., Sybachin A.V., *Complexes of multi-liposomal nanocontainers with model cell membranes* // **International Conference «Modern problems of polymer science 2019»**, book of abstracts. St. Petersburg, Russia, 28-31 October 2019, p. 228
https://young.macro.ru/CONFERENCE_THESES/Abstract_book_MPOPS_2019.pdf
7. Степанова Д.А., Имельбаева К.М., Новоскольцева О.А., Сыбачин А.В., *Строение и свойства комплексов анионных рН-чувствительных липосом со звездообразным поликатионом* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 338.
https://kargin.msu.ru/program_full.pdf
8. Степанова Д.А., *Изучение поведения тройных систем «щетка-липосома-белок» в кровеподобных средах* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020_2/data/section_40_19554.htm

Влияние времени жизни возбуждённого состояния и подвижности носителей заряда на электролюминесцентные свойства координационных соединений лантанидов

Козлов М.И.

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Уточникова В.В.

Координационные соединения (КС) лантанидов являются перспективными материалами для эмиссионных слоёв органических светоизлучающих диодов (OLED), поскольку они обладают узкими эмиссионными полосами (до 10 нм), что позволит достичь высокой чистоты света. Однако, в отличие от других классов соединений, яркость электролюминесценции (ЭЛ) которых достигает ~ 10000 кд/м², КС лантанидов редко демонстрируют яркость ЭЛ выше ~ 1000 кд/м². Таким образом, получение высокоэффективных OLED на основе КС лантанидов по-прежнему является как актуальной, так и нерешённой задачей в развитии технологии OLED.

Одной из причин низкой эффективности OLED на основе КС лантанидов является низкая подвижность носителей заряда комплексов. Поэтому в данной работе был предложен способ увеличения электрон-транспортных свойств КС лантанидов за счёт направленного выбора сенсibiliзирующих нейтральных лигандов, обладающих высокой подвижностью электронов. Развитием данного подхода стало увеличение и дырочно-транспортных свойств комплексов за счёт модифицирования анионного лиганда, а именно использования ароматических карбоксилат-анионов с высокой дырочной подвижностью. Наконец, объединяя два подхода, мы пришли к дизайну КС лантанидов, где анионные лиганды выбраны в качестве лигандов, повышающих дырочно-транспортные свойства, а нейтральный лиганд – электрон-транспортные.

Кроме того, в одной из предыдущих работ нашей группы было установлено, что одним из ключевых факторов, ограничивающих максимальные характеристики КС лантанидов в OLED, является время жизни возбуждённого состояния; для КС лантанидов оно обычно составляет ~ 1 миллисекунду, что повышает вероятность побочных процессов и снижает частоту излучательной рекомбинации электрон-дырочных пар. Для устранения этого ограничения мы предложили несколько способов понижения времени жизни: 1) дизайн КС лантанидов с легко поляризуемыми лигандами и лигандами-гасителями люминесценции, 2) получение смешаннолигандных комплексов, 3) введение иона иттербия в состав комплекса и 4) использование плазмонного резонанса.

В качестве легко поляризуемых лигандов были выбраны β -дикетонаты, а лиганда-гасителя люминесценции – дипиридо[а,с]феназин (DPPZ). Получение смешаннолигандных подразумевает введение в состав одного КС двух различных анионных лигандов, что приводит к снижению симметрии координационного окружения центрального иона, от которого зависит излучательное время жизни. Также было изучено влияние дополнительно иона иттербия в составе комплексов европия: введение иона иттербия снижает как квантовый выход, так и время жизни возбуждённого состояния европия, что может привести как к увеличению эффективности электролюминесценции европия, так и получению уникальных органических светодиодов с двойной эмиссией. Использование плазмонного резонанса заключается во введение наночастиц золота в непосредственной близости от эмиссионного слоя, что по литературным данным также способствует снижению времени жизни.

В работе рассмотрены перспективы предложенных способов повышения эффективности OLED на основе разнолигандных β -дикетонатов и ароматических карбоксилатов европия, тербия и иттербия.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/Makarii/>):

1. Kozlov M.I., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A., Medved'ko A.V., Aleksandrov A.E., Grzibovskis R., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Tameev A.R., Vembris A., Utochnikova V.V. *On the development of the new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs* // **Dalton Transactions**, 2019, 48, p. 17298-17309, doi: 10.1039/C9DT03823J
2. Anokhin E.O., Trusov L.A., Kozlov D.A., Chumakov R.G., Sleptsova A.E., Uvarov O.V., Kozlov M.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Kazin P.E. *Silica coated hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles* // **Advanced Powder Technology**, 2019, 30, p. 1976-1984, doi: 10.1016/j.apt.2019.06.016
3. Козлов М.И. *Влияние времени жизни возбуждённого состояния на электролюминесцентные свойства координационных соединений лантанидов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
4. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Новые β-дикетонаты европия с диниридо [3,2-а:2',3'-с] феназином для OLED* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
5. Корников А.И., Козлов М.И. *Биметаллические комплексы европия и иттербия с производными фенантролина для оксиметрии* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
6. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты в OLED* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 254-255.
7. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Уточникова В.В. *Комплексы тербия в OLED: новый подход к дизайну эмиттера* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 73-74.
8. Козлов М.И. *Новые эффективные эмиттеры для OLED на основе комплексов европия, тербия и иттербия* // **XXX Менделеевская школа-конференция молодых учёных**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27-29 октября 2020, с. 28.
9. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Уточникова В.В. *Новые эффективные эмиттеры для органических светодиодов на основе комплексов тербия* // **II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (MAPPIC-2020)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 14.
10. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Направленный дизайн комплексов европия и иттербия для OLED* // **Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель» РДРЗ-2020**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 17-19 февраля 2020, с. 53.
11. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Новый эффективные эмиттеры для OLED на основе комплексов европия и тербия* // **XVIII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 112-113.
12. Козлов М.И. *Разнолигандные комплексы европия и иттербия с производными фенантролина: синтез, люминесцентные свойства и применение в OLED* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых учёных**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 21-27 апреля 2019, с. 12.
13. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Фото- и электролюминесцентные свойства координационных соединений европия и иттербия* // **IX**

Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с. 165-166.

14. Козлов М.И. *Комплексы европия и иттербия в OLED: новый подход к дизайну эмиттера // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].
15. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные комплексы европия с производными фенантролина: синтез, люминесцентные свойства и применение в OLED // XVII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 16-18 ноября 2018, с. 59-60.
16. Козлов М.И., Асландуков А.Н. *Разнолигандные комплексы европия с производными фенантролина: синтез, люминесцентные свойства и применение в OLED // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].

**Низкоразмерный магнетизм в новых
халькогенит-хлоридах переходных металлов:
 $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ и $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$**

Моськин А.В.

Руководитель: к.ф.-м.н. Козлякова Е.С.

Поиск новых соединений с низкоразмерными магнитными свойствами – актуальная современная задача физики конденсированного состояния. С высокой вероятностью низкоразмерный магнетизм можно наблюдать в соединениях с сильной анизотропией подрешетки магнитных ионов. Добиться такой анизотропии позволяют, например, ионы или группы с неподеленными парами электронов, а также крупные катионы – они образуют в структуре полости, тем самым отдаляя магнитные центры друг от друга и затрудняя между ними обменное взаимодействие. Широкий класс кристаллических структур образуется вследствие олигомеризации халькогенитных $[(Se/Te)O_3]^{2-}$ групп, что позволяет варьировать как расстояние между магнитными центрами, так и топологию обменных взаимодействий между ними.

Целью настоящей работы стало установление основного квантового состояния магнитной подсистемы в новых квазиодномерных магнетиках, в которых магнитное обменное взаимодействие осуществляется через селенитную группу $(SeO_3)^{2-}$. В качестве объектов исследования были выбраны два соединения: синтетический аналог минерала саррабусита $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$, а также впервые синтезированное соединение $Fe(Te_{1.5}Se_{0.5}O_5)Cl$.

Монокристалл $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$ был синтезирован методом газового транспорта, Минерал саррабусит с составом $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ был синтезирован с помощью твердофазного спекания порошков, а также гидротермального синтеза. Кристаллическая структура и химический состав были подтверждены с помощью рентгеновских методов и СЭМ с детектором РСМА. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и теплоемкости, а также полевые зависимости намагниченности были измерены с помощью опции вибромагнетометра в составе системы измерения физических свойств (PPMS), а также СКВИД-магнетометра.

Магнитные свойства $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$ описываются моделью гейзенберговской цепочки со спином $\frac{1}{2}$ с параметром обменного взаимодействия $J/k_B = 126-129$ К. Данное соединение не испытывает магнитного упорядочения вплоть до температуры 0.5 К, а потому параметр

эффективности одномерности цепочки $k_B T_N/J < 0.388\%$, что является рекордным значением среди веществ с путем магнитного обменного взаимодействия через селенитную группу (абсолютный рекорд принадлежит соединению $K_2CuP_2O_7$). Магнитная подсистема $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$ представляет собой магнитные димеры с параметром обменного взаимодействия $J/k_B = 28$ К и испытывает ферримагнитное упорядочение при $T_N = 22$ К. Данное соединение является первым железосодержащим соединением, в котором сочетаются селенитная и теллуритная группа.

