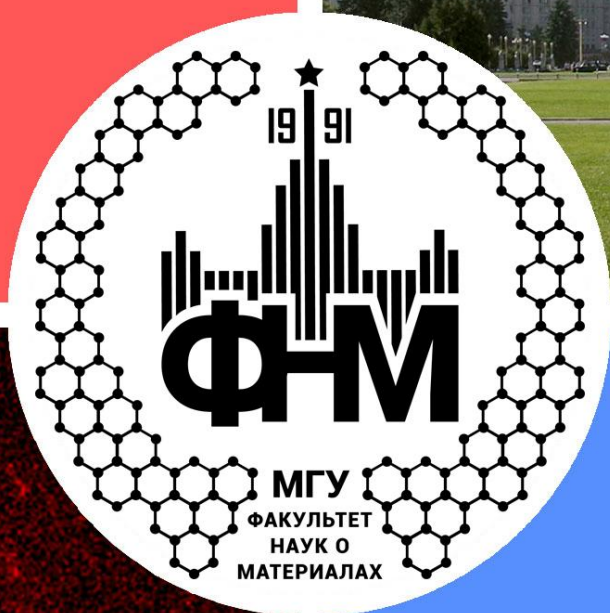


Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

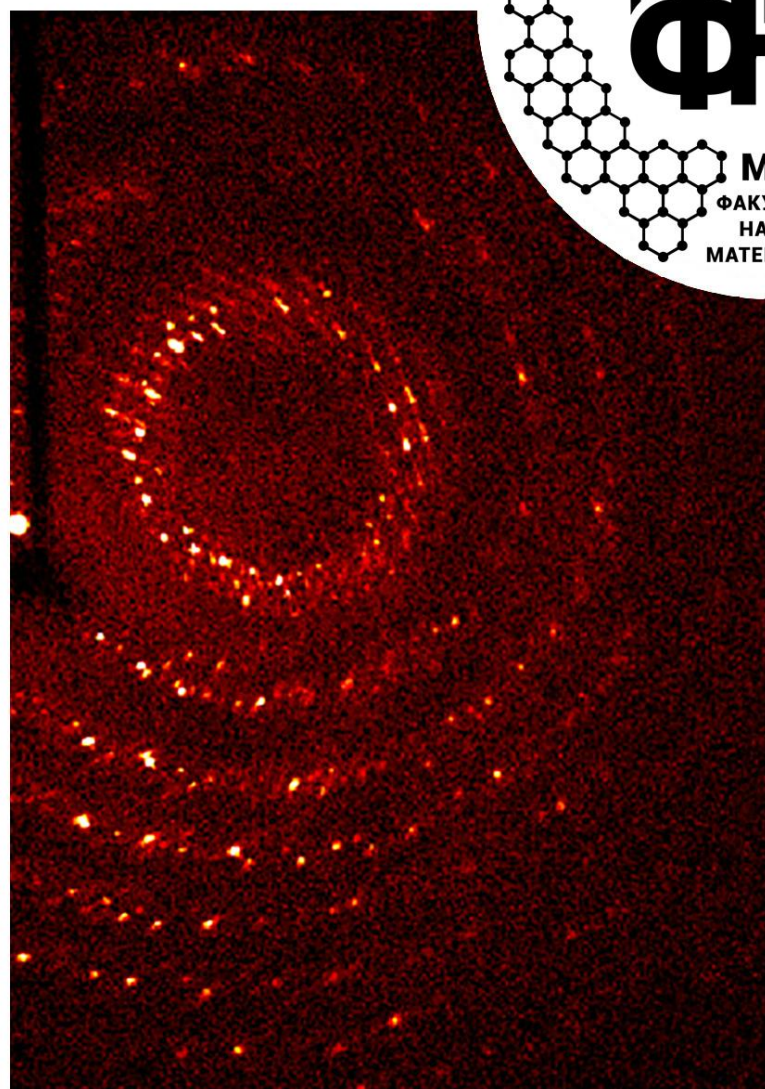
2023

часть 1



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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



СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на Факультете наук о материалах МГУ	3
Состав государственной экзаменационной комиссии № 1	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	7
30 мая (вторник)	7
31 мая (среда).....	11
01 июня (четверг)	13
Аннотации магистерских квалификационных работ	15
Лю С.....	15
Чэнь С.....	18
Чжоу Д.....	20
У М.....	22
Чжан С.....	24
Миронова Ю.С.....	25
Орлова А.В.....	28
Козлов М.И.....	32
Никандров Н.М.....	37
Лун Х.....	39
Чай Х.....	41
Гао Д.....	42
Ван В.....	44
Плукчи К.Р.....	46
Калинин И.А.....	48
Матвеева А. С.....	52
Судаков А.А.....	54

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Факультет наук о материалах – это междисциплинарное учебное заведение, задачей которого является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускались магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия». С 2015 года подготовка магистров ведется по направлению «Химия, физика и механика материалов», и в 2017 году впервые выпущены студенты, подготовленные по этой программе.

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Английский язык в сфере профессионального общения», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках «Кафедрального спецпрактикума» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты второго года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения

задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев), а также в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики (зав. лабораторией – к.х.н. А.Б. Тарасов).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и выполнять квалификационные работы не только в подразделениях Московского университета, но и в крупнейших научных центрах России, в зарубежных научных центрах. Наладить научные контакты позволяют стажировки, которые в рамках научно-производственной практики проходят все магистранты первого года обучения. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, а во время зарубежных стажировок – еще и практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты обогащаются научными идеями, закладывают фундамент своей научной репутации для следующих уровней образования (аспирантура, докторантура).

Магистранты-выпускники 2023 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Российский университет дружбы народов, Санкт-Петербургский государственный университет, Тульский государственный университет, ООО «К-плюс», ООО «Нанозим», ООО «Современное вакуумное оборудование» и др. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Ариэльском университете (Израиль), Университете Корё (Южная Корея), Окинавском институте науки и технологий (Япония).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. 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 выпускников магистратуры за 2013-2022 годы представлено в таблице ниже.

В 2023 году магистерские квалификационные работы будут защищать 35 выпускников магистратуры ФНМ МГУ, в т.ч. 10 студентов Совместного российско-китайского университета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и Пекинского политехнического института (МГУ-ППИ) в Шэньчжэне, проходящих включенное обучение на ФНМ. Общее число публикаций выпускников составляет 246, из них 53 статьи и 2 патента.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22	21	22
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1	4	1
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20	18	18
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0	270 60 1 2	151 18 2 0	223 50 0 4	182 45 0 2	145 26 0 0
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22	17	18
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0	3	4
«удовл.»	2	1	0	0	0	1	0	0	1	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГЭК	5	5	5	4	5	8	7	5	9	9
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17	12	10
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14	7	6

Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, электрохимии, химической технологии и новых материалов, химической энзимологии, аналитической химии химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, в Научно-исследовательском институте физико-химической биологии имени А.Н. Белозёрского МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Сколковском институте науки и технологий.

Оценивать работы будут две высококвалифицированные и объективные комиссии, возглавляемые доктором технических наук, академиком РАН Мешалкиным Валерием Павловичем и доктором химических наук, профессором РАН Кискиным Михаилом Александровичем. В состав Комиссий, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретари ГЭК – кандидат химических наук, ассистент кафедры наноматериалов ФНМ Семенова Анна Александровна и кандидат химических наук, старший преподаватель ФНМ Лунёв Алексей Михайлович.

Настоящий сборник включает две части, каждая из которых объединяет материалы к защитам выпускных квалификационных работ магистрантами ФНМ на одной из комиссий.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 1

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Кискин Михаил Александрович (председатель)	профессор РАН, д.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
2	Брылев Олег Александрович	к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
3	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН; генеральный директор ООО «Центр Водородной Энергетики»
4	Жижин Константин Юрьевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
5	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
6	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
7	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
8	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
9	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., доцент, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по учебной работе
10	Шевельков Андрей Владимирович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
11	Яшина Лада Валерьевна	д.х.н., в.н.с., кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
	Лунёв Алексей Михайлович (секретарь)	к.х.н., старший преподаватель факультета наук о материалах МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

30 мая (вторник)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Лю Сюаньюй	Композиционные электрокерамические материалы на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович; к.х.н., асс. Евдокимов Павел Владимирович	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Лаборатория неорганических технологий, Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»
11:50 – 12:35	Чэнь Синьмин	Влияние диамагнитного катиона M^{2+} на магнитные свойства гексаферритов $\text{MFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ba}/\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Sr}/\text{Ca}$)	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Трусов Лев Артемович; к.х.н., м.н.с. Елисеев Артем Анатольевич	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Лаборатория неорганических технологий, Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»
12:35 – 13:20	Чжоу Дяньчэн	Литий-проводящие керамические электролиты на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ для твердых аккумуляторов	НИЛ кинетических методов анализа, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. (МГУ), с.н.с. (МФТИ) Капитанова Олеся Олеговна, асп. 4 г/о ФНМ Сюй Сеюй	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Лаборатория неорганических технологий, Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	У Минси	Синтез $\varepsilon\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) путем гидролиза метасиликата натрия	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Горбачев Евгений Андреевич	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Лаборатория неорганических технологий, Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
14:35 – 15:20	Чжан Синьхао	Композитные катодные материалы для твердотельных литиевых аккумуляторов на основе $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Рулев Алексей Антонович; д.х.н., в.н.с. Яшина Лада Валерьевна	к.х.н., в.н.с. Лысков Николай Викторович Лаборатория инженерии материалов для твердотельных устройств, Отдел функциональных материалов для химических источников энергии, ФИЦ ПХФ и МХ РАН
15:20 – 16:05	Миронова Юлия Сергеевна	Новые сложные бораты переходных и редкоземельных элементов: особенности кристаллохимии и физико-химические свойства	Лаборатория технологии функциональных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.г.-м.н., зав.лаб. Аксенов Сергей Михайлович; д.х.н., зав.лаб., проф. Лазорьяк Богдан Иосипович	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

31 мая (среда)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Орлова Анастасия Вадимовна	Синтез и люминесцентные свойства моно- и гетеро-металлических пиренатов лантанидов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Кожевникова Владислава Юрьевна; д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., доц. Шакирова Юлия Равиловна Кафедра общей и неорганической химии, Институт химии СПбГУ
11:50 – 12:35	Козлов Макарий Игоревич	Влияние времени жизни возбужденного состояния на характеристики электролюминесценции комплексов тербия и европия	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.ф.-м.н., зав. лаб. Сосоров Андрей Юрьевич Лаборатория фото- и электрофизики органических полупроводников, ИСПМ РАН
12:35 – 13:20	Никандров Никита Максимович	Наноразмерный диоксид церия: синтез из координационных соединений и каталитические свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., зам. ген. директора-технический директор Амеличев Вадим Анатольевич ООО «С-Инновации»
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Лун Хуэй	Циклогексанкарбоксилаты диспрозия: синтез, кристаллическая структура, функциональные свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Гребенюк Дмитрий Ильич; к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., вед. инженер-руководитель участка химических процессов Макаревич Артём Михайлович ООО «С-Инновации»
14:35 – 15:20	Чай Хаоян	Полиядерные комплексы пентафторпропионатов РЗЭ как прекурсоры сложных фторидов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Гребенюк Дмитрий Ильич; к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., вед. инженер-руководитель участка химических процессов Макаревич Артём Михайлович ООО «С-Инновации»
15:20 – 16:05	Гао Дия	РЗЭ-содержащие анионные металл-органические каркасы: синтез, строение, люминесцентные свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Гребенюк Дмитрий Ильич; к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., доц. Луконина Наталья Сергеевна НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ

01 июня (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Ван Вэньжуй	Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и углеродных нанотрубок	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедры неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Рулев Алексей Антонович; д.х.н., в.н.с. Яшина Лада Валерьевна	к.х.н., зав. лаб. Визгалов Виктор Анатольевич Лаборатория пост-литий-ионных электрохимических систем, МФТИ
11:50 – 12:35	Плукчи Карина Рифатовна	Катализаторы окисления СО на основе сложных никельсодержащих антимоноатов лантана и висмута	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	д.х.н., гл.н.с. Егорышева Анна Владимировна; к.х.н., доц. Колесник Ирина Валерьевна	к.х.н., в.н.с. Чистяков Андрей Валерьевич Лаборатория «Каталитических нанотехнологий», ИНХС РАН
12:35 – 13:20	Калинин Иван Александрович	Разработка планарных термокаталитических сенсоров водорода	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович; к.х.н., доц. Колесник Ирина Валерьевна	к.х.н., инж. 1-ой кат. Чижов Артём Сергеевич Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Матвеева Анастасия Сергеевна	Исследование влияния катионов щелочных и щелочноземельных элементов на проницаемость газов и паров мембран на основе оксида графена	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедры неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич	к.х.н., в.н.с. Броцман Виктор Андреевич НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Судаков Александр Андреевич	Получение тонких пленок галогенплюмбатов путём конверсии свинец-содержащих прекурсоров полигалогенидами метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., зав.лаб. Тарасов Алексей Борисович; к.х.н., м.н.с. Белич Николай Андреевич	к.т.н., инж. Гостищев Павел Андреевич Лаборатория перспективной солнечной энергетики, НИТУ МИСИС
15:20 – 16:00	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Композиционные электрокерамические материалы на основе



Лю С.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

В настоящее время полностью твердотельные литий-ионные аккумуляторы рассматриваются как наиболее многообещающие накопители энергии следующего поколения в связи с растущим стремлением к высокой плотности энергии и соображениям безопасности в коммерческих литий-ионных системах. Разработка твердого электролита является наиболее важным аспектом создания высокоэффективных твердотельных аккумуляторов. Среди многочисленных типов твердых литий-ионных проводников особые перспективы демонстрируют твердые электролиты типа NASICON с общей формулой $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) благодаря высокой ионной проводимости (в диапазоне от 10^{-4} до 10^{-3} См/см), а также широкий электрохимический диапазон более работы 5,0 В по сравнению с другими типами электролитов.

Однако ахиллесовой пятой керамических материалов LAGP является низкая надежность, которая обусловлена присущей им склонности к хрупкому разрушению при низких значениях заряда/разряда. Среди основных причин этого - рост дендритов лития или формирование трещин при спекании керамики, что приведет к катастрофическому росту трещин в твердом электролите при его эксплуатации. Существуют различные подходы к улучшению трещиностойкости керамических образцов: дефектоскопия, закалка, армирование частицами второй фазы. Способы и результаты закалки хорошо задокументированы в литературе. Мы предлагаем метод повышения механических свойств LAGP с использованием нановолокнистых неорганических добавок. Нановолокна, перекрывая трещину, снижают локальные поля напряжений и деформаций в ее вершине. С другой стороны, нановолокна могут вынуждать трещину к ветвлению и переориентации; выдергивание волокна из матрицы при раскрытии трещины приводит к диссипации накопленной упругой энергии, все это замедляет рост трещины и повышает трещиностойкость.

Целью работы является разработка методов синтеза композиционных электрокерамических материалов, предназначенных для твердотельных аккумуляторов, обладающих улучшенными механическими характеристиками на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Были поставлены следующие задачи: 1) определение условий синтеза (исходные реагенты, температура, время) порошков $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; 2) разработка способов получения армирующих неорганических добавок методом электроспиннинга с высоким аспектным соотношением; 3) получение керамических композиционных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; 4) оценка влияния добавок на получение плотной электрокерамики на основе LAGP; 5) прочностные испытания и исследования проводимости полученных композиционных керамических материалов; 6) сборка аккумуляторов и проведение электрохимического тестирования. Использованы следующие методы физико-химического исследования: растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ, рентгенофазовый анализ, термогравиметрия, диалометрия, исследование электрохимических характеристик. В результате проделанной работы были синтезированы

порошки LAGP с использованием твердофазного синтеза, а также получены керамические образцы на их основе.

В данной работе был проведен синтез твердого электролита LAGP с использованием метода твердофазного синтеза. После синтеза и измельчения порошка LAGP, была выполнена процедура прессования порошка в таблетки для дальнейших исследований. После прессования и контроля качества, таблетки LAGP были готовы к спеканию. Спекание проводилось при различных и двух разных временных интервалах для исследования влияния этих параметров на свойства полученных таблеток. В качестве добавки был выбран карбид кремния (SiC).

В работе успешный синтез твердотельного электролита LAGP был выполнен, и были получены наночастицы трех разных размеров с использованием шаровой мельницы в течение разных временных интервалов. В ходе исследования были также оптимизированы условия синтеза для достижения наилучших характеристик. Для определения оптимальных температур спекания LAGP с различными размерами частиц проведено сравнение различных температур. Это позволило изучить поведение зерен LAGP при различных температурах спекания и определить наиболее подходящие условия для получения высокой производительности материала. С применением метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) была измерена максимальная ионная проводимость, равная 0,37502 мСм/см. В процессе исследования была выявлена связь между ионной проводимостью и относительной плотностью, что позволяет предсказать и контролировать характеристики электролита. Кроме того, для улучшения характеристик LAGP был синтезирован аддитив SiC с использованием метода электросинтеза. Было проведено множество контрольных экспериментов для определения наиболее подходящих исходных материалов PAN (Полиакрилонитрил), TEOS (Тетраэтоксисилан) и DMF (N,N-Диметилформамид). Сравнивая различные напряжения, установлено, что наиболее тонкие нановолокна получаются при напряжении 30 кВ, что обеспечивает оптимальное сочетание свойств.

Публикации студента (http://istina.msu.ru/profile/Viktor_Liu/):

1. Лю С., Ли С. *Получение свободностоящих композитных плёнок и прозрачных проводящих покрытий на основе восстановленного оксида графена // СБОРНИК ТЕЗИСОВ. XXX МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ.*, сборник тезисов. Москва, Россия, 27-29 октября 2020, с. 29.

