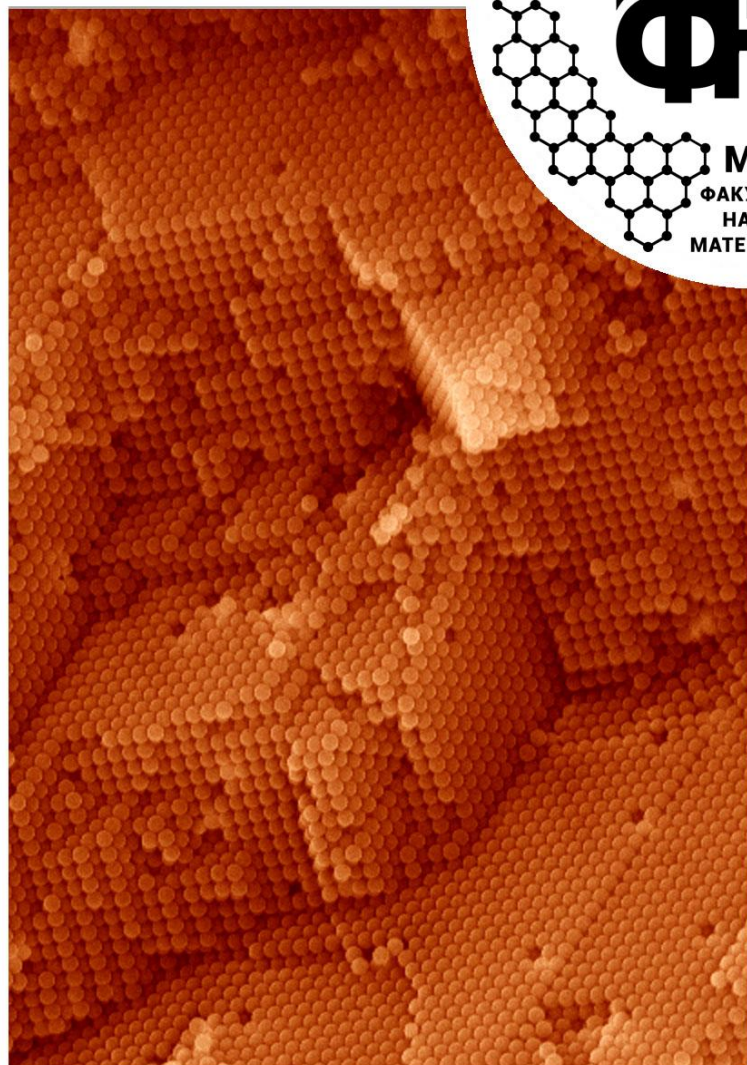
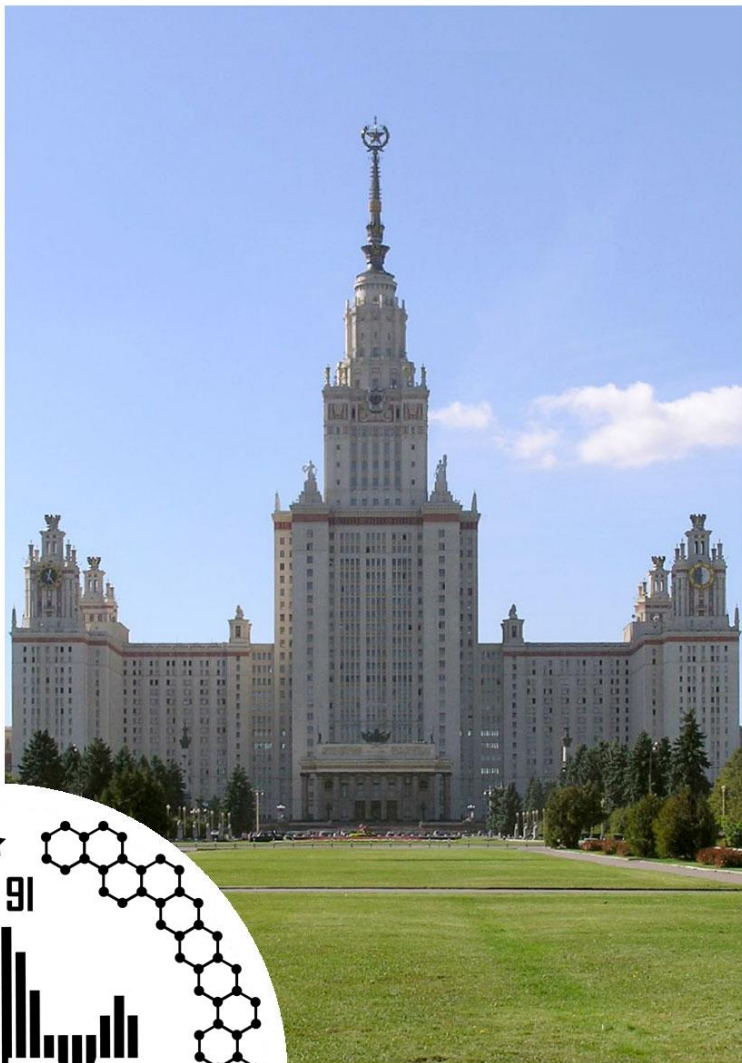


Материалы к  
защитам  
магистерских  
выпускных  
квалификационных  
работ

2021



Факультет  
наук о  
материалах  
МГУ

[www.fnm.msu.ru](http://www.fnm.msu.ru)  
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ .....</b>	<b>3</b>
<b>Состав Государственной экзаменационной комиссии .....</b>	<b>6</b>
<b>Расписание защит магистерских квалификационных работ .....</b>	<b>8</b>
25 мая (вторник) .....	8
26 мая (среда).....	9
27 мая (четверг) .....	10
28 мая (пятница) .....	11
<b>Аннотации магистерских квалификационных работ .....</b>	<b>12</b>
Котцов С.Ю. ....	12
Зверева А.Р. ....	15
Лазаренко Д.А. ....	17
Черноухов И.В. ....	19
Слепцова А.Е. ....	22
Королёв В.В. ....	26
Одинаева А.Т. ....	28
Дранков Д.Н. ....	30
Кондратьева Е. ....	32
Яковлев М.В. ....	33
Теплоногова М.А. ....	36
Лю Ю. ....	41
Лаълбекова Р.С. ....	42
Хворостинин Е.Ю. ....	46
Конюхова А.Д. ....	48
Гак А.С. ....	50
Втюрина Е.С. ....	53
Назарова Х.Д. ....	55
Перанидзе К.Х. ....	58
Акбар Ф.Я. ....	61
Тутанцев А.С. ....	65

---

## 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», «Основы научного перевода», «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 фа-

культета 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 2021 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Московский физико-технический институт, ООО «Итекма», ООО «СИННОВАЦИИ». Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Институте Макса Планка в Штутгарте и Гейдельбергском университете (Германия).

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 2013-2020 годы представлено в таблице.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20
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
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0
«удовлетв.»	2	1	0	0	0	1	0	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГЭК	5	5	5	4	5	8	7	5
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14

В 2021 году магистерские квалификационные работы будет защищать 21 выпускник. Общее число их публикаций составляет 182, из них 45 статей и 2 патента на изобретение. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, радиохимии, высокомолекулярных соединений, химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, на кафедрах наноматериалов, междисциплинарного материаловедения и в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики факультета наук о материалах МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Федеральном исследовательском центре химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

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

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук Колмаковым Алексеем Георгиевичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, ассистент кафедры наноматериалов ФНМ Семенова Анна Александровна.

# СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Колмаков Алексей Георгиевич (председатель)	член-корреспондент РАН, д.т.н., заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
2	Антипов Евгений Викторович	член-корреспондент РАН, член Европейской Академии наук, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой электрохимии, заведующий лабораторией неорганической кристаллохимии и заведующий лабораторией фундаментальных исследований проблем получения алюминия, химический факультет МГУ
3	Бойнович Людмила Борисовна	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
4	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка», советник Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов
5	Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., доцент, факультет наук о материалах МГУ, заместитель декана химического факультета МГУ по программе развития МГУ и функционированию центров коллективного пользования
6	Горбунова Юлия Германовна	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
7	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганического материаловедения химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
8	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Институт проблем химической физики РАН
9	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ

10	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
11	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
12	Кнотьюко Александр Валерьевич	д.х.н., профессор, кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
13	Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии легких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
14	Мешалкин Валерий Павлович	академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
15	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
16	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
17	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией ядерных технологий Академического департамента ядерных технологий Школы естественных наук, Дальневосточный федеральный университет
18	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
19	Хейфец Людвиг Ишневич	д.ф.-м.н., профессор, в.н.с., кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
20	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
21	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., заместитель декана по учебной работе, факультет наук о материалах МГУ
22	Шевельков Андрей Владимирович	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
23	Яшина Лада Валерьевна	д.х.н., в.н.с., кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

# РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

25 мая (вторник)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Котцов Сергей Юрьевич	Аэрогели на основе диоксида кремния, модифицированные наночастицами серебра	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	к.х.н., зав.лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич	к.х.н. Капитанова Олеся Олеговна, с.н.с., лаборатория нанооптики и плазмоники, МФТИ; м.н.с., лаборатория бионалитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Зверева Анастасия Романовна	Фото- и газочувствительные свойства нанокompозитов на основе нанокристаллического ZnO и нанокристаллов CsPbX <sub>3</sub> (X=Cl,Br,I)	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Чижов Артём Сергеевич	к.ф.-м.н., доц. Зайцев Владимир Борисович, Физический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Лазаренко Дарья Алексеевна	Синтез нанокompозитных катализаторов гидрирования CO <sub>2</sub> восстановительным разложением Nd <sub>1,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> NiO <sub>4</sub>	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович; асп. 4 г/о Малышев Сергей Андреевич	к.х.н., н.с. Евдокименко Николай Дмитриевич, Лаборатория разработки и исследования полифункциональных катализаторов (№14), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
13:20 – 14:05	Черноухов Иван Владимирович	Автоматизированный поиск низкоразмерных магнетиков и его реализация: треугольные кластеры в соединении K <sub>5</sub> Fe <sub>3</sub> O(SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> •10H <sub>2</sub> O	Лаборатория квантовых кооперативных явлений, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, физический факультет МГУ	к.ф.-м.н., физик Козлякова Екатерина Сергеевна	к.г.-м.н., в.н.с. Шванская Лариса Викторовна, Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, геологический факультет МГУ
14:05 – 14:50	Слепцова Анастасия Евгеньевна	Однодоменные частицы гексаферрита стронция, легированного хромом	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артёмович	к.х.н., с.н.с. Глазкова Яна Сергеевна, Лаборатория ядерно-химического материаловедения, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ
14:50 – 15:35	Королёв Владимир Викторович	Динамика движения магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция в вязких средах	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артёмович	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич, НИЦ "Курчатовский институт" - ИРЕА



**26 мая (среда)**

<b>Время</b>	<b>Магистрант</b>	<b>Название работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Одинаева Анна Тимуровна	Изучение влияния катионного состава на физико-химические свойства соединений со структурой ванадата кальция	Лаборатория технологии функциональных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Барышникова Оксана Владимировна	к.х.н., доц. Голубина Елена Владимировна, НИИ катализа и газовой электрохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Дранков Дмитрий Николаевич	Синтез и изучение редокс-активных микрогелей на основе поли-N-изопропил-акриламида и полиакриловой кислоты для электрохимических приложений	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович; к.ф-м.н., с.н.с. Кожунова Елена Юрьевна	к.ф-м.н., с.н.с. Кондратенко Михаил Сергеевич, Кафедра физики полимеров и кристаллов, отделение физики твердого тела, физический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Кондратьева Евгения	Роль зернограничной диффузии в процессах электроосаждения лития	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Лаборатория химических источников тока, ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семёнова РАН	д.х.н., в.н.с. Яшина Лада Валерьевна; м.н.с., асп. 3 г/о ФНМ Рулев Алексей Антонович	к.х.н., н.с. Росляков Илья Владимирович, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН
13:20 – 14:05	Яковлев Максим Владимирович	Углепластик на основе трифункционального фталонитрила	Лаборатория теоретических основ химической технологии, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Булгаков Борис Анатольевич; н.с. Морозов Олег Сергеевич	к.х.н., н.с. Зарезин Данил Петрович, Лаборатория "Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений" (№ 10), Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
14:05 – 14:50	Теплоногова Мария Александровна	Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Gd), интеркалированные фотоактивными лигандами	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	д.х.н., г.н.с. Иванов Владимир Константинович; н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич	д.х.н., чл.-корр. Лукашин Алексей Викторович, Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ

27 мая (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Лю Юйчэнь	Синтез и свойства периодических рядов микроскопически узких фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович; асп. 4 г/о Ашуров Матин Сухробидинович	к.ф.-м.н. Лебедев-Степанов Петр Владимирович, доцент НИЯУ МИФИ, зав.лаб. Института кристаллографии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
11:50 – 12:35	Лаълбекова Рудоба Султонназаровна	Пористые керамические материалы в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на основе гомогенизированных порошковых смесей	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	д.х.н., проф. Беляков Алексей Васильевич, Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, РХТУ им. Д.И. Менделеева
12:35 – 13:20	Хворостинин Евгений Юрьевич	Изучение гетероциклических эфиров фосфористой кислоты в качестве потенциальных экстрагентов для разделения минорных актинидов и лантанидов в технологиях жидкостной экстракции	Лаборатория радиофармацевтической химии, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Борисова Наталья Евгеньевна; к.х.н., н.с. Матвеев Петр Игоревич	к.х.н., с.н.с. Костикова Галина Валерьевна, Лаборатория новых физико-химических проблем, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
13:20 – 14:05	Конюхова Анастасия Дмитриевна	Поведение церия и плутония в минеральных коллоидных суспензиях	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна; к.х.н., н.с. Плахова Татьяна Вячеславовна	д.х.н., зав.лаб. Новиков Александр Павлович, Лаборатория Радиохимия окружающей среды, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
14:05 – 14:50	Гак Александр Степанович	Самособирающиеся ионные решётки, стабилизированные водородными связями, как новый класс регенерируемых и самоизлечивающихся гетерогенных кислот Бренстеда	Лаборатория асимметрического катализа, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова	к.х.н., с.н.с. Кузнецова Светлана Александровна; д.х.н. проф. Кнотько Александр Валерьевич	к.х.н., с.н.с. Ляховецкий Юрий Израилевич, Лаборатория механизмов химических реакций (ЛМР) №110, Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова

**28 мая (пятница)**

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Втюрина Елизавета Сергеевна	Механочувствительные жидкокристаллические композиты на основе жидких кристаллов, диспергированных в плёнках поливинилового спирта	Лаборатория химических превращений полимеров, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	д.х.н., г.н.с. Бобровский Алексей Юрьевич; асп. 4 г/о Баленко Николай Витальевич	к.х.н., с.н.с. Богданов Алексей Владимирович, Лаборатория химической кинетики, кафедра химической кинетики, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Назарова Хилола Джамшедовна	Керамика в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученная обжигом цементно-солевого камня для регенеративной медицины	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.т.н., доц. Вартамян Мария Александровна, Кафедра химической технологии керамики и огнеупоров, РХТУ им. Д.И. Менделеева
12:35 – 13:20	Перанидзе Кристина Хвичаевна	Материалы на основе композитных гидрогелей (поливиниловый спирт/хитозан) и солей кальция для использования в тканевой инженерии	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.ф-м.н., доц. Карпушкин Евгений Александрович, Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
13:20 – 14:05	Акбар Фария Ясмин	Тонкие пленки и гетероструктуры с переходом диэлектрик-металл в системах, образованных оксидами ванадия, титана и ниобия	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович; асп. 4 г/о ФНМ Шароваров Дмитрий Игоревич	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович, Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
14:05 – 14:50	Тутанцев Андрей Сергеевич	Получение и стабильность пленок слоистых йодоплюмбатов $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$ (n=1-4)	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	м.н.с. Удалова Наталья Николаевна; к.х.н., зав.лаб. Тарасов Алексей Борисович	г.н.с., д.х.н. Козюхин Сергей Александрович, Лаборатория химии координационных полядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
14:50 – 15:30	Подведение итогов				

---

# АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

## Аэрогели на основе диоксида кремния, модифицированные наночастицами серебра

*Котцов С.Ю.*

Руководитель: к.х.н., зав. лаборатории Баранчиков А.Е.

Благодаря своей уникальной пористой структуре аэрогели диоксида кремния обладают превосходными текстурными свойствами, что обеспечивает их применение в качестве теплоизоляторов, адсорбентов и носителей катализаторов. Отдельный интерес представляют композиты на основе аэрогелей с иммобилизованными функционализаторами – координационными соединениями или наночастицами (НЧ), позволяющими придать материалам на основе аэрогелей ценные практические свойства. В подавляющем большинстве предложенных синтетических подходов иммобилизация НЧ на матрице аэрогелей реализуется за счет физической сорбции, однако относительно слабое связывание НЧ с матрицей приводит к нестабильности функциональных характеристик получаемых материалов.

Целью этой работы является разработка методов химической иммобилизации наночастиц серебра в матрице аэрогелей диоксида кремния, модифицированного (3-меркаптопропил)триметоксисиланом (МПТМС), для получения композитов, проявляющих эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). В задачи работы входил синтез водных зольей серебра, стабилизированного полиакриловой кислотой (ПАК) или бромидом цетилтриметиламмония (ЦТАБ), синтез лиогелей  $\text{SiO}_2$ , модифицированных МПТМС, разработка методов введения НЧ серебра в матрицу  $\text{SiO}_2$ , синтез композитных  $\text{Ag@SiO}_2$  аэрогелей и анализ ГКР-активности полученных материалов.

Синтез наночастиц проводили восстановлением нитрата серебра в присутствии стабилизатора. Лиогели  $\text{SiO}_2$  получали золь-гель методом из тетраэтоксисилана (ТЭОС) и МПТМС, НЧ серебра вводили в золи  $\text{SiO}_2$  перед их гелированием, либо путем синтеза непосредственно в сформированном лиогеле  $\text{SiO}_2$ . Аэрогели получали сушкой в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ .

Водные дисперсии НЧ серебра с концентрациями 1–15 г/л, характеризующиеся максимумом поглощения при 414–422 нм, были получены восстановлением нитрата серебра глюкозой в присутствии стабилизаторов ПАК или ЦТАБ. Наночастицы Ag, полученные в присутствии ПАК, характеризовались размером  $7.2 \pm 2.7$  нм и величиной  $\zeta$ -потенциала +39 мВ, в присутствии ЦТАБ – размером  $21.9 \pm 7.2$  нм и  $\zeta$ -потенциалом –39 мВ. Методом введения водных дисперсий Ag (1–5 г/л) в золь  $\text{SiO}_2$ , модифицированного МПТМС (0–50 мольн. %), удалось получить аэрогели  $\text{Ag@SiO}_2$ , характеризующиеся равномерным распределением наночастиц в оксидной матрице, при этом степень агрегированности НЧ была достаточно высока. Полученные аэрогели имели интенсивную окраску за счет присутствия НЧ серебра, проявляющих эффект плазмонного резонанса. Текстуальные характеристики полученных аэрогелей определялись отношением ТЭОС/МПТМС в исходной реакционной смеси и практически не изменялись при их модифицировании серебром. Удельная поверхность композитов составляла 190–960  $\text{m}^2/\text{г}$  при открытой пористости 60–70%. Химическая связывание НЧ серебра с матрицей аэрогелей подтверждено положением полосы  $\nu(\text{C}-\text{S})$  колебаний на спектрах комбинационного рассеяния. ГКР-активные композиты  $\text{Ag@SiO}_2$  были получены методом синтеза НЧ серебра, стабилизированных ЦТАБ, непосредственно в мат-

рице геля SiO<sub>2</sub>, модифицированного МПТМС. Сигнал ГКР зарегистрирован для модельного анализа родамина 6G (предел обнаружения составил 10<sup>-7</sup> М при λ<sub>inc</sub> = 532 нм).

Таким образом, в ходе работы разработаны методы получения аэрогелей на основе диоксида кремния, содержащие химически иммобилизованные наночастицы серебра, показана ГКР-активность полученных композитов для родамина 6G с пределом обнаружения до 10<sup>-7</sup>М

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

1. Yorov K.E., Kottsov S.Y., Baranchikov A.E., Boytsova O.V., Kiskin M.A., Varaskina E.A., Kopitsa G.P., Lermontov S.A., Sidorov A.A., Pipich V., Len A., Agafonov A.V., Ivanov V.K. *Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex* // **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2019, 92(2), p. 304-318 doi: 10.1007/s10971-019-04958-9.
2. Bazhina E.S., Kiskin M.A., Korlyukov A.A., Babeshkin K.A., Efimov N.N., Shmelev M.A., Kottsov S.Y., Khoroshilov A.V., Ugolkova E.A., Starikova A.A., Korchagin D.V., Minin V.V., Eremenko I.L., *Barium(II)–Chromium(III) Coordination Polymers Based on Dimethylmalonate Anions: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Properties, and EPR Spectra*. // **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2020, 2020(43), p. 4116-4126 doi: 10.1002/ejic.202000630.
3. Скогарева Л.С., Котцов С.Ю., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Япрынцева А.Д., Иванов В.К., *Селективное осаждение ортофосфатов редкоземельных элементов пероксидом водорода из фосфорнокислых растворов* // **Журнал неорганической химии**, 2017, 62(9), с. 1145-1151.
4. Егорова А.А., Бушкова Т.М., Колесник И.В., Япрынцева А.Д., Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е. *Селективный синтез полиморфных модификаций диоксида марганца гидро-термальной обработкой водных растворов KMnO<sub>4</sub>* // **Журнал неорганической химии**, 2021, 66(2), с. 141-148.
5. Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е., *Получение аэрогелеподобных материалов путем окислительного пиролиза композитов аэрогель SiO<sub>2</sub>/фотополимер* // **XIX Всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии. Материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 139-140.
6. Теплоногова М. А., Котцов С. Ю., Шекунова Т. О. *Ксеро- крио- и аэрогели на основе кислых ортофосфатов церия (IV)* // **Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии, Наноматериалы и нанотехнологии**, сборник материалов. Москва, Россия, 2019, с. 257–258.
7. Шекунова Т.О., Теплоногова М.А., Котцов С.Ю., *Разработка методов получения ультралегких материалов на основе волокнистых гидроортофосфатов церия(IV)* // **XII Всероссийская школа- конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" (Крестовские чтения - 2019)**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 7-11 октября 2019, с. 101-102.
8. Котцов С.Ю., *Получение ксерогелей на основе кислых фосфатов церия (IV) методом последовательной замены растворителя* // **XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 1-4 октября 2019, с. 245-246.
9. Котцов С.Ю., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., *Синтез композитных аэрогелей оксидов титана и кремния с использованием ацетилацетона* // **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с. 16-170.

10. Котцов С.Ю., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Влияние ацетилацетона на фотокаталитические свойства композитных  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  аэрогелей* // **XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018.
11. Котцов С.Ю., *Синтез аэрогелей на основе кислых фосфатов церия* // **XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 16-19 октября 2018.
12. Ёров Х.Э., Котцов С.Ю., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Иванов В.К., *Металлоксидные аэрогели, функционализированные координационными соединениями металлов* // **Пятая международная конференция стран СНГ "Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем"**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 27-31 августа 2018, с 67-68.
13. Котцов С.Ю., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Кискин М.А., *Аэрогели  $\text{SiO}_2$ , модифицированные гетерометаллическим комплексом  $\{\text{ZnEu}\}$*  // **VIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-13 апреля 2018.
14. Котцов С.Ю., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Функциональная модификация аэрогелей на основе  $\text{SiO}_2$  при помощи люминесцентного комплекса  $\text{Zn}$  и  $\text{Eu}$*  // **XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2018»**, электронный ресурс. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.
15. Котцов С.Ю., Ёров Х.Э., Кискин М.А., Баранчиков А.Е., *Аэрогели на основе  $\text{SiO}_2$ , модифицированные люминесцентным гетерометаллическим комплексом  $\{\text{Zn}, \text{Eu}\}$* , // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 17-19 ноября 2017, с. 76-77.