Литературный анализ в сочетании с новыми данными показали, что параметр эффективности цепочки $k_B T_N/J$, описывающий ее близость к теоретической модели, увеличивается с ростом расстояния Cu-Cu внутри цепочки. Таким образом, в ходе работы была предложена геометрическая модель «идеального» пути обменного взаимодействия через халькогенитную группу: плоские восьмиугольники, составленные из плоских квадратов $[CuO_4]$ и тетраэдров $[(Se/Te)O_3E]$ или $[PO_4]$ между ними, связанных по вершинам через кислород. Данную модель можно использовать для отбора соединений с целью поиска спиновых цепочек с рекордными значениями обменного взаимодействия.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/ArtemMoskin/>):

1. Kozlyakova E.S., Denisova K.N., Eliseev A.A., Moskin A.V., Akhrorov A.Y., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Rahaman B., Das S., Saha-Dasgupta T., Lemmens P., Vasiliev A.N., Volkova O.S., *Short-range and long-range magnetic order in $Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5Cl$* // **Physical Review B**, 2020, Vol. 102, Iss. 21, doi: 10.1103/PhysRevB.102.214405
2. Козлякова Е.С., Денисова К.Н., Москин А.В., Ахроров А.Ю., Бердоносков П.С., Долгих В.А., Васильев А.Н., *Магнитные свойства нового ферримагнетика $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, сборник тезисов, Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 222-223
3. Kozliakova E.S., Denisova K.N., Moskin A.V., Akhrorov A.Yu., Berdonosov P.S., Vasiliev A.N., *Magnetic properties of novel ferrimagnetic alternating spin chain compound $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$* // **EASTMAG-2019**, Book of Abstracts, Ekaterinburg, Russia, 8-13 September 2019, p. 316
4. Усвалиев А.Д., Москин А.В., Дагаев Н.Д., Грибановский С.Л., Жигачев А.О., Головин Д.Ю., Легоцкий С.А., Веселов М.М., Власова К.Ю., Лапанькова А.В., Мирошников К.А., Белогурова Н.Г., Зайцева Е.А., Кабанов А.В., Мажуга А.Г., Головин Ю.И., Клячко Н.Л., *УВЕЛИЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВНЕШНЕЙ МЕМБРАНЫ КЛЕТОК E.COLI С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ НИЗКОЧАСТОТНОГО ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ* // **Биотехнология: состояние и перспективы развития**, сборник тезисов, Москва, Россия, 28-30 октября 2020, с. 91
5. Москин А.В., Козлякова Е.С., Денисова К.Н., Ахроров А.Ю., Бердоносков П.С., Васильев А.Н., *МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО ФЕРРИМАГНЕТИКА $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 42
6. Москин А.В., Козлякова Е.С., Бердоносков П.С., Муртазов А.Ф., Васильев А.Н., *ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКАЯ ЦЕПОЧКА СО СПИНОМ 1/2 В САРАБУСИТЕ $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов, online, Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 200
7. Kozlyakova E.S., Eliseev A.A., Moskin A.V., Akhrorov A.Y., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Denisova K.N., Lemmens P., Rahaman B., Das S., Saha-Dasgupta T., Vasiliev A.N., Volkova O.S., *Short-Range and Long-Range Ferrimagnetic Order in $Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5Cl$* // **ICPMMP 2020 : International Conference on Electronic and Magnetic Materials**, Book of Abstracts, Jerusalem, Israel, 26-27 November 2020, Vol. 14, No. 11.

Синтез, структура и свойства комплексов лантанидов с замещенными 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)гидразонами

Чикинёва Т.Ю.

Руководители: асп. Кошелев Д.С., д.х.н., в.н.с. Уточникова В.В.

Координационные соединения (КС) являются перспективными материалами для применения в различных областях науки и техники. Так, КС лантанидов интересны для использования в качестве эмиссионных слоев для инфракрасных (ИК) органических светоизлучающих диодов (OLED), где важно наличие подвижности носителей зарядов. Известно, что КС лантанидов с основаниями Шиффа обладают подвижностью носителей зарядов, а также демонстрируют высокие для ИК области квантовые выходы (порядка 1%), высокую стабильность и узкие эмиссионные полосы.

Среди КС лантанидов с основаниями Шиффа особенно интересными являются комплексы, где в качестве лиганда используются производные 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразона. Данные КС продемонстрировали высокий квантовый выход в ИК области (до 1,5%) и обладают подвижностью носителей зарядов. Это позволило успешно протестировать КС с *изоникотил*-замещенным лигандом в качестве эмиссионного слоя в OLED, где он показал эффективность до 50 мкВт/Вт. Однако, это единственный подобный пример, вследствие низкой растворимости подобных соединений. Для получения перспективного эмиссионного слоя соединение должно обладать высоким квантовым выходом, достаточной растворимостью и подвижностью носителей заряда. С целью улучшения подвижности предлагается вводить лиганды с электрон-дефицитными и электрон-обогащенными заместителями в состав одного разнолигандного комплекса. Это также позволит уменьшить время жизни возбужденного состояния лантанида за счет снижения симметрии окружения и понизит вероятность побочных нежелательных процессов при электролюминесценции. Для повышения растворимости предлагается синтезировать четвертичные соли состава $K[Ln(L)_2]$.

Таким образом целью данной работы стал синтез и изучение люминесцентных свойств разно- и однороднолигандных комплексов лантанидов и их смесей, где в качестве лигандов используются замещенные 2-(тозиламино)-бензилиден-N-арилоил гидразон.

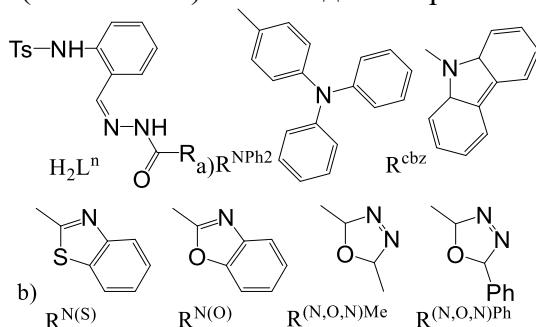


Рис.1 Формулы исследуемых лигандов с а) электрон-обогащенными и б) электрон-дефицитными заместителями.

Были получены комплексы с вышеприведенными лигандами (Рис.1), из которых на основании наилучшей растворимости были выбраны лиганды L^{NPh_2} и $L^{(N,O,N)Ph}$. Состав полученных соединений устанавливался по совокупности методов анализа: РФА, ТГА, ИК. 1H -ЯМР спектроскопия в совокупности с 2D-ЯМР методами позволила подтвердить образование гетеролептических комплексов в растворе. Полученные комплексы и смеси комплексов были протестированы в OLED, где наибольшую эффективность в 140 мкВт/Вт продемонстрировал гетеролептический комплекс иттербия с L^{NPh_2} и $L^{(N,O,N)Ph}$, эффективность которого превышает эффективность OLED на основе индивидуальных комплексов.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/chikinevaty/>):

1. Koshelev D.S., Chikineva T.Y., Khudoleeva V.Y., Medvedko A.V., Vashchenko A.A., Goloveshkin A.S., Tymbarenko D.M., Averin A.A., Meshkov A., Schepers U., Vatsadze S.Z., Utochnukova V.V. *On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED applications* // **Dyes and Pigments**, 2019, 107 p 107604, doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107604
2. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д. С., Медведько А.В., Ващенко А.А., Лепнев Л.С., Головешкин А.С., Уточникова В.В. *Комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой кислот для органических светодиодов (OLED)* // **Журнал неорганической химии**, 2021, с.168-177, doi: 10.31857/S0044457X21020057
3. Чикинёва Т.Ю. *Изучение координационных соединений лантанидов с некоторыми гетероароматическими лигандами* // **Всероссийская конференция «VI Российский день редких земель»**, сборник тезисов, Новосибирск, Россия, 17-19 февраля 2020, с.
4. Чикинёва Т.Ю. *Изучение координационных соединений лантанидов с некоторыми гетероароматическими лигандами* // **X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия 262-263
5. Чикинёва Т.Ю., Уточникова В.В. *Разнолигандные комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот* // **Сборник тезисов. XXX менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов, Москва, Россия с 37
6. Кошелев Д.С., Чикинёва Т.Ю., Уточникова В.В., Цымбаренко Д.М., Медведько А.В., *Дизайн новых гетероароматических карбоксилатов европия для oled* // **Всероссийская конференция «V Российский день редких земель»**, сборник тезисов, Нижний Новгород, Россия, 17-19 февраля 2019, с 55.
7. Чикинёва Т.Ю. *Комплексы тербия и европия с бензоксазол-2- карбоновой и бензотиазол-2- карбоновой кислотами*// **IX конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия 2019
8. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Комплексы тербия и европия с бензоксазол-2-карбоновой и бензотиазол-2-карбоновой кислотами* // **XXIX менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов, Иваново, Россия 2019 с 24
9. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Комплексы тербия и европия с бензоксазол-2-карбоновой и бензотиазол-2-карбоновой кислотами* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].
10. Медведько А.В., Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства однородно- и разно лигандных комплексов лантанидов с некоторыми гетероароматическими кислотами* // **XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**, Санкт-Петербург, Россия 2019 том 2
11. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В., Уточникова В.В. *Разнолигандные комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот* // **Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева**, Звенигород, Россия 2019 с.72-73
12. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В., Уточникова В.В. *Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бензоксазол-2-карбоновой и бензотиазол -2-карбоновой кислотами* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы**, Звенигород, Россия 2018
13. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В., Уточникова В.В. *Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бензоксазол-2-карбоновой и бензотиазол -2-карбоновой кислотами* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].