Composite electroceramic materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$

Liu X.

Supervisor: Ph.D, Assoc. Prof. Putlyaev V.I., Ph.D., Assistant Evdokimov P.V.

Currently, all-solid state lithium-ion batteries are seen as the most promising nextgeneration energy storage devices due to the growing desire for high energy density and safety concerns in commercial lithium-ion systems. The development of a solid electrolyte is the most important aspect of creating high-performance solid-state batteries. Among the numerous types of solid lithium-ion conductors, solid electrolytes of the NASICON type with the general formula $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) show particular promise due to their high ionic conductivity (in the range from 10^{-4} to 10^{-3} S/cm), as well as a wide electrochemical operating range of over 5.0 V compared to other types of electrolytes.

However, the Achilles' heel of LAGP ceramic materials is poor reliability, which is due to their inherent tendency to brittle fracture at low charge/discharge values. Among the main reasons

for this is the growth of lithium dendrites or the formation of cracks during ceramic sintering, which will lead to catastrophic crack growth in the solid electrolyte during its operation. There are various approaches to improve the crack resistance of ceramic samples: flaw detection, hardening, reinforcement with particles of the second phase. The methods and results of hardening are well documented in the literature. We propose a method for improving the mechanical properties of LAGP using nanofiber inorganic additives. Nanofibers, blocking the crack, reduce the local stress and strain fields at its tip. On the other hand, nanofibers can force the crack to branch and reorient; pulling out the fiber from the matrix during the opening of the crack leads to the dissipation of the accumulated elastic energy, all this slows down the growth of the crack and increases the crack resistance.

The aim of the work is to develop methods for the synthesis of composite electroceramic materials intended for solid-state batteries with improved mechanical characteristics based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. The following tasks were set: 1) determination of the synthesis conditions (initial reagents, temperature, time) of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ powders; 2) development of methods for obtaining reinforcing inorganic additives by electrospinning with a high aspect ratio; 3) obtaining ceramic composite materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$; 4) assessment of the effect of additives on the production of dense electroceramics based on LAGP; 5) strength tests and studies of the conductivity of the obtained composite ceramic materials; 6) battery assembly and electrochemical testing. The following methods of physicochemical research were used: scanning electron microscopy and X-ray spectral microanalysis, X-ray phase analysis, thermogravimetry, dilatometry, investigation of electrochemical characteristics. As a result of the work done, LAGP powders were synthesized using solid-phase synthesis, and ceramic samples based on them were obtained.

In this work, the LAGP solid electrolyte was synthesized using the solid-phase synthesis method. After synthesizing and grinding the LAGP powder, the powder was pressed into tablets for further research. After pressing and quality control, the LAGP pellets were ready for sintering. Sintering was carried out at different and two different time intervals to study the effect of these parameters on the properties of the resulting tablets. Silicon carbide (SiC) was chosen as an additive.

In the work, a successful synthesis of the LAGP solid state electrolyte was performed, and nanoparticles of three different sizes were obtained using a ball mill for different time intervals. During the study, the synthesis conditions were also optimized to achieve the best performance. To determine the optimal sintering temperatures for LAGP with different particle sizes, different temperatures were compared. This made it possible to study the behavior of LAGP grains at various sintering temperatures and determine the most suitable conditions for obtaining high material productivity. Using the method of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the maximum ionic conductivity was measured, equal to 0.37502 mS/cm. In the course of the study, a relationship was revealed between ionic conductivity and relative density, which makes it possible to predict and control the characteristics of the electrolyte. In addition, to improve the performance of LAGP, an additive SiC was synthesized using the electrospinning method. Many control experiments were carried out to determine the most suitable PAN (Polyacrylonitrile), TEOS (Tetraethoxysilane) and DMF (N,N-Dimethylformamide) starting materials. Comparing various voltages, it was found that the thinnest nanofibers are obtained at a voltage of 30 kV, which provides an optimal combination of properties.

Влияние диамагнитного катиона M^{2+} на магнитные свойства гексаферритов $MFe_8Al_4O_{19}$ ($M = Ba, Ba/Ca, Sr, Sr/Ca$)

Чэнь С.

Руководители: к.х.н, м.н.с. Елисеев А.А., к.х.н, доц. Трусов Л.А.

Гексагональные ферриты М-типа благодаря высокой химической и термической стабильности, востребованным магнитным характеристикам, а также низкой себестоимости находят различные применения от постоянных магнитов и сред для магнитной записи информации до материалов для антирадарных приложений. Одним из способов улучшения магнитных свойств гексаферрита М-типа является легирование диамагнитными ионами в структуре гексаферрита. Однако, высокие теоретические значения коэрцитивной силы трудно достичь в реальном производстве, поскольку необходимо получать частицы субмикронного размера (так называемые, однодоменные частицы).

В нашей работе была поставлена цель изучить влияние катиона M^{2+} на структуру и магнитные свойства $MFe_8Al_4O_{19}$, где $M = Ba, Ba/Ca, Sr$ и Sr/Ca . Для этого необходимо приготовить однофазные порошки с однодоменными частицами методом термообработки пористого прекурсора. После этого нужно сравнить свойства образцов разного состава и синтезированных в разных условиях.

Для получения порошков гексаферритов стехиометрические навески $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и лимонной кислоты растворяли в дистиллированной воде. Отношение количества цитрат-ионов к количеству ионов металлов составляло 3:1. Потом раствор нейтрализовывали водным раствором аммиака. Далее раствор упаривали на песчаной бане до самовозгорания цитратного расплава. Полученный пористый прекурсор измельчали и отжигали при 1150 и 1200 °С в течение 2 и 24 часов.

Результаты РФА показывают, что образцы гексаферрита Sr и Ba при 1150°С состоят из кристаллической фазы со структурой гексаферрита М-типа. В случае частичного замещения на Ca^{2+} и увеличения температуры отжига до 1200 °С такое фазовое состояние сохраняется. В целом, небольшие значения параметров ячейки полученных образцов по сравнению с параметрами чистого гексаферрита можно объяснить тем, что ионы кальция и алюминия успешно вошли в структуру гексаферрита, а их размеры меньше размеров ионов Sr и Fe, соответственно. Все образцы являются магнитотвердыми, причем коэрцитивная сила образцов на существенно возросла по сравнению с незамещенным гексаферритом вследствие замещения железа на алюминий. Легирование ионами Ca^{2+} оказало ещё более положительное влияние на магнитные свойства гексаферрита Sr, коэрцитивная сила которого увеличилась от 18.3 кЭ до 22.2 кЭ. При замещении Fe^{3+} на Al^{3+} температура Кюри уменьшается от 425 °С до ~240 °С вследствие ослабления обменного взаимодействия $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$. Замещение M^{2+} на Ca^{2+} не приводит к значительному изменению температуры Кюри.

Таким образом, в работе получены и исследованы однодоменные частицы гексаферритов $MFe_8Al_4O_{19}$, где $M = Ba, Ba/Ca, Sr$ и Sr/Ca . Установлено, что образцом с лучшими магнитными свойствами является гексаферрит стронция, легированный ионами Ca^{2+} и Al^{3+} , а наиболее подходящей температурой отжига является 1200°С.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/358358074/>):

1. Sleptsova A.E., Alyabyeva L.N., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Karpov M.A., Xinming Chen, Vasiliev A.V., Gorshunov B.P., Prokhorov A.S., Kazin P.E., Trusov L.A. *Tuning the morphology and magnetic properties of single-domain $SrFe_8Al_4O_{19}$ particles prepared by citrate auto-combustion route*. **Mendeleev Communications**. V.31, P.221-223. 2021. doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.025

2. Xinming Chen, Горбачев Е.А., Алябьева Л.Н., Карпов М.А., Трусов Л.А., Горшунов Б.П. *Высококоэрцитивная керамика на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием. VIII Международный симпозиум "Химия и химическое образование" Молодежная школа по радиоэкологии.* Владивосток, Россия, 4-6 октября 2021.

Effect of the diamagnetic M^{2+} cation on the magnetic properties of hexaferrites $MFe_8Al_4O_{19}$ ($M = Ba, Ba/Ca, Sr, Sr/Ca$)

Chen X.

Supervisor: Ph.D., Junior Researcher. Eliseev A.A., Ph.D., Associated Professor.
Trusov L.A.

M-type hexagonal ferrites, due to their high chemical and thermal stability, demanded magnetic characteristics, as well as low cost, find various applications from permanent magnets and media for magnetic recording of information to materials for anti-radar applications. One of the ways to improve the magnetic properties of M-type hexaferrites is doping with diamagnetic ions in the structure of hexaferrite. However, high theoretical values of coercive force are difficult to achieve in real production, since it is necessary to obtain submicron-sized particles (so-called single-domain particles).

In our work, the goal was to study the effect of the M^{2+} cation on the structure and magnetic properties of $MFe_8Al_4O_{19}$, where $M = Ba, Ba/Ca, Sr$ and Sr/Ca . To do this, it is necessary to prepare single-phase powders with single-domain particles by heat treatment of a porous precursor. After that, it is necessary to compare the properties of samples of different compositions and synthesized under different conditions.

To obtain hexaferrite powders, stoichiometric samples of $SrCO_3$, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and citric acid were dissolved in distilled water. The ratio of the number of citrate ions to the number of metal ions was 3:1. Then the solution was neutralized with an aqueous solution of ammonia. Next, the solution was evaporated in a sand bath until the citrate melt ignited spontaneously. The resulting porous precursor was crushed and annealed at 1150 and 1200 °C for 2 and 24 hours.

The X-ray results show that the samples of Sr and Ba hexaferrite at 1150 °C consist of a crystalline phase with an M-type hexaferrite structure. In the case of partial substitution for Ca^{2+} and an increase in the annealing temperature to 1200 °C, this phase state will remain. In general, the small values of the cell parameters of the obtained samples compared to the parameters of pure hexaferrite can be explained by the fact that calcium and aluminum ions have successfully entered the structure of hexaferrite, and their sizes are smaller than the sizes of Sr and Fe ions, respectively. All samples are magnetically hard, and the coercive force of the samples has increased significantly compared to unsubstituted hexaferrite due to the substitution of iron for aluminum. Doping with Ca^{2+} ions had an even more positive effect on the magnetic properties of Sr hexaferrite, whose coercive force increased from 18.3 kOe to 22.2 kOe. When replacing Fe^{3+} with Al^{3+} , the Curie temperature decreases from 425 °C to ~240 °C due to the weakening of the $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ exchange interaction. The substitution of M^{2+} for Ca^{2+} does not lead to a significant change in the Curie temperature.

Thus, single-domain hexaferrite particles $MFe_8Al_4O_{19}$, where $M = Ba, Ba/Ca, Sr$ and Sr/Ca , were obtained and studied in the work. It was found that the sample with the best magnetic properties is strontium hexaferrite doped with Ca^{2+} and Al^{3+} ions, and the most suitable annealing temperature is 1200 °C.

Литий-проводящие керамические электролиты на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ для твердых аккумуляторов

Чжоу Д.

Руководители: к.х.н., м.н.с. (МГУ), с.н.с. (МФТИ) Капитанова О.О., асп. 4 г/о Сьюй Сеюй

В современных литий-ионных химических источниках тока используют органические жидкие электролиты, которые легко воспламеняются и представляют опасность возгорания аккумулятора. Кроме того, жидкие электролиты обладают низким окном электрохимической стабильности, что не отвечает требованиям высоко энергоемких и мощных аккумуляторов следующего поколения. В последние годы неорганические твердые электролиты постепенно стали предметом активных исследований в связи с их высокими окнами потенциалов и рабочих температур, отсутствием токсичности, безопасностью, возможностью использования литиевых анодов и высоковольтных катодов, высокой механической прочностью для предотвращения возможности роста литиевых прослоек. Ожидается, что замена жидких электролитов твердотельными электролитами (SSEs) значительно повысит безопасность аккумуляторов и удельные емкостные характеристики. Среди многих неорганических твердых электролитов фосфатный состав со структурой NASICON ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{V} = \text{Ti}, \text{Ge}$) считается многообещающим материалом благодаря его высокой стабильности на воздухе и высокой ионной проводимости (для монокристалла $\sim 10^3 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$). Однако проводимость масштабируемой электрокерамики на один-два порядка ниже по сравнению с проводимостью монокристалла за счет вклада границ зерен и других дефектов. Таким образом, целью данной работы является разработка методов получения литий-проводящих керамических электролитов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ с улучшенными проводимостью и относительной плотностью для твердых аккумуляторов.

В ходе эксперимента впервые был предложен новый подход к улучшению относительной плотности и ионной проводимости керамики за счет использования в качестве прекурсоров композитов на основе керамических порошков и стекла $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP). Для получения кристаллического и аморфного составов LATP использовали твердофазный метод синтеза и метод закалки расплава, соответственно. Было установлено, что оптимальный режим спекания для кристаллической фазы составляет 900°C в течение 6 часов. Оптимальную температуру уплотнения аморфной фазы определяли с использованием метода дилатометрии, и она составила 570°C . Далее были получены порошковые композиты с массовыми соотношениями кристаллической и аморфной фаз: 0/100, 1/99, 3/97, 5/95, 10/90, 15/85, которые были сформованы в таблетку. Таблетки впоследствии спекали с использованием 1 ступенчатой (SHT, $900^\circ\text{C}/6\text{ч}$) и 2-х ступенчатой (DHT, $570^\circ\text{C}/6\text{ч}$ и $900^\circ\text{C}/6\text{ч}$) обработок соответственно. Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа, ионную проводимость методом импедансной спектроскопии. Было продемонстрировано, что наибольших величин относительной плотности, 95.02%, и общей ионной проводимости, $6.46 \times 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, удалось достичь при добавлении 3 масс.% стеклянной фазы с использованием 2-х ступенчатой обработки. По данным растровой электронной микроскопии было продемонстрировано, что аморфная фаза при термообработке кристаллизуется с образованием наночастиц. Дальнейший рост кристаллической фазы происходит по механизму созревания Оствальда и способствует формированию более плотных межзеренных контактов и заполнению пор по сравнению с образцами без использования стекла. Содержание аморфной фазы > 5 масс.% приводит к повышенному объемному расширению при кристаллизации с последующим нарушением контакта между исходными зернами и снижению общей

относительной плотности керамического твердого электролита. Таким образом, предлагаемый способ может улучшить контакт зерен керамического твердого электролита LATP в процессе спекания, тем самым позволяя получить электролит с более высокой относительной плотностью и общей ионной проводимостью.

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

1. D. Zhou, A. A. Chekannikov, D. A. Semenenko, and O. A. Brylev, *Materials of Tin-Based Negative Electrode of Lithium-Ion Battery* // **Russ. J. Inorg. Chem.**, vol. 67, no. 9, pp. 1488–1494, Sep. 2022, doi: 10.1134/S0036023622090029.
2. Mingming Li*, Diancheng Zhou, Xuanyu Liu, Rongdeng Lu, Yiming Yin, Zhe Bu, Chunlong Liu, Jialiang Wei, Yiwen Ji, *Bi-layer solid oxide electrolyte construction with Ru-CeO₂ impregnated Sr_{1.9}Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-δ} electrode for CO₂ electrolysis* // **CMSE2022** (Shenzhen, China / Online, August 8-11, 2022) as the Oral Presentation.

Lithium Conductive Ceramic Electrolytes Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ for Solid Batteries

Zhou D.

Supervisors: Ph.D., Junior Researcher (Lomonosov MSU), Senior Researcher (MIPT) Kapitanova O.O., 4th year Ph.D Student Xu X.

Modern lithium-ion chemical power sources use organic liquid electrolytes, which are highly flammable and pose a fire hazard to the battery. In addition, liquid electrolytes have a low window of electrochemical stability, which does not meet the requirements of the next generation of batteries with higher specific energy and power. In recent years, inorganic solid electrolytes have gradually become the hotspot of research due to their high potential and operating temperature windows, lack of toxicity, safety, the possibility of using lithium anodes and high-voltage cathodes, and high mechanical strength to prevent Li filaments growth. The replacement of liquid electrolytes with solid state electrolytes (SSEs) is expected to significantly improve battery safety and specific capacity. Among many inorganic solid electrolytes, the phosphate composition with the NASICON structure ($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{B}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, where B = Ti, Ge) is considered a promising material due to its high stability in air and high ionic conductivity (for a single crystal $\sim 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). However, the conductivity of scalable electroceramics is one to two orders of magnitude lower than that of a single crystal due to the contribution of grain boundaries and other defects. Thus, the purpose of this work is to develop methods for obtaining lithium-conducting ceramic electrolytes based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ with improved conductivity and relative density for solid batteries.

During the experiment, a novel approach was proposed for the first time to improve the relative density and ionic conductivity of ceramics by using composites based on ceramic powders and glass of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) as precursors. The solid phase synthesis method and the melt quenching method were used to obtain crystalline and amorphous LATP compositions, respectively. The optimum sintering regime for the crystalline phase was found to be 900°C for 6 hours. The optimum densification temperature of the amorphous phase was determined using the dilatometry method and was found to be 570°C. Further, powder composites with mass ratios of crystalline and amorphous phases were obtained: 0/100, 1/99, 3/97, 5/95, 10/90, 15/85, which were molded into tablets. The tablets were subsequently sintered using single step treatment (SHT, 900°C/6h) and double step treatment (DHT, 570°C/6h and 900°C/6h), respectively. The phase composition of the samples was controlled by X-ray phase analysis, and the ionic conductivity by impedance spectroscopy. It was demonstrated that the highest values of relative density, 95.02%,

and total ionic conductivity, $6.46 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, have been achieved with the addition of 3 wt. % of the glass phase using a DHT treatment. According to scanning electron microscopy (SEM), it was demonstrated that the amorphous phase during heat treatment crystallizes with the formation of nanoparticles. Further growth of the crystalline phase occurs according to the Ostwald ripening mechanism and promotes the formation of denser intergranular contacts and pore filling compared to samples without glass. The content of the amorphous phase of $> 5 \text{ wt.}\%$ leads to an increased volume expansion during crystallization, followed by a violation of the contact between the grains and a decrease in the total relative density of the ceramic solid electrolyte. Thus, the proposed approach can improve the grain-to-grain contact of the LATP ceramic solid electrolyte during the sintering, resulting in an electrolyte with higher relative density and total ionic conductivity.