## **Silica aerogels modified with silver nanoparticles**

*Kottsov S.Yu.*

Supervisor: Ph.D., Leading researcher Baranchikov A.E.

Due to their unique porous structure, silica aerogels possess excellent textural characteristics, which makes them suitable for efficient heat insulators, adsorbents and catalyst supports. Recently, a great deal of attention was attracted to aerogel-based composites containing immobilized functionalizers – metal complexes or nanoparticles (NPs), as they impart valuable functional properties to aerogels. The vast majority of the proposed synthetic approaches for the immobilization of NPs in the aerogel matrix is based on physical sorption; however, the relatively weak binding of NPs to the matrix results in an instability of the functional properties of the obtained materials.

The work is aimed at new methods for the chemical immobilization of silver nanoparticles into silica aerogel matrix modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) to obtain composites exhibiting the effect of surface-enhanced Raman scattering (SERS). The tasks of the work included the synthesis of aqueous silver sols stabilized with polyacrylic acid (PAA) or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), the synthesis of  $\text{SiO}_2$  lyogels modified by MPTMS, the development of methods for the introduction of silver NPs into silica matrix, the synthesis of composite  $\text{Ag}@\text{SiO}_2$  aerogels, and the analysis of the SERS activity of the obtained materials.

Nanoparticles were synthesized by reduction of silver nitrate in the presence of the stabilizers.  $\text{SiO}_2$  lyogels were prepared by the sol-gel method from tetraethoxysilane (TEOS) and

MPTMS; silver NPs were introduced into silica sols before their gelation, or by synthesis directly inside of SiO<sub>2</sub> wet gel. Aerogels were obtained by supercritical drying in CO<sub>2</sub>.

Aqueous dispersions of silver NPs with concentrations of 1–15 g·L<sup>-1</sup> characterized by intense absorption with a maximum at wavelengths of 414–422 nm were obtained via silver nitrate reduction by glucose in the presence of PAA or CTAB. Ag nanoparticles obtained in the presence of PAA were of 7.2 ± 2.7 nm size and had surface potential of +39 mV; silver NPs obtained in the presence of CTAB were of 21.9 ± 7.2 nm size and had surface potential of –39 mV. By introducing aqueous Ag NPs dispersion (1–5 g·L<sup>-1</sup>) into a silica sol modified with MPTMS (0–50 mol.%), Ag@SiO<sub>2</sub> aerogels with uniform distribution of nanoparticles in the oxide matrix were successfully obtained, the degree of NPs' aggregation was relatively high. The resulting aerogels were colored due to the presence of silver NPs exhibiting surface plasmon resonance effect. Textural properties of the obtained aerogels were mostly determined by the TEOS / MPTMS ratio in the initial reaction mixture and practically were not affected by the introduction of metallic silver. The specific surface area of the composites was 190–960 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, the open porosity being in the range of 60–70%. The bonding of silver NPs to the aerogel matrix was confirmed by the position of the ν(C–S) vibration band in the corresponding Raman spectra. SERS-active Ag@SiO<sub>2</sub> composites were obtained by synthesizing silver NPs stabilized with CTAB directly in SiO<sub>2</sub> gel matrix modified with MPTMS. The SERS signal was recorded for rhodamine 6G model analyte (the detection limit was 10<sup>-7</sup> M at λ<sub>inc</sub> = 532 nm).

In this work, the methods were proposed for the preparation of silica-based aerogels containing chemically immobilized silver nanoparticles; the obtained composites demonstrated SERS activity and were able to detect rhodamine 6G at a detection limit of 10<sup>-7</sup> M.

## **Фото- и газочувствительные свойства нанокompозитов на основе нанокристаллического ZnO и нанокристаллов CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl,Br,I)**

*Зверева А.Р.*

Руководитель: к.х.н., инж. Чижов А.С

Для мониторинга состава атмосферы необходимы сенсоры, точно определяющие присутствие в ней различных газов. Полупроводниковые сенсоры резистивного типа характеризуются высокой рабочей температурой (200-500°C), что требует больших затрат электроэнергии. Для снижения рабочей температуры сенсоров нагрев может быть заменен световой активацией, предпочтительно в видимом диапазоне спектра. Сенсбилизация широкозонных оксидов металлов к видимому свету может быть осуществлена различными веществами, поглощающими свет в видимом диапазоне. В качестве сенсбилизаторов перспективным представляется использование наночастиц галогенидных перовскитов, которые в последнее время привлекают к себе значительное внимание вследствие их уникальных оптических свойств.

Целью настоящей работы было установить влияние анионного замещения в коллоидных нанокристаллах CsPbX<sub>3</sub> (X=Cl,Br,I) на фото- и газочувствительные свойства нанокompозитов ZnO/CsPbX<sub>3</sub>

Нанокристаллический ZnO получали разложением основного карбоната цинка, полученного осаждением в водной среде. Коллоидные нанокристаллы CsPbX<sub>3</sub> синтезировали инъекционным способом при температуре 170°C в среде неполярного растворителя (1-октадецен). В качестве прекурсоров использовали соответствующие галогениды свинца и олеат цезия. Нанокompозиты ZnO/CsPbX<sub>3</sub> получали методом накапывания золя НК CsPbX<sub>3</sub> в гексане на предварительно сформированный проводящий слой ZnO, с дальнейшей сушкой полученного нанокompозита при 70°C.

Полученные нанокompозиты  $\text{ZnO/CsPbX}_3$  демонстрировали фотопроводимость в условиях периодического облучения светом видимого диапазона и при комнатной температуре. Величина фотоотклика для всех нанокompозитов больше, чем для чистого  $\text{ZnO}$ . Сенсорные измерения проводили при комнатной температуре под действием периодической подсветки с  $\lambda=480\text{-}550$  нм. Полученные нанокompозиты демонстрируют сенсорную чувствительность к  $\text{NO}_2$  в диапазоне 0,46-9,60 ppm.

Установлено, что замещение части брома хлором в нанокompозитах  $\text{ZnO/CsPbX}_{3n}\text{Br}_{3-3n}$  приводит к снижению электрического сопротивления по сравнению с исходным  $\text{ZnO}$  примерно на порядок, при этом полученный нанокompозит проявляет максимальную сенсорную чувствительность при облучении светом в полосе поглощения НК (480 нм). Замещение части брома иодом в нанокompозитах  $\text{ZnO/CsPbX}_{3n}\text{I}_{3-3n}$ , напротив, приводит к увеличению электрического сопротивления по сравнению с исходным  $\text{ZnO}$ , примерно на порядок, при этом полученный нанокompозит не обнаруживает сенсорную чувствительность при облучении светом в полосе поглощения НК (550 нм).

**Публикации студентки ([http://istina.msu.ru/profile/Zvereva\\_Anastasiia/](http://istina.msu.ru/profile/Zvereva_Anastasiia/)):**

1. Зверева А.Р., Чижов А.С., *Нанокompозиты на основе полупроводниковых оксидов и коллоидных нанокристаллов  $\text{CsPbX}_3$  ( $X=\text{Cl, Br}$ ) для газовых сенсоров // **Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия», сборник тезисов.** Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 570.*

## **Photo- and gas-sensitive properties of nanocomposites based on nanocrystalline $\text{ZnO}$ and $\text{CsPbX}_3$ ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) nanocrystals**

*Zvereva A.R.*

Supervisor: Ph.D. Chizhov A.S.

To monitor the composition of the atmosphere, sensors are needed that accurately determine the presence of various gases in it. Resistive semiconductor sensors are characterized by a high operating temperature (200-500°C), which requires high energy consumption. To reduce the operating temperature and power consumption of semiconductor sensors, heating can be replaced by light activation, preferably in the visible range of the spectrum. Sensitization of wide-gap metal oxides to visible light can be carried out by various substances that absorb light in the visible range, for example, narrow-gap semiconductor particles, dyes, plasmonic nanoparticles. As sensitizers, it seems promising to use nanoparticles of halide perovskites, which have recently attracted considerable attention due to their unique optical properties.

The aim of this work was to establish the effect of anionic substitution in colloidal  $\text{CsPbX}_3$  nanocrystals ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ) on the photo- and gas-sensitive properties of  $\text{ZnO} / \text{CsPbX}_3$  nanocomposites.

Nanocrystalline  $\text{ZnO}$  was obtained by decomposition of basic zinc carbonate obtained by precipitation in an aqueous medium. Colloidal  $\text{CsPbX}_3$  nanocrystals were synthesized by injection at 170 °C in a non-polar solvent (1-octadecene). The corresponding lead halides and cesium oleate were used as precursors.  $\text{ZnO} / \text{CsPbX}_3$  nanocomposites were obtained by dropping a  $\text{CsPbX}_3$  NC sol in hexane onto a preformed conducting layer of  $\text{ZnO}$ , followed by drying the resulting nanocomposite at 70 °C.

The obtained  $\text{ZnO} / \text{CsPbX}_3$  nanocomposites demonstrated photoconductivity under conditions of irradiation with light in the visible range and room temperature. The photoresponse value for all nanocomposites is higher than for pure  $\text{ZnO}$ , 1.33-2.47 times under the same illumination



conditions. Sensory measurements were carried out at room temperature under the action of periodic illumination with  $\lambda = 480\text{-}550\text{ nm}$ .

The resulting nanocomposites exhibit sensory sensitivity to  $\text{NO}_2$  in the range of 0.46-9.60 ppm at room temperature and activation by visible light. It was found that the substitution of a part of bromine with chlorine in the  $\text{ZnO} / \text{CsPbX}_{3n}\text{Br}_{3-3n}$  nanocomposites leads to a decrease in electrical resistance compared to the initial ZnO by about an order of magnitude, while the resulting nanocomposite exhibits maximum sensory sensitivity upon irradiation with light in the NC absorption band (480 nm). The substitution of a part of bromine with iodine in  $\text{ZnO} / \text{CsPbX}_{3n}\text{Br}_{3-3n}$  nanocomposites, on the contrary, leads to an increase in the electrical resistance of the nanocomposite as compared to the initial ZnO, by about an order of magnitude, while the resulting nanocomposite does not exhibit sensory sensitivity upon irradiation with light in the NC absorption band (550 nm).

## **Синтез нанокompозитных катализаторов гидрирования $\text{CO}_2$ восстановительным разложением $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$**

*Лазаренко Д.А.*

Руководители: д.х.н., в.н.с. Шляхтин О.А., асп. Малышев С.А.

Высокий уровень потребления человечеством ископаемых ресурсов играет основную роль в повышении концентрации углекислого газа в атмосфере, поэтому актуальным является исследование методов утилизации  $\text{CO}_2$  с целью минимизации антропогенного влияния и повышения эффективности производства повторным вовлечением отходов  $\text{CO}_2$ . Одним из наиболее перспективных методов их переработки в настоящее время является взаимодействие углекислого газа с водородом с образованием метана, или реакция Сабатье. Основным направлением исследования реакции Сабатье является переработка углекислого газа в синтетическое топливо, которое позволило бы значительно сократить использование ископаемых ресурсов, а также уменьшить пагубное влияние на атмосферу. Известные катализаторы метанирования на данный момент не обладают достаточной селективностью и эффективны лишь при температурах выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Целью данной работы является разработка катализаторов реакции Сабатье с высокой селективностью, способных функционировать при более низких температурах.

В ходе работы нанокompозитные металлооксидные катализаторы синтезированы методом полного восстановительного разложения перовскитоподобного сложного оксида  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$ , а также исследовано влияние условий синтеза на микроструктуру получаемых материалов и их каталитическую активность и селективность в реакции Сабатье.

Синтез перовскитоподобного прекурсора состава  $\text{Nd}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_4$  проводили криохимическим методом; при этом установлена нижняя температурная граница его фазообразования, составившая  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Восстановление этого соединения водородом приводит к образованию нанокompозита, состоящего из плотных агрегатов оксидов неодима и кальция, на поверхности которых находятся наночастицы металлического никеля. Полученный материал проявляет высокую селективность и значительно большую, чем существующие аналоги, каталитическую активность в реакции метанирования  $\text{CO}_2$  уже при температурах около  $300\text{ }^\circ\text{C}$ .

В ходе работы показано, что сочетание минимальной температуры синтеза прекурсора и наименьшей температуры его восстановления позволяет добиться минимального размера частиц нанокompозитов, тем самым увеличивая удельную поверхность и, как следствие, каталитическую активность получаемых материалов.

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

1. Лазаренко Д.А., Малышев С.А. *Синтез нанокompозитных катализаторов реакции Сабатье восстановленным разложением  $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$*  // **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/data/section\\_38\\_22374.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/data/section_38_22374.htm).
2. Лазаренко Д.А., Малышев С.А., Шляхтин О.А., Кустов А.Л. *Синтез катализаторов гидрирования  $CO_2$  на основе продуктов восстановительного разложения  $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$*  // **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. 143-144.
3. Лазаренко Д.А. *Новые катализаторы гидрирования  $CO_2$  на основе продуктов восстановления  $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$*  // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2020\\_2/data/section\\_39\\_19551.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020_2/data/section_39_19551.htm)
4. Лазаренко Д.А., Бочковский С.Л. *Нанесенные катализаторы окисления  $CO$*  // **IX научно-техническая конференция "Неделя науки" с международным участием**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, 1-3 апреля 2019, с. 125.
5. Лазаренко Д.А., Серова Е.Д., Мальцева Н.В.  *$NiO/Al_2O_3$  катализаторы окисления монооксида углерода* // **V Всероссийская научно- практическая конференция с участием молодых ученых "Инновационные материалы в технологии и дизайне"**, сборник тезисов, Санкт-Петербург, 21-22 марта 2019, с.126.
6. Лазаренко Д.А., Старкова С.Д., Бочковский С.Л. *Катализаторы окисления монооксида углерода* // **VII Межвузовский конкурс-конференция научных работ студентов с международным участием «Физическая химия – основа новых технологий и материалов» им. Яковкина**, сборник тезисов, Санкт-Петербург, 14 ноября 2018, с. 18.
7. Лазаренко Д.А., Зенкова Е.И., *Исследование катализаторов процесса окисления  $CO$*  // **VIII научно-техническая конференция "Неделя науки" с международным участием**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, 2-5 апреля 2018, с. 134.

## **Synthesis of $CO_2$ hydrogenation nanocomposite catalysts by $Nd_{1,5}Ca_{0,5}NiO_4$ reductive decomposition**

*Lazarenko D.A.*

Supervisors: Shlyakhtin O.A., Dr. Sci., Principal Research Scientist; Malyshev S.A., PhD student

High level of the fossil fuels consumption plays a significant role in the increase of  $CO_2$  atmospheric pollution. The utilization of industrial  $CO_2$  emissions is claimed to be one of the most acute problems. The main field of Sabatier reaction application is related to the carbon dioxide processing into synthetic fuel, which can grant an opportunity to reduce the consumption of fossil fuels and offset negative effects of human activity on the atmosphere. The commercially available Sabatier catalysts are unable to provide a sufficient selectivity and demonstrate a considerable activity at  $T \geq 400$  °C only.

This study is aimed at the development of Sabatier reaction catalysts with enhanced selectivity and lower operating temperatures.

The nanocomposite metal-oxide catalysts were obtained by the complete reductive decomposition of perovskite-like complex oxide  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$ . The effect of synthesis conditions on the composition and morphology of as-obtained materials and the relationship of these parameters with their catalytic activity and selectivity in Sabatier reaction were studied.

Perovskite-like precursor  $\text{Nd}_{1.5}\text{Ca}_{0.5}\text{NiO}_4$  was obtained by the freeze drying synthesis technique. The lowest temperature of this complex oxide phase formation of 600 °C was achieved. The reduction of this material by  $\text{H}_2/\text{Ar}$  mixture at elevated temperatures resulted in the formation of dense submicron grains of neodymium and calcium oxides coated with nickel metal nanoparticles. As-obtained nanocomposite materials demonstrated an excellent selectivity and significant catalytic activity in  $\text{CO}_2$  hydrogenation reaction at temperatures as low as 300°C.

It has been discovered that the synthesis conditions directly impact the micromorphology and the catalytic activity of obtained materials. The combination of the lowest possible precursor synthesis temperature and its lowest reduction temperature provides a minimal size of nanocomposite particles and enhanced specific surface area of this material thus promoting its excellent catalytic activity.

## **Автоматизированный поиск низкоразмерных магнетиков и его реализация: треугольные кластеры в соединении $\text{K}_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$**

*Черноухов И.В.*

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

Низкоразмерный магнетизм наблюдается в соединениях, магнитные ионы в которых образуют подрешетку пониженной размерности. Поиск низкоразмерных магнетиков зачастую производится случайным экспериментальным перебором. Автоматизированный поиск позволил бы как ускорить процесс «отсеивания» структур, так и увеличить вероятность нахождения пропущенных соединений. Машинный поиск осуществляется следующими путями: структурно-геометрическим, квантово-расчетным или через машинное обучение. Первый подход выглядит наименее вычислительно-затратным для того, чтобы стать начальным этапом поиска магнетиков с заданными свойствами. Существующие алгоритмы либо разрабатываются коммерческими организациями, либо не обладают необходимым функционалом для осуществления направленного поиска различных низкоразмерных магнитных структур с возможностью варьировать параметры магнитной подсистемы.

Поэтому целью данной работы стало создание автоматизированного алгоритма, предназначенного для поиска низкоразмерных магнетиков среди соединений, входящих в существующие базы данных кристаллических структур. В основные задачи входило применение разработанного программного обеспечения для поиска и дальнейшего экспериментального изучения магнитных свойств избранных соединений с магнитной подсистемой следующих типов: изолированный треугольный кластер, треугольная плоскость, плоскость кагоме, кайрова плоскость.

Алгоритм выделял в структуре соответствующие фрагменты (кластеры или плоскости), которые ограничивались путем варьирования разности расстояний до ближайшего иона, являющегося частью координационной сферы, и первого, не входящего в окружение. Для экспериментального изучения была выбрана соль Мауса  $\text{K}_5\text{Fe}_3\text{O}(\text{SO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с магнитной подсистемой типа изолированный треугольник, свойства которой в настоящий момент не до конца изучены. Синтез производился частичным гидролизом сульфатов соответствующих катионов. Структуру подтверждали методом монокристаллической рентгеновской дифракции, а

состав – с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Магнитные измерения производились на СКВИД-магнитометре (MPMS, Quantum Design).

В результате работы программы было найдено 257 структур с моделью триммеров, а также представителей с двумерной магнитной подрешеткой: 35 с треугольными плоскостями, 36 – с кагомэ-решетками и 4 с каирскими мозаиками. Анализ полученных данных позволил отобрать ранее неизученные низкоразмерные магнетики, один из которых, изолированный треугольный кластер в  $\alpha$ -соли Мауса  $K_3Fe_3(SO_4)_6 \cdot nH_2O$ , был выбран в качестве экспериментального подтверждения корректной работы алгоритма. Было показано, что данное соединение крайне неустойчиво вне маточного раствора. Поэтому для проведения измерений магнитных свойств был найден способ защитить поверхность кристаллов от разложения, используя резкое охлаждение до температур жидкого азота, среды неполярных органических растворителей и изоляцию в замкнутом воздушном пространстве. Анализ магнитных измерений показал, что данное соединение действительно относится к низкоразмерным магнетикам, однако для установления его основного квантового состояния требуется дальнейшая экспериментальная работа.

Таким образом, разработанный в данной работе алгоритм подтвердил свою работоспособность, позволив в сжатые сроки получить набор неизученных потенциальных низкоразмерных магнетиков.

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

1. Черноухов И.В., Синтез новых слоистых соединений висмута со структурами  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $PbBi_5Ti_3O_{14}Cl$  // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»**, 11-15 апреля 2016 года, М.: МАКС Пресс, 2016. С. 145.
2. Черноухов И.В., Плохих И.В., Чаркин Д.О. Синтез и исследование твердых растворов на основе  $Bi_4Ti_3O_{12}$ // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, 30 мая - 3 июня 2016, ООО «Издательство «Граница»», 2016. С. 231.
3. Черноухов И.В. Синтез новых слоистых соединений висмута со структурой  $CsBi_4TiNb_3O_{16}$ // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, 9-13 апреля 2018 года, М.: МАКС Пресс, 2018. С. 69.
4. Черноухов И.В., Плохих И.В., Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О. Новые слоистые висмутсодержащие перовскиты// **Материалы IX Национальной кристаллохимической конференции**, 4-8 июня 2018 года, ООО «Издательство «Граница»», 2018. С. 202.
5. Черноухов И.В., Козлякова Е.С., Алгоритм поиска новых низкоразмерных и фрустрированных магнетиков: димеры и треугольники// **Материалы всероссийской с международным участием конференции: XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, 22-24 ноября 2019 года, ООО «Адмирал принт», 2019. С. 233-234.
6. Черноухов И.В., Козлякова Е.С., Низкоразмерные магнетики: синтез и исследование магнитных свойств// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»**, 12-23 апреля 2021 года, М.: МАКС Пресс, 2021. С. 86.

# **Automated search for low-dimensional magnets and its implementation: triangular magnetic clusters in $K_5Fe_3O(SO_4)_6 \cdot 10H_2O$**

*Chernoukhov I.V.*

Supervisor: PhD, physicist Kozlyakova E.S.

Low-dimensional magnetism is observed in compounds where magnetic ions form a sublattice of reduced dimension. The search for low-dimensional magnets is carried out by the method of random experimental search. Automatic search will speed up filtering of structures and increase the likelihood of finding missed compounds. Machine search uses structural geometric, quantum computational methods or machine learning. The first approach seems to be computationally inexpensive in order to become the initial stage in the search for magnets with the desired properties. Existing algorithms are either used by commercial mechanisms or do not have the ability to perform various functions of low-dimensional magnetic structures using the parameters of the magnetic subsystem.

Thus, the aim of this work was the creation of an automated algorithm designed to search for low-dimensional magnetic compounds. The main tasks included the application of the developed software for the search and further study of the magnetic properties of compounds with a magnetic subsystem of the following types: isolated cluster, triangular plane, kagome plane, Cairo tiling.

The algorithm selects the objective fragments (clusters or planes), which was limited by the variable difference between the distances to the nearest ion entering the coordination sphere and the first one not including to the environment. The Maus salt  $K_5Fe_3O(SO_4)_6 \cdot nH_2O$  which include a magnetic subsystem of the isolated triangle type was chosen for the experimental study, the properties of which have not been fully studied at present. The synthesis was carried out by partial hydrolysis of sulfates of the corresponding cations. The structure was confirmed by single crystal X-ray diffraction, and the composition was confirmed by energy dispersive X-ray spectroscopy. Magnetic measurements were performed on a SQUID magnetometer (MPMS, Quantum Design).

There are 257 trimers and some representatives, which include two-dimensional magnetic sublattice were found: 35 triangular planes, 36 kagome lattices, and 4 Cairo mosaics as result of the program. Analysis of the data obtained made it possible to identify unexplored low-dimensional magnets, one of which is an isolated triangular cluster in the  $\alpha$ -salt  $K_5Fe_3O(SO_4)_6 \cdot nH_2O$ , which was chosen as an experimental confirmation of the algorithm's correctness. This compound has been shown to be extremely unstable outside the mother solution. Therefore, to measure the magnetic properties, a method was found to protect the surface of crystals from decomposition using rapid cooling to the temperature of liquid nitrogen, the environment of non-polar solvents and isolation in an enclosed air space. Analysis of magnetic measurements showed that this compound really belongs to low-dimensional magnets, but further experimental work is required for its ground quantum state.

Thus, in this work, the algorithm has confirmed its efficiency, allowing to obtain rapidly a set of unexplored low-dimensional magnets.

# Однодоменные частицы гексаферрита стронция, легированного хромом

*Слепцова А.Е.*

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л.А.

Магнитотвёрдые материалы играют важную роль в современной технике: они используются для производства постоянных магнитов, магнитных лент для записи информации, а также разнообразных высокочастотных устройств. Одним из наиболее распространенных материалов, используемых в промышленности, являются гексаферриты М-типа  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Большой интерес представляет замещение железа ионами хрома, поскольку в литературе есть сведения о возможности значительного роста коэрцитивной силы, однако до настоящего времени такие материалы не были получены. Основной проблемой является одновременное выполнение двух условий: (1) контролируемое получение однофазного материала с высокими степенями замещения железа на хром; (2) сохранение размеров частиц в однодоменной области (менее 700 нм), где достигается максимум коэрцитивной силы.