Синтез серебросодержащих нанокompозитных материалов для сенсорных систем на основе поверхностного плазмонного резонанса

Москаленко Е.А.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Капитанова О.О., к.х.н., м.н.с. Смирнов Евгений Алексеевич

В настоящее время актуальной темой является создание оптических сенсоров на основе поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Последнее связано с высокой аналитической чувствительностью, экспрессностью метода, простотой пробоподготовки и низкой стоимостью получаемых сенсоров.

Было установлено, что оптические сенсоры, содержащие наночастицы благородных металлов (например золота и серебра), способны усиливать аналитический сигнал за счёт явления поверхностного плазмонного резонанса.

В представленной работе нами была разработана методика синтеза серебросодержащих сенсоров на подложках из коммерческого стекла марки deltalab и Si@SiO₂. Синтез наночастиц серебра проводили с помощью разработанного роботизированного комплекса. Напыляемые наночастицы серебра получали пиролизом аммиачного комплекса серебра [Ag(NH₃)₂]OH при температуре 270-300°C на указанных выше подложках. При напылении варьировали следующие параметры: растворитель для очистки подложек, время синтеза, интенсивность напыления и дополнительный подслои из CVD-графена.

Для определения механизма осаждения наночастиц серебра на поверхность подложек были проведены измерения краевого угла смачивания. Показано, что величина угла смачивания поверхности раствором аммиачного комплекса серебра влияет на концентрацию колец из наночастиц серебра и их диаметр. Плотность покрытия серебросодержащей плёнки устанавливали с помощью спектрофотометрии (общее поглощение). Активность поверхностно усиленной рамановской спектроскопии полученных образцов определяли на примере модельного аналита родамина 6G. В работе показано, что использование в качестве подслоя CVD-графена позволяет уменьшить вклад флуоресценции аналита, значительно улучшить соотношение сигнал-шум (от 0,375 до 4,5) и увеличить коэффициент усиления в два раза (от $5,1 \cdot 10^4$ до $1,78 \cdot 10^5$).

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/EgorMoskalenko/>)

Синтез и фотоактивные свойства композитов на основе диоксида титана, модифицированного восстановленным оксидом графена и металлическими наночастицами Au и Ag

Ревенко А.О.

Руководители: к.х.н., доц. Гаршев А.В., асп. Козлов Д.А.

Диоксид титана является одним из наиболее распространённых фотокатализаторов, при этом его фотоактивные свойства зависят от многих параметров, например, от типа кристаллической структуры, морфологии и кристалличности. Одной из модификаций диоксида титана, обладающей большой фотокаталитической активностью, является брукит высокой степени кристалличности. При получении композитов металл/полупроводник частицы диоксида титана должны обладать подходящими размерами, способствующими образованию контакта одной частицы диоксида титана с несколькими металлическими наночастицами. С этой точки зрения помимо частиц брукита интересен также диоксид титана в форме нанолистов. Для увеличения фотоактивных свойств диоксида титана его поверхность модифицируют различными наночастицами. При использовании наночастиц благородных металлов, таких как золото и серебро, а также восстановленного оксида графена наблюдается образование барьера Шоттки, который приводит к увеличению фотокаталитической активности композиционных материалов металл/полупроводник и восстановленный оксид графена/полупроводник. За счет высоких фотоактивных свойств композиционные материалы на основе диоксида титана находят применения не только в гетерогенном фотокатализе, но и могут быть применимы в ферментативном анализе и спектроскопии гигантского комбинационного рассеивания.

Таким образом, целью данной работы является синтез фотоактивных композитов на основе диоксида титана, модифицированного наночастицами золота, серебра и восстановленным оксидом графена, с микроструктурой и свойствами, удовлетворяющими требованиям использования в гетерогенном окислительном фотокатализе, а также в биоаналитических системах с пероксидом водорода в качестве субстрата.

Для достижения поставленных задач однофазный брукит с долей кристаллической фазы более 90% был синтезирован с помощью гидротермальной обработки лактатного комплекса титана в присутствии мочевины. Нанолисты диоксида титана были получены расщеплением слоистых титанатов щелочных металлов с помощью внедрения в структуру органического катиона тетрабутиламмония. Осаждение наночастиц золота и серебра на поверхность диоксида титана проводили восстановлением соответствующих солей из их растворов с помощью различных восстановителей, таких как боргидрид натрия и цитрат натрия, или с использованием УФ-облучения, а осаждение восстановленного оксида графена проводили, предварительно получив оксид графена по модифицированному методу Хаммерса деструктивным окислением графита перманганатом калия в серной и фосфорной кислотах, с последующим восстановлением. Контролируемое осаждение металлических наночастиц на поверхность нанолистов диоксида титана проводили восстановлением из растворов солей с помощью УФ-облучения.

Осаждение металлических наночастиц и восстановленного оксида графена на поверхность брукита приводит к увеличению его активности в гетерогенном окислительном фотокатализе до 10 раз по сравнению с немодифицированным брукитом, что также превышает фотокаталитическую активность коммерческих фотокатализаторов на основе TiO_2 . Использование ферментативной реакции пероксидазы хрена с 3,3',5,5'-тетраметилбензидином подтвердило образование пероксида водорода в ходе фотокаталитической реакции в водно-спиртовой смеси. При этом композиты с наночастицами серебра показывают большую скорость образования пероксида водорода, что делает данные композиты перспективными для использования в ферментативном анализе в качестве компонента для *in situ* генерации

пероксид аниона.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/RevenkoA/>) :

1. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Получение пероксида водорода в ходе фотокатализа в присутствии материалов на основе брукита // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020*, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-13 апреля, 2021, с. 471.
2. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование композитных фотокатализаторов на основе слоистых диоксида титана и графена // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020*, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020, с. 121.
3. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств брукита, модифицированного наночастицами Au и Ag // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2019*, сборник тезисов, Москва, Россия, 8-12 апреля, 2019, с. 50.
4. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств брукита, модифицированного наночастицами Au и Ag // XXIX Менделеевская конференция молодых ученых*, сборник тезисов, Иваново, Россия, 22-27 апреля, 2019, с. 17.
5. Ревенко А.О., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств нанокompозитов в системе Ag/Ag₃PO₄/TiO₂ // IX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ*, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-12 апреля, 2019, с. 206.
6. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Garshev A.V., Revenko A.O., Polyakov A.Yu. *STEM-EELS measurements of the surface plasmon resonance on the gold nanoparticles in the Au/TiO₂ and Au/WS₂ composites // VI International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN '18)*, book of abstracts. Moscow, Russia, October 17-19, 2018, p. 220.

Планарные композитные материалы на основе оксида графена и органических соединений

Гусарова Е.А.

Руководители: д.х.н., проф. Калинина М.А., д.х.н., в.н.с. Ширяев А.А.

Ультратонкие композитные материалы на основе оксида графена (ОГ) и органических соединений представляют большой интерес для создания функциональных материалов для целого ряда областей, таких как солнечная энергетика, фотовольтаика, катализ, сенсорика. Перспективность данного типа композитов основана на уникальных свойствах углеродных материалов и возможности настраивать функции композита, подбирая органические компоненты с необходимыми свойствами. Одно из важнейших условий получения материала с новыми свойствами – обеспечение переноса заряда и/или энергии между компонентами, что возможно только в ультратонких бездефектных слоях.

В этой связи целями данной работы являются разработка простого в исполнении метода получения морфологически однородных монослойных покрытий оксида графена (ОГ) и восстановленного ОГ (вОГ) на различных твердых поверхностях; изучение влияния структуры органических молекул на свойства композитных покрытий; создание ультратонких композитов на основе вОГ и производных полидиацетилена с целью «залечивания» дефектов в вОГ для

увеличения электропроводности и интеграция полученных композитных покрытий в полимерные солнечные элементы.