Синтез $\varepsilon\text{-Fe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$) путем гидролиза метасиликата натрия

У М.

Руководитель: к.х.н., инж. Горбачев Е.А.

Эпсилон-оксид железа (III) ($\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$) является единственным оксидным наноматериалом, который обладает коэрцитивной силой более 20 кЭ и поглощением субтерагерцового электромагнитного излучения за счёт эффекта естественного (без приложения внешнего магнитного поля) ферромагнитного резонанса (ЕФМР) при комнатной температуре. При этом данный материал не содержит токсичных и дорогостоящих элементов, поэтому является перспективным в качестве сред для магнитной записи информации с высокой плотностью и надёжностью, для поглощения и преобразования высокочастотного излучения в устройствах беспроводной связи будущих поколений, для создания магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии, в качестве магнитоактивного элемента в спинтронике. Однако из-за текущих времязатратных и экономически нецелесообразных методов синтеза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ до сих пор не находит применения в промышленности. Основным подходом получения наночастиц эпсилон-оксида железа (III) является их стабилизация в матрицах диоксида кремния. Такие композиты получают путём продолжительного гидролиза (до 24 суток) тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовых растворах нитрата железа.

Альтернативой подходам синтеза $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ могли бы стать методы, в которых ТЭОС заменен более удобным и доступным прекурсором диоксида кремния, например, метасиликатом натрия (Na_2SiO_3) – материалов, который используется в промышленных масштабах в большом количестве отраслей. Таким образом, целью данной работы является разработать методику синтеза наночастиц $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в том числе, легированных галлием, хромом и алюминием, по-отдельности, на основе термической обработки аморфных осадков, полученных путем гидролиза метасиликата натрия. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: синтез осадков-прекурсоров Fe-Si-O-M ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) путем гидролиза силиката натрия; изучение фазовых превращений в данной системе путем циклической термогравиметрии в градиентном магнитном поле; оптимизация условий отжига; выделение частиц эпсилон-оксида из немагнитной матрицы диоксида кремния; изучение фазового состава, морфологии, магнитных свойств и ферромагнитного резонанса отмытых от силикатной матрицы образцов.

Для получения наиболее чистых образцов $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ были подобраны оптимальные температуры отжига прекурсоров в диапазоне 950 – 1050 °С. Образец оксида железа без легирующих элементов состоит из 71 массовых % ε - и 29 массовых % α -фаз, температура Кюри ε -фазы T_C получилась равной 227 °С, коэрцитивная сила $H_C = 3.9$ кЭ, остаточная намагниченность $M_R = 2.8$ эме/г и намагниченность насыщения $M_S = 12.4$ эме/г. Образец,

легированный галлием, состоит из 59 % ϵ - и 41 % α -фазы, $T_C = 180$ °C, $H_C = 9.3$ кЭ, $M_R = 7.2$ эме/г и $M_S = 16.9$ эме/г. Образец, легированный алюминием, состоит из 22 % ϵ - и 78 % α -фазы, $T_C = 175$ °C, $H_C = 12.9$ кЭ, $M_R = 2.8$ эме/г, $M_S = 7.5$ эме/г. Образец, легированный хромом, состоит из 18 % ϵ - и 84 % α -фазы, $T_C = 200$ °C, $H_C = 3.7$ кЭ, $M_R = 1.0$ эме/г, $M_S = 7.5$ эме/г.

Таким образом, была разработана методика синтеза наночастиц ϵ -Fe_{2-x}M_xO₃ (M = Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺) путем гидролиза метасиликата натрия. Этот метод синтеза является перспективным для промышленного получения наночастиц на основе эpsilon-оксида железа (III) благодаря своей экономичности, простоте и малому времени синтеза.

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

1. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Wu M., Vasiliev A.V., Svetogorov R., Alyabyeva L., Lebedev V., Sleptsova A.E., Karpov M.A., Mozharov Y.M., Gorshunov B., Kazin P.E., *Submicron particles of Ga-substituted strontium hexaferrite obtained by citrate auto-combustion method* // **Journal of Materials Chemistry C**, 2021,9(39),p.13832-13840 doi: 10.1039/d1tc03381f.
2. Gorbachev E., Soshnikov M., Wu M., Alyabyeva L., Myakishev D., Kozlyakova E., Lebedev V., Anokhin E., Gorshunov B., Brylev O., Kazin P., Trusov L., *Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by a rapid sol-gel method* // **Journal of Materials Chemistry C**, 2021, 9, p.6173-6179

Synthesis of ϵ -Fe_{2-x}M_xO₃ (M = Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺) by sodium metasilicate hydrolysis

Wu M.

Supervisor: Ph.D., Engineer Gorbachev E.A.

Epsilon iron oxide (III) (ϵ -Fe₂O₃) is the only oxide nanomaterial that has a coercive force of over 20 kOe and can absorb sub-terahertz electromagnetic radiation due to the effect of natural ferromagnetic resonance (NFMR) at room temperature. This material does not contain toxic or expensive elements, making it a promising medium for high-density and reliable magnetic data storage, absorption and conversion of high-frequency radiation in next-generation wireless communication devices, creating magnetically hard probes for magnetic force microscopy, and as a magnetically active element in spintronics. However, due to current time-consuming and economically impractical synthesis methods of ϵ -Fe₂O₃, it has not yet found applications in industry. The primary approach to obtaining ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles is to stabilize them in matrices of silicon dioxide. These composites are obtained by prolonged hydrolysis (up to 24 hours) of tetraethoxysilane (TEOS) in aqueous-alcoholic solutions of iron nitrate.

Alternative approaches to the synthesis of ϵ -Fe₂O₃ could include methods in which TEOS is replaced by a more convenient and readily available precursor, such as sodium metasilicate (Na₂SiO₃), a material that is used on an industrial scale in many industries. Therefore, the aim of this work is to develop a methodology for the synthesis of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles, including those doped with gallium, chromium, and aluminum, individually, based on the thermal treatment of amorphous precipitates obtained by hydrolysis of sodium metasilicate. To achieve this goal, the following tasks were set: synthesis of Fe-Si-O-M (M= Al³⁺, Cr³⁺, Ga³⁺) precursor precipitates by hydrolysis of sodium silicate; studying the phase transformations in this system using cyclic thermogravimetry in a gradient magnetic field; optimizing annealing conditions; extracting epsilon-oxide particles from the non-magnetic silicon dioxide matrix; studying the phase composition,

morphology, magnetic properties, and ferromagnetic resonance of the samples washed from the silicate matrix.

To obtain the purest forms of ϵ -Fe₂O₃, optimal annealing temperatures in the range of 950-1050 °C were selected for the precursors. The iron oxide sample without doping elements consists of 71% ϵ -phase and 29% α -phase, with a Curie temperature (T_c) of the ϵ -phase at 227 °C, coercive force (H_c) of 3.9 kOe, residual magnetization (M_r) of 2.8 emu/g, and saturation magnetization (M_s) of 12.4 emu/g. Samples doped with gallium had 59% ϵ -phase and 41% α -phase with $T_c = 180^\circ\text{C}$, $H_c = 9.274$ kOe, $M_r = 7.187$ emu/g and $M_s = 16.944$ emu/g. Samples doped with aluminum had 22% ϵ -phase and 78% α -phase, T_c of 175°C, H_c of 12.845 kOe, M_r of 2.801 emu/g, and $M_s = 7.513$ emu/g. Samples doped with chromium had 18% ϵ -phase and 84% α -phase, T_c of 200°C, $H_c = 3.693$ kOe, $M_r = 1.0201$ emu/g, and $M_s = 7.513$ emu/g.

Thus, a method for synthesizing ϵ -Fe_{2-x}M_xO₃ (M = Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺) nanoparticles through the hydrolysis of sodium metasilicate has been developed. This synthesis method is promising for the industrial production of nanoparticles based on iron (III) epsilon-oxide due to its economic efficiency, simplicity, and short synthesis time.

Композитные катодные материалы для твердотельных литиевых аккумуляторов на основе LiNi_xMn_yCo_(1-x-y)O₂

Чжан С.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Рулев А.А., д.х.н., в.н.с Яшина Л.В.

Системы твердотельных аккумуляторов привлекают внимание ученых благодаря своей высокой плотности энергии и безопасности. Но из-за необходимости обеспечения плотного контакта между электролитом и активным материалом электрода, в таких аккумуляторах все еще остаётся много проблем. Когда твердый электролит и активный материал катода находятся в физическом контакте возникают такие проблемы, как термическая взаимодиффузия и возникновение слоя пространственного заряда. После того, как аккумулятор начнет циклироваться, из-за изменения объема активного материала или из-за нестабильности электролита происходит образование трещин и протекание побочных реакций. Один из эффективных способов для решения этих проблем – создание композитных электродных материалов.

В данной работе мы синтезировали наноразмерные композиты со структурой Core-Shell методом мокрой химии, на основе катодный материал NCM, твердого электролита LATP и углеродных нанотрубок в качестве электрон-проводящей добавки.

Для синтеза NCM мы использовали гидротермальную обработку прекурсора с последующим прокаливанием. Для формирования структуры Core-Shell, синтезированный NCM и коммерческие углеродные нанотрубки были добавлены в исходный раствор перед синтезом LATP.

Полученные образцы были проанализированы с помощью рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

Сравнение РЭМ-изображений (Рис. 1) материала, измельченного в шаровой мельнице, и образцов, полученных в результате синтеза композитного материала показывает, что углеродные нанотрубки в образце мокрого химического процесса покрыты LATP, образуя разветвленную структуру.

На основе полученных материалов были изготовлены катоды для твердотельных аккумуляторов. Полученные катоды были протестированы в электрохимических ячейках; результаты циклирования показали, что, хотя материалы показывают невысокую удельную емкость, они остаются стабильными на протяжении большого количества циклов.

Composite cathode materials for all-solid-state batteries based on $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$

Xinhao Zh.

Supervisors: Ph.D., Junior Researcher Rulev A.A., Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher Yashina L.V.

Solid-state battery systems have attracted the attention of scientists because of their high energy density and safety. But because of the need for tight contact between the electrolyte and the active electrode material, there are still many problems in accumulators. When the solid electrolyte and the active cathode material are in physical contact, problems such as thermal interdiffusion and the formation of a spatial charge layer occur. Once the battery begins to cycle, cracking and side reactions occur due to internal system stress or electrolyte instability. To solve these problems, one effective way is to make the contact between the electrode materials tighter. This problem has not yet been solved.

In this work, we tried to synthesize nanoscale composites with the Core-Shell structure by wet chemistry, including the cathode material NCM, the electrolyte material LATP, and the conductive additive material carbon nanotubes.

We used hydrothermal treatment of the precursor followed by calcination to synthesize NCM. To obtain precursors, we add sodium carbonate to aqueous solutions of three metals. To form the Core-Shell structure, synthesized NCM and commercial carbon nanotubes were added at the beginning of the LATP synthesis.

The resulting samples were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

Comparison of SEM images (Fig. 1) of ball mill ground material and images obtained from the wet chemical process shows that the carbon nanotubes in the wet chemical process sample are coated with LATP, forming a structure resembling a neural network.

Using the obtained materials, cathodes for solid-state batteries were made. The resulting cathodes were tested in electrochemical cells; the cycling results showed that although the materials show low specific capacity, they remain stable over a large number of cycles.

Новые сложные бораты переходных и редкоземельных элементов: особенности кристаллохимии и физико-химические свойства

Миранова Ю.С.

Руководители: д.х.н., проф. Лазорьяк Б.И., к.г.-м.н., зав. лаб. Аксенов С.М.

Скандиевые бораты $\text{Ln}_{(1)x}\text{Ln}_{(2)y}\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$ хантитового семейства могут иметь переменный состав и обладают полифункциональными свойствами. Для улучшения свойств монокристаллов хантитового семейства и расширения области их применения необходимо определение их структур и точное знание реального состава кристаллов.

Цель работы - определение структур и точного состава монокристаллов скандиевых ортоборатов редкоземельных элементов, а также изучение физико-химических свойств полученных кристаллов. **Задачи работы:** расшифровка кристаллических структур $\text{Ce}_x\text{Pr}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Eu}_x\text{La}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Ho}_x\text{La}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Nd}_x\text{Y}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Tb}_x\text{Pr}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$, $\text{Yb}_x\text{La}_y\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$ методом РСА по монокристалльным данным, определение состава и

физико-химических свойств (нелинейно-оптические, люминесцентные, термические и диэлектрические) кристаллов.

Для определения структур кристаллов $Ce_xPr_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$, $Eu_xLa_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$, $Ho_xLa_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$, $Nd_xY_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$, $Tb_xPr_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$, $Yb_xLa_ySc_{3-x-y}(BO_3)_4$ использовался монокристалльный дифрактометр Rigaku Oxford Diffraction. Расшифровка структур производилась с использованием программы Jana2006. Для установления точного состава использовался энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. ИК-спектроскопия использовалась для точного установления окружения бора в структурах. Спектры излучения и возбуждения фотолюминесценции регистрировали на флуоресцентном спектрометре Cary Eclipse (Agilent Technologies) с ксеноновым источником света мощностью 75 кВт (длительность импульса $\tau = 2$ мкс, частота импульсов $\nu = 80$ Гц, разрешение по длине волны 0,5 нм). Нелинейно-оптическую активность боратов скандия оценивали по относительной интенсивности генерации второй гармоники (ГВГ) в исследуемом материале в виде мелкозернистого порошка (размер кристаллитов ~ 5 мкм) и в α -кварце в геометрии на отражение по известной методике Курца-Перри. Диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость, логарифм электропроводности, а также тангенс диэлектрических потерь от температуры) изучали на прецизионном LCR-метре (Agilent модель 4284 A) на разных частотах при температурах 293–1000 К.

Анализ структур показал, что все соединения кристаллизуются в тригональной сингонии с пространственной группой $R32$ (*структурный тип хантита*). Каркас структуры состоит из трех типов координационных полиэдров: ScO_6 – октаэдров, растущих вдоль направления c , LnO_6 – тригональных призм и BO_3 – плоских треугольников. Анализ данных Энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что соединения имеют следующие составы: $Ce_{0.04}Pr_{0.96}Sc_3(BO_3)_4$, $Eu_{0.35}La_{0.66}Sc_{2.99}(BO_3)_4$, $Ho_{0.29}La_{0.89}Sc_{2.82}(BO_3)_4$, $Nd_{0.93}Y_{0.21}Sc_{2.86}(BO_3)_4$, $Tb_{0.18}Pr_{0.86}Sc_{2.96}(BO_3)_4$, $Yb_{0.5}La_{0.97}Sc_{2.53}(BO_3)_4$. Спектры люминесценции имеют характерные переходы для редкоземельных ионов, входящих в состав. Также были получены зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. На трех образцах были обнаружены ступеньки вблизи 374 К для $Ce_{0.04}Pr_{0.96}Sc_3(BO_3)_4$, 566 К для $Nd_{0.93}Y_{0.21}Sc_{2.86}(BO_3)_4$ и 454 К для $Tb_{0.18}Pr_{0.86}Sc_{2.96}(BO_3)_4$ на нагреве и охлаждении. Однако, РСА при температурах выше данных значений не показал незначительные изменения структур. Также были получены значения энергий активации и проводимостей при 800 К и диэлектрических проницаемостей при 298 К. Интересно, что значения ϵ увеличиваются с уменьшением содержания скандия в составах. Были получены относительные интенсивности ГВГ и нелинейно-оптические коэффициенты d_{11} (от 1.3 до 1.7 d_{11} , pm/V).

В результате работы была достигнута цель и выполнены все задачи.

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

1. Aksenov Sergey M., Mironova Julia S., Yamnova Natalia A., Volkov Anatoly S., Dimitrova Olga V., Gurbanova Olga A., Deyneko Dina V., Blatov Vladislav A., Krivovichev Sergey V., *Polymorphism and topological features of compounds with the general formula $A_{1-x}B_x^{2+}M_x^{2+}M_{1-x}^{3+}[BP_2O_8(OH)]$: Synthesis and structure refinement of $RbV[BP_2O_8(OH)]$, analysis of the ion-migration paths, and comparative crystal chemistry of vanadium borophosphates // **Journal of Solid State Chemistry**, 2022, том 308, doi: [10.1016/j.jssc.2021.122831](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122831)*
2. Toshev O.U., Safronova T.V., Mironova Yu S., Matveeva A.S., Shatalova T.B., Filippov Ya Yu., Knotko A.V., Akhmedov M.R., Kukueva E.V., Lukina Yu S., *Ultraporous Submicron-Grained β - $Ca_3(PO_4)_2$ -Based Ceramics // **Inorganic Materials**, 2022, том 58, № 11, с. 1208-1219 doi: [10.1134/S0020168522110140](https://doi.org/10.1134/S0020168522110140)*
Тошев О.У., Сафронова Т.В., Миронова Ю.С., Матвеева А.С., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Ахмедов М.Р., Кукуева Е.В., Лукина Ю.С.,

- Ультрапористая субмикронная керамика на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Неорганические материалы*, том 58, № 11, с. 1249-1260.
3. Тошев О.У., Матвеева А.С., Миронова Ю.С., Сафронова Т.В., *Микропористый керамический материал на основе β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ // Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022»*, тезисы, с. 415.
 4. Матвеева А.С., Миронова Ю.С., Тошев О.У., Сафронова Т.В., *Керамика в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, полученная с использованием пластического формования из водных высококонцентрированных суспензий // Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью*, 12-14 ноября 2021, тезисы, с. 130-131.
 5. Миронова Ю.С., Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Кривовичев С.В., *ОСОБЕННОСТИ СТЕХИОМЕТРИИ БОРОФОСФАТОВ СО СМЕШАНЫМИ КАРКАСАМИ МТТ-, ТТТ- и ТrТТТ-ТИПОВ* // Всероссийская конференция «**Минералы: строение, свойства, методы исследования**», г. Екатеринбург, тезисы, с. 99-101.
 6. Миронова Ю.С., Аксенов С.М., Ямнова Н.А., Волков А.С., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., *СИНТЕЗ, УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Rb}\{V[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СМЕШАННЫХ КАРКАСОВ В СТРУКТУРАХ СОЕДИНЕНИЙ С ОБЩЕЙ ФОРМУЛОЙ $\text{A}^+\{\text{M}^{3+}[\text{BP}_2\text{O}_8(\text{OH})]\}$* // Всероссийская конференция «**X Национальная кристаллохимическая конференция**», Приэльбрусье, Россия, 5-9 июля 2021, с. 240-241.