Целью данной работы является синтез однодоменных частиц гексаферрита стронция, легированного хромом, и исследование их магнитных свойств. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: (1) синтезировать частицы гексаферрита стронция цитратно-нитратным и стеклокерамическим методами; (2) изучить особенности формирования частиц, их морфологию и химический состав в зависимости от условий синтеза; (3) исследовать магнитные свойства полученных образцов.

Для достижения цели работы были выбраны два метода синтеза. Первый заключается в термообработке прекурсоров, полученных путем самовозгорания цитратно-нитратных растворов. Такой метод позволяет проводить синтез однодоменных субмикронных частиц гексаферритов при высоких температурах (до  $1400^\circ\text{C}$ ), поскольку рост частиц подавлен за счет высокой пористости материала. Другой способ основан на термической кристаллизации стекол в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  и позволяет получать неспечённые частицы с размерами от 10 до 300 нм, изолированные друг от друга боратной матрицей.

Было показано, что цитратный-нитратный метод позволяет получать однофазные образцы  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  с контролируемой степенью замещения  $x = 0 - 8$ . Размеры частиц лежат в интервале от 400 до 600 нм, то есть частицы являются однодоменными. Установлено, что рост степени замещения приводит к снижению намагниченности насыщения. При этом коэрцитивная сила возрастает от 6 до 13,5 кЭ при  $x = 0 - 5$ , а далее резко падает. Стеклокерамический синтез позволил получить частицы со степенью замещения до  $x = 4$  и диаметрами от 20 до 200 нм. Коэрцитивная сила при этом меняется от 4 до 12 кЭ, соответственно. Полученные наночастицы обладают рекордным соотношением «размер/коэрцитивная сила» для известных материалов на основе гексаферритов. На их основе были также получены стабильные коллоидные растворы.

Таким образом, двумя разными методами были успешно синтезированы образцы гексаферрита стронция, легированного хромом. Цитратно-нитратный способ подходит для создания высококоэрцитивных магнитов, а стеклокерамический позволяет получать многоцелевые наномангниты, необходимые для надежной магнитной записи, экранирования высокочастотного излучения, изготовления игл для магнитно-силовой микроскопии, жидкостей с магнитооптическими свойствами, магнитомеханических систем и разнообразных самособирающихся наноструктур.

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

1. Sleptsova A.E., Alyabyeva L.N., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Karpov M.A., Xinming C., 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<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>19</sub> particles prepared by a citrate auto-combustion method* // **Mendeleev Communications**, 2021, V. 31(2), P. 221-223. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.025>.
2. Trusov L.A., Sleptsova A.E., Duan J., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Anokhin E.O., Eliseev A.A., Karpov M.A., Vasiliev A.V., Brylev O.A., Kazin P.E., *Glass-Ceramic Synthesis of Cr-Substituted Strontium Hexaferrite Nanoparticles with Enhanced Coercivity* // **Nanomaterials**, 2021, V. 11(4), P. 924–934. <https://doi.org/10.3390/nano11040924>.
3. Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Трусов Л.А., Слепцова А.Е., Зыкин М.А., Казин П.Е., *Дизайн современных магнитных материалов с гигантской коэрцитивной силой* // **Успехи химии**, 2021, V. 90. <https://doi.org/10.1070/RCR4989>.
4. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Yegiyan S.R., Prokhorov A.S., Lebedev V.A., Roslyakov I.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Hexaferrite Materials Displaying Ultra-High Coercivity and Sub-Terahertz Ferromagnetic Resonance Frequencies* // **Materials Today**, 2020, V. 32, P. 13–18, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.05.020>.
5. Trusov L.A., Babarkina O.V., Anokhin E.O., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Eliseev A.A., Filippova T.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Crystallization of magnetic particles in nNa<sub>2</sub>O-9SrO-6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n = 1 and 4) glasses* // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2019, V. 476, P. 311–316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
6. 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, V. 30(9), P. 1976-1984. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2019.06.016>.
7. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E., *Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity* // **Chemical Communications**, 2018, V. 54, P. 479-482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
8. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin P.E., *Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**, 2018, V. 113, 113106. <https://doi.org/10.1063/1.5044728>.
9. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange-coupled SrFe<sub>10.7</sub>Al<sub>1.3</sub>O<sub>19</sub>/Co composite* // **Mendeleev Communications**, 2018, V. 28(4), P. 401-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.020>.
10. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Слепцова А.Е., Анохин Е.О., Васильев А.В., Казин П.Е., *Синтез магнитных обменно-связанных композитов на основе SrFe<sub>10.7</sub>Al<sub>1.3</sub>O<sub>19</sub>/Co частиц, структурированных по типу ядро-оболочка* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2016, V. 8, P. 88-94. <https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.%20Горбачев%20ЕА.pdf>
11. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Слепцова А.Е., Елисеев А.А., Горбачев Е.А., Казин П.Е., *Модификация коллоидных наночастиц гексаферрита стронция диоксидом кремния* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2016, V. 8, P. 5-11. [https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.%20Анохин\\_ЕО.pdf](https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.%20Анохин_ЕО.pdf)
12. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., *Магнитотвердые частицы высоколегированного ионами Al, Cr и Mn гексаферрита стронция* // **XXVIII Международная научная конферен-**

- ция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021", МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.
13. Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Казин П.Е., *Магнитные обменносвязанные композиты на основе наночастиц гексаферрита стронция* // XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева", Пансионат МГУ "Университетский", Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019.
  14. Слепцова А.Е., *Сэндвичевые наночастицы-композиты  $CoFe_2O_4/SrFe_{11}AlO_{19}/CoFe_2O_4$  с эффектом магнитного обменного связывания* // XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых, г. Иваново, Россия, Россия, 21-27 апреля 2019.
  15. Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Казин П.Е., *Сэндвичевые наночастицы  $CoFe_2O_4/SrFe_{12}O_{19}/CoFe_2O_4$ , проявляющие эффект магнитного обменного связывания* // XVII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы», Пансионат МГУ "Университетский", Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018.
  16. Слепцова А.Е., *Синтез однодоменных частиц гексаферрита стронция с высокой степенью замещения железа на алюминий* // XXVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых, Новосибирск, Россия, 13-18 мая 2018.
  17. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Козлякова Е.С., Лебедев В.А., *Магнитные и структурные характеристики однодоменных частиц гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x=4-6$ )* // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, 10-13 апреля 2018.
  18. Sleptsova A.E., Trusov L.A., Gorbachev E.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Ca-Al Substituted strontium hexaferrite with giant coercivity and extremely high FMR frequency* // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, July 1-5, 2017.
  19. Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Trusov L.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M. *Ferrites with the highest coercivities among metal oxides materials* // MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials, Russia, June 14-16, 2017.
  20. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачев Е.А., Росляков И.В., Митрофанова Е.С. *Гексаферриты с рекордными значениями коэрцитивной силы и частоты ФМР* // XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017", МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 20 апреля 2017.
  21. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Митрофанова Е.С., Росляков И.В., Лебедев В.А., Горшунов Б.П. *Особенности одновременного внедрения ионов кальция и алюминия в структуру гексаферрита стронция и его влияние на магнитные свойства* // VII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН, Россия, 11-14 апреля 2017.
  22. Слепцова А.Е., Елисеев А.А. *Магнитные и оптические свойства коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 11-15 апреля 2016.



# Single-domain particles of Cr-substituted strontium hexaferrites

*Sleptsova A.E.*

Supervisor: PhD, researcher Trusov L.A.

Hard magnetic materials have been widely used in many technological areas including fabrication of permanent magnets, magnetic memory media and microwave absorbers. One of the most common materials used in the industry are M-type hexaferrites  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . According to the literature, the doping of the hexaferrites by chromium ions could lead to a rise of coercivity, however, until now such materials have not been reported. The main problem is the simultaneous fulfillment of two conditions: (1) production of a single-phase material with high substitution degrees of iron for chromium; (2) maintaining the particle size in the single-domain region (less than 700 nm), where the maximum coercive force can be reached.

The aim of this work is to synthesize single-domain particles of Cr-substituted strontium hexaferrite and to study their magnetic properties. The following tasks were set: (1) to synthesize the particles of strontium hexaferrite by citrate-nitrate and glass ceramic methods; (2) to investigate the features of the phase formation, particles morphology, and chemical composition, in dependence on the synthesis conditions; (3) to investigate the magnetic properties of the obtained materials.

The first synthesis route consists in a heat treatment of the precursors obtained by auto-combustion of citrate-nitrate solutions. This method allows to obtain single-domain hexaferrite particles at high temperatures (up to 1400°C), since the growth of particles is constrained due to a high porosity of the material. Another method is based on thermal crystallization of glasses in the system  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  and allows to produce individual particles with sizes from 10 to 300 nm isolated from each other by a borate matrix.

It was shown that single-phase samples of  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  can be obtained by citrate-nitrate method with a controlled degree of substitution  $x = 0 - 8$ . The particle sizes range from 400 to 600 nm, which means that they are in the single-domain area. It was found that an increase of the substitution degree leads to a decrease of the saturation magnetization. Simultaneously the coercive force increases from 6 to 13.5 kOe at  $x = 0 - 5$ , correspondingly, and then drops drastically. Glass ceramic synthesis allows to obtain the particles with a substitution degree up to  $x = 4$  and diameters from 20 to 200 nm. In this case, the coercive force varies from 4 to 12 kOe with increasing the particle size. These nanoparticles have a record “size/coercivity” ratio for the known hexaferrite-based materials. Also, the obtained nanoparticles were successfully used to produce stable colloidal solutions.

Thus, the samples of strontium hexaferrite doped with chromium were successfully synthesized by two different methods. The citrate-nitrate route is suitable for creating highly coercive magnets, while the glass ceramic method allows obtaining multipurpose nanomagnets necessary for durable magnetic recording, electromagnetic wave shielding, magnetic force microscopy tips, ferrofluids with magnetically adjustable refractive index, magneto-mechanical microsystems, and magnetic self-assembled nanostructures.

# Динамика движения магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция в вязких средах

Королёв В.В.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л.А.

Ансамбли анизотропных наночастиц магнитотвердых материалов привлекают к себе в последние годы большой интерес. Совокупность магнитокристаллической анизотропии материалов и анизотропии формы частиц в этих системах открывают путь к возникновению экзотических магнитных явлений: структурных фазовых переходов и выраженного линейного дихроизма в магнитных жидкостях, гигантских магнитореологических эффектов. Кроме того, такие частицы могут выступать в роли многофункциональных зондов — наномангнитов. С их помощью были исследованы реологические свойства цитоплазмы клеток, разработаны методики вискозиметрии и термометрии, предложены биомедицинские диагностические и терапевтические применения.

В большинстве этих подходов в качестве аналитического сигнала используется динамическая намагниченность системы. В то же время суспензии анизотропных наночастиц проявляют и оптический линейный дихроизм — зависимость оптических свойств от ориентации частиц в ансамбле. Коллоиды нанопластинок гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  демонстрируют одну из самых высоких величин линейного дихроизма среди аналогичных систем. Целью настоящей работы является исследование динамического поведения ферритмагнитных анизотропных наночастиц гексаферрита стронция в жидких средах различной вязкости оптическими и магнитными методами.

Коллоиды нанопластинок гексаферрита стронция были синтезированы путем термокристаллизации стекла состава  $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 4,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SrO}\cdot 5,5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  с последующим растворением боратной матрицы. Стабильность образцов была охарактеризована с помощью методов ДСР. Магнитный и оптический отклик коллоидов были измерены с помощью методов СКВИД магнитометрии и фотометрии оптической плотности коллоидов в переменном поле. Для теоретического описания магнитных свойств коллоидов было проведено численное моделирование поведения частицы в переменном магнитном поле, учитывающее броуновское движение, вязкость среды, распределение частиц по размерам, а также частоту и амплитуду приложенного поля.

Также было изучено поведение концентрированной фазы коллоидов гексаферрита стронция в переменных и постоянных полях. Продемонстрировано образование нитевидных агрегатов и чувствительность этих агрегатов к магнитному полю Земли.

В результате нам удалось установить взаимосвязь между динамическими магнитными и оптическими свойствами и вязкостью дисперсионной среды коллоида. Мы продемонстрировали возможность *in situ* измерения вязкости дисперсионной среды коллоида в сверхмалых объемах оптическими методами, используя калибровочные зависимости. Диапазон измеряемых данным методом вязкостей составляет три порядка величины. Также нами показано, что динамический оптический отклик коллоидов анизотропных частиц позволяет наблюдать образование динамических агрегатов, не заметное в данных СКВИД магнитометрии.

**Публикации студента ([https://istina.msu.ru/profile/Vladimir\\_Korolev/](https://istina.msu.ru/profile/Vladimir_Korolev/)):**

1. Anokhin, E.O., Aleshin, G.Yu., Tishkin, A.A., Korolev, V.V., Sobol, A.G., Evdokimov, K.M., Chepiga, A.A., *Not Great, Not Terrible: Distance Learning of Chemistry in Russian Secondary Schools During COVID-19 // Chemistry Teacher International*, 2021, V. 3 (2), doi: 10.1515/cti-2020-0016
2. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin, P.E. *Rotational dy-*

- namics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**, 2018, V. 113, P. 113106 doi: 10.1063/1.5044728
3. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Korolev V.V., Kharchenko A.V., Kardashov S.V., Martynova I.A. *Chemical Solution Deposition of Ceria Textured Thin Films from Novel Mixed Ligand Metal-Organic Precursors* // **Chemistry of Materials**. 2010. V. 22, P. 5803–5813 doi: 10.1021/cm1007284
  4. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносоев Н.М., Чепига А.А. *Задачи Московских химических турниров 2011-2015* // 2015. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-0278-4, 40 с.
  5. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносоев Н.М., Чепига А.А. *Задачи Московских химических турниров 2011-2016* // 2016. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-1014-7, 40 с.
  6. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Чепига А.А. *Химический турнир. 8-11 классы* // 2018. Москва: Просвещение. ISBN 978-5-09-059238-3
  7. Korolev V.V., Anokhin E.O., Prikhodko A.S., Eliseev A.A., Trusov L.A. and Kazin P.E., *Synthesis and study of the colloids based on the anisotropic strontium hexaferrite nanoparticles for magnetomechanical cell destruction* // **VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019)**, сборник тезисов. Екатеринбург, Россия, 8-13 сентября 2019 года с. 510.
  8. Vasiliev A.V., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Sleptsova A.E., Eliseev A.A. *Dynamics and self-organization of colloidal hexaferrite nanoplates* // **VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019)**, сборник тезисов. Екатеринбург, Россия, 8-13 сентября 2019 года с. 472.
  9. Korolev V.V., Trusov L.A., Anokhin E.O., Eliseev A.A., Kazin P.E. *Dynamical behavior of hard magnetic 2D strontium hexaferrite nanoparticles in colloidal solutions* // **9<sup>th</sup> Joint European Magnetic Symposia (JEMS)**. 3-7 of September 2018. Mainz, Germany. Poster A. P-A.081, P. 72.
  10. Королёв В.В., Елисеев А.А., Трусов Л.А., Казин П.Е., Анохин Е.О. *Динамический магнитооптический отклик коллоидов гексаферрита стронция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018, С.13, М.: МАКС Пресс.
  11. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Королёв В.В., Чумаков А.П., Казин П.Е. *Структурная организация в стабильных коллоидах магнитотвёрдых наночастиц* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018, С. 3, Москва: МАКС Пресс.
  12. Королёв В.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Особенности самоорганизации и динамики коллоидных наночастиц гексаферрита* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 12 апреля 2018, С. 35, Москва: МАКС Пресс.
  13. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Королёв В.В., Елисеев А.А. *Структура и свойства магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция* // **52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018**. 12-17 марта 2018. Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия.
  14. Aleshin G.Yu., Chepiga A.A., Korolev V.V., Kurnosov N.M. *Chemical Tournaments – novel approach for involvement of schoolchildren in research activity* // **European conference on Research in Chemistry Education**. 2014. Jyväskylä, Finland.
  15. Алешин Г. Ю., Чепига А. А., Королёв В. В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ* // **Потенциал. Химия. Биология. Медицина**. 2011, № 7, С. 56–61.
  16. Алёшин Г. Ю., Чепига А. А., Королёв В. В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ. Решения и новая задача* // **Потенциал. Химия. Биология. Медицина**. 2011, № 9, С. 63–65.

# **Dynamics of hard magnetic strontium hexaferrite nanoparticles in viscous media**

*Korolev V.V.*

Supervisor: PhD, researcher Trusov L.A.

Anisotropic hard magnetic nanoparticle ensembles are of great interest in last decade. Synergy of the magnetocrystalline anisotropy of materials and shape anisotropy of nanoparticles paves the way toward exotic magnetic phenomena: structural phase transitions and prominent linear dichroism in magnetic liquids and giant magnetic rheological effects. Furthermore, particles itself may act as multifunctional probes, nanomagnets. They were used to measure cytoplasm rheological properties, estimate temperature and viscosity of the dispersion media, also a number of biomedical diagnostic and therapeutic applications was suggested.

Most of these approaches utilize dynamic magnetization or susceptibility of the system as an analytical signal. At the same time suspensions of shape anisotropic particles exhibit optical dichroism — optical property dependence on orientation of the nanoparticles in solution. Colloids of strontium hexaferrite  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  nanoplates show one of the largest linear dichroism values among similar systems. The aim of the present study is to clarify dynamic behavior of the ferrimagnetic anisotropic strontium hexaferrite nanoparticles in liquid media of various viscosity using both magnetic and optical approaches.

Strontium hexaferrite nanoplates colloids were synthesized using thermocrystallization of the  $4\text{Na}_2\text{O}\cdot 4,5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{SrO}\cdot 5,5\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$  glass with consequent dissolution of borate matrix, Stability of the colloid samples was evaluated using DLS method. Magnetic and optical responses of the suspensions were measured using AC SQUID magnetometry and photometry of colloids in AC magnetic fields. The theoretical description of experiments was made using numerical modeling of nanoparticle rotational motion. Model includes nanoparticle size distribution, Brown motion, viscosity of the media, frequency and amplitude of the applied magnetic field.

Further the behavior of concentrated  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  ferrofluid was evaluated in AC and DC magnetic fields. We have observed the formation of thread-like aggregates which are extremely sensitive even towards Earth's magnetic field.

We have established the relation between dynamic magnetic and optical properties of the ferrofluid and the viscosity of its dispersion medium. We have implemented *in situ* all-optical viscosity measurements of several-microliter-scale volume of dispersion medium using calibration curve. The scale of measured viscosities spreads at least three orders of magnitude. Furthermore, we have shown that dynamical optical response provides the way to observe formation of the dynamical aggregates of the nanoparticles which is not accessible using SQUID data.

## **Изучение влияния катионного состава на физико-химические свойства соединений со структурой ванадата кальция**

*Одинаева А.Т.*

Руководитель: к.х.н., доц. Барышникова О.В.

Особенности строения сложных ванадатов и фосфатов со структурой витлокита позволяют формировать ряд желаемых физико-химических свойств, изменяя катионный и анионный состав образцов  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{AO}_4)_7$ , где  $A = \text{P}, \text{V}$ , ( $0 \leq x \leq 9$ ). Исследование эти х перспективных соединений на основе ванадата кальция-стронция комплексом современных методов может внести вклад в создание новых ион-проводящих, нелинейно-оптических и сегнето-электрических материалов. В рамках настоящей работы предприняты попытки получения

новых витлокитоподобных фосфатов и ванадатов, а также выявить влияния изменения катионного состава образца на его технически важные характеристики - сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические и другие.

Методом твердофазного синтеза получены витлокитоподобные твердые растворы  $Ca_{9-x}Sr_xIn(AO_4)_7$ , где  $A = P, V$ , ( $0 \leq x \leq 9$ ). Определены параметры элементарных ячеек образцов. Показано, что введение более крупных катионов стронция приводит к закономерному увеличению параметров элементарной ячейки. Изучены нелинейно-оптические, термические и диэлектрические свойства полученных ванадатов.

Во всех образцах в широком диапазоне температур (650-1200<sup>0</sup>С) обнаружены обратимые сегнетофазовые переходы из нецентросимметричного в центросимметричное состояние. Определены температуры фазового перехода по результатам диэлектрических измерений. Наличие фазового перехода и температур фазового перехода подтверждено и другими методами. Показано, что температура фазового перехода снижается при замещении катионов кальция катионами стронция.

Результаты проделанной работы представляют теоретический интерес для понимания структурных механизмов формирования различных свойств неорганических веществ. Также они могут быть использованы для поиска новых материалов с заданными характеристиками.

### Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/Odinaeva.02/>):

1. Safronova T.V., Shatalova T.B., Boytsova O.V., Knotko A.V., Toshev O.U., Hotamov S.M., Odinaeva A.T., Azizian-Kalandaragh Ya. *Chemical Transformations as a Tool for Controlling the Properties of Calcium Carbonate Powder // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)*, 2020, Т. 77, № 3-4, С. 145-148.
2. Одинаева А.Т., Барышникова О.В. *Замещение стронция на кальций и свинец в сложных витлокитоподобных ванадатах // IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы"*, тез. док., 23-26 сентября 2020 г., Улан-Удэ, Россия, с. 131-132.
3. Барышникова О.В., Одинаева А.Т., Стефанович С.Ю., Лазорьяк Б.И. *Влияние катионов кальция и свинца на свойства витлокитоподобного ванадата стронция и лютеция // 22-й Международный, меж дисциплинарный симпозиум "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (ODPO-22)*, тез. док., 4-9 сентября 2019, Ростов-на-Дону, Россия, том 2, с. 38-40.

## The study of cationic composition influence on physical and chemical properties of compounds with calcium vanadate-type structure

*Odinaeva A.T.*

Supervisor: PhD, associate prof. Baryshnikova O.V.

The structural features of complex vanadates and phosphates with the structure of whitlockite allow us to form a number of desired physicochemical properties by changing the cationic and anionic composition of samples  $Ca_{9-x}Sr_xIn(AO_4)_7$ , where  $A = P, V$ , ( $0 \leq x \leq 9$ ). The study of these promising compounds based on calcium-strontium vanadate by a complex of modern methods can contribute to the creation of new ion-conducting, nonlinear-optical and ferroelectric materials. In the framework of this work, attempts are made to obtain new vitlokite-like phosphates and vanadates, as well as to identify the effects of changes in the cationic sotave of the sample on its technically important characteristics - ferroelectric, nonlinear optical, and others.

Vitlokite-like solid solutions of  $\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_x\text{In}(\text{AO}_4)_7$  were obtained by solid-phase synthesis, where  $A = \text{P}, \text{V}$ , ( $0 \leq x \leq 9$ ). The parameters of the elementary cells of the samples are determined. It is shown that the introduction of larger strontium cations leads to a regular increase in the unit cell parameters. The nonlinear optical, thermal, and dielectric properties of the obtained vanadates are studied.

Reversible ferrophase transitions from the non-centrosymmetric to the centrosymmetric state were found in all samples in a wide temperature range (650-1200<sup>0</sup>C). The phase transition temperatures are determined based on the results of dielectric measurements. The presence of the phase transition and the phase transition temperatures is also confirmed by other methods. It is shown that the phase transition temperature decreases when calcium cations are replaced by strontium cations.

The results of this work are of theoretical interest for understanding the structural mechanisms of formation of various properties of inorganic substances. They can also be used to search for new materials with the specified characteristics.

## **Синтез и изучение редокс-активных микрогелей на основе поли-N-изопропилакриламида и полиакриловой кислоты для электрохимических приложений**

*Дранков Д.Н.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., к.ф-м.н., с.н.с. Кожунова Е.Ю.