Для получения монослойных покрытий ОГ был разработан подход, основанный на способности ОГ к формированию адсорбционных слоев на границе раздела фаз гидрозолей ОГ/органический растворитель. Для восстановления полученных монослоев впервые был использован микроволновой нагрев, позволяющий сократить время восстановления покрытий до 3 минут. Монослои ОГ, полученные данным методом, использовали для изучения влияния строения органических молекул на перенос энергии в композитных системах на основе ВОГ и производных перилена различного строения с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Возможность получения низкодефектных покрытий в один шаг, в которых реализуется сильное взаимодействие между компонентами, продемонстрирована на примере ультратонких покрытий на основе ВОГ и 10,12-пентакозадионовой кислоты (ПДК), формирующей при полимеризации двумерные кристаллы с латеральной проводимостью. Для получения таких покрытий в качестве органической фазы использовали ультратонкий слой раствора ПДК в гексане.

Предложенный подход позволяет получать морфологически однородные монослои ОГ и ВОГ большой площади, которые могут быть использованы как субстраты для спектроскопии КР для исследования плоских ароматических хромофоров, в случае которых энергии из-за сильных π - π взаимодействий между ароматическими системами ВОГ и хромофора реализуется эффективный перенос энергии, что приводит к полному тушению флуоресценции и усилению КР хромофора. С помощью ультратонких композитов на основе ВОГ/ПДК толщиной 6-10 нм продемонстрирована успешность стратегии «залечивания» дефектов в слое ОГ, которое приводит к увеличению электропроводности в 6.5 раз и достигает 46 См/см. Благодаря способности ПДК поглощать видимый свет и реализации переноса электронов между ПДК и ВОГ композит при интеграции в архитектуру ИТО /ОГ +ПДК/ С60 / LiF / Al проявляет свойства диода.

Таким образом, в данной разработана новый способ получения монослойных покрытий ОГ и ВОГ, а также ультратонких композитов ВОГ/ПДК, обладающих электропроводящими и диодными свойствами. Продемонстрировано влияние структуры органической молекулы на перенос энергии в композитах ВОГ/хромофор. Полученные результаты являются важными для понимания процессов переноса энергии и заряда в ультратонких композитах.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/Olonets/>):

1. Звягина, А. И., Гусарова, Е. А., Аверин, А. А., & Калинина, М. А. (2021). *Влияние строения производных перилена на их взаимодействие с монослоями восстановленного оксида графена*// **Журнал неорганической химии**, 66(2), 282-290.
2. Zvyagina, A. I., Gusarova, E. A., Baranchikov, A. E., Averin, A. A., Ezhov, A. A., & Kalinina, M. A. (2019). *Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surface*// **Surface Innovations**, 7(3–4), 210-218.
3. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Мешков И.Н., Калинина М.А.(2019) *Монослои восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния*// **Сборник статей «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» выпуск VI посвященный 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов**, место издания ИФХЭ РАН Москва: ИФХЭ РАН, том 6, с. 29-34
4. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Планарные композитные материалы на основе оксида графена и производных полидиациетилена*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с.244
5. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Ультратонкие электропроводящие покрытия на основе оксида графена и производных полидиациетилена*// **XV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ**

- РАН "Физикохимия-2020", сборник тезисов. г. Москва, ИФХЭ РАН, Россия, 4-11 декабря 2020,
6. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Синтез и исследование ультратонких композитов на основе оксида графена и производных полидиацетилена*// **IX Межвузовская конференция-конкурс имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 18 ноября 2020, с.93
 7. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Ультратонкие композиты на основе оксида графена и производных полидиацетилена*// **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с.69
 8. Гусарова Е.А., Шаршеева А., Бутонова С.А., *ИК-возбуждаемые материалы на основе нанотрубок диоксида титана, допированные редкоземельными металлами*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1085
 9. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Калинина М.А., *Покрывтия восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния органических красителей*// **X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-10 апреля 2020, с. 36
 10. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Мешков И.Н., Калинина М.А., *Исследование монослоев восстановленного оксида графена как субстрата для спектроскопии комбинационного рассеяния*// **XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2019»**, сборник тезисов. 2 – 6 декабря 2019 года Москва, ИФХЭ РАН, с.41
 11. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Монослои восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния*// **VI Международная конференция "Супрамолекулярный системы на поверхности раздела"**, посвященная 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, сборник тезисов. пос. Агой, Туапсинский район Краснодарского края, Россия, 22-26 сентября 2019, с.28
 12. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Single-layer surface coatings of graphene oxide*// **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, с.276
 13. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Fabrication of Uniform Surface Coatings of Graphene Oxide on Solid Substrates*// **5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 24-28 июня 2019, с.174
 14. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Self-Assembled Monolayers of Graphene Oxide on Solid Supports*// **17th European Student Colloid Conference**, сборник тезисов. Варна, Болгария, 18-22 июня 2019, с.45
 15. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Получение однородных пленок оксида графена на кремниевых подложках*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, Москва, Россия, 11 апреля 2019, с.347
 16. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., Аверин А.А., *Фотолюминесцентные свойства металлоорганических каркасов порфиринов цинка на темплатных слоях оксида графена* // **ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН**, сборник тезисов. ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия, 4-6 декабря 2018, с.16
 17. Мешков И.Н., Никольский М.С., Гусарова Е.А., Соколов М.Р., Нугманова А.Г., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Ширяев А.А., Калинина М.А., *Новые методы анализа кристаллических*

- пористых высокоупорядоченных материалов // ИНЭОС OPEN CUP 2018*, сборник тезисов. Москва, Россия, 19-21 ноября 2018, с.48
18. Gusarova E.A., Averin A.A., Zvyagina A.I., Kalinina M.A., Shiryaev A.A. *Photoluminescent properties of metal-organic frameworks based on zinc porphyrinates on graphene oxide template layers // State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN-2018)*, сборник тезисов. Москва, Россия, 17-19 октября 2018, с.23
 19. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., Аверин А.А., *Фотолюминесцентные свойства металлорганических каркасов на основе порфиринов цинка на твердых подложках // VII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов*, сборник тезисов. г. Туапсе, Россия, 10-15 сентября 2018, с.34
 20. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., *Изучение угловой зависимости и поляризации фотолюминесценции поверхностных металлорганических комплексов на основе порфиринов цинка // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых ЛОМОНОСОВ – 2018*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10 апреля 2018, с. 214
 21. Савинов С.С., Гусарова Е.А., *Аналитические возможности дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в анализе руд и конкреций без кислотного вскрытия проб // Всероссийская научно-практическая конференция школьников по химии*, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 25 марта 2017

Гидротермальный синтез пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл

Иванов А. В.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А. Р.

При температуре близкой к 68°C диоксид ванадия претерпевает сверхбыстрый обратимый переход диэлектрик-металл между $VO_2(M_1)$ и $VO_2(R)$, который сопровождается резким скачком удельного сопротивления (до 10^5), коэффициента пропускания для длин волн более 1 мкм, и может быть инициирован термическим путем, воздействием лазерного импульса или электрического тока. Набор этих уникальных свойств делает диоксид ванадия одним из наиболее перспективных кандидатов для создания переключающих электрических (транзисторы Мотта) и оптических устройств (термохромные «умные» окна, амплитудные модуляторы ТГц излучения и др.)

Примесные фазы, дефекты кристаллической решетки и неоднородности микроструктуры могут существенно ухудшить функциональные свойства материала, такие как резкость, амплитуда и ширина петли электрического и оптического гистерезиса, которые очень важны для создания устройств с быстрым откликом. Поэтому особое внимание уделяется синтезу эпитаксиальных пленок, обладающих высоким кристаллическим совершенством и демонстрирующих характеристики перехода Д-М сравнимые с монокристаллическими образцами. К сожалению, известные газофазные методы получения пленок VO_2 пока не получили промышленного развития. Основная причина этого – использование технически сложных высоковакуумных установок, что затрудняет процесс масштабирования и снижает воспроизводимость результатов. В то же время, существующие более экономичные и высокопроизводительные растворные методики пока не позволяют получать эпитаксиальные пленки с высокими характеристиками перехода Д-М. Решить эту проблему мог бы гидротермальный метод, который хорошо себя зарекомендовал в синтезе наночастиц диоксида ванадия.

Целью данной работы является разработка химического подхода к получению пленок диоксида ванадия с высокими электрическими и оптическими характеристиками методом гидротермального синтеза с последующей термообработкой.

Получение пленок диоксида ванадия осуществлялось в несколько этапов. На первом из них смешением пентаоксида ванадия и органической кислоты-восстановителя (щавелевая, лимонная) готовился раствор прекурсора, содержащий ванадий в степени окисления +4. В случае прекурсора на основе щавелевой кислоты в систему дополнительно добавлялся этиленгликоль (ЭГ). Полученный раствор далее подвергали гидротермальной обработке при 180-200°C, при этом происходило осаждение пленок VO₂ на монокристаллические подложки г-сапфира. Наконец, с целью улучшения кристаллизации и превращения метастабильных форм диоксида ванадия в VO₂(M₁), пленки подвергались термообработке в инертной атмосфере.