New complex borates of transition and rare-earth elements: features of crystal chemistry and physicochemical properties

Mironova Yu.S.

Supervisors: Doctor of Chemical Sciences, Professor Lazoryak B.I., Ph.D., Head of Laboratory Aksenov S.M.

Scandium borates $\text{Ln}_{(1)x}\text{Ln}_{(2)y}\text{Sc}_{3-x-y}(\text{BO}_3)_4$ of the huntite family can have a non-integer composition and have a wide range of properties. However, in order to create and improve the properties of single crystals of the huntite family and expand the scope of their application, as well as to synthesize and create materials with a given combination of operational parameters, it is necessary to determine the structure and accurately know the real composition of crystals, structural features, and crystal chemical properties.

Thus, the **purpose of this work** is to determine the structures of crystals. identification of their exact composition, as well as the study of their physico-chemical properties. The tasks of the work were reduced to the decoding of structures by the X-ray diffraction method, the determination of the composition and properties of (NLO, luminescent and dielectric) crystals.

The crystal structures were determined using a Rigaku Oxford Diffraction single-crystal diffractometer. The structures were deciphered using the Jana2006 program. Energy-dispersive X-ray spectroscopy was used to determine the exact composition. IR spectroscopy has been used to accurately establish the environment of boron in structures. The emission (PL) and excitation (PLE) spectra of photoluminescence were recorded on a Cary Eclipse fluorescence spectrometer (Agilent Technologies) with a xenon light source with a power of 75 kW (pulse duration $\tau = 2 \mu\text{s}$, pulse frequency $\nu = 80 \text{ Hz}$, wavelength resolution 0.5 nm). The nonlinear optical activity of scandium borates was estimated from the relative intensity of second harmonic generation (SHG) in the studied material in the form of a fine-grained powder (crystallite size $\sim 5 \mu\text{m}$) and in α -quartz in the reflection geometry according to the well-known Kurtz-Perry method. Dielectric properties

(permittivity, logarithm of electrical conductivity, and dielectric loss tangent as a function of temperature) were studied on a precision LCR meter (Agilent model 4284 A) at different frequencies at temperatures of 293–1000 K.

Analysis of the structures showed that all compounds crystallize in the trigonal syngony with space group R32 (huntite structural type). The framework of the structure consists of three types of coordination polyhedra: ScO₆ octahedrons growing along the c direction, LnO₆ trigonal prisms, and BO₃ flat triangles. An analysis of the energy dispersive X-ray spectroscopy data showed that the compounds have the following compositions: Ce_{0.041}Pr_{0.948}Sc₃(BO₃)₄, Eu_{0.349}La_{0.664}Sc_{2.987}(BO₃)₄, Ho_{0.285}La_{0.889}Sc_{2.826}(BO₃)₄, Nd_{0.933}Y_{0.209}Sc_{2.857}(BO₃)₄, Tb_{0.178}Pr_{0.855}Sc_{2.963}(BO₃)₄, Yb_{0.499}La_{0.970}Sc_{2.530}(BO₃)₄. The luminescence spectra have characteristic transitions for the ions included in the composition. Temperature dependences of the permittivity were also obtained. On three samples, steps were found near 374 K for Ce_{0.041}Pr_{0.948}Sc₃(BO₃)₄, 566 K for Nd_{0.933}Y_{0.209}Sc_{2.857}(BO₃)₄, and 454 K for Tb_{0.178}Pr_{0.855}Sc_{2.963}(BO₃)₄ on heating and cooling. However, X-ray diffraction analysis at temperatures above these values did not show changes in the structures within the measurement errors. Activation energies and conductivities at 800 K and permittivities at 298 K were also obtained. Interestingly, the values of ϵ increase with decreasing content of scandium in the compositions. Relative SHG intensities and nonlinear optical coefficients d_{11} (from 1.3 to 1.7 d₁₁, pm/V) were obtained.

As a result of the work, the goal was achieved and all tasks were completed.

Синтез и люминесцентные свойства моно- и гетерометаллических пиренатов лантанидов

Орлова А.В.

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

Сенсорные материалы на основе люминесцирующих соединений обеспечивают неинвазивность и высокую чувствительность. Наибольшую точность измерений обеспечивают эмиттеры, обладающие узкими эмиссионными полосами и высокой интенсивностью люминесценции, такие как координационные соединения (КС) лантанидов. Среди них соединения с ИК люминесценцией, незаменимые для биологических исследований, однако эффективность их люминесценции всё еще мала (обычно <1%), в первую очередь из-за подверженности многим видам тушения и сложности подбора органического лиганда, способного эффективно передавать энергию на низкий резонансный уровень ИК-излучателя. В качестве таких лигандов-сенситизаторов мы предлагаем сопряженные антраценат-, пиренат- и тетракарбоксипериланат-ионы, обладающие низким положением триплетного уровня и интенсивным поглощением. Мы ожидали, что это обеспечит эффективную передачу энергии на резонансный уровень Yb³⁺ и интенсивную люминесценцию в последствии.

Целью данной работы стало получение ИК-люминофоров на основе комплексов иттербия с олигоароматическими карбоксилатами, установление зависимости эффективности сенситизации от степени сопряжения, а также апробация полученных соединений для биовизуализации и люминесцентной термометрии.

Координационные соединения получали по обменной реакции в водном растворе, и характеризовали по данным ТГА и ИК-спектроскопии. Для исследования концентрационного тушения в системах были получены гетерометаллические КС, для подтверждения соотношения металлов использовали РСМА. Это позволило существенно повысить квантовый выход: так, для антрацената иттербия он достигает 1.8%.

Переход от антраценат-иона к пиренат-иону в качестве сенситизатора позволил значительно повысить эффективность люминесценции благодаря понижению триплетного

уровня, однако дальнейшее увеличение сопряжение и переход к тетракарбоксоперилантатиону такого эффекта не дал, что требует дальнейшего изучения. Кроме того, было выявлено, что квантовый выход изменяется в зависимости от условий кристаллизации, что было связано с изменением размера кристаллитов. Таким образом, подбор лиганда, а также оптимизация времени кипячения и доли люминесцирующего иона позволили получить рекордное значение квантового выхода иттербия в порошке среди КС – 6%.

Полученные в ходе работы соединения были протестированы в качестве люминесцентных термометров высокотемпературного диапазона, причём их чувствительность достигла $1\%K^{-1}$. Это первые примеры высокотемпературных люминесцентных термометров на основе ИК-люминесцирующих КС лантанидов с органическими лигандами.

Для тестирования люминофоров в клеточной среде были получены стабильные суспензии в растворе альгината натрия. Согласно данным ДРС, средний размер частиц оказался равным 50-70 нм, при этом суспензии обладали высокой интенсивностью люминесценции. Это позволило протестировать материалы *in cellulo*, продемонстрировав их низкую токсичность. Кроме того, суспензия перилантата иттербия продемонстрировала селективное накопление в раковых клетках, что делает её перспективным материалом для биовизуализации и диагностики рака.

Таким образом, в работе не только получен комплекс с рекордным квантовым выходом в порошке, но и показано влияние размера кристаллитов на квантовый выход, а также получены перспективные материалы для термометрии и люминесцентной биовизуализации.

Публикации студентки (<https://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 $(Sm_xDy_yGd_{1-x-y})_2(tph)_3(H_2O)_4$ for luminescence thermometry in the physiological range* // **Journal of Rare Earths**, 2020, 38 (5), p. 492-497.
2. Orlova A. V., Khudoleeva V. Yu, Goloveshkin A. S., Lepnev L. S., Utochnikova V. V., *NIR luminescence thermometers based on Yb–Nd coordination compounds for the 83–393 K temperature range* // **Dalton Transactions**, 2022, 51 (14), p.5419-5425
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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
8. 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.
 9. 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.
 10. Орлова А.В., Бартошевич А.А., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антраценты, 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.
 11. 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.
 12. Орлова А.В. Кожевникова В.Ю., *Антраценты, 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.
 13. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антраценты, 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.
 14. Вешторт 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.
 15. Орлова А.В., Вешторт 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.
 16. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., Уточникова В.В., *Антраценты, 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.
 17. Орлова А.В., *ИК-излучающий люминесцентный термометр на основе пиренатов иттербия* // **Современные тенденции развития функциональных материалов – 2021**, сборник тезисов, Сочи, Россия, 11-13 ноября 2021, с.80.
 18. Шмычков Н.В., Орлова А.В., *КС иттербия с тетракарбоксихперилена-ионом как основа для ик люминесцентных биометок* // **XX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов, Красновидово, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 159-160
 19. Орлова А.В., *ИК-излучающие КС с пиренат-анионом: новые эффективные люминофоры и потенциальные материалы для термометрии* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов –**

- 2022, сборник тезисов, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022 г, с.50.
20. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., *Пиренаты иттербия-гадолиния: рекордный квантовый выход в ИК-диапазоне и зависимость люминесцентных свойств от морфологии* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов, Красновидово, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 272-273
 21. Шмычков Н.В., Орлова А.В., *КС иттербия с тетракарбоксихперилена-ионом как основа для ИК люминесцентных биометок*// **XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов, Красновидово, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 289-290
 22. Орлова А.В., Кожевникова В.Ю., *Пиренаты иттербия гадолиния: зависимость эффективности люминесценции от морфологии порошка (устный)* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов – 2023**, сборник тезисов, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 10-23 апреля 2023.

Mono- and heterometallic lanthanide pyrenates: synthesis and luminescent properties

Orlova A. V.

Supervisor: Ph.D., Engineer Kozhevnikova V.Yu., Doctor of Chemical Sciences,
Leading Researcher Utochnikova V.V.

Sensor materials based on luminescent compounds provide non-invasiveness and high sensitivity. The highest measurement accuracy is provided by emitters with narrow emission bands and high luminescence intensity, such as lanthanide coordination compounds (CCs). These include NIR luminescent compounds that are indispensable for biological research but their luminescence efficiency is still low (usually <1%) primarily due to susceptibility to many types of quenching and the difficulty of selecting an organic ligand capable of efficiently transferring energy to a low resonant level of NIR emitter. As sensitizer ligands, we propose conjugated anthracenate, pyrenate, and tetracarboxyperylenate ions, which have a low triplet level energy and intense absorption. We expected that this would ensure efficient energy transfer to the Yb³⁺ resonant level and subsequent intense luminescence.

The aim of this work was to obtain NIR emitters based on ytterbium complexes with oligoaromatic carboxylates, to determine the dependence of the sensitization efficiency on the degree of conjugation, and to test the obtained compounds for bioimaging and luminescent thermometry.

Coordination compounds were obtained by exchange reaction in aqueous solution and characterized by TGA and IR spectroscopy. To study the concentration quenching in the systems, heterometallic CCs were obtained, and EDX was used to confirm the ratio of metals. This made it possible to significantly increase the quantum yield: for example, for ytterbium anthracenate it reaches 1.8%.

The transition from the anthracenate ion to the pyrenate ion as a sensitizer made it possible to significantly increase the luminescence efficiency due to a decrease in the triplet level; however, a further increase in conjugation and the transition to the tetracarboxyperylenate ion did not give the same effect, which requires further study. In addition, it was found that the quantum yield varies

depending on the crystallization conditions, which was associated with a change in the crystallite size. Thus, the selection of the ligand, as well as the optimization of the boiling time and the fraction of the luminescent ion, made it possible to obtain the highest value of the quantum yield of ytterbium in powder among the CCs, i.e. 6%.

The compounds obtained in the course of the work were tested as luminescent thermometers in the high-temperature range, and their sensitivity reached $1\% \text{ K}^{-1}$. These are the first examples of high-temperature luminescent thermometers based on NIR-luminescent lanthanide CCs with organic ligands.

To test these emitters in a cell medium, stable suspensions were obtained in a water solution of sodium alginate. According to the DLS data, the average particle size was 50–70 nm, and the suspensions demonstrated a high luminescence intensity. This allowed them to be tested *in cellulo*, demonstrating their low toxicity. In addition, ytterbium perylenate suspension showed selective accumulation in cancer cells, making it a promising material for bioimaging and cancer diagnosis.

Thus, the work did not only result in the obtaining of a complex with the record quantum yield in powder, but also demonstrated the influence of the crystallite size on the quantum yield, as well as lead to the promising materials for luminescent thermometry and luminescent bioimaging.

Влияние времени жизни возбужденного состояния на характеристики электролюминесценции комплексов тербия и европия

Козлов М.И.

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

Органические светоизлучающие диоды (OLED) уже являются коммерчески успешной технологией, которая на данном этапе находит новые применения в различных областях, таких как биомедицина. В этой связи возникают новые актуальные задачи, для решения которых необходимы новые материалы. Одним из перспективных классов материалов эмиссионного слоя OLED являются координационные соединения (КС) лантанидов, уникальность которых связана с узкими эмиссионными полосами (~10 нм), что особенно востребовано на сегодняшний день.

Однако на данный момент практическое применение OLED на основе КС лантанидов ограничено из-за низких яркости и эффективности электролюминесценции: они на порядок уступают другим классам материалов, которые также задействуют триплетное состояние в процесс люминесценции. Тщательный анализ физико-химических свойств различных классов КС лантанидов и характеристик OLED на их основе, проведенный в нашей группе, позволил установить, что ключевым фактором, ограничивающим характеристики КС лантанидов в OLED, является время жизни возбужденного состояния. Поэтому целью данной работы стала разработка подходов к снижению времени жизни возбужденного состояния для увеличения эффективности OLED на основе КС лантанидов.

В качестве таких подходов предложены: молекулярный дизайн КС лантанидов с лигандами, сочетающими сенсibiliзирующие и заряд-транспортные свойства с низкой энергией триплетного уровня; получение смешаннолигандных комплексов; эффект плазмонного резонанса наночастиц золота в гетероструктуре OLED; введение дополнительного иона иттербия в состав комплекса европия.

Первым подходом стал молекулярный дизайн комплексов тербия и европия, где анионные лиганды были выбраны для увеличения эффективности сенсibilизации фотолуминесценции (ароматические карбоксилаты – для комплексов тербия, а ароматические β -дикетонаты – для комплексов европия), а в качестве нейтральных лигандов

– лиганды-тушители люминесценции (производные фенантролина). Использование лигандов-тушителей люминесценции привело к снижению времени жизни, что позволило получить рекордные яркости растворных OLED на основе комплексов европия и тербия. Снижение симметрии координационного окружения центрального иона проводили за счет введения в состав одного комплекса двух различных анионных лигандов. Это привело к уменьшению времени жизни возбужденного состояния, что еще больше увеличило яркость OLED на основе смешаннолигандных комплексов европия. Повышение эффективности OLED на основе комплекса тербия также было достигнуто за счет уменьшения времени жизни возбужденного состояния путем введения наночастиц золота в дырочно-инжектирующий слой PEDOT:PSS. Это привело к увеличению яркости OLED на 50%. Также было изучено влияние иона иттербия в биметаллических комплексах европия-иттербия: интенсивность люминесценции иттербия возрастает при переходе от фото- к электролюминесценции, что подчеркивает значение времени жизни.

Таким образом, в данной работе были предложены эффективные подходы к снижению времени жизни возбужденного состояния, что позволило увеличить максимальную яркость OLED на основе КС лантанидов. Кроме того, был получен первый OLED с двойной эмиссией на основе биметаллического комплекса европия и иттербия, который был успешно протестирован в прототипе пульсоксиметра.