В настоящее время исследования, посвященные поискам альтернатив литий-ионным батареям, выходят на первый план в связи с нестабильной ситуацией на рынке энергоносителей. Проточные редокс-батареи являются одними из наиболее перспективных аналогов. Однако, проточные батареи на основе цинка или ванадия имеют ряд недостатков, таких как: пагубное воздействие на экологию и высокая стоимость производства. Решить эти проблемы можно, используя менее агрессивные электролиты. Использование органических редокс-систем является первым шагом в этом направлении. Имеется огромное количество работ, посвященных различным органическим системам. Однако, использование редокс-активных полимерных микрогелей на основе поли-N-изопропилакриламида и полиакриловой кислоты и исследование возможности их применения для электрохимических приложений производится впервые. Микрогели – это частицы нанометрового размера, состоящие из сшитых между собой полимерных цепочек.

Целью данной работы является синтез редокс-активных полимерных микрогелей и дальнейшее изучение возможности их использования в качестве компонентов проточных редокс-батарей. Для ее достижения были поставлены задачи синтезировать микрогели для дальнейшей модификации редокс-активным агентом ТЕМПО, охарактеризовать их свойства и изучить электрохимическое поведение.

Исследование проводили в два этапа. Первый этап был синтетическим и включал в себя многостадийный синтез полимерных микрогелей и дальнейшую модификацию редокс-активным агентом ТЕМПО. При помощи спектроскопии ЭПР выявили успешную модификацию (характерный триплет ТЕМПО), а также определили концентрацию нитроксильных групп. Далее полученные редокс-активные микрогели исследовали методом динамического светорассеяния для определения их гидродинамического радиуса. Концентрацию микрогелей в водной среде определяли гравиметрически, сухие микрогели были получены при помощи лиофильной сушки. Второй этап включал в себя электрохимические измерения. Электрохимические процессы были исследованы при помощи циклической вольтамперометрии для различных образцов. Показано, что модифицированные микрогели демонстрируют обратимый редокс-отклик.

В ходе исследования были впервые синтезированы редокс-активные микрогели, а также исследованы их свойства и электрохимическое поведение. На основании полученных данных можно утверждать, что микрогели, модифицированные ТЕМПО являются идеальным кандидатом для использования в качестве католита проточной редокс-батареи.

<https://istina.msu.ru/profile/DmitriiDDN/>

## **Synthesis and study of redox-active microgels based on poly-N-isopropylacrylamide and polyacrylic acid for electrochemical applications**

*Drankov D.N.*

Supervisors: senior research scientist, Dr. Itkis D.M., senior research scientist, Dr. Kozhunova E.Yu.

Currently, researches devoted to the search for alternatives to lithium-ion batteries is coming to the fore due to the unstable situation in the energy market. Redox flow batteries (RFB) are one of the most promising candidates. However, RFBs based on zinc or vanadium have a number of disadvantages, such as harmful effects on the environment and high production costs. These problems can be solved by using less aggressive electrolytes. The use of organic redox systems is the first step in this direction. There are a huge number of works devoted to various organic systems. However, the use of redox-active polymer microgels based on poly-N-isopropylacrylamide and polyacrylic acid and the study of the possibility of their use for electrochemical applications is being performed for the first time. Microgels are nanosized particles formed by physically or chemically cross-linked polymer chains.

The aim of this research is to synthesize redox-active polymer microgels and further study the possibility of their use as components of RFBs. To achieve this, the tasks were set to synthesize microgels for further modification with the redox-active agent TEMPO, to characterize their properties, and to study their electrochemical behavior.

The study was carried out in two stages. The first stage was synthetic and included a multi-stage synthesis of polymer microgels and further modification with the redox active agent TEMPO. EPR spectroscopy revealed a successful modification (TEMPO triplet on spectra), and also determined the concentration of nitroxyl groups. Further, the obtained redox-active microgels were investigated by the method of dynamic light scattering to determine their hydrodynamic radius. The concentration of microgels in an aqueous solution was determined gravimetrically; dry microgels were obtained by freeze drying. The second stage included electrochemical measurements. Electrode processes were investigated using cyclic voltammetry for various samples. It was shown that the modified microgels exhibit a reversible redox response.

In the course of the study, redox-active microgels were synthesized for the first time, and their properties and electrochemical behavior were also investigated. Based on the data obtained, it can be argued that microgels modified by TEMPO are an ideal candidate for use as a catholyte of Redox flow batteries.

# Роль зернограничной диффузии в процессах электроосаждения лития

Кондратьева Е.

Руководители: в.н.с., д.х.н. Яшина Л.В., асп. 3 г/о Рулев А.А.

Литий привлекателен в качестве анодного материала, поскольку обладает самым низким электродным потенциалом и высокой удельной емкостью. Однако его применение в перезаряжаемых химических источниках тока пока невозможно по ряду причин, связанных с образованием некомпактных осадков с развитой поверхностью в процессе электроосаждения лития из раствора его соли. Кроме того, касательно механизма образования анизотропных структур в результате электроосаждения лития не существует общепризнанной концепции, несмотря на обширные исследования в течение нескольких десятилетий, в частности до сих пор дискутируется вопрос являются ли эти формы роста дендритами или вискерами.

Целью данной работы было установление механизма морфологической нестабильности планарного фронта кристаллизации при электроосаждении лития. Для ее достижения решались следующие задачи: (1) выявление возможности планарного роста и нахождение условий, в которых он реализуется; (2) определение критических параметров, отвечающих морфологической стабильности планарного роста и вторичного зародышеобразования; (3) установление роли межзеренной диффузии атомов лития в процессе кристаллизации.

Исследование проводилось с использованием электрохимических и микроскопических методов с учетом высокой реакционной способности металлического лития. Электроосаждение лития из раствора его соли проводилось методом гальваностатической хронопотенциометрии на литиевый электрод, подготовленный непосредственно перед экспериментом в аргоновом перчаточном боксе. В эксперименте варьировались такие параметры, как плотность тока, время осаждения и температура. Полученные образцы исследовались методами сканирующей электронной, атомно-силовой и оптической микроскопии. Динамика изменения морфологии наблюдалась при помощи *in situ* оптической микроскопии.

В ходе исследования было установлено, что планарный рост зерен металла в принципе возможен. Данное наблюдение уточняет ранее предложенный в литературе механизм роста вискерообразования, основанный на решающей роли механических напряжений, возникающих при электроосаждении. Предложенный по итогам данной работы механизм можно разделить на две стадии: из-за наличия жесткого слоя SEI на поверхности электрода при восстановлении лития в металле накапливаются напряжения, что приводит к переносу атомов лития ко внутренним границам зерна и росту последнего, но этот процесс в последствии сменяется другим – образованием новых частиц (зародышей) на поверхности электрода, из которых впоследствии растут вискеры. Также выявлено влияние диффузии внутри электрода на процесс формирования вискерообразования: при пониженной температуре преобладает рост сферических частиц, а при повышенной – гладкое осаждение.

Полученные результаты могут быть полезны для решения проблемы некомпактного осаждения лития, так как показывают необходимость контроля диффузии по границам зерен, а также размера и структуры зерен.

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

1. Rulev A.A., Kondratyeva Y.O., Yashina L.V., Itkis D.M., *Lithium Planar Deposition vs. Whisker Growth: Crucial Role of Surface Diffusion* // **The Journal of Physical Chemistry Letters**, 2020, 11, 10511–10518.
2. Кондратьева Е., Рулев А.А., *Роль поверхностной диффузии лития в процессе образования вискерообразования* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2020»**, сборник тезисов, второе издание: переработанное и дополненное.



# **The role of grain-boundary diffusion in lithium electroplating**

*Kondratyeva Ye.*

Supervisors: Dr.Sc. Yashina L.V., PhD student Rulev A.A.

Lithium is attractive as an anode material because it has the lowest electrode potential and the highest specific capacity. However, its use in secondary batteries is still impossible for a number of reasons associated with the formation of non-compact deposits with a developed morphology during the electrodeposition of lithium from a solution of its salt. In addition, there is no generally accepted concept regarding the mechanism of the formation of anisotropic structures resulting from electrodeposition of lithium, despite extensive research over several decades; in particular, the question whether these growth forms are dendrites or whiskers is still being discussed.

The aim of this work is to establish the mechanism of morphological instability of the planar crystallization front during the electrodeposition of lithium. To achieve it, the following tasks were solved: (1) identifying the possibility of planar growth and finding the conditions in which it is realized; (2) determination of critical parameters corresponding to the morphological stability of planar growth and secondary nucleation; (3) establishing the role of intergranular diffusion of lithium atoms in the crystallization process.

The study was carried out using electrochemical and microscopic methods, taking into account the high reactivity of metallic lithium. The electrodeposition of lithium from a solution of its salt was carried out using galvanostatic chronopotentiometry on a lithium electrode prepared immediately before the experiment in an argon glove box. In the experiment, parameters such as current density, deposition time, and temperature were varied. The samples were examined by scanning electron, atomic force, and optical microscopy. The dynamics of changes in morphology was observed using *in situ* optical microscopy.

In the course of the study it was found that the planar growth of metal grains is in principle possible. This observation clarifies the previously proposed in the literature mechanism of whisker growth based on the decisive role of mechanical stresses arising during electrodeposition. The mechanism proposed as a result of this work can be divided into two stages: due to the presence of a rigid SEI layer on the electrode surface during the reduction of lithium in the metal, stresses accumulate, which leads to the transfer of lithium atoms to the inner grain boundaries and the growth of the latter; this process is subsequently replaced by the formation of new particles (nuclei) on the electrode surface, from which whiskers subsequently grow. The influence of diffusion inside the electrode on the formation of whiskers was also revealed: at a low temperature, the growth of spherical particles predominates, and at an increased temperature, smooth deposition prevails.

The results can be useful for solving the problem of non-compact deposition of lithium, since they show the need to control diffusion along grain boundaries, as well as the size and structure of grains.

# **Углепластик на основе трифункционального фталонитрила**

*Яковлев М.В.*

Руководители: н.с. Морозов О.С., к.х.н., с.н.с. Булгаков Б.А.

В современном мире неуклонно возрастает роль полимерных композитных материалов (ПКМ) в различных областях науки и техники. Новые, более термостойкие ПКМ, позволяют заменить больше металлических деталей и снизить вес конечного изделия. Фталонитрильные смолы являются наиболее термостойким классом связующих из известных на сегодняшний день, а также обладают высокими механическими характеристиками. В предыду-

щих исследованиях нашей группой был получен трифункциональный фталонитрил на основе фосфатной группы, модуль упругости смолы из которого оказался наиболее высоким среди описанных в литературе термореактивных полимеров.

Целью данной работы стало получение и изучение свойств ПКМ с добавлением нового трифункционального фталонитрила в состав связующего. Для достижения этой цели было необходимо отработать методики синтеза, изучить особенности отверждения, оценить механические и термические свойства отвержденных смол. Далее, для наиболее перспективных связующих получить ПКМ на их основе и исследовать их свойства.

Для подбора состава связующего для получения ПКМ, методами вискозиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии были изучены реологические и термические свойства различных смесей с 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДДС), 1,3-бис(аминофеноксид)бензолом (АФБ) и 4-(4-аминофеноксид)фталонитрилом (АФН) в качестве отвердителей. Смеси мономеров с отвердителем отверждались по двухступенчатой программе с первым шагом при 180 °С и постотверждением при 330-375 °С. Для отвержденных смесей с помощью динамического механического анализа были оценены модули упругости. Из наиболее перспективных для использования смол были получены композиты, для которых проведен широкий набор механических испытаний согласно международным стандартам ASTM.

В результате испытания смол было показано, что несмотря на высокую температуру плавления трифункционального мономера (172 °С), он способен образовывать низкоплавкие эвтектические смеси с другими фталонитрилами, что является важным аспектом в технологичности связующего. Было показано, что добавление трифункционального мономера положительно сказывается на механических свойствах смолы. В ходе работы получены ПКМ на основе связующего с новым фталонитрильным мономером, механические свойства которого оказались на высоком уровне, характерном для фталонитрильных смол. Композит с использованием связующего с трифункциональным фталонитрилом в составе сохраняет около 70 % прочности при межслоевом сдвиге после 200 часов выдержки при 300 °С.

Таким образом, можно заключить, что новый трифункциональный мономер является перспективным компонентом фталонитрильных связующих благодаря целому ряду преимуществ: образованию низкоплавких смесей с другими фталонитрилами, относительной простоте синтеза, повышению модуля упругости смол при его введении в состав связующего. По материалам работы получен патент № 2744165 «Трифункциональный фталонитрильный мономер, способ его получения и композиция связующего на его основе».

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

1. Яковлев М. В., Морозов О. С., Афанасьева Е. С., Булгаков Б. А., Бабкин А. В., Кепман А. В. *Трифункциональный фталонитрильный мономер, способ его получения и композиция связующего на его основе.*// Патент RU2744165, 03.03.21.
2. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V. *Tri-functional phthalonitrile monomer as stiffness increasing additive for easy processable high performance resins*// **Reactive and Functional Polymers**, 2020, 146, p. 104409. doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104409
3. Yakovlev M.V., Morozov O.S., Afanaseva E.S., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. *Trifunctional thermosetting monomer with propargyl and phthalonitrile groups*// **Russian Chemical Bulletin**, 2020, 69(11), p 2183-2190. doi: 10.1007/s11172-020-3020-3
4. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S. *Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: The role of pore branching*// **Electrochimica Acta**, 2017, №226, p.60-68. doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.142
5. Яковлев М.В., Морозов О.С., Булгаков Б.А. *Термостойкая фталонитрильная смола с высоким значением модуля упругости*// **XXVII Международная научная конференция**

- ция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020", 10-27 ноября 2020, М.: МАКС Пресс, 2020. С.193.
6. Яковлев М.В., Морозов О.С., Булгаков Б.А., Бабкин А.В. *Thermostable trifunctional phthalonitrile resin*// **Всероссийская конференция с международным участием «Химия элементоорганических соединений и полимеров 2019»**, 18–22 ноября 2019, с. 93.
  7. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов*// **Материалы XXIX Менделеевского конкурса студентов-химиков**, 21-27 апреля 2019 года, с. 114.
  8. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 184.
  9. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 48.
  10. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов*// **Материалы XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, 23-28 апреля 2017 года, С. 64.
  11. Напольский К.С., Леонтьев А. П., Ноян А. А., Яковлев М.В., Росляков И.В., Цирлина Г.А. *Закономерности формирования нанонитей при темплатном электроосаждении металлов в матрицы анодного оксида алюминия*// **Общественный семинар по электрохимии**, 21 апреля 2017 года, С. 1–16.
  12. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов*// **Материалы VII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН**, 11-14 апреля 2017. С.240.
  13. Леонтьев А. П., Яковлев М.В., Напольский К.С. *Закономерности заполнения пористых матриц металлом при получении нанонитей методом темплатного электроосаждения*// **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**
  14. Кушнир С.Е., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Яковлев М.В., Напольский К.С. *Самодвижущиеся коллоидные частицы на основе сегментированных нанонитей*// **Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-века»**, 21-24 ноября 2016.
  15. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016, С. 154.

## **Carbon fiber reinforced plastic based on trifunctional phthalonitrile**

*Iakovlev M. V.*

Supervisors: researcher Morozov O.S., PhD in Chemistry, senior researcher Bulgakov B.A.

In the modern world, the role of fiber reinforced plastics (FTIR) in various fields of science and technology is steadily increasing. New, more heat-resistant FTIRs allow replacing more metal parts and reducing the weight of the final product. Phthalonitrile resins are the most heat-resistant class of resins known to date, and also have high mechanical characteristics. In previous studies, our group obtained a trifunctional phthalonitrile based on a phosphate group, the modulus of elastic-

ity of the resin from which was the highest among the thermosetting polymers described in the literature.

The aim of this work was to obtain and study the properties of FTIR with the addition of a new trifunctional phthalonitrile to the resin composition. To achieve this goal, it was necessary to work out the methods of synthesis, study the features of curing, and evaluate the mechanical and thermal properties of cured resins. Further, FTIRs with the most promising resins were obtained and studied.

To select the resin composition for FTIR production, the rheological and thermal properties of various mixtures with 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), 1,3-bis (aminophenoxy) benzene (APB) and 4-(4 -aminophenoxy) phthalonitrile (APN) as curing agents. Mixtures of monomers with a polymerization initiator were cured according to a two-stage program with the first step at 180 ° C and post-curing at 330-375 ° C. The elastic modulus for the cured resins was estimated using dynamic mechanical analysis. Composites were obtained from the most promising resins, for which a wide range of mechanical tests were carried out in accordance with international ASTM standards.

As a result of resins testing, it was shown that, despite the high melting point of the trifunctional monomer (172 ° C), it is capable of forming low-melting eutectic mixtures with other phthalonitriles, which is an important aspect in the processability of the resin. It has been shown that the addition of a trifunctional monomer has a positive effect on the mechanical properties of the resin. In the course of the work, FTIRs on the basis of a resin with a new phthalonitrile monomer were obtained. The mechanical properties of composites turned out to be at a high level typical for phthalonitrile resins. The composite using a resin with trifunctional phthalonitrile in the composition retains about 70% of the interlayer shear strength after 200 hours of exposure at 300 ° C.

Thus, we can conclude that the new trifunctional monomer is a promising component of phthalonitrile resins due to a number of advantages: the formation of low-melting mixtures with other phthalonitriles, the relative ease of synthesis, and an increase in the elastic modulus of resins when it is added to the composition. Based on the materials of the work, patent No. 2744165 "Trifunctional phthalonitrile monomer, a method for its production and a resin composition based on it" was obtained.

## **Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Gd), интеркалированные фотоактивными лигандами**

*Теплоногова М.А.*

Руководители: н.с. Япрынцева А.Д., д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов В.К.

В настоящее время значительный интерес исследователей привлекают материалы, способные к изменению структуры и/или свойств под действием внешнего электромагнитного излучения. В их состав могут входить фотоактивные соединения, имеющие несколько стереоизомеров (например, циннамат- и фенилазобензоат-анионы, изомеризация которых протекает под действием УФ-излучения), или соединения, способные генерировать синглетный кислород (например, порфирины). Особый интерес такие материалы представляют для биомедицинской тераностики, включающей адресную доставку лекарственных средств и их контролируемое высвобождение, а также биовизуализацию. Удобными контейнерами для анионных форм лекарств являются представители нового класса слоистых анионообменных соединений – слоистые гидроксиды РЗЭ (СГ РЗЭ), сочетающие специфические свойства катионов РЗЭ (магнитные и люминесцентные) и интеркалированных анионов. При этом интеркаляция в СГ РЗЭ фотоактивных анионов позволит создавать материалы, обладающие различным откликом (структурным, химическим) на облучение светом.

Целью данной работы стала разработка методов направленного синтеза слоистых гидроксидов иттрия и гадолиния, интеркалированных органическими лигандами (циннама-

том, фенилазобензоатом, замещенными анионными мезо-порфиринами) как основы для создания фотоактивных материалов. Основные задачи работы включали в себя синтез слоистых гидроксидов иттрия и гадолиния, интеркалированных указанными анионами; комплексный анализ структуры и состава полученных соединений; исследование влияния УФ-облучения на структуру полученных слоистых гидроксидов.

Синтез интеркалированных СГ РЗЭ проводили двумя методами. Гидроксонитраты и гидроксохлориды РЗЭ получали гидролизом соли РЗЭ в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при 90°C, затем проводили анионный обмен в водной среде между СГ РЗЭ и солью органического аниона при 25–160°C. При реализации синтеза *in situ* гидролиз хлоридов или нитратов РЗЭ проводили в присутствии ГМТА и органического аниона при 100–150°C.

По данным РФА, ИК- и КР-спектроскопии, метод ионного обмена позволяет синтезировать циннамат- и фенилазобензоат-интеркалированные СГ иттрия при 120–160°C и 100°C, соответственно. СГ иттрия, интеркалированный транс-циннамат анионами и суспендированный в изопропанол, продемонстрировал уменьшение базального межплоскостного расстояния от 21.9 до 20.6 Å при УФ-облучении в течение 52.5 ч, при этом базальное межплоскостное расстояние для СГ иттрия, интеркалированного цис-циннаматом, составило 19.0 Å. Впервые успешно проведена соинтеркаляция фенилазобензоат- и олеат-анионов в СГ иттрия методом анионного обмена при 25°C. При кратковременном (до 1 ч) УФ-облучении соинтеркалированного СГ иттрия наблюдали обратимые изменения спектров диффузного отражения и электронного поглощения, связанные с изменением конформации фенилазобензоат-аниона. Методом гидролиза *in situ* при 110°C впервые получены однофазные продукты интеркаляции в СГ гадолиния мезо-тетра(4-сульфофенил)порфирина и его комплексов с  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$ , способных генерировать синглетный кислород при облучении видимым светом.

Таким образом, разработаны методы получения слоистого гидроксида иттрия, интеркалированного циннамат- и фенилазобензоат-анионами; слоистого гидроксида гадолиния, интеркалированного мезо-тетра(4-сульфофенил)порфирином и его металлокомплексами. Впервые показана возможность обратимой изомеризации при УФ-облучении фенилазобензоат-аниона, иммобилизованного в структуре СГ иттрия.

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

1. Nikolaeva, A. L., Gofman, I. V., Yakimansky, A. V., Ivan, E. M., Gulii, N. S., Teplonogova, M. A., et al. *Interplay of polymer matrix and nanosized redox dopant with regard to thermo-oxidative and pyrolytic stability: CeO<sub>2</sub> nanoparticles in a milieu of aromatic polyimides* // **Materials Today Communications**, 2020, V. 22, P. 100803, DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100803
2. Носикова, Л. А., Баранчиков, А. Е., Япрынцева, А. Д., Иванова, О. С., Теплоногова, М. А., Иванов, В. К. *Селективный гидротермальный синтез [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>]V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, VO<sub>2</sub>(D) И V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии N,N-диметилформамида* // **Журнал неорганической химии**, 2020, Т. 65, № 4, С. 467–474, DOI: 10.31857/s0044457x20040145
3. Созарукова, М. М., Шестакова, М. А., Теплоногова, М. А., Измайлов, Д. Ю., Проскурнина, Е. В., Иванов, В. К. *Количественная оценка радикал-перехватывающих свойств и СОД-подобной активности наночастиц диоксида церия в биохимических моделях* // **Журнал неорганической химии**, 2020, Т. 65, № 4, С. 554–563, DOI: 10.31857/s0044457x20040200
4. Agafonov, A. V., Kraev, A. S., Teplonogova, M. A., Baranchikov, A. E., Ivanov, V. K. *First MnO<sub>2</sub>-based electrorheological fluids: high response at low filler concentration* // **Rheologica Acta**, 2019, V. 58, P. 719–728, DOI: 10.1007/s00397-019-01175-7
5. Точилкина, Л. П., Ходыкина, Н. В., Новикова, О. Н., Бочарова, Л. Ю., Власова, Т. М., Маркова, Е. Ю., Великородная, Ю. И., Баранчиков, А. Е., Теплоногова, М. А. *Экспериментальная оценка гепатопротекторных свойств нанодиоксида церия* // **Медицина экстремальных ситуаций**, 2020, Т. 22, № 2, С. 237–247.