В результате работы установлено, что растворы прекурсоров, полученные путем взаимодействия пентаоксида ванадия с лимонной и щавелевой кислотами, могут быть использованы для гидротермального синтеза пленок диоксида ванадия с резким скачком удельного сопротивления (до 3,5 порядков). При этом, в случае использования системы V₂O₅-C₂H₂O₄-H₂O-ЭГ путем оптимизации условий синтеза удается получить пленки VO₂(M₁) с явно выраженным эпитаксиальным ростом при рекордно низких температурах, что было подтверждено данными РФА (2θ- и φ-сканирования), РЭМ и ПЭМ ВР.

Таким образом, были разработаны основы растворной технологии получения текстурированных и эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с характеристиками перехода Д-М, сравнимыми с показателями пленок, полученных газофазными методами. Предложенная методика имеет перспективы масштабирования до промышленных масштабов и создает научную основу для дальнейшего развития гидротермального синтеза пленочных оксидных материалов.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Ivanov_Alexey/):

1. Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V., Tsymbarenko D.M., Eliseev A.A., Amelichev V.A., Makarevich A.M. *Citrate-assisted hydrothermal synthesis of vanadium dioxide textured films with metal-insulator transition and infrared thermochromic properties* // **Ceramics International**, 2020, 46 (12), p. 19919-19927 doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.058.
2. Makarevich A.M., Makarevich, O.N., Ivanov, A.V., Sharovarov, D.I., Eliseev, A.A., Amelichev, V.A., Boytsova O.V., Gorodetsky A.A., Navarro-Cía M., Kaul, A.R. *Hydrothermal epitaxy growth of self-organized vanadium dioxide 3D structures with metal-insulator transition and THz transmission switch properties* // **CrystEngComm**, 2020, 22 (15), p. 2612-2620 doi: 10.1039/C9CE01894H.
3. Makarevich, O.N., Ivanov, A.V., Gavrilov, A.I., Makarevich, A.M., Boytsova, O.V. *Effect of r-Al₂O₃ single-crystal substrate on growth of Ti_{1-x}V_xO₂ particles under hydrothermal conditions* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2020, 65, p. 299-304 doi: 10.1134/S0036023620030080
4. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. *Новый универсальный подход к синтезу эпитаксиальных плёнок V_{1-x}W_xO₂ для применения в ТГц оптоэлектронике* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
5. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Бойцова О.В. *Синтез плёнок V_{1-x}W_xO₂ с пониженной температурой перехода ПП-М* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 278.
6. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Макаревич А.М., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Разработка нового подхода к синтезу наноструктурированных тонких пленок V_{1-x}W_xO₂/r-Al₂O₃ для энергосберегающих панелей* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 160-161.
7. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. *Синтез текстурированных пленок V_{1-x}W_xO₂ в гидротермальных условиях* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm].
8. Иванов А.В. *Гетероэпитаксиальный рост пленок диоксида титана на ориентированных кристаллических подложках методом гидротермального синтеза* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/index.htm].

9. Татаренко А.Ю., Иванов А.В. *Синтез термохромных материалов на основе легированного диоксида ванадия в гидротермальных условиях* // Всероссийская научно-практическая конференция им. Жореса Алферова, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 6-8 ноября 2020, с. 53.
10. Иванов А.В. *Гидротермальный синтез эпитаксиальных пленок диоксида ванадия из растворов карбоксилатов ванадия (IV)* // **XXX Менделеевская школа-конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27-29 октября 2020, с. 25.
11. Иванов А.В., Макаревич О.Н., Макаревич А.М., Бойцова О.В. *Гидротермальный синтез эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с переходом полупроводник-металл* // **XXVIII Российская конференция по электронной микроскопии "Современные методы электронной, зондовой микроскопии и комплементарных методов исследований наноструктур и наноматериалов"**, сборник тезисов. Черногловка, Россия, 7-10 сентября 2020, т. 1, с. 52-53.
12. Иванов А.В., Макаревич О.Н., Макаревич А.М., Бойцова О.В. *Получение ориентированных пленок диоксида титана на подложках R-Al₂O₃ одностадийным гидротермальным методом* // **XXIII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, сборник тезисов. Нижний Новгород, Россия, 21-23 апреля 2020, с. 263.
13. Татаренко А.Ю., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А.М. *Получение пленочных наноструктур диоксида ванадия (VO₂) для оптоэлектронного применения* // **Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 31 октября - 1 ноября 2019, с. 249-250.
14. Ivanov A., Makarevich O., Makarevich A., Boytsova O. *Hydrothermal synthesis of powders and epitaxial films in VO₂-TiO₂ system* // **XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"**, book of abstracts. Saint-Petersburg, Russia, September 9-13, 2019, p. 67.
15. Makarevich A.M., Ivanov A.V., Makarevich O.N., Sharovarov D.I., Amelichev V.A., Boytsova O.V. *Solvothermal synthesis of vanadium dioxide epitaxial films with metal-insulator transition* // **XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**, book of abstracts in 6 volumes. Saint-Petersburg, Russia, September 9-13, 2019, v. 2a, p. 67.
16. Ivanov A.V., Makarevich O.N., Makarevich A.M., Boytsova O.V. *Hydrothermal synthesis of powders and epitaxial films in VO₂-TiO₂ system* // **XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**, book of abstracts in 6 volumes. Saint-Petersburg, Russia, September 9-13, 2019, v. 2b, p. 161.
17. Иванов А.В. *Гидротермальный синтез эпитаксиальных пленок диоксида ванадия из растворов карбоксилатов ванадия (IV)* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11 апреля 2019, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/index.htm].
18. Иванов А.В., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А.М. *Сольвотермальный синтез тонких пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл* // **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с. 155-156.
19. Макаревич А.М., Иванов А.В., Макаревич О.Н., Шароваров Д.И., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Гидротермальный синтез пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл* // **Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27-30 ноября 2018, с. 498-499.
20. Иванов А.В., Садыков И.И., Макаревич А.М., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А.М. *Гидротермальный синтез эпитаксиальных пленок диоксида ванадия из растворов карбоксилатов ванадия(IV)* // **XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018, с. 45-46.
21. Иванов А.В., Макаревич О.Н., Бойцова О.В., Макаревич А.М. *Гидротермальный синтез порошков и пленок диоксида ванадия из растворов карбоксилатов ванадия (IV)* // **VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества"**, сборник тезисов. Суздаль, Россия, 1-5 октября 2018, с. 336-337.
22. Иванов А.В. *Гидротермальный синтез порошков и пленок диоксида ванадия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/index.htm].

Сложные оксиды марганца как катализаторы восстановления кислорода в щелочной среде

Стребков Д.А.

Руководители: к.х.н., доц. Истомин С.Я., асп. Досаев К.А.

Сегодня перед обществом встает проблема поиска новых и высокоэффективных способов получения и преобразования энергии. Одним из решений проблемы может являться использование топливных элементов, в частности, щелочного топливного элемента (ЩТЭ), который преобразует энергию химической реакции в электрическую. Лимитирующей реакцией в процессе получения энергии в ЩТЭ является реакция восстановления кислорода на катоде. Преимуществом ЩТЭ перед другими типами топливных элементов является возможность использования оксидных материалов, а также использование низких температур. Ранее были изучены перовскиты, содержащие 3d-металлы, и было показано, что наибольшую каталитическую активность проявляют марганец-содержащие оксиды. Однако до сих пор не установлена взаимосвязь структуры оксида и его каталитических свойств, поэтому до сих пор проводятся активные исследования различных материалов на основе оксидов Mn^{+3} .

Объектами исследования в настоящей работе являются шпинели AMn_2O_4 , $A = Mn, Li, Mg, Cd$, выбранные с целью поиска границ устойчивости данного класса соединений, зависимостей кинетических токов от формального потенциала пары Mn^{+3}/Mn^{+4} , а также поиска влияния различных степеней марганца в структуре шпинелей на их электрокаталитические свойства в реакции восстановления кислорода в щелочной среде.

Для достижения целей нами решались следующие задачи: а) синтез высокодисперсных порошков шпинелей методами «мягкой химии»; б) характеристика полученных образцов различными физико-химическими методами; в) а также характеристика электрохимическими методами, в частности изучение устойчивости оксидов в водном растворе щелочи при варьировании диапазона циклирования и электрокаталитических свойств в реакции восстановления кислорода на вращающемся дисковом электроде.

Шпинели состава Mn_3O_4 , $MgMn_2O_4$, $CdMn_2O_4$, $LiMn_2O_4$ были синтезированы и охарактеризованы методами БЭТ, СЭМ и порошковой дифракции рентгеновских лучей. Удельная поверхность полученных соединений, определенная методом адсорбции азота (в приближении БЭТ), составляла от 16.5 м²/г для Mn_3O_4 до 39.4 м²/г для $CdMn_2O_4$. Площадь поверхности по БЭТ соединений $MgMn_2O_4$ и $LiMn_2O_4$ равна 22 м²/г и 21 м²/г соответственно. Полученные образцы были исследованы различными электрохимическими и физико-химическими методами, пригодными для исследования поверхности. В литературе присутствуют противоречивые данные об уже исследованных оксидах. В данной работе показано, что это может быть связано с деградацией образца на поверхности. На это может влиять как условия и синтеза, так и условия электрохимического исследования.