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

1. Kozlov M. I.; Kuznetsov K. M.; Goloveshkin A. S.; Burlakin A.; Sandzhieva M.; Makarov S. V.; Ilina E.; Utochnikova V. V. *Solution-Processed OLED Based on a Mixed-Ligand Europium Complex* // **Materials**, 2023, 16, p. 959, doi: 10.3390/ma16030959.
2. Bobrovsky A.; Piryazev A.; Ivanov D.; Kozlov M.; Utochnikova V. *Temperature-Dependent Circularly Polarized Luminescence of a Cholesteric Copolymer Doped with a Europium Complex* // **Polymers**, 2023, 15, p. 1344, doi: 10.3390/polym15061344.
3. Gladkikh A. Y.; Kozlov M. I.; Vashchenko A. A.; Medved'ko A. V.; Goloveshkin A. S.; Bolshakova A. V.; Latipov E. V.; Utochnikova V. V. *A 50% Increase in the Terbium-Based OLED Luminance through Reducing the Excited-State Lifetime Due to the Introduction of Gold Nanoparticles* // **Dalton Transactions**, 2022, 51, p. 16065–16069, doi: 10.1039/D2DT02446B.
4. Kornikov A. I.; Kozlov M. I.; Lepnev L. S.; Utochnikova V. V. *Europium-Ytterbium Bimetallic Complex-Based Sensor for Detecting DMSO Impurities in DMSO-D6* // **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2022, 370, p. 132432, doi: 10.1016/j.snb.2022.132432.
5. Kuznetsov K. M.; Kozlov M. I.; Aslandukov A. N.; Vashchenko A. A.; Medved'ko A. V.; Latipov E. V.; Goloveshkin A. S.; Tymbarenko D. M.; Utochnikova V. V. *Eu(tta)3DPPZ-Based Organic Light-Emitting Diodes: Spin-Coating vs. Vacuum-Deposition* // **Dalton Transactions**, 2021, 50, p. 9685–9689, doi: 10.1039/D1DT01316E.
6. Bobrovsky A.; Kozlov M.; Utochnikova V. *Eu-Doped Cholesteric Mixtures with a Highly Thermosensitive Circular Polarization of Luminescence* // **Journal of Molecular Liquids**, 2021, 341, p. 117431, doi: 10.1016/j.molliq.2021.117431.
7. Vialtsev M. B.; Tcelykh L. O.; Kozlov M. I.; Latipov E. V.; Bobrovsky A. Y.; Utochnikova V. V. *Terbium and Europium Aromatic Carboxylates in the Polystyrene Matrix: The First Metal-Organic-Based Material for High-Temperature Thermometry* // **Journal of Luminescence**, 2021, 239, p. 118400, doi: 10.1016/j.jlumin.2021.118400.
8. Kozlov M. I.; Aslandukov A. N.; Vashchenko A. A.; Medvedko A. V.; Aleksandrov A. E.; Latipov E. V.; Goloveshkin A. S.; Lypenko D. A.; Tameev A. R.; Utochnikova V. V. *Towards Efficient Terbium-Based Solution-Processed OLEDs: Hole Mobility Increase by the Ligand Design* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2021, 887, p. 161319, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.161319.

9. 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.
10. 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.
11. Уточникова В.В., Гладких А.Ю., Козлов М.И., Ващенко А.А., Кузьмина Н.П. *Повышение эффективности органических светодиодов на основе координационных соединений лантанидов благодаря эффекту плазмонного резонанса* // **Патент РФ №2022134375**, 27.12.2022.
12. Козлов М.И., Уточникова В.В. *Способы снижения времени жизни возбужденного состояния комплексов лантанидов для увеличения эффективности OLED* // **Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель» РДРЗ-2022**, сборник тезисов. Казань, Россия, 14-16 февраля 2022, с. 49.
13. Гладких А.Ю., Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Использование эффекта плазмонного резонанса для увеличения электролюминесцентных свойств комплексов тербия* // **Всероссийская конференция «VII Российский день редких земель» РДРЗ-2022**, сборник тезисов. Казань, Россия, 14-16 февраля 2022, с. 108-109.
14. Гладких А.Ю., Уточникова В.В., Козлов М.И. *Введение наночастиц золота для улучшения электролюминесцентных свойств комплексов тербия* // **XXXII Менделеевская школа-конференция молодых учёных**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 мая 2022.
15. Гладких А.Ю., Козлов М.И. *Комплексы тербия в OLED: использования наночастиц золота для увеличения эффективности* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, [https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/index_2.htm].
16. Корников А.И., Козлов М.И. *OLED с двойной эмиссией на основе биметаллических комплексов европия и иттербия для оксиметрии* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, [https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/index_2.htm].
17. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Оптимизация OLED на основе ароматических β-дикетонатов европия с дитиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, [https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/index_2.htm].
18. Гладких А.Ю., Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Влияние эффекта плазмонного резонанса на электролюминесцентные свойства комплексов тербия* // **XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 118-119.
19. Корников А.И., Козлов М.И. *OLED с двойной эмиссией на основе биметаллических комплексов европия и иттербия для оксиметрии* // **XX Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 28-29.
20. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Лыпенко Д.А., Уточникова В.В. *Ароматические β-дикетонаты европия с дитиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином для OLED* // **XX**

- Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 126-127.
21. Козлов М.И. *Способы снижения времени жизни возбужденного состояния для повышения эффективности OLED на основе комплексов лантанидов // Международная молодежная научная конференция "Современные тенденции развития функциональных материалов"*, сборник тезисов. Сириус, Россия, 11-13 ноября 2021, с. 131.
 22. Kozlov M.I., Vashchenko A.A., Utochnikova V.V. *Methods for Reducing the Lifetime of the Excited State to Increase the Efficiency of Lanthanide-Based OLEDs // 7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021)*, Book of abstracts. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 13-16 September, 2021, p. 30.
 23. Kuznetsov K.M., Kozlov M.I., Vashchenko A.A., Utochnikova V.V. *Europium β -Diketonates with Dipyrido [3,2-a:2',3'-c] Phenazine in OLEDs // 7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021)*, Book of abstracts. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 13-16 September, 2021, p. 74.
 24. Kornikov A.I., Kozlov M.I., Utochnikova V.V. *Ytterbium-Europium Dibenzoylmethanates with Bathophenanthroline in OLEDs // 7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021)*, Book of abstracts. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, 13-16 September, 2021, p. 33.
 25. 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].
 26. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Новые β -дикетонаты европия с дипиридо [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].
 27. 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].
 28. 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.
 29. Козлов М.И., *Способы повышения эффективности OLED на основе комплексов европия // 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/index.htm].
 30. 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.

31. 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.
32. 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 (MARRIC-2020)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 14.
33. 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.
34. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Новые 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.
35. 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.
36. 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.
37. 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].
38. 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.
39. 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].

Influence of the excited state lifetime on the electroluminescence characteristics of terbium and europium complexes

Kozlov M.I.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher Utochnikova V.V.

Organic Light Emitting Diode (OLED) is already a commercially successful technology, which is currently finding new applications in various fields such as biomedicine. This raises new urgent challenges for which new materials are needed. One promising class of OLED emission

layer materials are lanthanide coordination compounds (CCs), the uniqueness of which is associated with narrow emission bands (~10 nm), which is especially in demand today.

However, at the moment, the practical application of OLEDs based on lanthanide CCs is limited due to the low luminance and electroluminescence efficiency: they are an order of magnitude inferior to other classes of materials (iridium compounds and TADF molecules), which also involve the triplet state in the luminescence process. A thorough analysis of the physicochemical properties of various classes of lanthanide CCs and the characteristics of OLEDs based on them, carried out in our group, allowed us to establish that the key factor limiting the characteristics of lanthanide CCs in OLEDs is the lifetime of the excited state. Therefore, the aim of this work is to develop approaches to reduce the excited state lifetime in order to increase the efficiency of OLEDs based on lanthanide complexes.

The following approaches were proposed: molecular design of lanthanide complexes with ligands combining sensitizing and charge-transport properties with low triplet level energy; obtaining mixed-ligand complexes; plasmon resonance effect of gold nanoparticles in the OLED heterostructure; and introduction of additional ytterbium ion into the complex.

The first approach was the molecular design of terbium and europium complexes, where anionic ligands were chosen to increase the sensitization efficiency of photoluminescence (aromatic carboxylates for terbium complexes and aromatic β -diketonates for europium complexes), and luminescence quencher ligands (phenanthroline derivatives) were used as neutral ligands. The use of luminescence quenching ligands led to a decrease in the lifetime, which made allowed to obtain record luminance of OLEDs based on europium and terbium complexes. The symmetry of the coordination environment of the central ion was reduced by introducing two different anionic ligands into one complex. This led to a decrease in the lifetime of the excited state, which further increased the luminance of OLEDs based on mixed-ligand europium complexes. The enhancement of OLEDs based on the terbium complex was also achieved by reducing the excited state lifetime through introducing gold nanoparticles into the hole-injecting layer PEDOT:PSS. This resulted in a 50% increase in OLED brightness. The effect of ytterbium ion in europium-ytterbium bimetallic complexes was also studied: the intensity of ytterbium luminescence increases with the transition from photo- to electroluminescence, which emphasizes the importance of lifetime of the excited state.

Thus, this work proposed effective approaches to reduce the lifetime of the excited state, which allowed to increase the maximum luminance of OLEDs based on lanthanide complexes. In addition, the first dual-emissive OLED based on the europium- ytterbium bimetallic complex was obtained and successfully tested in a prototype of pulse oximeter.

Наноразмерный диоксид церия: синтез из координационных соединений и каталитические свойства

Никандров Н.М.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М.

Наночастицы диоксида церия находят множество практических применений: в составе покрытий, поглощающих ультрафиолетовое излучение, в составе сенсоров для определения малых концентраций примесей в газовых смесях, в микроэлектронике, в качестве катализатора и т. д. Значительный интерес к диоксиду церия вызван тем, что физико-химические свойства объемной фазы и наночастиц отличаются. Важнейшей задачей является получение нанодисперсного диоксида церия с контролируемым размером частиц и морфологией. Наночастицы диоксида церия имеют высокую удельную площадь поверхности, что позволяет использовать его в составе катализаторов в качестве носителя

активной фазы. Перспективным методом получения наночастиц диоксида церия является синтез из оксо- и гидроксокарбоксилатов церия за счет контролируемого гидролиза.

Селективное гидрирование фенилацетилена – важная задача при промышленном получении полистирола. Для предотвращения отравления катализатора при полимеризации стирола необходимо поддерживать низкую концентрацию фенилацетилена, что достигается с помощью селективного гидрирования под действием катализаторов. Литературные данные об активности катализатора Pd/CeO₂, в котором носитель получен гидролизом полиядерных комплексов церия практически отсутствуют.

Цель работы – разработка методик синтеза наноразмерного диоксида церия путем гидролиза в сольвотермальных условиях предварительно организованных полиядерных оксо- и гидроксокарбоксилатов церия, исследование влияния условий синтеза на характеристики CeO₂, изучение каталитических свойств CeO₂ и Pd/CeO₂ в реакции селективного гидрирования фенилацетилена.

Соединения [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄] и [Ce₆O₄(OH)₄(piv)₁₂(deta)₂] получали с помощью контролируемого гидролиза солей церия (III) и (IV). Методами РФА, ТГА и РСА и полного рентгеновского рассеяния исследована структура и термическое поведение соединений. Для получения наночастиц диоксида церия полиядерные комплексы обрабатывали в сольвотермальных условиях, при этом варьировали растворитель, температуру и время обработки. Наночастицы CeO₂ также были получены методом быстрого осаждения в водном растворе из неорганических солей для сравнения. На синтезированные носители методом пропитки раствором был нанесен палладий. Активность катализаторов была определена в реакции селективного гидрирования фенилацетилена.

Размеры наночастиц, полученных в сольвотермальных условиях в метаноле, ацетонитриле, диметилформамиде и изопропанолe, составляют по данным рентгеновской дифракции и полного рассеяния около 2 нм. Удельная площадь наночастиц CeO₂, полученных в сольвотермальных условиях, составляет 97 м²/г. В реакции гидрирования фенилацетилена в присутствии катализатора Pd/CeO₂, в котором носитель получен в сольвотермальных условиях, селективность по отношению к стиrolу составляет 92%.

Были разработаны методики синтеза соединений [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄] и [Ce₆O₄(OH)₄(piv)₁₂(deta)₂]. В сольвотермальных условиях из данных соединений были получены наночастицы диоксида церия, размеры и удельная площадь поверхности которых превосходит аналогичные показатели наночастиц CeO₂, полученных методом быстрого осаждения. Показано, что наибольшей каталитической активностью в реакции селективного гидрирования фенилацетилена среди изученных в работе систем обладает катализатор Pd/CeO₂, в котором носитель был получен в сольвотермальных условиях из [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄].

Nanosized cerium dioxide: synthesis from coordination compounds and catalytic properties

Nikandrov N.M.

Supervisor: Ph.D., Senior Researcher Tsybarenko D.M.

Nanoparticles of cerium dioxide find numerous practical applications, including UV-absorbing coatings, sensors for detecting low concentrations of impurities in gas mixtures, microelectronics, catalysis, and more. The significant interest in cerium dioxide arises from the fact that the physicochemical properties of the bulk phase and nanoparticles differ. The key task is to obtain nanodisperse cerium dioxide with controlled particle size and morphology. Cerium dioxide nanoparticles have a high specific surface area, which makes them suitable as catalyst supports for

active phases. A promising method for obtaining cerium dioxide nanoparticles is the synthesis from cerium oxo- and hydroxycarboxylates through controlled hydrolysis.

Selective hydrogenation of phenylacetylene is an important task in the industrial production of polystyrene. To prevent catalyst poisoning during styrene polymerization, it is necessary to maintain a low concentration of phenylacetylene, which is achieved through selective hydrogenation using catalysts. However, literature data on the activity of Pd/CeO₂ catalysts, in which the support is obtained by hydrolysis of cerium poly-nuclear complexes, are scarce.

The aim of this work is to develop synthesis methodics for nanosized cerium dioxide through hydrolysis in solvothermal conditions of pre-organized polynuclear oxo- and hydroxycarboxylates of cerium, to investigate the influence of synthesis conditions on the characteristics of CeO₂, and to study the catalytic properties of CeO₂ and Pd/CeO₂ in the selective hydrogenation of phenylacetylene.

The compounds [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄] and [Ce₆O₄(OH)₄(piv)₁₂(deta)₂] were synthesized by controlled hydrolysis of cerium (III) and (IV) salts. The structure and thermal behavior of the compounds were investigated by XRD, TGA, PXRD and total X-ray scattering. To obtain nanosized cerium dioxide particles, the polynuclear complexes were treated in solvothermal conditions, varying the solvent, temperature, and treatment time. Nanoparticles of CeO₂ were also obtained by the method of rapid precipitation in an aqueous solution from inorganic salts for comparison. Palladium was deposited on the synthesized supports by impregnation method. The catalytic activity of the catalysts was determined in the selective hydrogenation of phenylacetylene.

The sizes of the nanoparticles obtained in solvothermal conditions in methanol, acetonitrile, dimethylformamide, and isopropanol, according to X-ray diffraction and total X-ray scattering data, are about 2 nm. The specific surface area of CeO₂ nanoparticles obtained in solvothermal conditions is 97 m²/g. In the hydrogenation reaction of phenylacetylene in the presence of Pd/CeO₂ catalyst, in which the support was obtained in solvothermal conditions, the selectivity towards styrene is 92%.

The methods for synthesizing compounds [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄] and [Ce₆O₄(OH)₄(piv)₁₂(deta)₂] have been developed. Nanoparticles of cerium dioxide were obtained from these compounds in solvothermal conditions, and their size and specific surface area exceeded the similar parameters of CeO₂ nanoparticles obtained by the rapid precipitation method. It has been shown that the Pd/CeO₂ catalyst, where the support was obtained from [Ce₆O₈(piv)₈(deta)₄] in solvothermal conditions, has the highest catalytic activity in the selective hydrogenation of phenylacetylene among the systems studied in the work.

Циклогексанкарбоксилаты диспрозия: синтез, кристаллическая структура, функциональные свойства

Лун Х.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д. М., к.х.н., ст. преп. Гребенюк Д. И.

Координационные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) привлекают большое внимание как материалы с перспективными функциональными свойствами. Наличие частично заполненных f-орбиталей у ионов РЗЭ обеспечивает их особые люминесцентные и магнитные свойства. К преимуществам люминесценции РЗЭ относятся узкие линии излучения, большое время жизни и высокий квантовый выход. Ионы РЗЭ также характеризуются сильным спин-орбитальным взаимодействием и высокой магнитной анизотропией, что открывает возможности для создания на их основе новых магнитных материалов. Кроме того, карбоксилаты РЗЭ привлекли внимание исследователей из-за их уникального разнообразия кристаллических структур и возможности тонкой настройки их структуры путем подбора карбоксилатных анионов и изменения их структуры.

Целью данной работы является синтез новых циклогексанкарбоксилатных комплексов РЗЭ с перспективными магнитными и люминесцентными свойствами. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: 1) синтез редкоземельных комплексов лантанидов (диспрозия, гольмия, тулия) на основе циклогексанкарбоновой кислоты; 2) исследование их состава, строения, термического поведения; 3) исследование магнитных и люминесцентных свойств синтезированных комплексов.

В результате работы были синтезированы и охарактеризованы комплексы $\text{Dy}(\text{chc})_3(\text{Hchc})_x(\text{H}_2\text{O})_y$, $\text{Dy}(\text{chc})_3(\text{phen})$, $\text{Dy}_4(\text{chc})_{12}(\text{DMF})_2$, а также серия изоструктурных комплексов $\text{Ln}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$); для двух последних методом рентгеноструктурного анализа установлена кристаллическая структура.

Для $\text{Dy}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}$ были исследованы магнитные свойства в постоянном и переменном поле; определены времена и энергетические барьеры релаксации.

Dysprosium cyclohexanecarboxylates: synthesis, crystal structure, functional properties

Long H.

Supervisors: Ph.D, Senior Researcher, Tsymbarenko D.M., Ph.D, Senior Lecturer, Grebenyuk D.I.

Coordination compounds of rare-earth elements (REE) have attracted much attention as materials with promising functional properties. The presence of partially filled f-orbitals in REE ions provides their special luminescent and magnetic properties. The advantages of REE luminescence include narrow emission lines, long lifetime, and high quantum yield. REE ions are also characterized by strong spin-orbit coupling and high magnetic anisotropy, which opens up the possibility of creating new magnetic materials based on them. In addition, REE carboxylates have attracted the attention of researchers because of their unique variety of crystal structures and the possibility of fine-tuning their structure by selecting carboxylate anions and changing their structure.