6. Teplonogova M.A., Yaprntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Selective hydrothermal synthesis of ammonium vanadates(V) and (IV,V)* // **Transition Metal Chemistry**, 2019, V. 44(1), P. 25-30. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0265-x>
7. Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Гидротермально-микроволновой синтез  $MnO_2$  в присутствии меламина: роль температуры и pH* // **Журнал неорганической химии**, 2018, Т. 63, № 6, С. 678–684. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060128>
8. Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Khripunov A.K., Yakimansky A.V., Ivan'kova E.M., Romanov D.P., Ivanova O.S., Teplonogova M.A., Ivanov V.K. *Impact of nano-sized cerium oxide on physico-mechanical characteristics and thermal properties of the bacterial cellulose films* // **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**, 2018, V. 9, № 6, P. 754-762. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-754-762>
9. Легонькова О.А., Коротаева А.И., Ухин С.А., Чекмарева И.А., Федорова Т.В., Ландесман Е.О., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение влияния соединений церия на созревание рубцовой ткани после ожоговой травмы в эксперименте in vivo* // **Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии**, 2018, Т. 21, № 10, С. 18-23. <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-03>
10. Shcherbakov A.B., Teplonogova M.A., Ivanova O.S., Shekunova, T.O., Ivonin I.V., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. *Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated  $CeO_2$  sols* // **Materials Research Express**, 2017, V. 4, 055008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa6e9a/meta>
11. Легонькова О.А., Терехова Р.П., Ушакова Т.А., Коротаева А.И., Алексеев А.А., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение антимикробной активности антисептических средств в присутствии нанодисперсного диоксида церия* // **Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии**, 2017, Т. 20, № 2, С. 13-18. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28807947>
12. Иванов В.К., Щербakov А.Б., Теплоногова М.А., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Семин В.Б., Жолобак Н.М. *Способ получения стабильных водных коллоидных растворов наночастиц диоксида церия* // Патент РФ № 2615688, 01.04.2016.
13. Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Шмелёв М.А. *Разработка метода синтеза гелей на основе координационных соединений европия и цинка* // **Шестой междисциплинарный научный форум «Новые материалы и перспективные технологии»**, сборник материалов, 23-27 ноября 2020 г., Москва, Т. 1. С. 779. <http://n-materials.ru/wp-content/uploads/2020/12/%D0%A2%D0%9E%D0%9C-1.pdf>
14. Козлова Т.О., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Солнцезащитный фактор и фактор защиты от УФ-А излучения нанокристаллического диоксида церия* // **Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии**, сборник материалов II научно-технической конференции, 29 октября 2020 г., Москва, С. 75. ISBN 978-5-6041502-8-3.
15. А.Е. Баранчиков, Р.В. Гайнутдинов, В.К. Иванов, Г.А. Командин, С.В. Кузнецов, М.Н. Маякова, И.А. Новиков, Н.Ю. Табачкова, М.А. Теплоногова, П.П. Федоров. *Осаждение наночастиц  $CaF_2$  и  $CeO_2$  на сколы монокристаллов флюорита* // **Материалы nano-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение** : материалы 18-й Международной научной конференции-школы, 15–18 сентября 2020 г., Саранск. ISBN 978-5-7103-4006-6.
16. M. Teplonogova, T. Shekunova, A. Baranchikov, A. Yaprntsev *Hydrothermal synthesis of manganese pyrovanadate  $Mn_2V_2O_7$*  // **5<sup>th</sup> EUCHEMS Inorganic chemistry conference**, 24-28 June 2019, Moscow, P. 313. ISBN 978-5-6041187-2-6.

17. М.А. Теплоногова, А.Б. Щербаков, Т.О. Шекунова, А.Е. Баранчиков, О.С. Иванова *Синтез стабильных золь CeO<sub>2</sub> в среде диметилсульфоксида* // **III Всероссийская конференция «Горячие точки химии твердого тела: от новых идей к новым материалам»**, тезисы докладов, 1-5 октября 2019 г., Новосибирск, С. 123. <http://www.solid.nsc.ru/htssc2019/>
18. Теплоногова М.А. *Синтез ванадатов аммония в гидротермальных условиях в присутствии формамида* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов, 21-27 апреля 2019 г., Иваново, С. 21. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/197300758/>
19. Теплоногова М.А. *Гидротермальная обработка V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в присутствии формамида* // **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, тезисы докладов, 9-12 апреля 2019 г., Москва. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/197300767/>
20. Teplonogova M., Gajtko O., Baranchikov A., Ivanov V. *Flexible microwave-hydrothermal route for ammonium vanadates* // **E-Book of abstracts of 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials**, ACIN 2018, Belgium, Namur, 16-20 July 2018, P. 91. <http://webapps.fundp.ac.be/acin2018/xscientific2.php>
21. Теплоногова М.А. *Восстановление V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в гидротермальных условиях в присутствии органических аминов и амидов* // **X Международная Научная Конференция «Кинетика и Механизм Кристаллизации. Кристаллизация и Материалы Нового Поколения»**, тезисы докладов, 1-6 июля 2018 г. Суздаль, С. 372-373. <http://cluster.isc-ras.ru/template/page/ABSTRACT2018.pdf>
22. Теплоногова М.А. *Синтез MnO<sub>2</sub> восстановлением KMnO<sub>4</sub> меламином в гидротермальных условиях* // **XXVIII Менделеевская Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, 13-18 мая 2018 г., Новосибирск, С. 19. [http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/Sbornik%20tezisov\\_Md\\_2018.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%20tezisov_Md_2018.pdf)
23. Теплоногова М.А. *Гидротермально-микроволновой синтез (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, тезисы докладов, 10-13 апреля 2018 г., Москва, С. 252. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_viii\\_koferentcii\\_2018\\_g..pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf)
24. Теплоногова М.А. *Получение диоксида марганца в гидротермальных условиях в присутствии меламина* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018»**, 9-13 апреля 2018 года, электронный ресурс, М.: МАКС Пресс, С. 140. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
25. Теплоногова М.А. *Стабильные золи диоксида церия для биомедицинских приложений* // **VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, тезисы докладов, 11-14 апреля 2017 г., Москва, С. 197-198. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_vii\\_koferentcii\\_2017\\_g..pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_koferentcii_2017_g..pdf)
26. Теплоногова М.А. *Свойства золь CeO<sub>2</sub>, получаемых термогидролизом гексанитратоцерата(IV) аммония* // **XXVII Менделеевская Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, 23-28 апреля 2017 г., Уфа, С. 24 [http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/27\\_Tezisy\\_blok.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf)
27. Теплоногова М.А. *Синтез стабильных золь диоксида церия для биологических применений* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017»**, 10-14 апреля 2017 года, электронный ресурс, М.: МАКС Пресс, С. 144. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

# Layered rare earth (Y, Gd) hydroxides intercalated with photoactive ligands

*Teplonogova M.A.*

Supervisors: researcher Yapyrintsev A.D.; Dr. habil., corr. member of RAS Ivanov V.K.

Currently, materials capable of changing their structure and/or properties under the action of electromagnetic fields attract a significant deal of researchers' interest. These materials can be based on photoactive compounds possessing several stereoisomers (for example, cinnamate and phenylazobenzoate anions, which undergo cis-trans isomerization under UV radiation), or compounds capable of generating singlet oxygen (for example, porphyrins). Such materials are judged as potential biomedical theranostic agents, as they make it possible to combine targeted drug delivery and controlled drug release with biovisualization. Rare earth hydroxides (LRHs) are newly discovered layered anion-exchangeable compounds combining the specific properties of REE cations (magnetic and luminescent) and intercalated anions, seem to be convenient containers for anionic forms of drugs. In this connection intercalation of photoactive anions in LRHs can open new possibilities to create materials exhibiting structural or chemical responses to irradiation with light.

The aim of this work was the development of methods for the synthesis of layered yttrium and gadolinium hydroxides intercalated with organic ligands (cinnamate, phenylazobenzoate, substituted anionic meso-porphyrins) as a basis for creating photoactive materials. The key tasks of the work included the synthesis of layered yttrium and gadolinium hydroxides (LH), intercalated with specified anions; comprehensive analysis of the structure and composition of the obtained compounds; investigation of the structure response of the layered hydroxides on UV irradiation.

The synthesis of intercalated LRHs was carried out by two methods. REE basic nitrates and basic chlorides were obtained by hydrolysis of the REE salt in the presence of hexamethylenetetramine (HMT) at 90°C. Then, anion exchange was carried out in aqueous media between LRHs and the corresponding organic salt at 25–160°C. When implementing *in situ* synthesis, hydrolysis of REE salts was carried out in the presence of HMT and organic salt at 100–150°C.

According to XRD, Raman and IR spectroscopy data, the ion exchange method allows to synthesize cinnamate and phenylazobenzoate intercalated yttrium LH at 120–160°C and 100°C, respectively. Trans-cinnamate intercalated yttrium LH suspended in isopropanol demonstrated a decrease in basal interlayer distance from 21.5 to 20.2 Å upon UV irradiation for 52.5 h, the basal interlayer distance for yttrium LH intercalated with cis-cinnamate being 19.0 Å. For the first time, the co-intercalation of phenylazobenzoate and oleate anions in yttrium LH was successfully carried out by the anion exchange method at 25°C. Upon short-time (up to 1 h) UV irradiation of co-intercalated yttrium LH, reversible changes in the diffuse reflectance and electronic absorption spectra were observed which were associated with a change in the conformation of the phenylazobenzoate anion. Single-phase intercalation products of meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin and its complexes with Pd<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>, capable of generating singlet oxygen upon visible light irradiation, in gadolinium LH were obtained by *in situ* method at 110°C.

Thus, the methods were developed for producing layered yttrium hydroxide intercalated with cinnamate and phenylazobenzoate anions; for producing layered gadolinium hydroxide intercalated with meso-tetra(4-sulfophenyl)porphyrin and its metal complexes. The possibility of reversible isomerization of phenylazobenzoate anion immobilized in yttrium LH structure under UV irradiation has been shown for the first time.



# Синтез и свойства периодических рядов микроскопически узких фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала

Лю Ю.

Руководители: к.ф.-м.н., доц. Климонский С.О., асп. 4 г/о Ашуров М.С.

Миниатюрные коллоидные кристаллы, повторяющиеся в виде ряда полосок, могут обладать фотонно-кристаллическими свойствами и быть перспективны для изготовления микрочипов. Они могут быть также использованы в качестве микросенсоров для визуального определения концентрации спиртов в воде. Переход от крупных блоков к мелким полоскам с небольшой разницей в смачиваемости позволил бы увеличить точность подобного индикатора и сделать его предельно компактным.

Поэтому цель нашей работы: получение микрочипов, состоящих из повторяющихся полосок инвертированных фотонных кристаллов (ФК), играющие роль микросенсоров. Задачи работы: получение узкодисперсных коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$ ; получение микроскопических узких полосок ФК; оптимизация процесса осаждения с целью получения полосок максимально возможной толщины; инвертирование полосок ФК; характеристика полученных образцов методами оптической микроскопии, SEM и локальной спектрометрии; изучение возможности использования данных образцов в качестве микросенсоров, погруженного в разные жидкости

Сначала были синтезированы наночастицы  $\text{SiO}_2$  размером  $\sim 30$  нм методом Штобера. Далее производили их многоступенчатое доразивание до размера 200–250 нм. Были получены повторяющиеся полоски из осажденных  $\text{SiO}_2$  частиц с помощью прерывистого движения мениска в ходе испарения коллоидного раствора. Темплатным методом были синтезированы инвертированные полоски ФК из фоторезиста (ЕТРТА).

Комплексно были исследованы взаимосвязи между количеством слоёв в полосках и температурой осаждения, концентрацией коллоидного раствора и размером частиц. Проведен анализ спектров пропускания и отражения на полученных микрочипах до и после инвертирования. Полученные микрочипы успешно применялись как микросенсоры для определения показателя преломления жидкостей. Получены спектры отражения одного из микросенсоров, погруженного в разные жидкости.

Красное смещение в спектре отражения связано с увеличением эффективного показателя преломления при пропитке микросенсора в соответствующих жидкостях. Положение максимума пика отражения, согласно закону Брэгга-Снелла, определяется эффективным показателем преломления материала и периодом структуры.

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

1. Лю Юйчэнь, *Влияние электрического поля на десорбцию водорода из сплава палладий серебро* // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», сборник тезисов. Томск, Россия, 23–26 апреля 2019, с. 223–225.

# **Synthesis and properties of periodic stripe-like arrays of microscopically narrow photonic crystals with an inverse opal structure**

*Liu Yu.*

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Klimonsky S.O.; 4th graduate student Ashurov M.S.

Miniature colloidal crystals repeating in the form of a series of stripes can have photonic crystal properties and be promising for the manufacture of microchips. They can also be used as microsensors for the visual determination of the concentration of alcohols in water. The transition from large blocks to small stripes with a small difference in wettability would increase the accuracy of such an indicator and make it extremely compact.

Therefore, the goal of our work is to obtain microchips consisting of repeating strips of inverted photonic crystals (PCs) that play the role of microsensors. Objectives of the work: obtaining narrowly dispersed colloidal particles of SiO<sub>2</sub>; obtaining microscopic narrow strips of FC; optimization of the deposition process to obtain strips of the greatest possible thickness; inverting FC strips; characterization of the obtained samples by optical microscopy, SEM, and local spectrometry; study of the possibility of using these samples as microsensors immersed in different liquids

First, SiO<sub>2</sub> nanoparticles размером ~30 nm in size were synthesized by the Stober method. Then they were multi-stage growing to a size of 200–250 nm. Repetitive stripes of precipitated SiO<sub>2</sub> particles were obtained by intermittent movement of the meniscus during the evaporation of the colloidal solution. Inverted PC strips from a photoresist (ETPTA) were synthesized by the template method.

The relationships between the number of layers in the strips and the deposition temperature, the concentration of the colloidal solution, and the particle size were comprehensively investigated. The analysis of the transmission and reflection spectra on the obtained microchips was carried out before and after inversion. The obtained microchips have been successfully used as microsensors for determining the refractive index of liquids. The reflection spectra of one of the microsensors immersed in different liquids were obtained.

The redshift in the reflection spectrum is associated with an increase in the effective refractive index when the microsensor is impregnated in the corresponding liquids. The position of the maximum of the reflection peak, according to the Bragg-Snell law, is determined by the effective refractive indices of the material and the period of the structure.

## **Пористые керамические материалы в системе Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на основе гомогенизированных порошковых смесей**

*Ляльбекова Р.С.*

Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

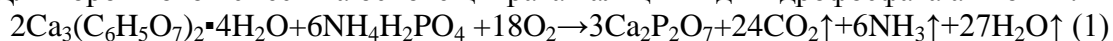
Разные травматические случаи или заболевания приводят к возникновению дефектов костной ткани критического размера. Организм не способен к восстановлению дефектов костной ткани критического размера, и медицина нуждается в имплантатах для заполнения и компенсации таких дефектов. Материал имплантата при этом должен быть биосовместимым, заполнять дефект и способствовать его возможному восстановлению (регенерации). Регенеративный подход к лечению дефектов костной ткани с использованием неорганических биорезорбируемых и пористых материалов привлекает внимание учёных. Материалы, содержащие пирофосфат кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и пирофосфат магния Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, по химическому составу и

свойствам подходят для лечения дефектов костной ткани, так как кальций, магний, фосфор входят в состав неорганической составляющей костной ткани. Керамические материалы, содержащие в своем составе пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и/или пирофосфат магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , могут стать основой для создания биосовместимых резорбируемых костных имплантатов. Для получения пористых керамических материалов удобным является метод химического порообразования, при котором поры образуются за счет выделения газов при взаимодействии компонентов, присутствующих в исходной порошковой смеси.

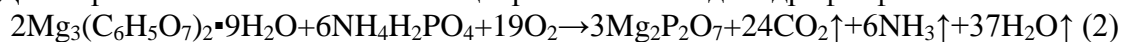
Целью данной работы являлось получение пористых керамических материалов в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на основе гомогенизированных порошковых смесей компонентов, которые при нагревании могут взаимодействовать друг с другом с образованием целевых фаз, а также быть источником выделяющихся при нагревании газообразных продуктов.

Количества исходных компонентов порошковых смесей для получения керамики рассчитывали по следующим реакциям:

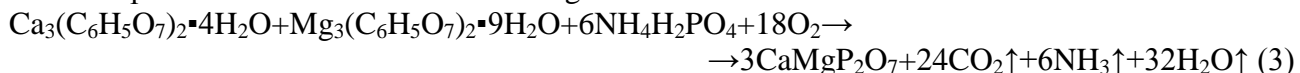
Для порошковой смеси на основе цитрата кальция и дигидрофосфата аммония:



Для порошковой смеси на основе цитрата магния и дигидрофосфата аммония:



Для порошковой смеси, включающей дигидрофосфат аммония и цитраты кальция и магния при мольном соотношении  $\text{Ca}/\text{Mg}=1$ :



Порошковые смеси, содержавшие дигидрофосфат аммония и цитрат кальция и/или магния, гомогенизировали в ацетоне с использованием планетарной мельницы при следующих мольных соотношениях  $\text{Ca}/\text{P}=1$ ,  $\text{Mg}/\text{P}=1$  и  $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1$ . Изменения фазового состава порошковых смесей при этом не происходило. Порошковые компактные заготовки в форме дисков размером 12x4 мм прессовали при удельном давлении 100 МПа.

По данным термического анализа при нагревании порошковых смесей наблюдали изменение массы, которое происходило в интервале 200-750°C. Изменение массы было связано с протеканием реакций, которые сопровождаются выделением значительного объема газовой фазы.

Формирование фазового состава керамических материалов, включающих  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ , происходило в результате гетерогенных реакций между продуктами термического разложения компонентов порошковой смеси. Из образующихся в интервале 450-550°C карбоната кальция  $\text{CaCO}_3$  (карточка PDF 5-586), карбоната магния  $\text{MgCO}_3$  (карточка PDF 8-479) и образующегося в интервале 230-270°C полифосфата аммония  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  в результате гетерогенной реакции формировался фазовый состав керамических материалов, включающий целевые фазы  $\beta$ -пирофосфата кальция  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (карточка PDF 9-346), пирофосфата магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (карточка PDF 5-582) или двойного пирофосфата кальция магния  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$  (карточка PDF 24-135).

После обжига при 1100°C фазовый состав образцов керамики, изготовленных из порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1$ , был представлен  $\beta$ -пирофосфатом кальция  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . После обжига при 1100°C фазовый состав образцов керамики, изготовленных из порошковой смеси с мольным соотношением  $\text{Mg}/\text{P} = 1$ , был представлен пирофосфатом магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Фазовый состав образцов керамики, изготовленных из порошковой смеси с мольным соотношением  $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P} = 1$ , был представлен двойным пирофосфатом кальция магния  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ .

Присутствие в порошковой смеси компонентов, способных разлагаться при нагревании с выделением значительного объема газовой фазы, после обжига в интервале 900-1100°C позволило получить керамику заданного фазового состава с пористостью 55-75% и размером пор 2-12 мкм. Подобная пористость придает поверхности биосовместимого керамического материала шероховатость, комфортную для пролиферации костных клеток. Для создания макропористости в керамических материалах на основе рассмотренных порошковых смесей

с размером пор не менее 100 мкм могут быть использованы метод реплики, экструзионная печать из неводных суспензий и другие.

Полученные пористые материалы, содержащие биосовместимые и биорезорбируемые фазы  $\beta$ -пирофосфата кальция, пирофосфата магния и двойного пирофосфата кальция магния, могут быть использованы для создания костных имплантатов.

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

1. Лальбекова Р.С., Назарова Х.Д., Сафронова Т.В., Тошев О.У., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Пористые керамические материалы в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  на основе гомогенизированных порошковых смесей* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, тезисы докладов конференции, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 211.
2. Лальбекова Р.С., Назарова Х.Д., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Биосовместимые материалы на основе порошковых смесей, включающих моноаммонийфосфат и цитраты кальция и магния* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, Программа лекций и тезисы докладов участников, 13-15 ноября 2020, место издания МГУ имени М.В.Ломоносова Москва, тезисы, с. 145.
3. Назарова Х.Д., Лальбекова Р.С., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Мусская О.Н., Крутько В.К. *Керамика на основе биосовместимых фосфатов, полученная обжигом цементного камня* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**, место издания ООО "Адмирал принт" Москва, тезисы, 2019, с. 135.
4. Лальбекова Р.С., Назарова Х.Д., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Керамика на основе порошковых смесей, включающих моноаммонийфосфат и цитраты кальция и магния* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**, место издания ООО "Адмирал принт" Москва, тезисы, 2019, с. 120.

## **Porous ceramic materials in the system $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ based on homogenized powder mixtures**

*Lalbekova R.S.*

Supervisor: PhD, senior researcher Safronova T.V.

Various traumatic events or diseases lead to the occurrence of bone defects of a critical size. The body is not capable of repairing bone defects of critical size, and medicine needs implants to fill and compensate for such defects. In this case, the implant material must be biocompatible, fill the defect and facilitate its possible restoration (regeneration). A regenerative approach to the treatment of bone tissue defects using inorganic bioresorbable and porous materials attracts the attention of scientists. Materials containing calcium pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and magnesium pyrophosphate  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , in terms of chemical composition and properties, are suitable for the treatment of bone tissue defects, since calcium, magnesium, phosphorus are part of the inorganic component of bone tissue. Ceramic materials containing calcium pyrophosphate  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and / or magnesium pyrophosphate  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  can become the basis for creating biocompatible resorbable bone implants. To obtain porous ceramic materials, it is convenient to use the method of chemical way of pore for-

mation, in which pores are formed due to the release of gases during the interaction of the components present in the initial powder mixture.

The aim of this work was to obtain porous ceramic materials in the  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  system based on homogenized powder mixtures of components that, when heated, can interact with each other to form target phases, and also be a source of gaseous products released during heating.

The amounts of the initial components of powder mixtures for the preparation of ceramics were calculated by the following reactions:

For a powder mixture based on calcium citrate and ammonium dihydrogen phosphate:  
 $2\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 18\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 24\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NH}_3\uparrow + 27\text{H}_2\text{O}\uparrow$  (1)

For a powder mixture based on magnesium citrate and ammonium dihydrogen phosphate:  
 $2\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 19\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 24\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NH}_3\uparrow + 37\text{H}_2\text{O}\uparrow$  (2)

For a powder mixture containing ammonium dihydrogen phosphate and calcium and magnesium citrates at a molar ratio of  $\text{Ca}/\text{Mg}=1$ :

$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + 18\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CaMgP}_2\text{O}_7 + 24\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NH}_3\uparrow + 32\text{H}_2\text{O}\uparrow$  (3)

Powder mixtures containing ammonium dihydrogen phosphate and calcium and/or magnesium citrate were homogenized in acetone using a planetary mill at the following molar ratios  $\text{Ca}/\text{P}=1$ ,  $\text{Mg}/\text{P}=1$ , and  $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1$ . There was no change in the phase composition of the powder mixtures. Powder compact billets in the form of 12x4 mm disks were pressed at a specific pressure of 100 MPa.

According to the thermal analysis data, when the powder mixtures were heated, a change in weight was observed, which occurred in the range of 200-750°C. The change in mass was associated with the occurrence of reactions that are accompanied by the release of a significant volume of the gas phase.

The formation of the phase composition of ceramic materials, including  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , and  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ , occurred as a result of heterogeneous reactions between the products of thermal decomposition of the components of the powder mixture. Phase composition of ceramic materials, including the target phases  $\beta$ -calcium pyrophosphate  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF card 9-346), magnesium pyrophosphate  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (PDF card 5-582) or double calcium magnesium pyrophosphate  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$  (PDF card 24-135) was a result of a heterogeneous reactions of calcium carbonate  $\text{CaCO}_3$  (PDF card 5-586) formed in the range 450-550°C, magnesium carbonate  $\text{MgCO}_3$  (PDF card 8-479) and the ammonium polyphosphate  $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$  formed in the range 230-270°C.

After firing at 1100°C, the phase composition of ceramic samples made from a powder mixture with a  $\text{Ca}/\text{P}=1$  molar ratio was represented by  $\beta$ -calcium pyrophosphate  $\beta$ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . After firing at 1100°C, the phase composition of ceramic samples made from a powder mixture with a molar ratio  $\text{Mg}/\text{P}=1$  was represented by magnesium pyrophosphate  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . The phase composition of ceramic samples made from a powder mixture with a molar ratio  $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{P}=1$  was represented by double calcium magnesium pyrophosphate  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ .

The presence in the powder mixture of components capable to decompose upon heating with the release of a significant volume of the gas phase, after firing in the range of 900-1100°C, made it possible to obtain ceramics of a given phase composition with a porosity of 55-75% and a pore size of 2-12 microns. This porosity gives the surface of the biocompatible ceramic material a roughness that is comfortable for the proliferation of bone cells. To create macroporosity in ceramic materials based on the considered powder mixtures with a pore size of at least 100  $\mu\text{m}$ , the replica method, extrusion printing from non-aqueous suspensions, and others can be used.

The obtained porous materials containing biocompatible and bioresorbable phases of  $\beta$ -calcium pyrophosphate, magnesium pyrophosphate, and double calcium magnesium pyrophosphate can be used to create bone implants.