Все изученные оксиды проявляют невысокую каталитическую активность в реакции восстановления кислорода и в реакциях превращения пероксида водорода. Наивысшую в исследованной серии активность имеет $LiMn_2O_4$, что, вероятно, связано с образованием на его поверхности в ходе деградации слоев с отличной от шпинели структурой. Несмотря на невысокую активность, шпинель $MgMn_2O_4$ следует рассматривать как один из перспективных минералоподобных катализаторов, т.к. высокая стабильность принципиально важна при длительном функционировании. Однако с учетом наблюдаемого поведения в реакции восстановления пероксида водорода его следует рассматривать как катализатор для получения пероксида, а не для ORR.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/diman1670/>):

1. Морозов А.В., Истомин С.Я., Стребков Д.А., Лысков Н.В., Абдуллаев М.М., Антипов Е.В., *НОВЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИММЕТРИЧНОГО ТВЕРДОКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ (La,Ca)(Fe,Co,Mg,Mo)O_{3-y}* // Журнал Электрохимия, 2020, 56 (2), с. 1-11.
2. Политова Е.Д., Стребков Д.А., Мосунов А.В., Голубко Н.В., Калева Г.М., Стефанович С.Ю., Логинов А.Б., Логинов Б.А., Panda P.K., *Сегнетоэлектрические фазовые переходы в модифицированных керамиках на основе титаната натрия-висмута [(Na_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}La_x]TiO₃ (x = 0–0.1)* // Журнал Неорганические материалы, 2020, 56 (1), с. 96-101.

3. Политова Е.Д., Мосунов А.В., Стребков Д.А., Голубко Н.В., Калева Г.М., Логинов Б.А., Логинов А.Б., Стефанович С.Ю., *Особенности фазообразования и фазовые переходы в нестехиометрических керамиках титаната натрия-висмута*// **Журнал Неорганические материалы**, 2018, 54(7), с. 785-789.
4. Политова Е.Д., Калева Г.М., Голубко Н.В., Мосунов А.В., Садовская Н.В., Белькова Д.А., Стребков Д.А., Стефанович С.Ю., *Физико-химические основы создания новых титанатов со структурой перовскита* // **Журнал Физической химии**, 2018, 92 (6), с. 947-952.
5. Стребков Д.А., Досаев К.А., *Синтез высокодисперсного $CdMn_2O_4$ со структурой шпинели и исследование его электрокаталитических свойств в реакции восстановления кислорода*// **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Пансионат МГУ «Университетский», Звенигород, Россия, Ноябрь 13-15, 2020, с. 55.
6. Стребков Д.А., *Синтез и исследование Co-замещенных перовскитов $La_{0.3}Ca_{0.7}(Fe, Co)_{1-y}(Mo, Mg)_yO_{3-\delta}$* // **XXIX Менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов. РИЦ ИГХТУ Иваново, Россия. Апрель 21-27, 2020, с. 19.

Катализаторы реакций восстановления и выделения кислорода в щелочной среде на основе соединений 3d-металлов

Валуева Александра Денисовна

Руководитель: к.х.н., доц. Истомин С.Я.

Использование в регенеративных топливных элементах щелочного электролита позволяет применять в качестве катализаторов электродных реакций оксиды переходных металлов вместо традиционных дорогостоящих катализаторов. Недавно было показано, что в процессах восстановления (ORR) и выделения (OER) кислорода в щелочной среде каталитическую активность проявляют соединения, содержащие в своем составе катионы 3d-металлов. В процессе выделения кислорода активность проявляют оксиды со структурой перовскита, содержащие в В-подрешетке катионы конца 3d ряда (Fe, Co, Ni). В процессе восстановления кислорода, в свою очередь, наибольшую активность проявляют соединения, в состав которых входит катион Mn^{+3} , но каталитическая активность таких соединений сильно зависит от их кристаллической структуры. Целью настоящей работы был поиск новых катализаторов выделения и восстановления кислорода на основе сложных оксидов 3-d металлов. В качестве объектов исследования были выбраны $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$ со структурой перовскита в качестве катализаторов выделения кислорода, и $\beta-LiMnO_2$ в качестве катализатора восстановления кислорода в щелочной среде.

Методом соосаждения оксалатов были получены оксиды со структурой перовскита состава $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}$ ($x = 0-0.4$). Затем, проведя восстановительное фторирование с использованием ПВДФ, нам удалось синтезировать оксофториды $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$ ($x = 0-0.4$). Порошковая рентгеновская дифракция показала, что полученные оксофториды $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$ ($x = 0-0.4$) кристаллизуются в структуре ромбического и кубического перовскита с параметрами ячейки. В случае $x = 0$ образец является однофазным, однако при $x = 0.1-0.4$ на дифрактограмме наблюдаются малоинтенсивные рефлексы примеси SrF_2 (около 5-7%).

По данным Мессбауэровской спектроскопии мы установили, что величины химических сдвигов на спектре указывают на присутствие в $SrFeO_2F$ исключительно Fe^{3+} , из чего следует, что фтор занимает ровно 1/3 позиций атомов кислорода в кристаллической решетке. Из этого мы сделали вывод о том, что реальное кислородное содержание фазы близко к стехиометрическому. При анализе изображений сканирующей электронной микроскопии нами был рассчитан средний размер частиц порошка $SrFeO_2F$, который составляет 2-5 мкм. По данным ВЕТ, удельная площадь поверхности образца составила 50 m^2/g .

Измерения электрокаталитической активности полученных оксидов $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}$ ($x = 0-0.4$) и оксофторидов $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$ ($x = 0-0.4$) показали, что все соединения проявляют активность в реакции выделения кислорода, а также, образцы, содержащие фтор имеют большую активность по сравнению с

исходными оксидами.

Гидротермальным методом синтеза был получен порошкообразный образец β -LiMnO₂. Порошковая рентгеновская дифракция показала, что полученный оксид кристаллизуется в ромбической ячейке с параметрами $a = 4.581(3) \text{ \AA}$, $b = 5,758(3) \text{ \AA}$, $c = 2,810(1) \text{ \AA}$. При анализе изображений сканирующей электронной микроскопии нами был рассчитан средний размер частиц порошка LiMnO₂, который составляет 50-100 нм. По данным ВЕТ, удельная площадь поверхности образца составила 12,8 м²/г.

Измерения электрокаталитической активности образца LiMnO₂ показали, что полученное соединение стабильно в широком диапазоне потенциалов, а также проявляет активность в реакции выделения кислорода.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Valueva_AV/):

1. Валуева А.Д., Антипин Д.М., Истомин С.Я. *Синтез и исследование оксофторидов SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}F_y* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2018.

https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm

2. Валуева А.Д., Антипин Д.М., Истомин С.Я. *Синтез и исследование оксофторидов SrFe_{1-x}Co_xO₂F*, $x=0.0, 0.4$ и 0.5 со структурой перовскита // **XVII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**.

Программа лекций и тезисы докладов. 16 - 18 ноября 2018 года. Пансионат МГУ «Университетский», Звенигород, Россия.

Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе LiCl – CaCl₂ – MgCl₂ – H₂O

Забиров Ш.А.

Руководители: к.х.н., доц. Коваленко Н.А., асп. Малютин А.С.

В последние несколько десятилетий наблюдается неуклонный рост добычи лития. Высокий спрос на литий можно связать с тем, что 71% от добываемого металла применяется при создании литий-ионных аккумуляторов, которые играют важную роль в переходе от традиционных способов получения энергии к возобновляемым источникам. Наиболее экономически выгодным подходом к добыче лития является его выделение из соленых озер – многокомпонентных рассолов, содержащих такие ионы как H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ // NO₃⁻, Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, BO₃³⁻. Эффективность выделения лития определяется умением предсказывать распределение компонентов между фазами в подобных многокомпонентных водно-солевых системах в зависимости от их состава и температуры. Удобным инструментом для таких предсказаний является использование термодинамического подхода, в основу которого положено построение термодинамической модели интересующей системы. Данная система является сложной ввиду своей многокомпонентности, поэтому при её исследовании разумно применить метод CALPHAD – последовательное моделирование всех её подсистем, начиная с самых простых. Одной из интересующих подсистем многокомпонентных литийсодержащих рассолов является система LiCl – CaCl₂ – MgCl₂ – H₂O.

Цель работы состоит в том, чтобы построить термодинамическую модель системы LiCl – CaCl₂ – MgCl₂ – H₂O. Для её достижения поставлены следующие задачи: подобрать термодинамическую модель для описания растворов исследуемых электролитов, провести критический анализ литературы по термодинамическим свойствам фаз и фазовым равновесиям для системы LiCl – CaCl₂ – MgCl₂ – H₂O и её подсистем, провести оптимизацию параметров

модели для удовлетворительного описания отобранных данных из литературы.