The aim of this work is to synthesize new REE cyclohexanecarboxylate complexes with promising magnetic and luminescent properties. In order to achieve this goal, the following tasks were set: 1) synthesis of rare-earth complexes of lanthanides (dysprosium, holmium, erbium, thulium) based on cyclohexanecarboxylic acid; 2) study of their composition, structure, thermal behavior; 3) study of magnetic and luminescent properties of the synthesized complexes.

As a result, the complexes $\text{Dy}(\text{chc})_3(\text{Hchc})_x(\text{H}_2\text{O})_y$, $\text{Dy}(\text{chc})_3(\text{phen})$, $\text{Dy}_4(\text{chc})_{12}(\text{DMF})_2$, and also a series of isostructured complexes $\text{Ln}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) were synthesized and characterized; the crystal structure of the latter two was established by X-ray diffraction.

For $\text{Dy}_3(\text{chc})_9(\text{Hchc})_{0.5}$ the direct current and alternating current magnetic properties were investigated; relaxation times and energy barriers were determined.

Полиядерные комплексы пентафторпропионатов РЗЭ как прекурсоры сложных фторидов

Чай Х.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д. М., к.х.н., ст. преп. Гребенюк Д.И.

Кремниевые элементы в настоящее время играют важную роль в получении электрической энергии из солнечного света. Однако кремний может поглощать только часть солнечного спектра, при этом большая часть излучения инфракрасного и ультрафиолетового диапазонов не поглощается кремнием, что снижает коэффициент полезного действия (КПД) устройства. Для повышения КПД предлагается использовать материалы, которые будут конвертировать не поглощаемые части солнечного спектра в видимый свет, который кремний способен поглотить.

В работе методом MOCSД синтезирован тетрафторид натрия-иттрия, допированный эрбием и иттербием ($\text{NaYF}_4:\text{Er}:\text{Yb}$), и показано, что это вещество обладает ап-конверсионными свойствами и преобразует инфракрасное излучение в зелёный свет. На первом этапе работы мы проводили реакцию HrF_3 с оксидами или карбонатами металлов, чтобы получить соответствующие пентафторпропионаты. Полученные пентафторпропионаты металлов растворяли в изопропанол в соотношении $\text{Na} : \text{Y} : \text{Yb} : \text{Er} = 1 : 0.8 : 0.18 : 0.02$ и добавляли 4 экв. диглима в качестве лиганда-гелеобразователя. Установлено влияние параметров синтеза — состав раствора прекурсора, температура отжига, наличие дополнительных допирующих ионов Gd — на фазовый состав сложного фторида.

Также важную роль в образовании фторидов из раствора-прекурсора играют процессы комплексообразования и гидролиза. Поэтому, в рамках работы мы также анализировали процессы комплексообразования и гидролиза в растворах-прекурсорах. Для этого были исследованы растворы пентафторпропионатов РЗЭ с добавлением нейтрального лиганда диэтилентриамина (*deta*). В результате сольвотермальных синтезов в автоклавах были получены твердые продукты, которые изучали комплексом методов: рентгеноструктурный анализ, термогравиметрический анализ, ИК-спектроскопия.

Растворов также напрямую анализировали методом PDF. По сравнению $\text{Gd}(\text{pfp})_3$ и $\text{Gd}(\text{pfp})_3$ с 2 экв. *deta*, при добавлении *deta* интенсивность пиков, соответствующих расстояниям металл-металл увеличиваются, что говорит об образовании полиядерных комплексов в растворе. Также было показано влияние концентрации раствора на процессы образования полиядерных кластеров. По мере увеличения концентрации интенсивность пиков, соответствующих расстояниям металл-металл увеличивается, что свидетельствует об образовании более крупных агрегатов.

После этого мы растворяли пентафторпропионаты с диглимом, нагревали его при перемешивании до получения геля и после отжига получили допированный тетрафторид натрия-иттрия. Полученный $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ при облучении ИК-лазером ($\lambda=980$ нм) излучает яркий зеленый свет, что свидетельствует о наличии у него ап-конверсионных свойств.

Polynuclear rare-earth pentafluoropropionate complexes as precursors of mixed-metal fluorides

Chai H.

Supervisors: Ph.D., Senior Researcher, Dmitry Tsymbarenko, Ph.D., Senior Lecturer, Dimitry Grebenyuk

Silicon cells currently play an important role in generating electrical energy from sunlight. However, silicon can only absorb part of the solar spectrum, while most of the infrared and ultraviolet radiation is not absorbed by silicon, which reduces the energy conversion efficiency of the device. To increase the efficiency, it is proposed to use materials that will convert non-absorbed parts of the solar spectrum into visible light, which silicon is able to absorb.

In this work, sodium-yttrium tetrafluoride doped with erbium and ytterbium ($\text{NaYF}_4\text{:Er:Yb}$) was synthesized by the MOCS method, and it was shown that this substance has up-conversion properties and converts infrared radiation into green light. At the first step of the work, we carried out the reaction of Hfpf with metal oxides or carbonates in order to obtain the corresponding pentafluoropropionates. The obtained metal pentafluoropropionates were dissolved in isopropanol in the ratio $\text{Na} : \text{Y} : \text{Yb} : \text{Er} = 1 : 0.8 : 0.18 : 0.02$, and 4 equiv. diglyme as a gelling ligand. The influence of the synthesis parameters—the composition of the precursor solution, the annealing temperature, and the presence of additional doping Gd ions—on the phase composition of the complex fluoride has been established.

The processes of complexation and hydrolysis also play an important role in the formation of fluorides from the precursor solution. Therefore, in the framework of this work, we also analyzed the processes of complex formation and hydrolysis in precursor solutions. Because of this, solutions of REE pentafluoropropionates with the addition of a neutral diethylenetriamine ligand (deta) were studied. As a result of solvothermal syntheses in autoclaves, solid products of partial hydrolysis were also obtained, which were studied by a set of methods: X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis, and IR spectroscopy.

The solutions were also directly analyzed by the PDF method. Compared to $\text{Gd}(\text{pfp})_3$ and $\text{Gd}(\text{pfp})_3$ with 2 equiv. deta, when deta is added, the intensity of the peaks corresponding to metal-metal distances increase, which indicates the formation of polynuclear complexes in solution. The effect of solution concentration on the processes of formation of polynuclear clusters was also shown. As the concentration increases, the intensity of the peaks corresponding to metal-to-metal distances increases, indicating the formation of larger aggregates.

After that, we dissolved pentafluoropropionates with diglyme, heated it with stirring until a gel was obtained, and after annealing, we obtained doped sodium-yttrium tetrafluoride. The resulting $\text{NaY}_{0.8}\text{Yb}_{0.18}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ irradiated with an IR laser ($\lambda=980\text{ nm}$) emits bright green light, which indicates that it has up-conversion properties.

РЗЭ-содержащие анионные металл-органические каркасы: синтез, строение, люминесцентные свойства

Гао Д.

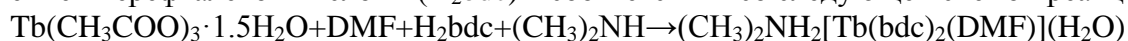
Руководители: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М.; к.х.н., ст. преп. Гребенюк Д.И.

Люминесцентные материалы на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) стали очень важным классом функциональных материалов из-за характеристик электронных переходов 4f-электронов и изобилия энергетических уровней редкоземельных ионов, что обеспечивает

уникальные люминесцентные и магнитные свойства этих элементов. В то же время способность ионов редкоземельных элементов напрямую поглощать свет слаба из-за правил отбора, в связи с этим интерес представляют комплексы РЗЭ с органическими лигандами, выполняющими роль сенсбилизаторов люминесценции. Однако люминесцентные комплексы редкоземельных элементов с органическими лигандами все еще имеют некоторые недостатки (низкая термо- и фото-стабильность, трудность производства и др.), поэтому интерес представляет поиск новых люминесцентных материалов на основе РЗЭ, изучение их строения, термического поведения, люминесцентных свойств.

Целью работы является поиск новых анионных РЗЭ-содержащих металл-органических каркасов с перспективными люминесцентными свойствами. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: 1. Синтезировать Tb-MOF на основе ацетата тербия, терефталевой кислоты и диметилформаида. 2. Исследовать фазовый состав и термическое поведение Tb-MOF. 3. Исследовать оптические свойства Tb-MOF: поглощение и люминесценцию, а также синтезировать смешаннометаллические Ln-MOF, содержащие Eu, Tb, Gd, Dy и исследовать их оптические свойства.

Ln-MOF синтезировали в сольвотермальных условиях в N,N-диметилформаиде (DMF) с использованием ацетатов соответствующих РЗЭ в качестве прекурсоров и добавлением терефталевой кислоты (H₂bdc) в соответствии со следующей схемой реакции:



По данным порошковой рентгеновской дифракции полученный продукт изоструктурен ранее синтезированному в лаборатории металл-органическому каркасу Ce-MOF. Термогравиметрический анализ на воздухе показал, что Tb-MOF отщепляет молекулы гости при 100 °C (H₂O) и выше 200 °C (DMF), а около 300 °C происходит отщепление H₂bdc с образованием Tb₂(bdc)₃, стабильного до 500 °C. Исследования фотолюминесцентных свойств показывают, что Tb-MOF проявляет зеленую эмиссию, соответствующую переходам ⁵D₄/⁷F_J (J = 6, 5, 4, 3) ионов Tb³⁺ при возбуждении УФ-излучением (λ=300нм). Цветовые координаты люминофоров Tb_xEu_{1-x}-MOF при возбуждении 300 нм перемещаются в красную область на диаграмме цветности после допирования ионами Eu³⁺. Для того чтобы исследовать влияние различных прекурсоров на свойства Ln-MOF, мы исследовали Tb_{0.5}Eu_{0.5}-MOF, синтезированный из разных прекурсоров: Tb(ac)₃·1.5H₂O + Eu(ac)₃·1.5H₂O; Tb₂Eu₂(OH)₂(piv)₁₀(H₂O)₂; Tb₄(OH)₂(piv)₁₀(H₂O)₂ + Eu₄(OH)₂(piv)₁₀(H₂O)₂. Координаты на диаграмме цветности при этом изменяются, что свидетельствует о влиянии предорганизации металлов в прекурсор на свойства получаемого металл-органического каркаса.

REE-containing anionic metal-organic frameworks: synthesis, structure, luminescent properties

Gao D.

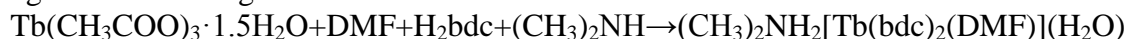
Supervisors: Ph.D., Senior Researcher Tsymbarenko D.M.; Ph.D., Senior Lecturer Grebenyuk D.I.

Rare earth element (REE) based luminescent materials have become a very important class of functional materials due to the electronic transition characteristics of 4f electrons and the abundance of rare earth ion energy levels, which provides the unique luminescent and magnetic properties of these elements. At the same time, the ability of rare-earth ions to directly absorb light is weak due to selection rules; in this regard, REE complexes with organic molecules acting as luminescence sensitizers are of interest. However, luminescent complexes of rare earth elements with organic ligands still have some drawbacks (low thermal and photostability, difficulty in

production, etc.), so it is of interest to search for new luminescent materials based on rare earth elements, to study their structure, thermal behavior, and luminescent properties.

The aim of this work is to search for new anionic REE-containing metal-organic frameworks with promising luminescent properties. To achieve this goal, the following tasks were set: 1. Synthesize Tb-MOF based on terbium acetate, terephthalic acid, and dimethylformamide. 2. Study the phase composition and thermal behavior of Tb-MOF. 3. Investigate the optical properties of Tb-MOF: absorption and luminescence, as well as synthesize mixed-metal Ln-MOF containing Eu, Tb, Gd, Dy and investigate their optical properties.

Ln-MOF was synthesized under solvothermal conditions in N,N-dimethylformamide (DMF) using acetates of the corresponding REE as precursors and addition of terephthalic acid (H_2bdc) according to the following reaction scheme:



According to powder X-ray diffraction data, the resulting product is isostructural with the Ce-MOF metal-organic framework previously synthesized in the laboratory. Thermogravimetric analysis in air showed that Tb-MOF cleaves guest molecules at 100°C (H_2O) and above 200°C (DMF), while H_2bdc is cleaved off at about 300°C to form $Tb_2(bdc)_3$, which is stable up to 500°C. Studies of photoluminescent properties show that Tb-MOF exhibits green emission corresponding to the $^5D_4/7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) transitions of Tb^{3+} ions when excited by UV radiation ($\lambda = 300\text{nm}$). The color coordinates of the Tb_xEu_{1-x} -MOF phosphors, upon excitation at 300 nm, shift to the red region in the color diagram after doping with Eu^{3+} ions. In order to investigate the effect of different precursors on the properties of Ln-MOF, we studied $Tb_{0.5}Eu_{0.5}$ -MOF synthesized from different precursors: $Tb(ac)_3 \cdot 1.5H_2O + Eu(ac)_3 \cdot 1.5H_2O$; $Tb_2Eu_2(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$; $Tb_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2 + Eu_4(OH)_2(piv)_{10}(H_2O)_2$. In this case, the coordinates on the color diagram change, which indicates the influence of the preorganization of metals in the precursor on the properties of the resulting metal-organic framework.

Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) и углеродных нанотрубок

Ван В.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Яшина Лада Валерьевна, к.х.н., м.н.с. Рулев Алексей Антонович

Литий-ионные аккумуляторы широко используются в портативных электронных устройствах и электромобилях. В настоящее время плотность энергии обычных литий-ионных аккумуляторов на основе оксидных катодов с графитовыми отрицательными электродами приближается к теоретическому пределу; а органический жидкий электролит может легко воспламениться а также склонен к утечке, что может привести к серьезным проблемам с точки зрения безопасности. Разработка безопасных аккумуляторов нового поколения с высокой плотностью энергии стала одним из главных приоритетов в области хранения энергии. Полностью твердотельные аккумуляторы обеспечивают хорошую высокотемпературную стабильность и большую безопасность благодаря использованию твердого неорганического электролита. В сочетании с металлическим литиевым анодом также можно достичь существенно большей плотности энергии.

Обычно в качестве катодных активных материалов в твердотельных литиевых аккумуляторах используются слоистые оксиды переходных металлов. Сами по себе такие оксиды обладают низкой ионной проводимостью, поэтому необходимо использовать композитный материал с большим количеством твердого электролита для достижения

удовлетворительного транспорта ионов лития; также оксиды склонны к растрескиванию во время циклирования, что влияет на транспорт ионов лития и приводит к снижению срока службы аккумулятора. По этим причинам основной целью данной исследовательской работы является создание композитных катодных материалов и разработка сложных структур композитных катодных материалов для улучшения электрохимических характеристик твердотельных аккумуляторов.

В данной работе LiFePO_4 (LFP) использовался в качестве активного материала, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) в качестве ион-проводящей фазы и УНТ в качестве проводящей добавки. Композитные материалы были получены различными способами: простого смешивания композитного катода смешением всех компонентов в шаровой мельнице, изготовления композитного катодного материала с LFP+CNTs с покрытием LATP (LFP+CNTs@LATP) гидротермальным методом и однослойного (LFP+CNTs@LATP) одностадийным гидротермальным методом. Материалы были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии. Были исследованы спектры импеданса LATP и LFP, покрытых различными проводящими агентами (CNTs и C45). Композитные катодные материалы со связующим PVDF были использованы для изготовления электродных листов, и собранные ячейки были протестированы на циклы заряда и разряда.

Результаты спектров электрохимического импеданса показали, что добавление углеродных нанотрубок в твердый электролит дает электронную проводимость даже при наличии всего 0,5% углеродных нанотрубок. Сканирующая электронная микроскопия CNTs@LATP показала, что были сформированы пучки, состоящие из множества углеродных нанотрубок, а некоторые частицы LATP выросли на поверхности нанотрубок. SEM-изображения (CNTs+LFP)@LATP показывают, что при одностадийном гидротермальном измельчении LATP может осаждаться на поверхности частиц LFP, образуя покрытие, в то время как при шаровом измельчении можно увидеть более дисперсный LATP. Результаты гальваностатического циклирования показывают, что все ячейки могут стабильно работать в течение более чем 100 часов.

Composite cathode materials for solid-state lithium-ion batteries based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) and carbon nanotubes

Wang W.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher Yashina L.V., Ph.D., Junior Researcher Rulev A.A.

Lithium-ion batteries have been widely used in portable electronic devices and electric vehicles, but the energy density of conventional lithium-ion batteries based on oxide cathodes with graphite negative electrodes is getting close to its theoretical upper limit, and the organic electrolyte is flammable, explosive and prone to leakage which can lead to serious safety accidents. The development of next-generation batteries with high safety and energy density has become a top priority in energy storage. All-solid-state batteries offer better high-temperature stability and greater safety due to the use of a solid electrolyte. Combined with a lithium metal cathode, the energy density of the battery will also be greatly improved. Therefore, based on the advantages of safety and energy density, solid-state batteries have become a necessary path for the development of future lithium batteries.

The cathode active materials in all-solid-state lithium batteries are metal-based oxides. These oxides have many shortcomings in solid-state batteries: they have a low ionic conductivity

and need to form a composite material with a large amount of solid electrolyte to achieve satisfactory ion migration efficiency; oxides are mostly brittle materials and are prone to cracking during cycling, which affects lithium ion transport and leads to a lower cycle life of the battery. For these reasons, the main objective of this research work is to prepare composite cathode materials and design composite cathode material structures to improve the electrochemical performance of solid-state batteries.