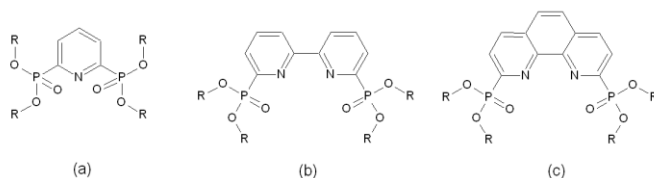
# Изучение гетероциклических эфиров фосфористой кислоты в качестве потенциальных экстрагентов для разделения минорных актинидов и лантанидов в технологиях жидкостной экстракции

*Хворостинин Е.Ю.*

Руководители: к.х.н. с.н.с. Борисова Н.Е., к.х.н. доц. Матвеев П.И.

На данный момент в мире эксплуатируется большое количество атомных электростанций. Ежегодно из ядерных реакторов извлекается до 10.5 тыс. тонн отработавшего топлива. После регенерации основных элементов, которые присутствуют в отработавшем ядерном топливе остаются высокоактивные отходы (ВАО). Несмотря на то, что минорных актинидов, присутствующих в ВАО, около 0.1%, их долгоживущие изотопы вносят основной вклад в радиоактивность в долгосрочной перспективе. Минорные актиниды могут быть преобразованы в короткоживущие изотопы под действием нейтронного облучения. Однако присутствующие в отходах лантаниды препятствуют этому процессу. По этой причине лантаниды предварительно необходимо отделять. Процессы отделения минорных актинидов от лантанидов, как известно, очень сложны в связи с близкими свойствами 4- и 5f-элементов. Одними из методов отделения минорных актинидов и лантанидов являются процессы, основанные на технологиях жидкостной экстракции из водных систем определенными органическими экстрагентами.

Потенциально для этих целей могут применяться гетероциклические эфиры фосфористой кислоты ввиду особой организации структуры: наличие центрального гетероцикла с мягким(и) центрами координации (азот), обеспечивающим большую селективность по отношению к актинидам, и жесткие центры координации (кислород) боковых структур (рис.1). Изучение экстракционных свойств некоторых представителей данного класса соединений и является целью данной работы.



*Рис. 1. Эфиры фосфорной кислоты с различными центральными гетероциклическими структурами, где R - изопропил, амил, циклогексил, 2-этилгексил*

В рамках работы проводились эксперименты по экстракционному разделению методом жидкостной экстракции пары элементов  $^{152}\text{Eu}/^{241}\text{Am}$ . Для анализа содержаний радиоактивных элементов в разделенных фазах были использованы метод гамма-спектрометрии. Для анализа лигандов и комплексов на их основе применялись методы ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и РСА

Были исследованы зависимости экстракционных свойств лигандов от кислотности водной фазы, концентрации лиганда в органической фазе. Исследована кинетика экстракции. В процессе работы были выращены монокристаллы комплексов и расшифрована их структура.

Основным выводом из проделанной работы является выявление факта увеличения селективности по отношению к Am(III) при введении разветвленных заместителей в эфирный фрагмент.

[https://istina.msu.ru/profile/E\\_khvorostinin/](https://istina.msu.ru/profile/E_khvorostinin/)

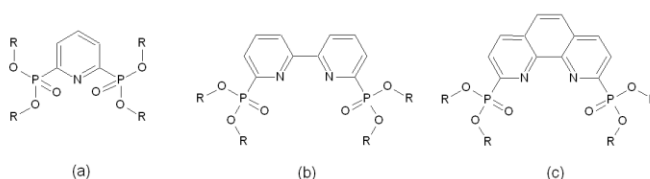
# Study of esters of heterocyclic phosphonic acids as potential extractants for separation of minor actinides and lanthanides by liquid extraction

*Khvorostinin E.Yu.*

Scientific advisers: PhD с.н.с. Natalia E. Borisova, PhD доц. Petr I. Matveev

At the moment, a lot of nuclear power plants are in operation in the world. More than 10.5 thousand tons of spent fuel is removed from nuclear reactors annually. After the regeneration of the main energetic elements from the spent nuclear fuel, high-level waste (HLW) remains. The minor actinides are contained in HLW are about 0.1% but their long-lived isotopes make the main contribution to radioactivity in the long-term perspective. Minor actinides can be transmuted to short-lived isotopes by neutron irradiation. However, the lanthanides contained in the HLW disturb this process. For this reason, the lanthanides must first be separated. The processes of separation of minor actinides from lanthanides are known to be very complicated due to the similar properties of 4- and 5f-elements. One of the methods for the separation of minor actinides and lanthanides are processes based on liquid extraction technologies from aqueous systems with certain organic extractants.

Potentially heterocyclic esters of phosphorous acid can be used for these purposes due to the special organization of the structure: central heterocycle with soft coordination center(s) (nitrogen), providing greater selectivity with respect to actinides, and hard coordination centers (oxygen) of ether moieties (Fig. 1). The study of the extraction properties of some representatives of this class of compounds is the purpose of this work.



*Fig. 2. Esters of phosphonic acid with various central heterocyclic structures, where R is isopropyl, amyl, cyclohexyl, 2-ethylhexyl*

In this work, experiments on extraction separation by liquid extraction of a pair of  $^{152}\text{Eu}/^{241}\text{Am}$  elements were carried out. To analyze the content of radioactive elements in the separated phases, the method of gamma spectrometry was used. Methods of IR spectroscopy, NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis were used to analyze ligands and complexes based on them.

The dependences of the extraction properties of the ligands on the acidity of the aqueous phase and the concentration of the ligand in the organic phase were investigated. The kinetics of extraction was investigated. During the work, single crystals of the complexes were grown and their structure was deciphered.

The main conclusion from the work is to reveal the fact of an increasing of selectivity with respect to Am (III) upon the introduction of branched substituents into the ether fragment.

# Поведение церия и плутония в минеральных коллоидных суспензиях

*Конюхова А.Д.*

Руководители: к.х.н., н.с. Плахова Т.В., к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.

Плутоний – радиотоксичный элемент, который попал в окружающую среду в результате испытаний ядерного оружия и аварий на предприятиях атомной промышленности. Для реабилитации загрязненных территорий и разработки способов захоронения радиоактивных отходов необходимо прогнозировать миграционное поведение плутония в окружающей среде. Одним из наиболее вероятных путей миграции этого элемента служит сорбция на различных минералах, образование псевдо-коллоидных систем и их перенос с грунтовыми водами. Несмотря на большое количество экспериментальных данных по сорбции Pu на различных минералах, вопрос о механизмах данного процесса остается открытым. Сложность исследования сорбции Pu в условиях окружающей среды связана с его возможным нахождением в нескольких степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI). Церий является нерадиоактивным и более простым химическим аналогом плутония. Для церия характерны две степени окисления: Ce(III) и Ce(IV). Исследование процессов сорбции Ce на минералах может помочь в определении закономерностей сорбции Pu в восстановительных условиях.

Основной целью данной работы стало исследование процесса сорбции Ce(III) на редокс-активных и неактивных минералах и выявление аналогий с сорбцией Pu(III). Задачи, поставленные в данной работе: установление влияния pH и концентрации сорбата на сорбцию Ce(III) и Pu(III) на гетите ( $\alpha$ -FeOOH), рутиле (TiO<sub>2</sub>) и бернессите ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>); установление физико-химических форм церия и плутония после сорбции на поверхности сорбентов с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения; установление механизмов взаимодействия Ce(III) и Pu(III) с исследованными минералами.

Все используемые в работе минералы были синтезированы в лаборатории и тщательно охарактеризованы. Для экспериментов по сорбции церия в исходный раствор нитрата церия (III) была добавлена метка радиоактивного церия ( $T_{1/2} (^{139}\text{Ce}) = 137,64$  д). В процессе сорбционных экспериментов, концентрацию радиоактивного церия в растворе определяли методом  $\gamma$ -спектрометрии. Концентрация Pu в растворе определялась методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии. Физико-химические формы Ce и Pu на поверхности сорбентов определяли методом спектроскопии рентгеновского поглощения.

Экспериментальные данные показали зависимость сорбции Ce(III) и Pu(III) от значения pH на всех исследуемых минералах. В случае сорбции Ce(III) на  $\alpha$ -FeOOH и TiO<sub>2</sub> подвижное равновесие в системе устанавливается в течение первого дня, в отличие от  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, при взаимодействии с которым концентрация церия в растворе продолжает изменяться даже после 5 дней взаимодействия. Полученные зависимости сорбции согласуются с результатами спектроскопии рентгеновского поглощения, которая доказала, что бернессит инициирует процесс окисления Ce(III) до Ce(IV), в отличие от  $\alpha$ -FeOOH и TiO<sub>2</sub>. Окисление Ce(III) при взаимодействии с поверхностью бернессита при некоторых условиях может приводить также к формированию CeO<sub>2</sub>. Поэтому данные по сорбции Ce(III) на  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> были сопоставлены с данными по растворимости наночастиц CeO<sub>2</sub>.

Эксперименты с Pu(III) проводились как в нормальной, так и безкислородной атмосферах. В случае плутония во всех исследуемых системах было обнаружено протекание окислительно-восстановительных реакций.



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

1. Plakhova, T. V., Romanchuk, A. Y., Butorin, S. M., Konyukhova, A. D., Egorov, A. V., Shiryayev, A. A., ... & Kvashnina, K. O., *Towards the surface hydroxyl species in CeO<sub>2</sub> nanoparticles* // **Nanoscale**, 2019, 11(39), p. 18142-18149, doi: 10.1039/c9nr06032d.
2. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., *Исследование сорбции Ce(III) и Pu(III) на минералах* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021», 2021, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2021.
3. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., *Исследование сорбции Ce(III) на минералах* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020», 2020, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2020.
4. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Синтез нанодисперсного CeO<sub>2</sub> и исследование его растворимости в водных растворах* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019», 2019 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2019.
5. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO<sub>2</sub> в водных растворах* // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018», г. Санкт-Петербург, Россия, 17-21 сентября 2018, С. 184.
6. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Seregina I.F., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. *Solubility of nanocerium: size and surface effects* // ISSP-2018, Тур, Франция, 2018, С. 120.
7. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO<sub>2</sub> в водных растворах: влияние размера и термической обработки* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018» 9-13 апреля 2018 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018, С. 61.
8. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. *Cerium dioxide nanoparticles behaviour in aqueous solutions* // 16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Барселона, Испания, 10-15 сентября 2017. С. 338.
9. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Поведение наночастиц диоксида церия в водных растворах* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017» 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017, С. 60.
10. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю. *Изучение влияния pH на формирование наностержней диоксида церия* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» 11-15 апреля 2016 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. С. 28.

## Cerium and plutonium behaviour in mineral colloidal suspensions

*Konyukhova A.D.*

Supervisors: Ph.D. Plakhova T.V., Ph.D. Romanchuk A.Yu.

Plutonium is a radiotoxic element that has entered the environment due to nuclear weapons tests and accidents at nuclear industry facilities. It is necessary to predict the migration behaviour of radionuclides in the environment for the rehabilitation of contaminated areas and the development of methods of radioactive waste disposal. The possible ways of plutonium migration are sorption on various minerals, forming pseudo-colloidal systems, and transporting with groundwaters. Migration predictions require information on the type and mechanisms of chemical

reactions. Despite a large amount of experimental data for Pu sorption on different minerals, the mechanisms of this process have not been sufficiently explored. The complexity of studying plutonium sorption under environmental conditions is associated with its possible presence in several oxidation states: Pu(III), Pu(IV), Pu(V), and Pu(VI). It should be noted that Pu has a chemical non-radioactive analogue - cerium, which can be found only in two oxidation states: Ce(III) and Ce(IV). From this point of view, cerium can simulate the sorption of plutonium from Pu(III) and Pu(IV) solutions.

The main goal of this work was to study the process of Ce(III) sorption on redox-active and inactive minerals and to identify analogies with the sorption of Pu(III). The tasks set in this work: determination of the effect of pH and sorbate concentration on the sorption of Ce(III) and Pu(III) on goethite ( $\alpha$ -FeOOH), rutile (TiO<sub>2</sub>) and birnessite ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>); determination of main chemical species of cerium and plutonium after sorption on the surface of sorbents using X-ray absorption spectroscopy; establishment of interaction mechanisms of Ce(III) and Pu(III) with the studied minerals.

All minerals used in work were synthesized in the laboratory and carefully characterized. For experiments on the sorption of cerium, a label of radioactive cerium ( $T_{1/2} (^{139}\text{Ce}) = 137.64 \text{ d}$ ) was added to the initial solution of cerium(III) nitrate. During sorption experiments, the concentration of radioactive cerium in the solution was determined by  $\gamma$ -spectrometry. The Pu concentration in the solution was determined by liquid scintillation spectrometry. The physicochemical species of Ce and Pu on the surface of the sorbents were determined by X-ray absorption spectroscopy.

Experimental data showed the dependence of Ce(III) and Pu(III) sorption on the pH value for all studied minerals. In the case of Ce(III) sorption on  $\alpha$ -FeOOH and TiO<sub>2</sub>, steady-state conditions reached during the first day. In the case of Ce(III) sorption on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>, the cerium concentration in the solution continues to change even after 5 days of interaction. The obtained sorption dependences are consistent with the results of X-ray absorption spectroscopy, which proved that birnessite initiates Ce(III) oxidation to Ce(IV), in contrast to  $\alpha$ -FeOOH and TiO<sub>2</sub>. Oxidation of Ce(III) upon interaction with the birnessite surface under certain conditions can also lead to the formation of CeO<sub>2</sub>. Therefore, the data on Ce(III) sorption on  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> was compared with the data on the solubility of CeO<sub>2</sub> nanoparticles.

Experiments with Pu(III) were carried out in both normal and oxygen-free atmospheres. In the case of plutonium, redox reactions were observed in all the studied systems.

## **Самособирающиеся ионные решётки, стабилизированные водородными связями, как новый класс регенерируемых и самоизлечивающихся гетерогенных кислот Бренстеда**

*Гак А.С.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Кузнецова С.А., д.х.н., проф. Кнотько А. В.

Гомогенный катализ - важное достижения XX века. Однако в химической промышленности регенерация гомогенных катализаторов из реакционной среды затруднена. Казалось, что проблему можно решить путем иммобилизации катализаторов на твердых носителях. Несмотря на многочисленные попытки, такие катализаторы практически не используются из-за высокой цены и более низких каталитических характеристик по сравнению с гомогенными аналогами. Создание новых пористых материалов с однозначной фиксацией групп в пространстве – новое направление современной химии. К таким соединениям относятся MOFs (металлорганические решетки) и COFs (ковалентные органические решетки). Причина интереса к таким структурам понятна, эти системы лишены недостатков, присущим обычным шитым полимерным системам, так как обладают регулярной пористой структу-

рой. При введении функциональных групп в состав таких решеток возникают гетерогенные каталитические системы, превосходящие по эффективности не только стандартные иммобилизованные катализаторы, но и гомогенные аналоги. К сожалению, MOFs и COFs трудно синтезируемы и обладают низкой стабильностью. Чрезвычайно важно создать кристаллические каркасы, в которых бы отсутствовали вышеперечисленные недостатки.

Целью моей работы является создание нового класса гетерогенных, самособирающихся, самоизлечивающихся и регенерируемых решёток - кислот Бренстеда, дополнительно стабилизированных водородными связями (Charge-Assisted hydrogen bonded organic frameworks CAHOF) на основе ионного взаимодействия полизаряженных органических катионов и анионов. Задача исследования - дизайн и синтез ряда гетерогенных катализаторов такого типа, которые могут обладать огромным потенциалом для каталитической химии.

Синтез проводили простым смешением коммерчески доступных (тетракис-(4-аминофенил)метана и тетракис-(4-сульфофенил)метана и других производных анилина и сульфокислот. Полученные новые структуры охарактеризованы физико-химическими методами анализа. Каталитическая активность полученных решеток исследовалась в реакциях раскрытия эпоксидов, синтеза ацеталей и реакции Дильса-Альдера. Решетки использовались для инкапсулирования наночастиц палладия, стабилизируя их от дальнейшей самокоагуляции.

В работе получены пять ионных решёток, стабилизированных водородными связями, установлена их структура, изучены термические характеристики и морфология частиц. Каталитические свойства систем исследовались в реакциях раскрытия эпоксидов спиртами и водой, получения ацеталей и реакции Дильса-Альдера. Кроме того, было показано, что каркасы обладают способностью стабилизировать наночастицы металлов на примере палладия.

Синтезированные ионные решётки обладают привлекательными свойствами для каталитического применения. Всё полученные CAHOFs оказались эффективными и регенерируемыми гетерогенными кислотами Бренстеда. Стабильная наносистема Pd@CAHOF оказалась чрезвычайно активным катализатором в реакции гидрирования и образования связи C-C.

### Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/@Alexander/>):

1. Svetlana A. Kuznetsova, Iia V. Gorodishch, Alexander S. Gak, Valeria V. Zherebtsova, Igor S. Gerasimov, Michael G. Medvedev, Dinara Kh. Kitaeva, Ekaterina A. Khakina, Michael North, Yuri N. Belokon. *Chiral titanium(IV) and vanadium(V) salen complexes as catalysts for carbon dioxide and epoxide coupling reactions* // **Tetrahedron**, 2021, 131929 doi:10.1016/j.tet.2021.131929.
2. Kuznetsova Svetlana A., Gak Alexander S., Nelyubina Yulia V., Larionov Vladimir A., Han Li, North Michael, Zhereb Vladimir P., Smolyakov Alexander F., Dmitrienko Artem O., Medvedev Michael G., Gerasimov Igor S., Saghyan Ashot S., Belokon Yuri N. *The charge-assisted hydrogen-bonded organic framework (CAHOF) self-assembled from the conjugated acid of tetrakis(4-aminophenyl)methane and 2,6-naphthalenedisulfonate as a new class of recyclable Brønsted acid catalysts* // **Beilstein J. Org. Chem.**, 2020, 16, 1124–1134. doi:10.3762/bjoc.16.99.
3. Рошин В.М., Петухов И.Н., Гак А.С., Михайлова М.С., Федоров В.А. Термоциклические исследования электрохимически осажденных сплавов Sn-Ni и In-Ni // **Неорганические материалы**, 2020, 56 (3), с. 1-4. doi: 10.31857/S0002337X20030173.
4. Гак А.С., Петухов И.Н. *Исследование процессов электрохимического осаждения систем Sn-Ag и In-Ag заданного состава при формировании контактных структур* // **Электронные информационные системы**, 2018, 18 (3), с. 81-87.
5. Гак А.С. *Самособирающиеся, стабилизированные зарядами и водородными связями ионные кристаллические решётки как новый класс регенерируемых гетерогенных кислот Бренстеда* // **XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 729.

6. Кузнецова С.А., Гак А.С., Белоконь Ю.Н. *Ионные решетки как регенерируемые и/или гетерогенные катализаторы органического синтеза // «ИНЭОС OPEN SELECT»*, сборник тезисов, Москва, Россия, 16-19 декабря 2019, с. 20-23.
7. Gak A. S., Kuznetzova S.A., Larionov V.A., Smol'yakov A.F., Dmitrienko A.O., Zhreb V.P., Li H., Michael North, Belokon Y.N. *CHARGE-ASSISTED HYDROGEN BONDED ORGANIC CRYSTALS (CAHOC) AS A NEW CLASS OF HETEROGENEOUS BRØNSTED ACID CATALYSTS // Mendeleev 2019, the XI International Conference on Chemistry for Young Scientists*. Book of abstracts, Sankt-Petersburg, Russia, 09-12 September 2019, p. 249.
8. Гак А.С. *Электрохимическое осаждение систем Sn-Ag, In-Ag, Sn-Ni и In-Ni заданного состава для последовательного монтажа микроэлектронных компонентов // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 08-12 апреля 2019, 37, с. 17.
9. Гак А.С. *Электрохимическое осаждение систем Sn-Ag и In-Ag заданного состава при формировании контактных структур // Микроэлектроника и информатика-2018. 25-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов*, сборник тезисов, Зеленоград, Россия, 18-19 апреля 2018, с. 24.
10. Гак А.С. *Исследование процессов формирования Sn, Bi, Ag - финишных покрытий при монтаже кристаллов интегральных схем // Микроэлектроника и информатика-2017. 24-я Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов*, сборник тезисов, Зеленоград, Россия, 19-20 апреля 2018, с. 34.

## **Self-assembled charge-assisted hydrogen bonded frameworks as a novel type of self-healing heterogeneous recyclable Brønsted acids**

*Gak A.S.*

Supervisors: PhD, s.r. Kuznetsova S. A., Dr. habil., prof. Knot'ko A. V.

Homogeneous catalysis is an important achievement of the 20th century. However, in the chemical industry, the regeneration of homogeneous catalysts from the reaction is difficult. It seemed that the problem could be solved by immobilizing catalysts on solid supports. Despite numerous attempts, such catalysts are practically not used due to their high cost and lower catalytic performance compared to homogeneous analogs. The creation of new porous materials with unambiguous fixation of groups in space is a new direction in modern chemistry. These compounds include MOFs (organometallic frameworks) and COFs (covalent organic frameworks). The reason for the interest in such structures is understandable; these systems are free from the drawbacks inherent in conventional cross-linked polymer systems, since they have a regular porous structure. The introduction of functional groups into the composition of such lattices gives rise to heterogeneous catalytic systems that are superior in efficiency not only to standard immobilized catalysts, but also to homogeneous analogs. Unfortunately, MOFs and COFs are difficult to synthesize and have low stability. It is extremely important to create crystal frameworks, which would be free of the above disadvantages.

The goal of my work is to create a new class of heterogeneous, self-assembling, self-healing and regenerable Brønsted acids lattices additionally stabilized by hydrogen bonds. It is called charge-assisted hydrogen bonded organic frameworks (CAHOF). The aim of the research is the design and synthesis of a number of heterogeneous catalysts of this type, which may have enormous potential for catalytic chemistry.

The synthesis was carried out by simple mixing of commercially available (tetrakis- (4-aminophenyl) methane and tetrakis- (4-sulfophenyl) methane and other derivatives of aniline and benzenesulfonic acids. The obtained new structures were characterized by physicochemical meth-

ods of analysis. The catalytic activity of the obtained lattices was investigated in the reactions of epoxide opening, synthesis of acetals and the Diels-Alder reaction. Lattices were used to encapsulate palladium nanoparticles, stabilizing them from further self-coagulation.

In this work, five ionic lattices stabilized by hydrogen bonds were obtained, their structure was established, and the thermal characteristics and morphology of particles were studied. The catalytic properties of the systems were studied in the reactions of epoxide opening with alcohols and water, the preparation of acetals, and the Diels-Alder reaction. In addition, it was shown that the frameworks have the ability to stabilize metal nanoparticles by the example of palladium.

The synthesized ionic lattices have attractive properties for catalytic applications. All obtained CAHOFs were found to be efficient and regenerable by heterogeneous Brønsted acids. The stable Pd@CAHOF nanosystem turned out to be an extremely active catalyst in the hydrogenation reaction and the formation of the C-C bond.

## **Механочувствительные жидкокристаллические композиты на основе жидких кристаллов, диспергированных в плёнках поливинилового спирта**

*Втюрина Е.С.*

Руководители: аспирант Баленко Н.В., д.х.н., г.н.с. Бобровский А.Ю.

Умные материалы - класс соединений, которые изменяют свои физические и физико-химические характеристики под действием внешних полей (электрическое, магнитное). Особое место среди таких материалов занимают полимер-диспергированные жидкие кристаллы (PDLC) с каплями холестерических жидких кристаллов (ХЖК). Благодаря хиральности на супрамолекулярном уровне холестерическое состояние обладает спиральной структурой с определённым шагом спирали и селективным отражением света. Величина шага спирали и, как следствие, длина волны селективного отражения света чувствительны к внешним воздействиям и полям (электрическое, магнитное, механическое).

Целью данной магистерской работы является создание новых механочувствительных композитов на основе холестерических жидких кристаллов, имеющие механооптический отклик. Основными задачами работы были получение и исследование ЖК-смесей и их композитов с поливиниловым спиртом (ПВС), подбор оптимальных условий создания композиционных пленок, дальнейшее испытание полученных пленок на растяжение, а также изучение влияния растяжения плёнок на их оптические свойства (селективное отражение света).