Представленные в литературе модели данной системы имеют ряд недостатков, которые связаны с попыткой описать растворы в подсистемах $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ в терминах полной диссоциации солей. В связи с этим, в ходе данной работы было учтено образование ионных пар состава CaCl_2 и LiCl . Для описания свойств раствора использована модель Питцера – Симонсона – Клегга (ПСК), позволяющая учитывать параметры взаимодействия высших порядков, а также предоставляющая возможность описать термодинамические свойства системы в полном концентрационном интервале. Для описания бинарных подсистем были взяты параметры модели ПСК и параметры стабильности фаз из литературы.

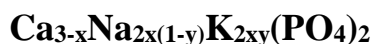
В результате работы при помощи метода наименьших квадратов были определены оптимальные значения параметров модели ПСК и параметры стабильности твердых фаз. Термодинамические свойства и фазовые равновесия были исследованы для трех тройных подсистем при давлении $p = 1$ бар и в широком интервале температур: для $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($0 \div 75$ °C), $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($0 \div 50$ °C), $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ($15 \div 50$ °C), а также для четверной системы при $T = 25$ °C.

Построенная термодинамическая модель отлично согласуется с данными из литературы для тройных подсистем, из чего можно сделать вывод, что для них модель построена успешно. На основании полученных параметров модели была рассчитана фазовая диаграмма четверной системы. Для дальнейшей валидации модели четверной системы $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ рекомендуется провести дополнительные экспериментальные исследования фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Zabirov_Shamil/):

1. Забиров Ш.А., *Адсорбция сульфатсодержащих полиэлектролитов на частицах феррофосфата лития // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-14 апреля 2017. [Электронное издание] М.: Издательство «Перо», 2017, с. 158. ISBN 978-5-906946-69-0. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10948.htm
2. Забиров Ш.А., *Разработка мембран на основе полиакрилонитрила для натрий-ионных аккумуляторов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018. [Электронное издание] М.: Издательство «Перо», 2018, с. 160. ISBN 978-5-00122-266-8. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13672.htm

СПЕКАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ



Киселёва А.К.

Руководители: асп. Орлов Н.К., к.х.н., доц. Путляев В.И

Основными материалами для керамических имплантатов являются синтетические гидроксипатит (ГА , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) и трикальциевый фосфат (ТКФ, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Однако, данные материалы имеют низкую скорость резорбции, что не позволяет полностью заменить имплантат на нативную кость. Повышения скорости резорбции керамических фосфатных материалов можно добиться дестабилизацией кристаллической решетки ТКФ за счет легирования ионами Na^+ и K^+ . Перспективные с точки зрения резорбируемости составы находятся в системе $\text{CaNaPO}_4 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$. Другие требования к материалу имплантата – остеокондуктивность (за счет макропористой архитектуры) и прочность,

приводят к необходимости оптимизации процесса спекания керамики.

Целью данной работы является установление закономерностей спекания керамики на основе смешанных фосфатов кальция-натрия-калия для изготовления плотных (не менее 95%) керамических композитов с использованием как классического изотермического спекания, так и альтернативных технологий реакционного и электрополевого спекания.

Для модельного состава $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$ построена траектория спекания в координатах «размер зерна – плотность» путём закалки таблетированных образцов при разном времени выдержки и разных температурах (1100 °С, 1150 °С и 1200 °С). Построенная траектория спекания указывает на то, что при высоких температурах скорость процессов рекристаллизации выше скорости уплотнения керамики.

Учитывая невозможность получения плотной керамики на основе смешанных фосфатов кальция-натрия-калия в рамках классического изотермического спекания, в данной работе исследована эффективность применения реакционного спекания, апробация которого проводилась на том же модельном составе $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$. Для выбора составов многофазных смесей для реализации реакционного спекания были уточнены границы фазовых полей в системе $\text{CaNaPO}_4 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ при температурах 500 °С и 1200 °С с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), закаленных керамических образцов после длительного отжига.

Для проверки предположения о влиянии реакционного спекания на объёмный эффект и температуру фазового перехода, был проведён эксперимент с использованием реакционной добавки для натриевого ренанита, обладающего наибольшим объёмным эффектом. Образцы натриевого ренанита (CaNaPO_4), состоящие из 90/95% $\text{CaNaPO}_4 + 10/5\% \{ \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaNa}_4(\text{PO}_4)_2 \}$ по данным дилатометрии показали меньшее увеличение объёма во время фазового перехода, при этом размер зерна и пористость не показали значительных изменений в сравнении с классическим спеканием.

Помимо реакционного спекания керамику модельного состава $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{PO}_4$ получали также методом электроискрового спекания (ЭИС) при различных температурах (770 °С и 1200 °С) и давлении (20 МПа, 40 МПа, 60 МПа). Средний размер зерен при использовании данного метода спекания (при давлении 60 МПа) составлял 4.5 мкм, что значительно меньше такового для свободного спекания (более 10 мкм).

Перспективные с точки зрения резорбции и прочностных свойств составы композитов принадлежали двухфазной ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{фаза «А» } \{ \text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4 \}$) и трехфазной ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{фаза «А»} + \text{фаза «Х» } \{ \text{Ca}_{(6-y)}\text{K}_x\text{Ca}_{(2+y)}\text{K}_{(2-y)}(\text{PO}_4)_{6\pm 2} \}$) областям. Изготовленные на основе таких составов компактные керамические образцы характеризуются достаточно высокой прочностью и плотностью (92% относительной плотности и порядка 1 МПа) в сочетании со сравнительно большим размером зерна (не менее 10 мкм).

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/anyatca/>):

1. Орлов Н.К., Киселева А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Реакционное спекание биокерамики на основе замещенных фосфатов кальция CaMPO_4 ($M = \text{Na}, \text{K}$) // Перспективные материалы*, 2019, 12, с. 52-63.
2. Orlov N.K., Kiseleva A.K., Milkin P.A., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Günster J. *Potentialities of Reaction Sintering in the Fabrication of High-Strength Macroporous Ceramics Based on Substituted Calcium Phosphate // Inorganic Materials*, 2020, 56 (12), с. 1298-1306.
3. Орлов Н.К., Киселева А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Liu Yaxiong., *Экспериментальное изучение высокотемпературной области системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaKPO}_4\text{-CaNaPO}_4$ // Журнал физической химии*, 95 (7), с. 982-986.
4. N. Orlov, A. Kiseleva, P. Milkin, P. Evdokimov, V. Putlayev, J. Günster, M. Biesuz, V. M. Sglavo, A. Tyablikov, *Sintering of mixed Ca-K-Na phosphates: Spark Plasma Sintering vs Flash-sintering // Open Ceramics*, 2021, 5.

Синтез, структура и свойства тонкопленочных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция

Ратовский В.Ю.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., асп. Нигаард Р.Р.

Гексагональный феррит лютеция ($h\text{-LuFeO}_3$) – фаза, доступная в форме тонких пленок, благодаря явлению эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках. Это соединение вызывает большой интерес за счет своих магнитоэлектрических свойств – одновременного наличия связанных между собой ферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проблема заключается в том, что спины в решетке $h\text{-LuFeO}_3$ образуют симметричный треугольный мотив в плоскости ab , что приводит к антиферромагнетизму. Однако, в недавних работах показано, что магнитный момент $h\text{-LuFeO}_3$ может быть сильно увеличен за счет допирования индием, никелем или цирконием. Кроме того, способность $h\text{-LuFeO}_3$ образовывать слоистые эпитаксиальные гетероструктуры с ферромагнитными шпинелями (например, Fe_3O_4), может послужить основой для создания композитных мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Исходя из сказанного выше, цель данной работы была сформулирована следующим образом: получение, исследование кристаллографической ориентации, микроструктуры и магнитных свойств тонких пленок мультиферроика $h\text{-LuFeO}_3$ с градиентным допированием Ni и Zr, а также гетероструктур $h\text{-LuFeO}_3$ с оксидами железа на монокристаллические подложки YSZ(111) и YSZ(100).

Осаждение пленок проводили при 900°C методом MOCVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством, основанном на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсора и дальнейшем испарении последнего с переносом его паров в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu, Fe, Ni и Zr с дипивалоилметаном, растворителем служил толуол, газом-носителем – аргон, кислород подавался в реактор отдельно. Допирование проводилось двумя способами: градиентно и равномерно. В первом случае прекурсор допанта постепенно добавляли в раствор с исходной смесью прекурсоров через определенные отрезки времени, чем обеспечивался градиент его концентрации по толщине пленок. Во втором случае – осаждение проводилось с использованием раствора прекурсоров, в котором уже содержалось нужное количество допанта.

В работе были исследованы микроструктура, фазовый состав и магнитные свойства полученных пленок. Дифрактограммы гетероструктур демонстрируют направленный рост метастабильной фазы $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности $h\text{-LuFeO}_3$. Наличие перехода на кривой зависимости намагниченности от температуры хорошо согласуется с литературными данными о реориентации спинов при 57 К. Рефлексы $h\text{-LuFeO}_3$ на дифрактограммах образцов, допированных никелем и цирконием, смещены к меньшим значениям углов, что говорит об увеличении параметра c , что, в свою очередь, говорит о том, что как в случае никеля, так и в случае циркония, допирование происходило в подрешетку железа.