In this work, LiFePO_4 was used as the active material, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as the ion-conducting phase and CNTs as the conductive additive to obtain a simple mixed composite cathode by ball milling, a composite cathode material with LFP+LATP-coated CNTs ($\text{LFP}+\text{CNTs}@\text{LATP}$) by hydrothermal method, and a single layer ($\text{LFP}+\text{CNTs}@\text{LATP}$) by one-step hydrothermal method. cladding material (LATP cladding on CNTs and LFP - $(\text{CNTs}+\text{LFP})@\text{LATP}$). The materials were characterised using x-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy and X-ray energy-dispersive spectroscopy. The impedance spectra of LATP and LATP coated with different conductive agents (CNTs and C45) were measured. Composite cathode materials with PVDF binder were used to make electrode sheets and the assembled cells were tested for charge and discharge cycles.

The results of the electrochemical impedance spectra showed that the addition of carbon nanotubes to the solid electrolyte produced a mild conductivity effect even when only 0.5% of the carbon nanotubes were present. scanning electron microscopy images of $\text{CNTs}@\text{LATP}$ showed that nanopores consisting of many carbon nanotubes were formed and some LATP particles grew on the surface of the nanotubes, forming dense attachments. SEM images of $(\text{CNTs}+\text{LFP})@\text{LATP}$ show that in single-step hydrothermal grinding, LATP can be deposited on the surface of LFP particles forming a coating, while in ball milling, more dispersed LATP can be seen. charge and discharge cycle tests. The results show that all cells can be cycled stably for more than 100 hours.

Катализаторы окисления СО на основе сложных никельсодержащих антимоноатов лантана и висмута

Плукчи К.Р.

Руководитель: д.х.н., гл.н.с. Егорышева А. В., к.х.н., доц. Колесник И. В.

Известно, что антимоноаты $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$) со структурой розиаита и $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ ($\text{Ln}=\text{Pr}-\text{Tb}$) со структурой пирохлора проявляют высокие каталитические свойства в реакции окисления СО, чему способствуют окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+}\leftrightarrow\text{Sb}^{5+}$ и $\text{Fe}^{2+}\leftrightarrow\text{Fe}^{3+}$ на их поверхности. Каталитические свойства антимоноатов никеля ранее не рассматривались. Целью данной работы является создание материалов, перспективных для использования в реакциях каталитического окисления СО, на основе сложных антимоноатов систем $(\text{Bi}/\text{La})_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$.

Систематический поиск фаз в системе $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$ ранее не проводился. Были известны фазы $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$. Поэтому для расширения круга объектов, обеспечивающих полноту исследования, проведена триангуляция системы $\text{La}_2\text{O}_3-\text{NiO}-\text{Sb}_2\text{O}_5$. Найдены три новые фазы: $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ и $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Поскольку соединение со структурой пирохлора в данной системе не образуется, мы исследовали висмутсодержащий пирохлор состава $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$.

Первичное изучение каталитических свойств образцов с различной структурой и составом показало, что наиболее перспективными для окисления СО оказались $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ и $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$. Разработаны методики получения этих соединений с помощью методов синтеза: цитратного и соосаждения. Проведен анализ зависимости их каталитических свойств и морфологии от метода и условий синтеза. В случае $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ также предложена методика гидротермального синтеза при микроволновом воздействии и без него.

Методами РФА, SEM и EDX удалось проследить последовательность фазовых превращений в процессе гидротермального синтеза $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$.

Показано, что наибольшую активность проявили $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, полученный цитратным методом. Температуры 90% конверсии CO составили 336. Показана возможность одностадийного синтеза в гидротермальных условиях образца $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ с нанесенными нанокристаллами $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Этот образец обеспечивает 90% конверсию CO при температуре 235°C, что показало бесспорное преимущество гидротермального метода синтеза. Показана стабильность синтезированных катализаторов и отсутствие потребности в их регенерации.

На примере $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$, методами РФЭС, ИК- in situ и O_2 -TPD изучена поверхность катализатора до и после катализа. Показано, что окисление CO происходит путем образования поверхностных карбонатных структур. При этом на поверхности катализатора происходят окислительно-восстановительные процессы $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ и $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$, но основным состоянием сурьмы на поверхности является Sb^{3+} . Был предложен вероятный механизм реакции с участием активных каталитических центров $-\text{[Sb}^{3+} - \text{V}_\text{O} - \text{Ni}^{3+}]$ -, где V_O - - вакансия кислорода, захватившая электрон. Механизм соответствует модели Марса-ван-Кревелена.

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

1. Латыпова К.Р., Голодухина С.В., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В., *Каталитические свойства сложных антимонатов висмута, железа и никеля в реакции окисления CO* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 6–9 апреля 2021, с. 260–261.
2. Латыпова К.Р., *Разработка методики синтеза высокодисперсного пирохлора $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ в гидротермальных условиях* // **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 5–8 апреля 2022, с. 207.
3. Голодухина С.В., Латыпова К.Р., Разворотнева Л.С., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В., *Новые катализаторы окисления CO на основе сложных антимонатов Fe, Co и Ni* // **XII Международное курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, сборник статей. Санкт-Петербург, Россия, 27–29 сентября 2022, с. 15–16.
4. Голодухина С.В., Латыпова К.Р., Разворотнева Л.С., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В., *Новые антимонаты кобальта и никеля, активные в реакции каталитического окисления CO* // **XII Международное курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, сборник статей. Санкт-Петербург, Россия, 27–29 сентября 2022, с. 47–48.
5. Плукчи К.Р., Голодухина С.В., Эллерт О.Г., Либерман Е.Ю., Егорышева А.В., *Катализаторы окисления CO на основе сложных никельсодержащих антимонатов лантана и висмута* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3–7 апреля 2023, с. 55.

CO oxidation catalysts based on complex nickel-containing lanthanum and bismuth antimonates

Plukchi K.R.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Principal Researcher Egorysheva A.V., Ph.D., Associate Professor Kolesnik I. V.

Antimonates of the form $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ (Ln=La-Sm) with a rosielite structure and $\text{Ln}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{SbO}_7$ (Ln=Pr-Tb) with a pyrochlore structure have been shown to exhibit high catalytic activity in the CO oxidation reaction due to the $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ and $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ redox processes on their surface. However, the catalytic properties of nickel antimonates have not been previously studied. The aim of this work is to create materials promising for use in catalytic oxidation reactions of CO, based on complex antimonates of $(\text{Bi}/\text{La})_2\text{O}_3$ -NiO-Sb₂O₅ systems.

A systematic search for phases in the La_2O_3 -NiO-Sb₂O₅ system has not been previously conducted. Only the phases $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_9$ were known. To expand the range of objects that ensure the completeness of the study, a triangulation of the La_2O_3 -NiO-Sb₂O₅ system was performed. Three new phases were discovered: $\text{LaNi}_2\text{SbO}_6$, $\text{La}_4\text{Sb}_2\text{O}_{11}$ and $\text{La}_2\text{NiSb}_2\text{O}_9$. Since a pyrochlore-structured compound is not formed in this system, a bismuth-containing pyrochlore of composition $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ was investigated.

Preliminary studies of samples with different structures and compositions showed that $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ and $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ were the most promising for CO oxidation. Methods for obtaining these compounds were developed using citrate and co-precipitation synthesis methods. An analysis of their catalytic properties and morphology as a function of synthesis method and conditions was performed. For $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$, a method for hydrothermal synthesis with and without microwave irradiation was also proposed. Using XRD, SEM, and EDX, the phase transformation sequence during the hydrothermal synthesis of $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ was traced.

It was shown that $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ synthesized by the citrate method exhibited the highest activity, with 90% CO conversion achieved at 336°C. The possibility of one-step synthesis of $\text{Bi}_{1.8}\text{Ni}_{0.87}\text{Sb}_{1.33}\text{O}_7$ sample with deposited Ni(OH)₂ nanocrystals under hydrothermal conditions has been demonstrated. This sample provides 90% conversion of CO at a temperature of 235°C, which showed the undeniable advantage of the hydrothermal synthesis method. The stability of the synthesized catalysts and the absence of the need for regeneration were demonstrated.

The surface of the $\text{LaNi}_{1/3}\text{Sb}_{5/3}\text{O}_6$ catalyst before and after catalysis was studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), in situ infrared spectroscopy (IR-in situ), and O₂ temperature-programmed desorption (O₂-TPD). It was shown that CO oxidation occurs through the formation of surface carbonate structures. In addition, oxidation-reduction processes of $\text{Sb}^{3+} \leftrightarrow \text{Sb}^{5+}$ and $\text{Ni}^{2+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+}$ occur on the catalyst surface, but the main state of antimony on the surface is Sb^{3+} . A probable reaction mechanism involving active catalytic centers $-\text{[Sb}^{3+} - \text{V}_{\text{O}} - \text{Ni}^{3+}]$ -, where V_O- is an oxygen vacancy that has captured an electron, was proposed. The mechanism is consistent with the Mars-van Krevelen model.

Разработка планарных термокаталитических сенсоров водорода

Калинин И.А.

Руководители: к.х.н., асс. Росляков И.В., к.х.н., доц. Колесник И.В.

Экологически чистое водородное топливо уже сейчас составляет значительную долю в энергетическом секторе экономики. Быстро растущее использование водорода обусловлено

такими его важными характеристиками, как высокая удельная плотность энергии, доступность, экологичность и многообразие способов производства. Однако, существенным недостатком использования водорода является его высокая взрыво- и пожароопасность. В настоящее время для анализа содержания водорода в атмосфере наиболее широко используют термокаталитические газовые сенсоры пеллисторного типа. Их принцип работы основан на беспламенном сгорании водорода на частицах катализатора и измерении количества выделившейся при этом теплоты, которое пропорционально концентрации водорода в анализируемой газовой смеси. Актуальными задачами в области разработки термокаталитических сенсоров являются миниатюризация и переход от пеллисторной к планарной технологии, повышение чувствительности и срока службы.

Целью данной работы является создание планарных термокаталитических сенсоров водорода с аттестацией функциональных характеристик полученных устройств в различных режимах работы, а также изучение химических превращений катализатора в процессе работы сенсора и их влияния на сенсорный сигнал.

Чувствительный элемент термокаталитических сенсоров представляет собой платиновый микронагреватель (толщина 500 нм), сформированный методом фотолитографии и магнетронного напыления на поверхности пористого анодного оксида алюминия (АОА) (толщина 30 мкм). В каналах АОА, который одновременно является носителем катализатора, методом пропитки водными растворами комплексов палладия и платины в мольном соотношении 3:1 с последующим отжигом получены частицы катализатора.

Дрейф сопротивления полученных платиновых микронагревателей не превышает 1 %/месяц при температуре активной зоны 500 °С, а энергопотребление составляет около 60 мВт. Планарные устройства характеризуются низкой инерционностью работы (~ 100 мс) и позволяют достичь высокой однородности нагрева катализатора. Чувствительность разработанных сенсоров при рабочей температуре 500 °С составила 76 ± 3 мВ/об. % H₂, предел обнаружения по водороду 12 млн⁻¹, время отклика около 0,4 с. Использование предлагаемого в работе импульсного режима работы сенсора позволяет снизить его энергопотребление до 8 мВт. Установлено, что влажность анализируемой газовой смеси в диапазоне от 6 до 90% не оказывает заметного влияния на сенсорный отклик.

При плавном увеличении температуры катализатора наблюдается скачок сенсорного отклика при температуре около 110 °С от 0 до 40 мВ/об. % H₂, который не наблюдается на последующем циклическом изменении температуры. Методом *operando* рентгеновской спектроскопии поглощения показано, что данный скачок обусловлен восстановлением частиц катализатора, который находится в окисленном состоянии при работе сенсора на воздухе. В водород-воздушной атмосфере при температурах ниже 100 °С катализатор восстанавливается до металлического палладия, что обуславливает указанный скачок сенсорного отклика.

Таким образом, достигнутые в ходе работы характеристики планарных термокаталитических сенсоров водорода: высокая чувствительность, малое время отклика, низкое энергопотребление и высокая стабильность работы свидетельствуют об их высокой конкурентоспособности на рынке и перспективах их практического использования.

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

1. [Kalinin I.A.](#), Davydov_A.D., Napolskii K.S., Sobolev A., Shatalov M., Zinigrad M., Bograchev D., *Template-assisted electrodeposition of metals: A method for determining the fraction of active nanopores* // **Electrochemistry Communications**, 2023, 149, p. 107469 doi: 10.1016/j.elecom.2023.107469.
2. [Kalinin I.A.](#), Davydov_A.D., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Sobolev A., Shatalov M., Zinigrad M., Bograchev D., *Influence of natural convection on the electrodeposition of*

- copper nanowires in anodic aluminium oxide templates*// **Electrochimica Acta**, 2023, 441, p. 141766 doi: 10.1016/j.electacta.2022.141766.
3. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Khmelenin D.N., Napolskii K.S., *Long-Term Operational Stability of Ta/Pt Thin-Film Microheaters: Impact of the Ta Adhesion Layer*// **Nanomaterials**, 2023, 13(1), p. 94 doi: 10.3390/nano13010094.
 4. Kalinin I.A., Roslyakov I.V., Tsymbarenko 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, p. 112457 doi: 10.1016/j.sna.2020.112457.
 5. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Влияние адгезионного слоя тантала на микроструктуру и долговременную стабильность микронагревателей на основе платины* // **Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 2-3 ноября 2022, с. 128.
 6. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Исследование рекристаллизации пленок Ta/Pt для создания микронагревателей: влияние адгезионного слоя Ta* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов. Красновигово, Московская область, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 87.
 7. Калинин И.А., Напольский К.С., Бограчев Д.А., *Темплатное электроосаждение металлических нанонитей: влияние естественной конвекции* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов. Красновигово, Московская область, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 85.
 8. Плешаков Г.А., Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Создание микронагревателей на основе тонких плёнок сплава платины с родием, модифицированных термостойкими оксидами* // **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 5-8 апреля 2022, с. 213.
 9. Плешаков Г.А., Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Повышение термической стабильности плёнок Pt/Rh путём создания промежуточных слоёв из термостойких оксидов* // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.
 10. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Разработка тонкопленочных микронагревателей для создания сенсоров водорода нового поколения* // **XXII Межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова «Концентрированные потоки энергии в космической технике электронике, экологии и медицине»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-23 ноября 2021, с. 52-53.
 11. Калинин И.А., Росляков И.В., Напольский К.С., *Тонкопленочные микронагреватели на основе платины для газовых сенсоров* // **Международная молодежная научная конференция "Современные тенденции развития функциональных материалов"**, сборник тезисов. Сочи, Россия, 11-13 ноября 2021, с. 55.
 12. 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.
 13. 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.

14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. 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.

Development of planar catalytic hydrogen sensors

Kalinin I.A.

Supervisors: Ph.D., Assistant Prof. Roslyakov I.V., Ph.D., Associate Prof. Kolesnik I.V.

Environmentally friendly hydrogen fuel makes up a significant part in the energy sector of the economy nowadays. Hydrogen important characteristics, including its high specific energy density, availability, environmental friendliness, and diverse production methods, are responsible for its swift adoption. However, a significant disadvantage of using hydrogen is its high explosion and fire hazard. Pellistor-type catalytic gas sensors are currently most widely used for analysing the hydrogen concentration in the atmosphere. Their operation principle is based on the flameless combustion of hydrogen on catalyst particles and the measurement of the amount of heat released in this process, which is proportional to the concentration of hydrogen in the analysed gas mixture. Miniaturization and transition from pellistor to planar technology, increasing sensitivity and long-term stability are the actual problems in the development of catalytic sensors.

The aim of this work is to create planar catalytic hydrogen sensors with a further examination of the functional characteristics of the obtained devices in various operating modes, as well as to study the chemical transformations of the catalyst during the operation of the sensors and their influence on the sensor response.

The sensitive element of catalytic sensors is a platinum microheater (500 nm thickness) formed by photolithography and magnetron sputtering on the surface of porous anodic aluminium oxide (AAO) (30 μm thickness). Catalyst particles were obtained in the channels of AAO, which is simultaneously a catalyst carrier, by impregnation with aqueous solutions of palladium and platinum complexes in a molar ratio of 3:1 followed by annealing.

The resistance drift of the fabricated platinum microheaters does not exceed 1%/month at the active zone temperature of 500 °C, and the power consumption is about 60 mW. Planar devices are characterized by short thermal response (~ 100 ms) and make it possible to achieve high uniformity of catalyst heating. The sensitivity of the developed sensors at an operating temperature of 500 °C was 76 ± 3 mV/vol. % H₂, detection limit for hydrogen is 12 ppm, response time is about 0.4 s. The use of the pulsed supply voltage mode of sensor operation proposed in the work allows reducing its power consumption to 8 mW. It has been studied that the humidity of the analysed gas mixture in the range from 6 to 90% does not have a noticeable effect on the sensor response.

With a gradual increase in the temperature of the catalyst, a sharp increase in the sensor response is observed at a temperature of about 110 °C from 0 to 40 mV/vol. % H₂, which is not observed on subsequent temperature cycling. *Operando* X-ray absorption spectroscopy showed that this sharp increase is due to the reduction of catalyst particles, which is in the oxidized state when the sensor is exposed to air. In a hydrogen-air atmosphere at temperatures below 100 °C, the catalyst is reduced to metallic palladium, which causes the indicated sharp increase in the sensor response.

Thus, the characteristics of planar catalytic hydrogen sensors achieved during the work: high sensitivity, short response time, low power consumption and high long-term stability of operation indicate their high competitiveness in the market and the prospects for their practical application.

Исследование влияния катионов щелочных и щелочно-земельных элементов на проницаемость газов и паров мембран на основе оксида графена

Матвеева А. С.

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А. А.