Было приготовлено два типа ХЖК, первый класс смесей – на основе производных холестерина (пеларгонат, валериат, хлорид и стеарат). Второй класс ХЖК – на основе нематической смеси MLC6816 (смесь производных цианобициклогексана), допированной хиральными производными изосорбида. В ходе выполнения работы был получен ряд холестерических смесей, обладающих оптимальными характеристиками (положение пика селективного отражения света в видимой области спектра и ЖК состояние при комнатной температуре). Всего было приготовлено 12 смесей. При помощи эмульгирования ЖК смесей в 18%ном водном растворе смеси ПВС и глицерина были получены механочувствительные PDLC. Глицерин использовали в качестве пластификатора для повышения эластичности полимерной матрицы. Диаметр ХЖК капель в полученных композитах лежит в интервале от 15 до 30 микрометров.

Полученные композиты селективно отражают свет в видимой области спектра и обладают оптомеханическим откликом: при растяжении плёнок пик селективного отражения сдвигается в область коротких длин волн; при этом амплитуда сдвига лежит в диапазоне от 35 нм до 75 нм в зависимости от композита.

Таким образом, в результате проделанной работы получены новые механочувствительные ХЖК композиты, способные изменять цвет селективного отражения света при одноосном растяжении.

<https://istina.msu.ru/profile/VtyurinaES/>

## **Mechanosensitive liquid crystal composites based on liquid crystals dispersed in polyvinyl alcohol films**

*Vtyurina E.S.*

Supervisors: PhD Student Balenko N.V., Doctor of Chemical Sciences, Bobrovsky A.Yu.

Smart materials are a class of compounds that change their physical and physico-chemical characteristics under the influence of external fields (electric, magnetic). A special place among such materials is occupied by polymer-dispersed liquid crystals (PDLC) with drops of cholesterol liquid crystals (ChLC). Due to the chirality at the supramolecular level, the cholesterol state has a helical structure with a certain helical pitch and selective light reflection. The size of the spiral step and, as a result, the wavelength of the selective reflection of light are sensitive to external influences and fields (electric, magnetic, mechanical).

The aim of this master's work is to create new mechano-sensitive composites based on cholesterol liquid crystals that have a mechano-optical response. The main objectives of the work were to obtain and study LC mixtures and their composites with polyvinyl alcohol (PVA), to select the optimal conditions for creating composite films, to further test the obtained films for tension, and to study the effect of film stretching on their optical properties (selective light reflection).

Two types of ChLCs were prepared, the first class of mixtures - based on cholesterol derivatives (pelargonium, valeriante, chloride and stearate). The second class of ChLC is based on the nematic mixture MLC6816 (a mixture of cyanobicyclohexane derivatives) doped with chiral derivatives of isosorbide. In the course of the work, a number of cholesterol mixtures with optimal characteristics (the position of the peak of selective light reflection in the visible region of the spectrum and the LC state at room temperature) were obtained. A total of 12 mixtures were prepared. Mechanical-sensitive PDLCs were obtained by emulsifying the LC mixtures in an 18% aqueous solution of a mixture of PVA and glycerol. Glycerin was used as a plasticizer to increase the elasticity of the polymer matrix. The diameter of the ChLC droplets in the resulting composites lies in the range from 15 to 30 micrometers.

The resulting composites selectively reflect light in the visible region of the spectrum and have an optomechanical response: when the films are stretched the peak of selective reflection shifts to the region of short wavelengths; the shift amplitude ranges from 35 nm to 75 nm, depending on the composite.

Thus, as a result of the work done, new mechanosensitive ChLC composites were obtained that can change the color of the selective reflection of light under uniaxial tension.

# Керамика в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученная обжигом цементно-солевого камня, для регенеративной медицины

Назарова Х.Д.

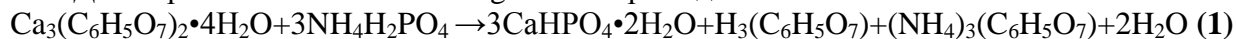
Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

В настоящее время одним из важнейших направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов для лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины. В идеальном случае имплантат постепенно резорбируется (растворяется) в окружающей среде организма, выполняя при этом свои опорные функции, а на его месте образуется новая костная ткань. Керамический материал, включающий пирофосфаты кальция и/или магния, мог бы стать таким идеальным материалом, поскольку эти фазы являются биосовместимыми и обладают способностью резорбироваться.

Целью данной работы являлось получение керамики на основе пирофосфатов кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и/или магния  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  термообработкой цементно-солевого камня, полученного при затворении водой гомогенизированной порошковой смеси, включающей моноаммонийфосфат  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и цитраты кальция  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и/или магния  $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: подготовить гомогенизированные порошковые смеси исходных компонентов (цитратов кальция и/или магния и моноаммонийфосфата; подготовить высококонцентрированные суспензии из порошковых смесей; исследовать влияние состава суспензий на реологические свойства суспензий; изготовить прекерамические порошковые заготовки керамических материалов из суспензий, способных затвердевать до цементного, цементно-солевого и солевого камня, и исследовать их свойства; исследовать влияния режима термообработки (Т обжига) на фазовый состав материала; получить образцы керамических материалов в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и исследовать их свойства.

Навески исходных компонентов для приготовления порошковых смесей рассчитывали по следующим химическим реакциям:

Для порошковой смеси «Ca-Mg 100/0» при заданном мольном соотношении Ca/P=1:



Для порошковой смеси «Ca-Mg 0/100» при заданном мольном соотношении Mg/P=1:

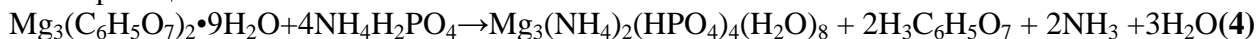


Исходные компоненты брали в таких количествах, чтобы в керамическом материале присутствовали пирофосфат кальция и магния в следующих мольных соотношениях (в скобках дана маркировка образцов):  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 100/0$  («Ca 100/0»); 90/10 («Ca-Mg 90/10»); 80/20 («Ca-Mg 80/20»); 70/30 («Ca-Mg 70/30»); 50/50 («Ca-Mg 50/50») и 0/100 («Mg 0/100»).

По данным РФА фазовый состав образцов, полученных пластическим формованием в виде балочек из водных суспензий на основе порошковой смеси «Ca 100/0» включал  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (реакция 1),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (реакция 3), а также  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , не вступившие в реакции.



По данным РФА фазовый состав образцов, полученных пластическим формованием в виде балочек из водных суспензий на основе порошковой смеси «Mg 0/100» включал  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  (реакция 4), а также  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , не вступившие в реакцию.

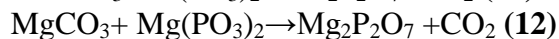
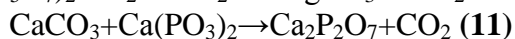
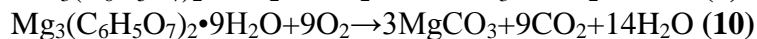
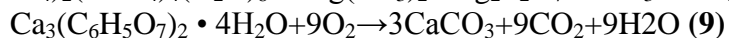
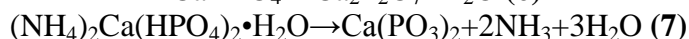
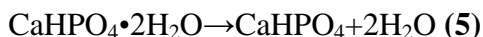


Взаимодействие с водой компонентов порошковой смеси, включающей цитраты магния, кальция и моноаммонийфосфат приводило к формированию фазового состава цементно-солевого камня, включавшего:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Таким обра-

зом, при формовании образцов цементно-солевого камня «Ca-Mg 90/10»; «Ca-Mg 80/20»; «Ca-Mg 70/30»; «Ca-Mg 50/50» протекают реакции (1), (3) и (4).

Увеличение с течением времени пластической прочности высококонцентрированных суспензий, предназначенных для формования прекерамических образцов для получения керамики с маркировкой «Ca-Mg 100/0»; «Ca-Mg 90/10»; «Ca-Mg 80/20»; «Ca-Mg 70/30»; «Ca-Mg 50/50» было обусловлено протеканием реакции химического связывания с образованием малорастворимого минерала брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , кристаллы которого формируют цементный камень. Увеличения с течением времени пластической прочности суспензии для получения керамики с маркировкой «Mg 0/100» не наблюдали. Растворимый в воде солевой камень в этом случае формировался из суспензии при ее высыхании.

При нагревании образцов после формования и сушки возможно протекание следующих реакций:



В результате после обжига в интервале  $800^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$  были получены керамические материалы, фазовый состав которых был представлен  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и двойным пирофосфатом кальция магния  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$ . После обжига при  $1000^\circ\text{C}$  усадка образцов составила 7-8,2 %. Плотность образцов после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  составила 0,92-1,15 г/см<sup>3</sup>. При погружении в воду образцов керамики pH среды был близок к 7.

Полученная обжигом цементно-солевого камня биосовместимая керамика в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  может быть рекомендована для изготовления костных имплантатов.

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

1. Назарова Х.Д., Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Тошев О.У. *Керамика в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , полученная обжигом цементно-солевого камня для регенеративной медицины* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 215.
2. Назарова Х.Д., Тошев О.У., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Лукина Ю.С. *Свойства высококонцентрированных суспензий на основе цитратов кальция/магния и моноаммонийфосфата* // **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. 148-149.
3. Лальбекова Р.С., Назарова Х.Д., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Биосовместимые материалы на основе порошковых смесей, включающих моноаммонийфосфат и цитраты кальция и магния* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 13-15 ноября 2020.
4. Назарова Х.Д., Лальбекова Р.С., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Мусская О.Н., Крутько В.К. *Керамика на основе биосовместимых фосфатов, полученная обжигом цементного камня* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**, сборник тезисов, Москва, Россия, с. 135.



# Ceramics in the $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ system obtained by annealing a cement-salt stone for regenerative medicine

*Nazarova H.D.*

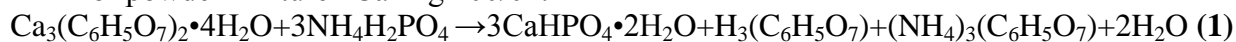
Supervisor: PhD, senior researcher Safronova T.V.

Currently, one of the most important areas of modern inorganic materials science is the development of biomaterials for the treatment of bone defects using regenerative medicine methods. Ideally, the implant is gradually resorbed (dissolved) in the body's environment, while performing its supporting functions, and new bone tissue is formed in its place. A ceramic material including calcium and/or magnesium pyrophosphates could be such an ideal material, since these phases are biocompatible and have the ability to resorb.

The aim of this work was to obtain ceramics based on calcium pyrophosphates  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and/or magnesium  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  by heat treatment of cement-salt stone obtained by mixing with water a homogenized powder mixture including monoammonium phosphate  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and calcium  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and / or magnesium  $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  citrates. To achieve this goal, it was necessary to solve the following tasks: to prepare homogenized powder mixtures of the initial components (calcium and/or magnesium citrates and monoammonium phosphate); to prepare highly loaded suspensions from the powder mixtures; to study the effect of the suspension composition on the rheological properties of suspensions; to make pre-ceramic powder blanks of ceramic materials from suspensions that can harden to cement, cement-salt and salt stone, and to study their properties; to study the effects of the heat treatment schedule (firing temperature) on the phase composition of the material; to obtain samples of ceramic materials in the  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  system and investigate their properties.

The weights of the initial components for the preparation of powder mixtures were calculated according to following chemical reactions:

For powder mixture «Ca-Mg 100/0»:



For powder mixture «Ca-Mg 0/100»:

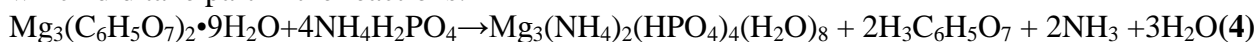


The initial components were taken in such quantities that the ceramic material contained calcium and magnesium pyrophosphate in the following molar ratios (the samples are labeled in parentheses):  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7/\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 100/0$  («Ca 100/0»); 90/10 («Ca-Mg 90/10»); 80/20 («Ca-Mg 80/20»); 70/30 («Ca-Mg 70/30»); 50/50 («Ca-Mg 50/50») и 0/100 («Mg 0/100»).

According to the XRD data, the phase composition of the samples obtained by plastic molding in the form of rectangular bars from aqueous suspensions based on the powder mixture "Ca 100/0" included  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (reaction 1),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (reaction 3), as well as  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , which did not take part in the reactions.



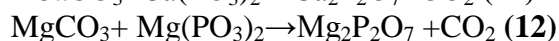
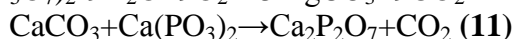
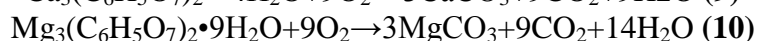
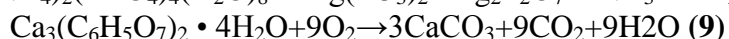
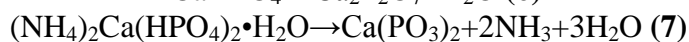
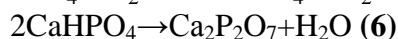
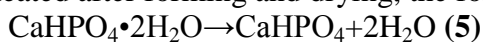
According to the XRD data, the phase composition of the samples obtained by plastic molding in the form of beams from aqueous suspensions based on the powder mixture "Mg 0/100" included  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  (reaction 4), as well as  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  and  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , which did take part in the reactions.



The interaction with water of the components of the powder mixture, including magnesium citrate, calcium citrate and monoammonium phosphate, led to the formation of the phase composition of the cement-salt stone, which included:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ ,  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Mg}_3\text{O}_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . Thus, when forming samples of cement-salt stone «Ca-Mg 90/10»; «Ca-Mg 80/20»; «Ca-Mg 70/30»; «Ca-Mg 50/50», reactions (1), (3) and (4) occur.

The increase of the plastic strength of highly loaded suspensions intended for forming pre-ceramic samples to produce ceramics labeled «Ca-Mg 100/0»; «Ca-Mg 90/10»; «Ca-Mg 80/20»; «Ca-Mg 70/30»; «Ca-Mg 50/50» over time was due to the chemical binding reaction with the formation of a slightly soluble mineral of brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , whose crystals form cement stone. No increase of the plastic strength of the suspension for the production of ceramics labeled «Mg 0/100» over time was observed. In this case, the water soluble salt stone was formed from a highly loaded solution during drying.

When the samples are heated after forming and drying, the following reactions may occur:



As a result, ceramic materials with phase composition represented by  $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  and binary calcium magnesium pyrophosphate  $\text{CaMgP}_2\text{O}_7$  were obtained after firing in the range of  $800^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$ . After firing at  $1000^\circ\text{C}$ , the shrinkage of the samples was 7-8. 2 %. The density of the samples after firing at  $1000^\circ\text{C}$  was 0.92-1.15  $\text{g}/\text{cm}^3$ . When the ceramic samples were immersed in water, the pH of the medium was close to 7.

The biocompatible ceramics obtained by firing cement-salt stone in the  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  system can be recommended for the manufacture of bone implants.

## **Материалы на основе композитных гидрогелей (поливиниловый спирт/хитозан) и солей кальция для использования в тканевой инженерии**

*Перанидзе К.Х.*

Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

За последнее десятилетие существенное развитие получил регенеративный подход в инженерии костной ткани, предполагающий конструирование объемных полимерных каркасов (скаффолдов) в сочетании с биоактивными компонентами, которые способны стимулировать дифференцировку донорских стволовых клеток в остеобласты. Поскольку существующие материалы для культивирования клеточных структур *in vitro* и доставки лекарств в область повреждения костной ткани не могут быть в полной мере рекомендованы для применения, поиск новых материалов данного медицинского назначения и способов их изготовления представляет собой актуальную проблему для исследований в области междисциплинарного материаловедения.

Материалы, включающие композитную гидрогелевую матрицу на основе поливинилового спирта (ПВС) и хитозана (Х), а также частицы синтетических фосфатов и карбонатов кальция (ФК и КК), позволяют найти подход к решению поставленной проблемы. Таким образом, целью настоящего исследования являлась разработка пленочных и волокнистых материалов на основе композитных гидрогелей состава ПВС/Х, наполненных солями кальция.

Для создания наполненных гидрогелей использовали два способа подготовки наполнителей в виде солей кальция, а именно КК и ФК с мольным соотношением  $\text{Ca}/\text{P} = 1; 1,67$ . ФК-наполнители синтезировали в растворах полимеров заданной концентрации. Кроме того,

порошки в системе ФК – КК синтезировали предварительно из водных растворов солей, а затем использовали их для создания композиций, предназначенных для формования пленок и волокон.

Методами вискозиметрии, кондуктометрии и электроформования по технологии Nanospider (бесфильтрованное формование) были исследованы физико-химические свойства трех видов частично гидролизованного ПВС со значениями молекулярной массы (ММ) 42, 124 и 245 кДа и хитозана с ММ 190 кДа. Было установлено, что растворы ПВС с промежуточным значением ММ наилучшим образом подходят для изготовления волокон бесфильтрованным способом. При этом было выявлено оптимальное соотношение полимеров ПВС/Х = 3/1 для конструирования композитной гидрогелевой матрицы.

Пленки и волокна, наполненные высокодисперсными частицами солей кальция, были получены на основе композиций (суспензий неорганических частиц в растворах полимеров), включающих ПВС и ПВС/Х.

Подготовку прядильных композиций для электроформования на основе растворов ПВС, включающих предварительно синтезированные в водных растворах наноразмерные порошки ФК и КК, проводили, используя 8 %-ые водные растворы полимера (ММ = 124 кДа). Подготовку суспензий ФК, предназначенных для формования пленок и волокон, осуществляли из солей  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в водных растворах ПВС с концентрациями 5, 10 и 14 масс. %, а также в уксуснокислых растворах ПВС/Х в концентрационном интервале 5 – 20 масс. %.

Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии была установлена возможность волокнообразования из прядильных композиций ФК в уксуснокислых растворах ПВС/Х (общее содержание ПВС/Х 5 масс. % при соотношении ПВС/Х = 3/1,  $U_{\text{форм.}} = 43,6$  кВ) и ФК/КК в водном растворе ПВС (содержание ПВС 8 масс. %,  $U_{\text{форм.}} = 37,0$  кВ). При этом волокна имели распределение по толщине в диапазонах 300 – 780 и 190 – 530 нм соответственно, а диаметр сферических частиц ФК-, КК- и ФК/КК-включений для рассмотренных гидрогелей не превышал 4 мкм. Особая морфология частиц в составе пленочных и волокнистых материалов, а также фазовый состав наполнителей, представленный биосовместимыми солями брусита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  и/или кальцита  $\text{CaCO}_3$ , обеспечивали высокие показатели метаболической активности первичных культур стромальных клеток, что было подтверждено результатами колориметрического МТТ-теста.

В рамках настоящего исследования были получены материалы на основе наполненных солями кальция гидрогелей ПВС и композитных гидрогелей ПВС/Х, которые можно рассматривать в качестве перспективных модельных объектов для дальнейших исследований в области клеточного подхода костной инженерии.

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

1. Peranidze K.Kh., Safronova T.V., Kil'deeva N.R., Chernogortseva M.V., Selezneva I.I., Shatalova T.B., Rau J.V., *Biocompatible composite films and fibers based on poly(vinyl alcohol) and powders of calcium salts // Smart Materials in Medicine*, 2021, на рецензии.
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Климашина Е.С., Перанидзе К.Х., Евдокимов П.В., Владимирова С.А. *Порошки, синтезированные из ацетата кальция и смешано-анионного раствора, содержащего ортофосфат- и карбонат-ионы, для получения биокерамики // Стекло и керамика*, 2018, 75 (3), с. 41-46.
3. Перанидзе К.Х., Сафронова Т.В., Черногорцева М.В., Кильдеева Н.Р., *Новые материалы на основе композитных гидрогелей и солей кальция для использования в тканевой инженерии // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 268.
4. Перанидзе К.Х., Сафронова Т.В., Черногорцева М.В., Кильдеева Н.Р., *Биосовместимые пленки и волокна на основе поливинилового спирта и солей кальция // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «НОВЫЕ*

- МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ**», сборник тезисов. Москва, Россия, 23-26 ноября 2020, с. 400-401.
5. Перанидзе К.Х., Сафронова Т.В., Черногорцева М.В., Кильдеева Н.Р., *Композитные пленки и волокна на основе поливинилового спирта и синтетических солей кальция для использования в тканевой инженерии* // **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. 150-151.
  6. Перанидзе К.Х., Сафронова Т.В., Черногорцева М.В., Кильдеева Н.Р., *Композитные волокна и пленки на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция для использования в регенеративной медицине* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 64.
  7. Перанидзе К.Х., Черногорцева М.В., *Наполненные гидрогели на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция* // **XVIII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 142-143.
  8. Перанидзе К.Х., *Биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция* // **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-12 апреля 2019, с. 202-203.
  9. Перанидзе К.Х., Черногорцева М.В., *Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 110.
  10. Перанидзе К.Х., *Синтез и иммобилизация «гигантских» частиц CdSe на стекле* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-13 апреля 2018, с. 161-162.
  11. Перанидзе К.Х., *Синтез квазидвумерных наночастиц на основе CdSe и их иммобилизация на стекле* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, с. 103.
  12. Перанидзе К.Х., *Получение и исследование порошков для создания биорезорбируемых материалов в системе трикальцийфосфат – карбонат кальция* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2016»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016, с. 100.

## **Materials based on composite poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels and calcium salts for use in tissue engineering**

*Peranidze K.Kh.*

Supervisor: Ph.D., senior researcher Safronova T.V.

Over the past decade, a regenerative approach to bone engineering, involving the construction of bulk polymer scaffolds in combination with bioactive components that can stimulate the differentiation of donor stem cells into osteoblasts, has developed significantly. Since the existing materials for the cultivation of cell structures in vitro and the delivery of drugs to the area of bone tissue damage cannot be fully recommended for use, the search for new materials for this medical purpose and methods of their manufacture is an urgent problem for research in the field of interdisciplinary materials science.

Materials, including a composite hydrogel matrix based on polyvinyl alcohol (PVA) and chitosan (Ch), as well as particles of synthetic calcium phosphates and carbonates (CP and CC), allow us to find an approach to solving this problem. Thus, the aim of this study was to develop film and fibrous materials based on composite PVA/Ch hydrogels filled with calcium salts.

While obtaining filled hydrogels, two methods were used to prepare fillers represented by calcium salts, in particular, CC and CP with a molar ratio of Ca/P = 1; 1.67. CP-fillers were synthesized in polymer solutions of a given concentration. In addition, the powders in the CP – CC system were previously synthesized from aqueous solutions of salts, and then used to create compositions intended for forming films and fibers.

The physical and chemical properties of three types of partially hydrolyzed PVA with molecular weight (MW) values of 42, 124, and 245 kDa and chitosan with MW of 190 kDa were studied by viscometry, conductometry, and electroforming using Nanospider technology (filter-free molding). It was found that PVA solutions with an intermediate MW value are best suited for the manufacture of fibers in a filter-free way. At the same time, the optimal ratio of polymers PVA/Ch = 3/1 for the construction of a composite hydrogel matrix was revealed.

Films and fibers filled with highly dispersed particles of calcium salts were obtained on the basis of compositions (i.e. suspensions of inorganic particles in polymer solutions), including PVA and PVA/Ch.

The preparation of spinning compositions for electrospinning based on PVA solutions, including nanoscale powders of CP and CC pre-synthesized in aqueous solutions, was carried out using 8 wt. % aqueous polymer solutions (MW = 124 kDa). The preparation of CP suspensions intended for forming films and fibers was carried out from  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  in aqueous PVA solutions with concentrations of 5, 10 and 14 wt. %, as well as in acetic acid solutions of PVA/Ch in the concentration range of 5 – 20 wt.%.