В работе впервые был продемонстрирован эпитаксиальный рост $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на поверхности $h\text{-LuFeO}_3$, при этом направление роста фазы оксида железа оказалось зависящим от используемой для стабилизации гексагональной фазы подложки. Успешная попытка последующего роста $h\text{-LuFeO}_3$ на поверхности $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ говорит о потенциальном увеличении критической толщины гексагональной фазы за счет создания многослойных эпитаксиальных гетероструктур. Исследование допированных образцов демонстрирует успешное замещение в подрешетку железа, а также возможный успех градиентного способа изменения состава по толщине.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/vratovskiy/>):

1. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Исследование отжига пленок диоксида ванадия в атмосфере с контролируемым давлением кислорода* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 994.
2. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Исследование отжига пленок диоксида ванадия в атмосфере с контролируемым давлением кислорода* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, с. 394.
3. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Влияние отжига пленок диоксида ванадия в контролируемых рО₂-Т условиях на их микроструктуру и электрические свойства* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
4. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Ю., *Синтез и структурные характеристики тонкопленочных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, секция «Химия», секция «Химия», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021, с. 1093.

Механоактивация металл-полимерных композиционных материалов

Гридин Д.М.

Руководитель: д.х.н., проф. Клямкин С.Н.

Разделение водородсодержащих газовых смесей является важной задачей, связанной с развитием водородной энергетики. Мембранный способ является одним из методов решения данной задачи. В последние годы вызывает особый интерес использование композиционных мембран из полимерной матрицы и неорганического наполнителя. В процессе получения композитов особое внимание уделяется механоактивационной обработке исходных порошков для качественного сопряжения металла с полимером. Целью данной работы было изучение влияния полимера на изменение свойств неорганического наполнителя при механоактивации.

В данной работе использовали полиэтилен низкого давления (LLDPE) марки SABIC. Неорганическим наполнителем (50 масс. %) были выбраны гидридообразующие интерметаллические соединения (ИМС) состава $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$ и $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$. Они отличаются равновесным давлением гидридообразования, обладая высокой сорбционной ёмкостью по отношению к водороду и устойчивостью к пассивации.

Механоактивационная обработка проводилась в шаровом планетарном активаторе АГО-2У при скорости вращения 840 об/мин. Время обработки составило от 3 до 10 минут. В качестве размольных тел использовались керамические шары ZrO_2 . Соотношение масс закладываемых в барабан шаров и порошка составляло 10:1. Механоактивацию проводили в атмосфере аргона. Изменение кристаллической структуры изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием порошкового дифрактометра (CuK_α -излучение). По результатам РФА определяли параметры элементарной ячейки, размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и концентрацию микронапряжения (ϵ). Морфологию материалов исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа TESCAN Vega3. Степень кристалличности полиэтилена оценивали по величине энтальпии плавления, определенной методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Водородсорбционные свойства материалов изучали волюмометрическим методом путем построения изотерм абсорбции и десорбции водорода.

В результате механоактивации происходит уменьшение ОКР, увеличение ϵ для ИМС. В присутствии полимера этот эффект выражен в меньшей степени. Для образцов, содержащих $\text{La}_{0,9}\text{Ce}_{0,1}\text{Ni}_5$, с увеличением времени механоактивации снижается максимальная водородсорбционная ёмкость. Для образцов, содержащих $\text{LaNi}_{4,8}\text{Al}_{0,2}$, увеличение продолжительности механоактивации не оказывает существенного влияния на форму и положение изотерм абсорбции и десорбции. Гистерезис изотерм в обоих случаях меняется в пределах 10 %. Выявлено, что при увеличении продолжительности механоактивации параметры элементарной ячейки образцов остаются практически неизменными.

Таким образом, благодаря присутствию полимера при механоактивации удаётся в достаточной степени сохранить водородсорбционные свойства образцов.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/master.sudbi/>):

1. Банару А.М., Гридин Д.М., *Координационные числа и критическая топология центросимметричных углеводородов // Журнал структурной химии*, СО РАН (Новосибирск), 2019, т. 60, № 12, с. 1968-1979.
2. Banaru A.M., Gridin D.M., *A Critical Contact in Molecular Crystals// Moscow University Chemistry Bulletin, Allerton Press Inc. (United States)*, 2019 т. 74, с. 265-272.
3. Banaru A., Slovokhotov Yu L., Gridin D., *The Local Regularity of an Organic Crystal // Malaysian Journal of Chemistry*, 2019, т. 21, № 1, с. 54-61.

4. Банару А.М., Гридин Д.М., *Критический контакт в молекулярных кристаллах* // **Вестник Московского университета. Серия 2: Химия**, Издательский дом МГУ (Москва), 2019, т. 60, № 6, с. 351-360.
5. Gridin D.M., Banaru A.M., *Coordination Numbers and Topology of Crystalline Hydrocarbons* // **Moscow University Chemistry Bulletin**, Allerton Press Inc. (United States), 2020 т. 75, № 6.
6. Гридин Д.М., Банару А.М., *Координационные числа и критическая топология углеводородов с $Z'' = 2$* // **Журнал структурной химии**, СО РАН (Новосибирск), 2020, т. 61, № 5, с. 784-798.
7. Гридин Д.М., Банару А.М., *Координационные числа и топология кристаллических углеводородов* // **Вестник Московского университета. Серия 2: Химия**, Издательский дом МГУ (Москва), 2021, т. 62, № 1, с. 3-19.
8. Гридин Д.М., Банару А.М., *Молекулярные координационные числа: новый взгляд на проблему* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, секция «Физическая химия I», сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.
9. Гридин Д.М., Банару А.М., *Координационные числа и критическая топология кислородсодержащих гомомолекулярных кристаллов класса $P2_1/c$, $Z = 4(1)$* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2020»**, секция «Физическая химия I», сборник тезисов. Москва, Россия, 2020.
10. Гридин Д.М., Кобелева Е.А., *Структурные предпосылки к проявлению ионообменных свойств в микропористых цирконосиликатах* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, секция «Неорганическая химия I», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021.
11. Кобелева Е.А., Гридин Д.М., *Теоретический анализ путей миграции катионов в структурах микропористых цирконосиликатов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, секция «Кристаллография и кристаллохимия», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021.
12. Миронова Ю.С., Гридин Д.М., *Уточнение кристаллической структуры $Rb\{V[BP_2O_8(OH)]\}$ и топологические особенности смешанных каркасов в структурах соединений с общей формулой $A^+\{M^{3+}[BP_2O_8(OH)]\}$* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, секция «Неорганическая химия I», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021.

Поиск электролитов для восстановления емкости литий-ионных аккумуляторов

Орлов Е.Д.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., асп. Кузовчиков С.М.

Современный рынок электромобилей активно развивается, в связи с чем увеличивается спрос на литий-ионные аккумуляторы. По этой причине возрастают и объёмы отходов литий-ионных аккумуляторов, которые по разным оценкам составляют примерно 200 – 500 млн. тонн, часть из которых (5 – 15%) приходится на токсичные и дорогостоящие кобальтсодержащие компоненты. В связи с ожиданием ещё более высокого роста данного сектора потребления, вопросы эффективной утилизации аккумуляторов, как и их “второй жизни”, являются горячей темой для обсуждения и научных исследований.

В данной работе рассматривается подход по восстановлению мощности литий-ионных аккумуляторов за счёт использования специальных электролитов, которые стимулируют создание нового слоя межфазовый слой на границе анода и электролита (SEI), и частичное восстановление активного запаса лития, так как его потеря является основной причиной деградации ячеек.

Целью данной работы являлись рассмотрение и оценка перспективных подходов, с помощью которых появится возможность повысить ёмкость литий-ионных аккумуляторов в процессе второго срока использования.

В результате работы были получены деградированные аккумуляторы (снижение начальной ёмкости на 10% при напряжении 4,2 – 4,35 В), оценена устойчивость электролитов в окне от -1,50 до 2,00 В (отсутствуют необратимые разложения веществ), были получены восстановленные аккумуляторы (восстановлена работоспособность устройства, путём добавления нового электролита, восстановление ёмкости отсутствует).

Данное исследование может быть продолжено с целью найти оптимальный способ частичного или полного восстановления электрохимических характеристик деградированного аккумулятора, путём усовершенствования методик первичного образования межфазного слоя после процесса промывки.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Orlov_Egor/):

1. Orlov E.D., Filippov Ya.Yu., Klimashina E.S., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Putlayev V.I., Raud J.V. *Colloidal forming of macroporous calcium pyrophosphate bioceramics in 3D-printed molds // Bioactive Materials* June 2020, Volume 5, Issue 2, Pages 309-317.
2. Орлов Е.Д., Белькова Д.А., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., *Макропористые 3D-структуры на основе пирофосфата кальция, натрия, полученные методом коллоидного формования// Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2018". Секция "Фундаментальное материаловедение и наноматериалы", сборник тезисов, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.*

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.