В последнее время наблюдается активный рост интереса к использованию мембран на основе оксида графена (ОГ). Массоперенос в таких мембранах осуществляется через межслоевое пространство наноллистов ОГ, которое может варьироваться в широких пределах (от 0,7 до 1,2 нм) в зависимости от внешних условий и химического состава наноллистов. Одним из эффективных способов управления величиной межслоевого расстояния в ОГ является интеркаляция катионов в межслоевое пространство. Согласно литературным данным, внедрение катионов приводит к существенному изменению межплоскостного расстояния в ОГ. Однако в научной литературе отсутствуют данные о влиянии интеркаляции катионов на транспортные свойства газов и паров мембран на основе ОГ.

В связи с этим целью работы стало установление взаимосвязи газо- и паропроницаемости мембран на основе ОГ с природой катионов, введенных в межслоевое пространство ОГ. Для достижения поставленной цели был синтезирован ОГ, изготовлены композиционные мембраны ОГ/анодный оксид алюминия (АОА),

исследована сорбция катионов щелочных и щелочно-земельных металлов пленками ОГ, а также измерена проницаемость газов и паров через мембраны ОГ/АОА, модифицированные щелочными и щелочно-земельными катионами.

ОГ был синтезирован модифицированным методом Хаммерса с массовым соотношением графит : $\text{KMnO}_4 = 1 : 16$. Методом малоугловой дифракции в скользящем падении было установлено, что сорбция катионов ОГ сопровождается существенным изменением межплоскостного расстояния, изменяющегося в диапазоне от 1,1 нм до ~4,0 нм, в зависимости от природы интеркалируемых ионов и их концентрации. Сорбционная емкость пленок ОГ была исследована методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Было показано, что сорбционная емкость ОГ увеличивается в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Rb}^+$ симбатно с уменьшением радиусов гидратированных катионов. Для 1 М растворов MeCl_n максимальная сорбционная емкость составила 2,06 ммоль $\text{Me}^{n+}/\text{г}$ ОГ (Rb), минимальная – 0,88 ммоль $\text{Me}^{n+}/\text{г}$ ОГ (Li). При этом среднее расстояние между ионами в интеркалированном ОГ согласуется с диаметрами гидратированных катионов.

Композиционные мембраны ОГ были получены посредством нанесения на вращающуюся подложку водно-метанольной суспензии ОГ на АОА. Установлено, что проницаемость композитных мембран ОГ/АОА по постоянным газам (H_2 , He, N_2 , SF_6) существенно увеличивается при интеркаляции однозарядных катионов и существенно уменьшается при интеркаляции двухзарядных катионов, тогда как проницаемость по парам воды остается практически неизменной. Изменение проницаемости отнесено к блокировке внутрислоевых дефектов ОГ двухзарядными катионами и изменению степени гофрировки листов при интеркаляции. Использование ОГ, интеркалированного Ca^{2+} , позволило увеличить селективность разделения $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ до более, чем 9000.

Таким образом, использование мембран ОГ модифицированных двухзарядными катионами (Mg^{2+} и Ca^{2+}) позволяет значительно повысить селективность разделения смесей паров воды и индивидуальных газов, и может являться средством создания высокоэффективных мембран для осушения газов и мембранной дистилляции для обессоливания воды.

Permeability of Alkali and Alkali-Earth-Loaded Graphene Oxide Membranes

Matveeva A. S.

Supervisor: Ph.D., Associated Professor Eliseev A. A.

Recently, there has been an active growth of interest in the use of membranes based on graphene oxide (GO). Mass transfer in such membranes occurs through the interlayer space of GO nanosheets, which can vary over a wide range (from 0.7 to 1.2 nm) depending on the external conditions and the chemical composition of the nanosheets. One of the effective ways to control the interlayer distance (or d-spacing) in GO is the intercalation of cations into the interlayer space. According to the literature data, the introduction of cations leads to a significant change in the interplanar spacing in GO. However, there are no data in the scientific literature on the effect of cation intercalation on the transport properties of gases and vapors in membranes based on GO.

In this regard, the aim of the work was to establish the relationship between the gas and vapor permeability of membranes based on GO and the nature of cations introduced into the interlayer space of GO. To achieve this goal, GO was synthesized, GO/anodic alumina (AOA) composite membranes were fabricated, the sorption of alkali and alkali-earth metal cations by GO films was studied, and the permeability of gases and vapors through GO/AOA membranes modified with alkali and alkali-earth cations.

GO was synthesized by the modified Hummers method with a mass ratio of graphite : $\text{KMnO}_4 = 1 : 16$. Using small-angle grazing incidence diffraction, it was found that the sorption of GO cations is accompanied by a significant change in the interplanar distance, varying in the range from 1.1 nm to ~4.0 nm, depending on the nature of intercalated ions and their concentration. The sorption capacity of GO films was studied by inductively coupled plasma mass spectrometry. It was shown that the sorption capacity of GO increases in the series $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Rb}^+$ symbatically with a decrease in the radii of hydrated cations. For 1 M MeCl_n solutions, the maximum sorption capacity was 2,06 mmol Me^{n+}/g GO (Rb), the minimum was 0,88 mmol Me^{n+}/g GO (Li). In this case, the average distance between ions in intercalated GO is consistent with the diameters of hydrated cations.

Composite GO membranes were obtained by depositing an aqueous methanol suspension of GO on the AOA onto a rotating substrate. It has been established that the permeability of GO/AOA composite membranes for permanent gases (H_2 , He, N_2 , SF_6) increases significantly upon intercalation of singly charged cations and decreases significantly upon intercalation of doubly charged cations, while the permeability remains virtually unchanged for water vapor. The change in permeability was attributed to the blocking of intralayer defects in GO by doubly charged cations and the change in the degree of sheet corrugation during intercalation. The use of GO intercalated with Ca^{2+} made it possible to increase the $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ separation selectivity to more than 9000.

Thus, the use of GO membranes modified with doubly charged cations (Mg^{2+} and Ca^{2+}) can significantly increase the selectivity of separation of mixtures of water vapor and individual gases, and can be a means of creating highly efficient membranes for drying gases and membrane distillation for water desalination.

Получение тонких пленок галогенплюмбатов путём конверсии свинец-содержащих прекурсоров полигалогенидами метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях

Судаков А.А.

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

Солнечные элементы на основе гибридных галогенидов свинца («перовскитные солнечные элементы») являются одной из конкурентных технологий современной фотовольтаики благодаря высоким достигнутым значениям эффективности устройств, низкой стоимости производства материалов и возможности их работы в тандеме с кремниевыми солнечными элементами. Однако растворные методы нанесения плёнок гибридных перовскитов, с помощью которых получают устройства с рекордными значениями КПД, являются сложно масштабируемыми в связи с особенностями кристаллизации конечных соединений и их прекурсоров из полярных апротонных растворителей. Данная проблема обуславливает актуальность разработки новых химических подходов к получению пленок гибридных галогенидов большой площади.

Целью данной работы является развитие нового подхода к масштабируемому получению плёнок светопоглощающего слоя на основе гибридных галогенидов свинца посредством превращения тонких пленок различных свинец-содержащих прекурсоров в гибридный перовскит при их погружении в растворы реакционных полииодидных расплавов (РПР) на основе полииодидов метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-nI}_2$ (MAI-nI_2) и формамидиния $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I-mI}_2$ (FAI-mI_2) в толуоле с добавками иода и изопропанола.

В рамках работы были поставлены и решены следующие задачи: (1) выявление экспериментальных условий для получения однофазных плёнок гибридного перовскита с требуемой морфологией из набора прекурсорных плёнок – Pb, PbI₂, кристаллосольвата PbI₂*DMSO – в зависимости от концентраций реагентов в растворе; (2) оценка влияния добавки хлорида свинца в плёнку прекурсора на состав и морфологию конечных плёнок перовскита; (3) сборка тестовых перовскитных солнечных элементов для апробирования полученных плёнок в качестве светопоглощающего функционального материала.

По данным рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии было выявлено, что выдерживание плёнок прекурсоров в растворах "толуол+0,5-1% изопропанола" с суммарной концентрацией FAI₃ и MAI₃ 3-6,3 мМ и концентрацией I₂ 80-640 мМ при температуре 50°C позволяет получать однофазные плёнки перовскита при времени конверсии 6-20 минут в зависимости от предыстории синтеза прекурсора. После полной конверсии Pb и PbI₂ в перовскит наблюдалось отслаивание продукта от подложки, предположительно, из-за механических напряжений, связанных с существенным изменением объёма плёнки, чего удалось избежать при использовании прекурсора с оптимальным мольным объёмом (PbI₂*DMSO).

Для дальнейшей оптимизации морфологии плёнки и уменьшения количества пор на интерфейсе между подложкой и плёнкой перовскита использовалась добавка 0-20 мол.% PbCl₂ в раствор прекурсора свинца. В ходе конверсии и дальнейшего отжига плёнок с добавкой происходит рекристаллизация материала с участием легкоплавких органических хлоридов, и, например, для перовскита MA_{0,4}FA_{0,6}PbI₃ наблюдается увеличение среднего размера зёрен на 160% до 670±280 нм и уменьшение количества пор на интерфейсе, что приводит к увеличению КПД конечных устройств.

На основе плёнок перовскита MA_{1-x}FA_xPbI₃, полученных из кристаллосольвата PbI₂*DMSO были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой FTO/TiO₂/SnO₂/Перовскит/Spiro-OMeTAD/Au/MoO₃/инкапсулятор со стабилизированным КПД до 11%, сохраняющимся спустя 800 часов непрерывной работы. Замещение 10% йодида свинца на PbCl₂ позволило поднять КПД устройств до 12%.

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 тонких плёнок галогенпльмбатов путём конверсии свинец содержащих прекурсоров полигалогенидами метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2023"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023
3. Судаков А.А., Белич Н.А., *Получение тонких плёнок галогенпльмбатов путём конверсии свинец-содержащих прекурсоров в растворах полигалогенидов метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях* // **XIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ по общей и неорганической химии**", сборник тезисов. Москва, Россия, 4-7 апреля 2023, с.68
4. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б. *Получение тонких плёнок галогенпльмбатов путём конверсии свинец содержащих прекурсоров полигалогенидами метиламмония и формамидиния в неполярных растворителях* // **Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов»**, сборник тезисов. Сириус, Россия, 16-18 ноября 2022
5. Судаков А.А., Белич Н.А., *Получение тонких плёнок галогенпльмбатов путём конверсии свинец содержащих прекурсоров полигалогенидами метиламмония и*

- формамидиния в неполярных растворителях // XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022*
6. 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*
 7. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Получение тонких пленок галогенпльумбатов 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*
 8. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез плёнок SnO_2 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.*
 9. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез плёнок SnO_2 методами химического осаждения и спрей пиролиза для использования в качестве электрон проводящего слоя в перовскитных солнечных элементах // Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРРП-2019), сборник тезисов. Moscow, Россия, 14-15 октября 2019.*
 10. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Получение плёнок $MAPbI_3$ при взаимодействии PbI_2 с реакционным полииодидными расплавами состава $MAI-nI_2$ // XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых, сборник тезисов. Иваново, Россия, 21-27 апреля 2019, с. 20*
 11. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез и исследование пленок SnO_2 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*
 12. Судаков А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б., *Синтез и исследование плёнок легированного SnO_2 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.*
 13. Судаков А.А., Белич Н.А., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Получение пленок $MAPbI_3$ при взаимодействии PbI_2 с реакционными полииодидными расплавами состава $MAI-nI_2$ // VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА», сборник тезисов. Суздаль, Россия, 1-5 октября 2018, с. 422*
 14. Судаков А.А., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Получение микроразмерных частиц PbI_2 разной морфологии и исследование их взаимодействия с реакционным полииодидным расплавом $MAI-nI_2$ // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2018", сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.*

Synthesis of complex lead halides thin films via conversion of lead-containing precursors by methylammonium and formamidinium polyhalides in nonpolar solvents

Sudakov A.A.

Supervisor: Ph.D., Head of Laboratory Tarasov A.B., Ph.D., Junior Researcher Belich N.A.

Solar cells based on hybrid lead halides (“perovskite solar cells”) attracts increasing attention due to the high achieved values of device efficiency, low cost of production of materials and the possibility of cooperation with silicon solar cells. However, solution methods for hybrid halides films deposition, which are currently used to obtain elements with record efficiency values, are difficult to scale due to the peculiarities of crystallization of final compounds and their precursors from polar aprotic solvents [2]. This determines the relevance of developing new chemical approaches for obtaining thin films of hybrid halides on large surfaces.

The aim of this work is developing a new approach to the scalable production of light-absorbing layer films based on hybrid lead halides by converting thin films of various lead-containing precursors into hybrid perovskite by immersing them in solutions of reactive polyiodide melts (RPR) based on methylammonium polyiodides $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-nI}_2$ (MAI-nI₂) and formamidinium $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{I-mI}_2$ (FAI-mI₂) in toluene with additions of iodine and isopropanol.

Following tasks were set and solved: (1) identification of experimental conditions for obtaining single-phase hybrid perovskite films with the required morphology from a set of precursor films - Pb, PbI₂, crystal solvate PbI₂*DMSO - depending on the concentrations of reagents in the solution; (2) investigation into the impact of lead chloride additive to the precursor film on the composition and morphology of the final perovskite films; (3) assembly of perovskite solar cells to test the resulting films as a light-absorbing functional material.

According to the XRD and SEM data, it was revealed that immersion of the precursor films in solutions of "toluene + 0.5-1% isopropanol" with a total concentration of FAI₃ and MAI₃ 3-6.3 mM and an I₂ concentration of 80-640 mM at a temperature of 50°C allows to obtain single-phase perovskite films within a conversion time of 6-20 minutes, depending on the precursor synthesis history. After the complete conversion of Pb and PbI₂ to perovskite, the product delaminates from the substrate, presumably due to mechanical stresses caused by significant change in the film volume, which was avoided in the case of a precursor with an optimal molar volume (PbI₂*DMSO).

To further optimize the film morphology and reduce the number of pores at the interface between the substrate and the perovskite film, 0–20 mol % PbCl₂ was added to the lead precursor solution. During the conversion and further annealing of the films with the additive, the material recrystallizes with the participation of low-melting organic chlorides, and, for example, for perovskite MA_{0.4}FA_{0.6}PbI₃, an increase in the average grain size by 160% to 670 ± 280 nm and a decrease in the number of pores at the interface are observed, which leads to an increase in the efficiency of end devices.

Solar cells with the FTO/TiO₂/SnO₂/Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au/MoO₃/encapsulator architecture were assembled using MA_{0.4}FA_{0.6}PbI₃ perovskite films obtained from PbI₂*DMSO crystalline solvate. The devices remained a stabilized efficiency of up to 11% after 800 hours of continuous work. The replacement of 10% of lead iodide with PbCl₂ allowed to increase the efficiency of the solar cells up to 12%.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

Электронная версия брошюры

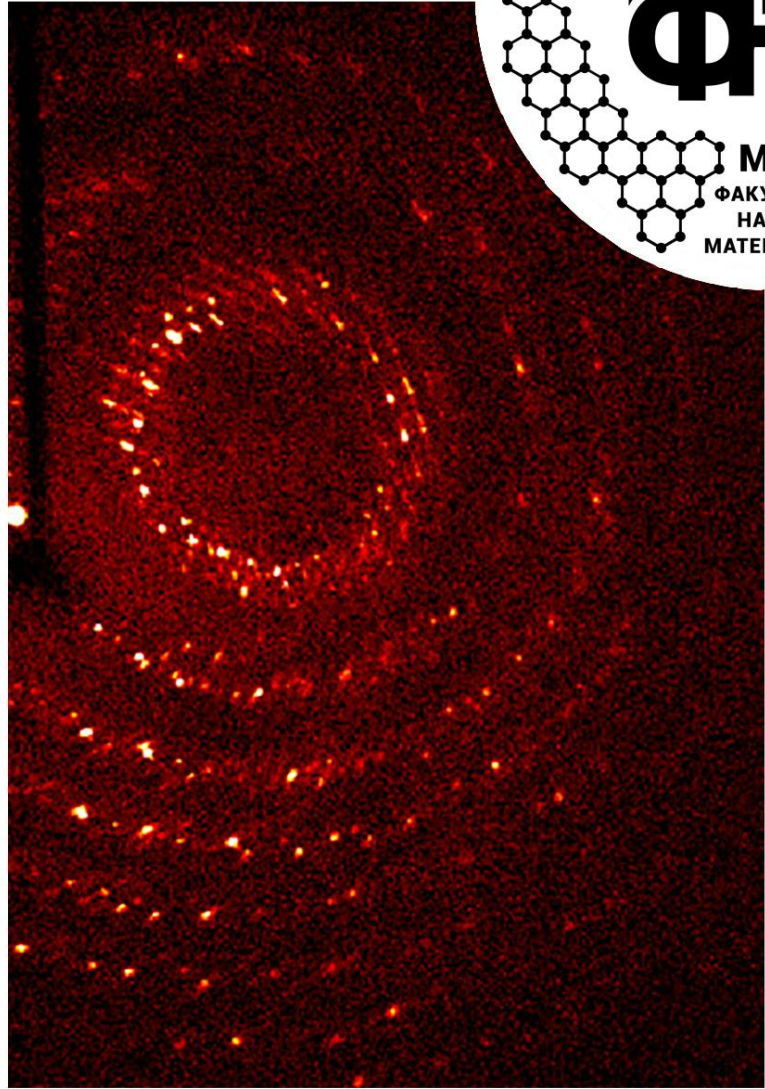
часть 1



часть 2



На обложке представлен фрейм рентгеновского детектора Photon III с дифракционной картиной полядерного гидрокомплекса эрбия. Автор – выпускник магистратуры ФНМ МГУ-ППИ 2023 года Чай Хаоян, проходящий включенное обучение на ФНМ МГУ.



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