The possibility of fiber formation from spinning compositions of CP in acetic acid solutions of PVA/Ch (total PVA/Ch content of 5 wt. % at a ratio of PVA/Ch = 3/1,  $U_{\text{form.}} = 43,6$  kV) and CP/CC in aqueous PVA solution (PVA content of 8 wt. %,  $U_{\text{form.}} = 37,0$  kV) was established by scanning electron and atomic force microscopy. At the same time, the fibers had a thickness distribution in the ranges of 300 – 780 nm and 190 – 530 nm, respectively, and the diameter of spherical particles of CP-, CC-, and CP/CC-inclusions for the hydrogels under consideration did not exceed 4  $\mu\text{m}$ . The special morphology of the particles in the film and fibrous materials, as well as the phase composition of fillers, represented by biocompatible salts of brushite  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , hydroxyapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  and/or calcite  $\text{CaCO}_3$ , provided high indicators of metabolic activity of primary stromal cell cultures, which was confirmed by the results of the colorimetric MTT-test.

In the framework of this study, materials based on calcium salts filled PVA hydrogels and composite PVA/Ch hydrogels were obtained. Such materials can be considered as promising model objects for further research in the field of cellular approach of bone engineering.

## **Тонкие пленки и гетероструктуры с переходом диэлектрик-металл в системах, образованных оксидами ванадия, титана и ниобия**

*Акбар Ф.Я.*

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., асп. 4 г/о Шароваров Д.И.

Уникальные свойства диоксида ванадия обуславливают широкий интерес к тонкопленочным материалам на его основе. Происходящий при температуре 68°C почти мгновенный фазовый переход диэлектрик-металл (ДМ) приводит к резкому изменению сопротивления и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах. Легирование  $\text{VO}_2$  другими оксидами предпринимается с целью направленного изменения характеристик ДМ-перехода (темпера-

тура, амплитуда изменения сопротивления и прозрачности, ширина гистерезиса). Задача электрического управления оптическими свойствами эпитаксиальных слоев  $\text{VO}_2$  требует создания структурно когерентного проводящего буферного слоя, таковым может быть твердый раствор  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ .

Целью данной работы является разработка основ газофазного синтеза эпитаксиальных пленок и гетероструктур с заданным характером ДМ-перехода, содержащих  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  и  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  на монокристаллических подложках лейкосапфира.

Тонкие пленки были получены методом МOCVD по реакции пиролизного гидролиза паров летучих комплексных соединений ванадия, титана и ниобия [дипивалоилметанат ванадила  $\text{VO}(\text{thd})_2$ , бис-изопропилат бис-дипивалоилметанат титана  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{thd})_2$  и тетраакс-(изопропилато)-дипивалоилметанат ниобия  $\text{Nb}(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_4(\text{thd})_4$ ] при  $350\text{-}500^\circ\text{C}$  в потоке влажного аргона с последующей дополнительной термообработкой при более высокой температуре. Работе по получению пленок  $\text{VO}_2$  предшествовало изучение кинетики осаждения пленок из альтернативных прекурсоров [ $\text{VO}(\text{thd})_2$ ,  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ,  $\text{VO}(\text{tfacac})_2$ ]. Полученные оксидные пленки были охарактеризованы методами РФА, РЭМ, РСМА, АСМ, ПЭМ и зависимостями сопротивления от температуры, измеренными 4-зондовым методом.

В результате оптимизации условий осаждения (прекурсор, его концентрация в газовой фазе,  $T_{\text{осажд}}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ) и отжига ( $T$ ,  $p_{\text{O}_2}$ ,  $\tau$ ) на 2-дюймовых подложках лейкосапфира получены пленки  $\text{VO}_2$ , достаточно однородные по толщине и параметрам резистивного ДМ-перехода, амплитуда которого достигает 4 порядков величины.

Показано, что твердые растворы  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) в виде тонких пленок на лейкосапфире образуются вследствие диффузионных ограничений композиционной сегрегации в условиях осаждения; длительный отжиг вызывает спинодальный распад этих твердых растворов, что подтверждено элементным картированием (РСМА). Введение  $\text{TiO}_2$  в пленки  $\text{VO}_2$  повышает устойчивость фазы к окислению, приводит к уменьшению размеров зерен, сужает петлю гистерезиса сопротивления, способствует росту общего сопротивления пленки. Показано влияние буферного слоя  $\text{TiO}_2$  на свойства осажденных на него пленок диоксида ванадия, заключающееся в стабилизации стехиометрической фазы  $\text{VO}_2$  и понижении температуры ДМ-перехода.

По данным РСМА состав пленок  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  по всей поверхности образцов отвечает соотношению взятых прекурсоров. В то же время такие твердые растворы сразу после осаждения проявляют диэлектрические свойства, что связано с зернограничной сегрегацией оксида ниобия. Отжиг в условиях контролируемого низкого  $p_{\text{O}_2}$  позволил добиться появления электронной проводимости пленок  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ , соответствующей самым высоким значениям, опубликованным в литературе. На основании правила Вегарда определена равновесная (при  $1150^\circ\text{C}$ ) граница твердого раствора  $\text{Ti}_{0,865}\text{Nb}_{0,135}\text{O}_2$ .

## Публикации студентки (<https://istina.ips.ac.ru/profile/akbarfariya/>):

1. Sharovarov D.I., Акбар Ф.И., Lelyuk D.P., Makarevich A.M., Boytsova O.V., Kaul A.R. *Effect of MIT in epitaxial  $\text{VO}_2$  films on THz transmittance* // **EPJ Web of Conferences**, 2018, 195 (06015), p. 1-2, doi: 10.1051/epjconf/201819506015.
2. Ishchenko O.M., Hamouda F., Aubert P., Tandia O., Modreanu M., Sharovarov D.I., Акбар Ф.И., Kaul A.R., Garry G. *Strongly Electronic-Correlated Material for Ultrafast Electronics Application* // **2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)**, 2018, p. 420-425, doi: 10.1109/NANO.2018.8626322.
3. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Синтез, структура и электрические свойства тонких пленок твердых растворов  $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$*  // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 16 апреля 2021.
4. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Тонкие пленки твердых растворов  $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ : синтез, структура и свойства* // **XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020"**, сборник те-

- зисов. Москва, Россия, 16 ноября 2020, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2020.
5. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И., Кауль А.Р. *Прозрачные проводящие тонкие пленки диоксида титана, допированного ниобием* // **2nd Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2020)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27 октября 2020, с. 8-9.
  6. Boytsova O.V., Ivanov A.V., Makarevch O.N., Sharovarov D.I., Akbar F.I., Gorodetsky A., Kaul A.R., Makarevich A.M. *Self-organized vanadium dioxide 2D and 3D structures with metal-insulator transition and THz transmission switch properties* // **The 2nd European conference on Novel Photonic, Optoelectronic and Electronic Materials SPb-РОЕМ2020 (On-line Conference)**, book of abstracts. Saint Petersburg, Russia, April 28, 2020, p. 68.
  7. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Получение тонкопленочных материалов системы диоксидов ванадия и титана методом МОСVD* // **Кузнецовские чтения в ИНХ СО РАН: Пятый семинар CVD**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 5 февраля 2020, с. 78.
  8. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И., Кауль А.Р., Бойцова О.В. *Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства* // **XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 23 ноября 2019, с. 77-78.
  9. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И., Кауль А.Р., Бойцова О.В. *Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11 сентября 2019, 2b(2), с. 34.
  10. Makarevich A.M., Boytsova O.V., Akbar F.I., Sharovarov D.I., Kaul A.R. *VO<sub>2</sub> thin epitaxial films for THz application* // **SPb Photonic, Optoelectronic & Electronic Materials**, book of abstracts. Saint Petersburg, Russia, April 26, 2019.
  11. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2019.
  12. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Лелюк Д.П., Макаревич А.М., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Effect of MIT in epitaxial VO<sub>2</sub> films on THz transmittance* // **3rd International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications**, book of abstracts. Nizhny Novgorod, Russia, October 23, 2018, p. 1-2, [doi: 10.1051/epjconf/201819506015](https://doi.org/10.1051/epjconf/201819506015).
  13. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Макаревич А.М., Кауль А.Р. *Тонкие пленки диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл для применения в ВЧ технике* // **Всероссийская научно-техническая конференция «Антенны и распространение радиоволн»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 19 октября 2018, с. 195-198.
  14. Boytsova O.V., Akbar F.I., Sharovarov D.I., Makarevich A.M., Kaul A.R. *Epitaxial Vanadium Dioxide Films with Sharp Electrical and Optical Switch Properties* // **1st International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience (NanoBio 2018), 24-28 September 2018**, book of abstracts. Heraklion, Crete, Greece, p. 258.
  15. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Получение тонкопленочных материалов переменного состава V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, обладающих переходом диэлектрик – металл, для оптоэлектронного применения* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10 апреля 2018, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018.

# Thin films and heterostructures with a dielectric-to-metal transition in systems formed by oxides of vanadium, titanium and niobium

*Akbar F.Ia.*

Supervisors: Dr. habil., Prof. Kaul A.R., Ph.D. Sharovarov D.I.

The unique properties of vanadium dioxide give rise to wide interest in thin-film materials based on it. An almost instantaneous dielectric-to-metal (DM) phase transition occurring at 68°C leads to a sharp change in resistance and optical transparency in the IR and THz ranges. Doping of VO<sub>2</sub> with other oxides is undertaken with the aim of a directed change in the characteristics of the DM-transition (temperature, the change amplitude in resistance and transparency, the hysteresis width). The problem of the optical properties electrical control of VO<sub>2</sub> epitaxial layers requires the creation of a structurally coherent conducting buffer layer, such as a TiO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> solid solution.

The aim of this work is to develop the foundations of the gas-phase synthesis of epitaxial films and heterostructures with a given character of the dielectric-to-metal transition containing VO<sub>2</sub>, V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, and Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> on single-crystal leucosapphire substrates.

Thin films were obtained by the MOCVD method by pyrohydrolysis of volatile complex compounds vapors of vanadium, titanium and niobium [vanadyl dipivaloylmethanate VO(thd)<sub>2</sub>, titanium diisopropoxide bis(dipivaloylmethanate) Ti(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(thd)<sub>2</sub> and niobium tetrakis-(isopropylato)-dipivaloylmethanate Nb(O-iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>(thd)] at 350-500 °C in a moist argon stream, followed by additional heat treatment at a higher temperature. The VO<sub>2</sub> preparation films work was preceded by the study of the film deposition kinetics from alternative precursors [VO(thd)<sub>2</sub>, VO(acac)<sub>2</sub>, VO(tfacac)<sub>2</sub>]. The resulting oxide films were characterized by XRD, SEM, EDX, AFM, TEM and temperature dependences of resistance measured by the 4-probe method.

As a result of the deposition conditions optimization (precursor, its concentration in the gas phase, T<sub>deposition</sub>, p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) and annealing (T, p<sub>O<sub>2</sub></sub>, τ) on 2-inch leucosapphire substrates, VO<sub>2</sub> films were obtained that are sufficiently uniform in thickness and parameters of the resistive DM-transition, the amplitude of which reaches 4 orders of magnitude.

It is shown that V<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0<x<1) solid solutions in the form of thin films on leucosapphire are formed due to diffusion limitations of compositional segregation under deposition conditions; prolonged annealing causes spinodal decomposition of these solid solutions, which is confirmed by elemental mapping (EDX). The introduction of TiO<sub>2</sub> into VO<sub>2</sub> films increases the phase's oxidation stability, leads to a decrease in the grain size, narrows the resistance hysteresis loop, and promotes an increase in the film total resistance. The TiO<sub>2</sub> buffer layer effect on the properties of vanadium dioxide films deposited on it is shown, which consists in the stoichiometric VO<sub>2</sub> phase stabilization and a decrease in the DM-transition temperature.

According to the EDX data, the Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films composition over the entire surface of the samples corresponds to the precursors taken ratio. At the same time, such solid solutions immediately after deposition exhibit dielectric properties, which is associated with grain boundary segregation of niobium oxide. Annealing under conditions of a controlled low p<sub>O<sub>2</sub></sub> allowed to achieve the appearance of Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>2</sub> films electronic conductivity, which corresponds to the highest values published in the literature. The equilibrium boundary of the Ti<sub>0,865</sub>Nb<sub>0,135</sub>O<sub>2</sub> solid solution (at 1150°C) was determined on the basis of Vegard's rule.



# Получение и стабильность пленок слоистых йодоплюмбатов (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> (n=1-4)

Тутанцев А.С.

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

Последние несколько лет всё больший интерес привлекают слоистые галогеноплюмбаты  $R_{2/q}A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}$ , представляющие собой гомологический ряд соединений с различной толщиной перовскитоподобных слоев  $[A_{n-1}Pb_nX_{3n+1}]^{(2/q)^-}$ , между которыми расположены слои органических катионов  $R^{q+}$  (где  $q$  – заряд катиона  $R$ ). С точки зрения оптоэлектронных свойств данная структура представляет собой периодическую квантовую яму, где слой органических катионов  $R$  служит потенциальным барьером для носителей заряда в перовскитоподобных слоях, изменение толщины которых позволяет варьировать энергию связи экситона и ширину запрещенной зоны материала за счет квантово-размерного эффекта. Благодаря этому слоистые галогеноплюмбаты являются перспективными материалами для использования в оптоэлектронных устройствах, таких как светодиоды и солнечные элементы.

Однако, контролируемый и воспроизводимый синтез пленок слоистых галогеноплюмбатов заданного состава является наиболее актуальной задачей на текущий момент. Пленки, получаемые растворными методами, чаще всего представляют собой смесь фаз слоистых галогеноплюмбатов с разной толщиной перовскитоподобного слоя. Это осложняет управление свойствами материала через его состав, что является одной из ключевых особенностей данного типа соединений. Одним из эффективных подходов к управлению процессом кристаллизации гибридных галогеноплюмбатов является использование различных органических и неорганических солей в качестве добавок в раствор.

Данная работа посвящена исследованию влияния добавок KI и C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>I в раствор (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>Pb<sub>n</sub>I<sub>3n+1</sub> (n = 1 – 4) на фазовый состав, оптические свойства и стабильность получаемых пленок, а также динамику процесса их кристаллизации.

Было обнаружено, что пленки, получаемые из раствора (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PbI<sub>4</sub> (n=1), являются однофазными, в то время как при использовании раствора с  $n_i > 1$  в пленках всегда присутствует смесь фаз с  $n = n_i \pm 2$ . Добавление KI в раствор галогеноплюмбатов с n=2, 3 и 4 приводит к еще большему расслоению фаз в пленке. При использовании добавки C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>I удается получить фазу с n=2 без примесей. В случае n=3 и n=4 добавка C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>I позволяет увеличить содержание целевой фазы, но не позволяет полностью избавиться от примесей. Использование метода in-situ фотолюминесценции позволило исследовать динамику процесса кристаллизации пленок в зависимости от типа и количества используемой добавки, а также слойности (числа n) йодоплюмбата. С помощью рентгеновской дифракции было обнаружено значительное сужение рефлексов слоистых галогеноплюмбатов и рост интенсивности рефлексов серии (001) при использовании обеих добавок, что свидетельствует о повышении кристалличности получаемых материалов и уменьшении количества дефектов кристаллической структуры.

Стабильность пленок разного состава по отношению к повышенной температуре 100°C и облучению синим светом 450 нм с удельной мощностью 100 мВт/см<sup>2</sup> была исследована с помощью спектроскопии фотолюминесценции (ФЛ). Основным признаком деградации материалов являлось падение интенсивности ФЛ, а также в некоторых образцах был обнаружен красный сдвиг пика ФЛ в случае воздействия света и синий сдвиг в случае термического воздействия. В ходе исследования было обнаружено, что добавление KI при синтезе йодоплюмбата с n=3 приводит к сильному ухудшению как термической, так и фотохимической стабильности материала, в то время как использование C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH<sub>3</sub>I в качестве добавки не влияет на стабильность слоистых йодоплюмбатов с различным n.

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

1. Удалова Н.Н., Тутанцев А.С., Фатеев С.А., Жаренова Е.А., Белич Н.А., Немыгина Е.М., Рябова А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., *Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита  $\text{MAPbI}_3$  при взаимодействии  $\text{PbI}_2$  с реакционными полииодидными расплавами* // **Журнал неорганической химии** 2021, 66(2), с.1-11, doi: 10.31857/S0044457X21020203
2. 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, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c06608
3. Udalova N.N., Tutantsev A.S., Chen Qi, Kraskov Anastasia, Goodilin E A., Tarasov A.B., *New Features of Photochemical Decomposition of Hybrid Lead Halide Perovskites by Laser Irradiation* // **ACS Applied Materials & Interfaces** 2020, 12(11), p.12755 – 12762 doi: 10.1021/acsami.9b21689
4. Tutantsev A.S., Udalova N.N., Fateev S.A., Petrov A.A., Chengyuan Wang, Maksimov E.G., Goodilin E A., Tarasov A.B., *New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskites Processing* // **Journal of Physical Chemistry C** 2020, 124(20), p.11117 – 11123 doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03661
5. Tutantsev A.S., Petrov A.A., Tarasov A.B., *New pigeonholing approach for selection of solvents relevant to lead halide perovskites processing* // **II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2020): сборник тезисов**, 26-28 октября 2020, с.81
6. Tutantsev A.S., Petrov A.A., Tarasov A.B., *Optical properties and electronic structure of a new copper-based X-ray scintillator  $\text{MACu}_2\text{I}_3$*  // **II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2020): сборник тезисов**, 26-28 октября 2020, с.83
7. Тутанцев А.С., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Optical tracking of photochemically formed  $\text{I}_2$  during hybrid perovskite decomposition: a valid method for the hybrid perovskite stability*// **Сборник тезисов докладов I Московской осенней международной конференции по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2019)**, 14-15 октября 2019, с.49
8. Шленская Н.Н., Тарасов А.Б., Тутанцев А.С. *Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита на воздействие электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года, с. 164.
9. N.N. Shlenskaya, A.S. Tutantsev, N.A. Belich et al., *Electrodeposition of porous  $\text{CuSCN}$  layers as hole-conducting material for perovskite solar cells* // *Mendeleev Communications*. — 2018. — Vol. 28, no. 4. — P. 378–380, doi:10.1016/j.mencom.2018.07.012
10. Тутанцев А.С. Шленская Н.Н., Тарасов А.Б, *Исследование механизма кристаллизации  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  из гетерогенной системы расплав  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-3\text{I}_2 / \text{PbI}_2$*  // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018, с. 146
11. Тутанцев А.С., Тарасов А.Б, Шленская Н.Н. *Разработка методики синтеза пористого роданида меди (I) для использования в качестве неорганического полупроводника р-типа в перовскитных солнечных ячейках*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017, с. 151
12. Тутанцев А.С., Тарасов А.Б, *Синтез пористого роданида меди (I) для применения в качестве дыкопроводящего слоя в перовскитных солнечных ячейках*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, с. 137

# Preparation and stability of layered iodoplumbates films



*Tutantsev A.S.*

Supervisor: Ph.D., head of laboratory Tarasov A.B., junior research associate, Udalova N.N.

In the last few years, increasing interest have been attracted to the layered haloplumbates  $\text{R}_{2/q}\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$ , which are a homologous series of compounds with different thicknesses of perovskite-like layers  $[\text{A}_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}]^{(2/q)-}$  divided by layers of organic cations  $\text{R}^{q+}$  (where q is the charge of the cation R). These compounds are multiple quantum wells, where layers of organic cations serve as potential barrier for charge carriers from perovskite-like layers, which makes it possible to change the exciton binding energy and the band gap by changing thickness of these layers due to the quantum-dimensional effect. This makes them promising materials for applications in thin-film LEDs and solar cells.

However, the controlled and reproducible synthesis of layered haloplumbates films with specified properties is one the most important problem at the moment. Films of layered haloplumbates obtained by solution methods consist of mixture of layered haloplumbates phases with different thicknesses of the perovskite-like layer. This complicates control of film properties through its composition, which is one of the key features of these compounds. One of the most effective approaches to control crystallization process of hybrid haloplumbates is addition of various organic and inorganic salts to the solution.

This work is dedicated to the study of effect of the additives KI and  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$  in the solution  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$  ( $n = 1-4$ ) on phase composition, optical properties and stability of obtained films, as well as the dynamics of their crystallization process.

It was found that films obtained from the solution of  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$  ( $n=1$ ) consist only one phase  $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ , while using a solution with  $n_i > 1$  leads to a mixture of phases where phases with  $n = n_i \pm 2$  always presented in films. Addition of KI to haloplumbate solution with  $n=2, 3$ , and 4 leads to even greater phase segregation in the film. Using addition of  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$ , it was possible to obtain film of phase  $n=2$  without impurities. In case of  $n=3$  and  $n=4$ , addition of  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$  makes it possible to increase content of the target phase, but it was not possible to obtain samples without impurities. Using of in-situ photoluminescence spectroscopy allowed to investigate crystallization of films with different additives and with different number of layers n. X-ray diffraction revealed significant narrowing of layered haloplumbates peaks and increase in intensity of (00l) series peaks using both additives, which indicates improvement in crystallinity of obtained materials and reduction of number of defects in the crystal structure.

The stability of films with different composition under an elevated temperature of  $100^\circ\text{C}$  and blue light irradiation of 450 nm with power of  $100 \text{ mW/cm}^2$  was investigated by photoluminescence spectroscopy (PL). The main feature of materials degradation was quenching of films PL and in several samples were found red shift after light irradiation and blue shift after heating. In the course of the study, it was found that the addition of KI during synthesis of iodoplumbate with  $n=3$  leads to severe deterioration of thermostability and photochemical stability of material, while addition of  $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{I}$  doesn't affect stability of layered iodoplumbates with different n.

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

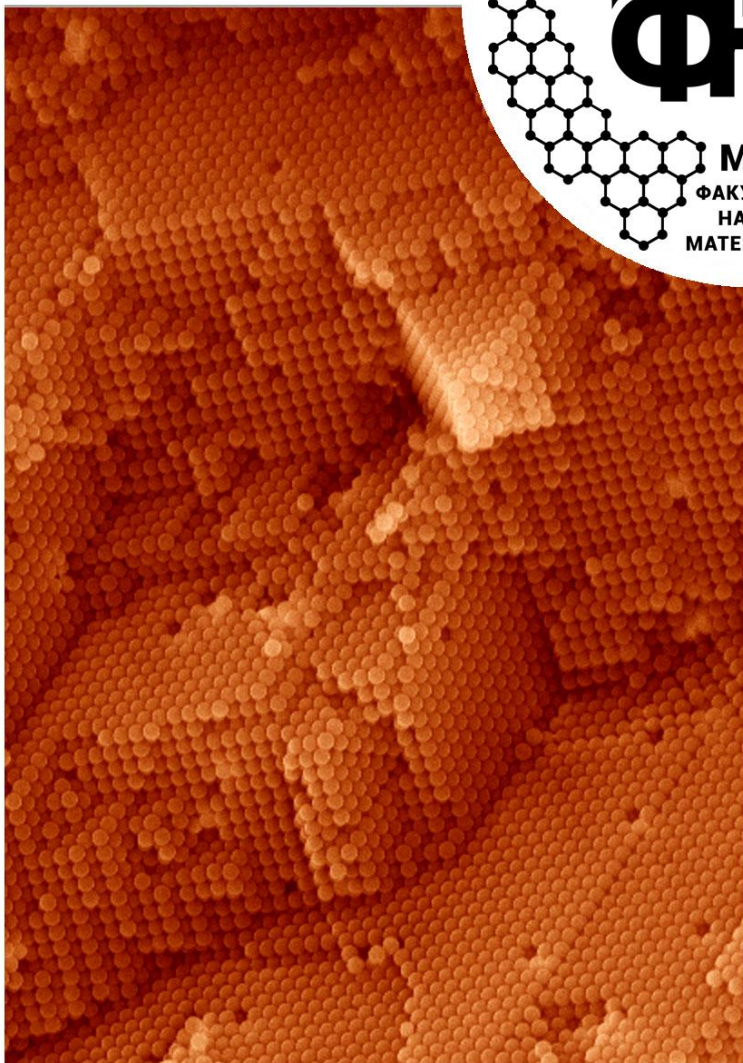
## ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.





[www.fnm.msu.ru](http://www.fnm.msu.ru)  
[www.nanometer.ru](http://www.nanometer.ru)