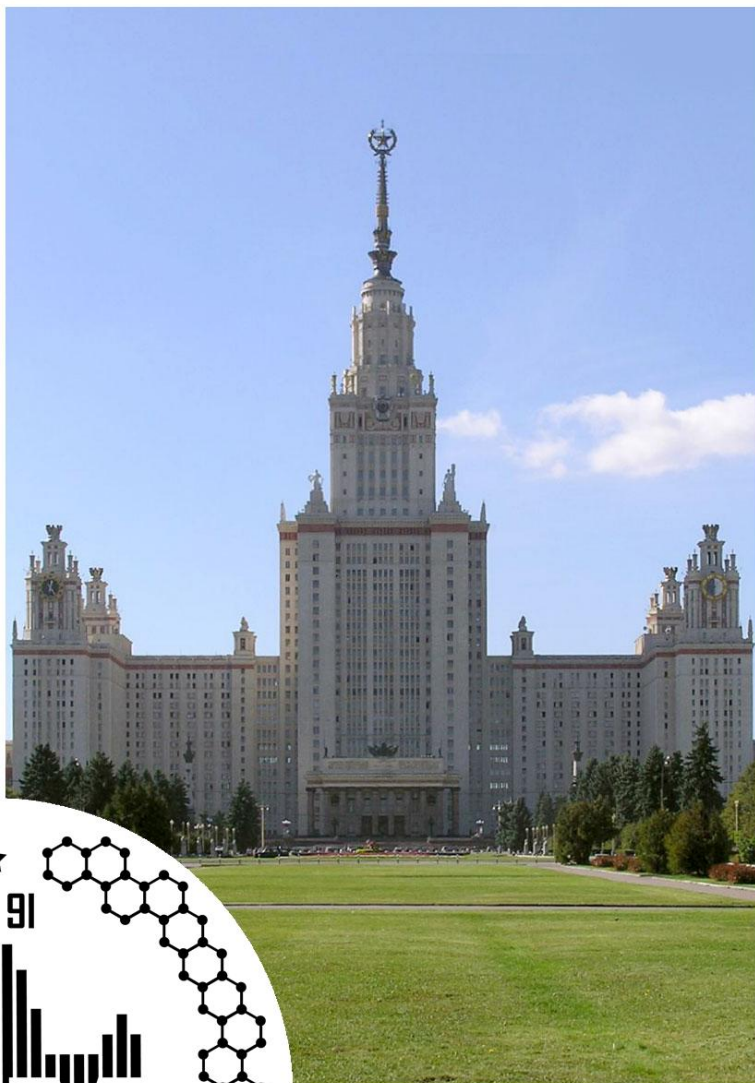


Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

2025

часть 1



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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

СОДЕРЖАНИЕ

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ.....	3
СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 1	6
РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ.....	7
21 мая (среда).....	7
22 мая (четверг)	1
23 мая (пятница)	9
АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ	15
Карпов И.А.	15
Беликова Д.Е.	17
Се Байлин	21
Цай И	22
Чжан Синьюэ	24
Тумбинский К.А.	26
Лю Чжипэн.....	28
Мурашко А.М.....	30
Кузнецов К.М.	35
Фэн Синьянь	38
Чжоу Аовэй	41
Го Чжипэн	43
Сунь Цзэкай.....	45
Гу Жосюань	47
Ши Сяюй.....	49
Лю Чуан	51
Анфалов А.А.....	53
Гафор М.	55
Корнеева Е.Ю.	57

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

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

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

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

Магистранты-выпускники 2025 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 физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Дагестанский федеральный исследовательский центр РАН, МГТУ им. Н.Э. Баумана, НИТУ МИСИС, Сколковский институт науки и технологий, Университет «Сириус», Фонд «НИР», ООО «С-Инновации», АНО «Научный центр перспективных междисциплинарных исследований «Идея» и др. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Пекинском техническом институте (Китай), Научно-технологическом университете имени короля Абдаллы (Саудовская Аравия).

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 2013-2024 годы представлено в таблице ниже.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22	21	22	35	37
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1	4	1	5	8
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20	18	18	26	26
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0	270 60 1 2	151 18 2 0	223 50 0 4	182 45 0 2	145 26 0 0	252 58 0 3	200 47 0 1
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22	17	18	32	31
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0	3	4	3	6
«удовл.»	2	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГЭК	5	5	5	4	5	8	7	5	9	9	14	13
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17	12	10	25	14
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14	7	6	16	15

В 2025 году магистерские квалификационные работы будут защищать 38 выпускников магистратуры ФНМ МГУ, в т.ч. 6 студентов Совместного российско-китайского университета Московского государственного университета и Пекинского политехнического института (МГУ-ППИ) в Шэньчжэне, проходящих включенное обучение на ФНМ. Общее число публикаций выпускников составляет 255, из них 70 статей.

Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, электрохимии, радиохимии, общей химии, аналитической химии, высокомолекулярных соединений, химической технологии и новых материалов, коллоидной химии химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Оценивать работы будут две высококвалифицированные и объективные комиссии, возглавляемые доктором химических наук Кецо Валерием Александровичем и доктором химических наук Барановской Василисой Борисовной. В состав Комиссий, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретари ГЭК – кандидат химических наук Семенова Анна Александровна и кандидат химических наук Харченко Андрей Васильевич.

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

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 1

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Барановская Василиса Борисовна (председатель)	д.х.н., г.н.с., заведующая Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
2	Брылев Олег Александрович	к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
3	Грабой Игорь Эдвинович	к.х.н., с.н.с., кафедра неорганической химии химического факультета МГУ
4	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН; генеральный директор ООО «Центр Водородной Энергетики»
5	Жижин Константин Юрьевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
6	Зиновьева Инна Владимировна	к.х.н., н.с. лаборатории теоретических основ химической технологии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
7	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
8	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., профессор, кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
9	Лысков Николай Викторович	к.х.н., в.н.с., и.о. заведующего Отделом функциональных материалов для химических источников энергии, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН
10	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
11	Соколов Петр Сергеевич	к.х.н., с.н.с., Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ "Курчатовский институт"
12	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
13	Уточникова Валентина Владимировна	д.х.н., профессор, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
14	Чернявский Андрей Станиславович	д.т.н., в.н.с., Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН
15	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., доцент, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по учебной работе
	Харченко Андрей Васильевич (секретарь)	к.х.н., н.с., кафедра неорганической химии химического факультета МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

21 мая (среда)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Карпов Иван Андреевич	Механохимический синтез металл-органических каркасов на основе терефталатов редкоземельных элементов	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., с.н.с. Кустов Александр Леонидович Лаборатория экологической химии, кафедра общей химии, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Беликова Дарья Евгеньевна	Новые композитные сцинтилляционные материалы для рентгеновской визуализации с высоким пространственным разрешением	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., доц. Белоусов Юрий Александрович Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Се Байлин МГУ-ППИ	Хиральные 2D наноструктуры ZnSe с энантиомерными лигандами: коллоидный синтез и оптические свойства	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ; Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Васильев Роман Борисович; асп. 2 г/о Скрыпник Мария Юрьевна	доктор ф.-м.н., доц. Смирнов Александр Михайлович Кафедра физики полупроводников и криоэлектроники, физический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Цай И МГУ-ППИ	Топохимические особенности процессов частичного восстановления $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$	ФНМ МГУ-ППИ; Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Малышев Сергей Андреевич; д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
14:35 – 15:20	Чжан Синьюэ МГУ-ППИ	Удержание жидкости на твердой поверхности капиллярными силами	Лаборатория физико-химической механики, кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ; ФНМ МГУ-ППИ	к.х.н., в.н.с. Проценко Павел Валерьевич; PhD, преп. Ли Минмин	к.ф.-м.н., доц. Васильев Сергей Александрович Кафедра прикладной физики, физико-технический факультет, Тверской государственный университет

15:20 – 16:05	Тумбинский Константин Алексеевич	Гибридные материалы на основе квазидвумерных неорганических структур и порфиринов цинка для катализа и фотокатализа	Лаборатория биоэлектрохимии, ИФХЭ РАН	д.х.н, проф. РАН Калинина Мария Александровна; д.х.н, проф. РАН Ширяев Андрей Альбертович	д.х.н., проф. РАН, в.н.с. Мартынов Александр Германович Лаборатория новых физико-химических проблем, ИФХЭ РАН
---------------	----------------------------------	---	---------------------------------------	---	--

22 мая (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Лю Чжипэн	Тонкие пленки оксидов хрома: химическое осаждение из газовой фазы, структура и магнитные свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Грабой Игорь Эдвинович	к.х.н., руководитель хим. отдела Макаревич Артем Михайлович ООО «С-Инновации»
11:50 – 12:35	Мурашко Альбина Максимовна	Биорезорбируемые материалы на основе бифазной керамики в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$, полученные методом 3D печати	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ; Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Филиппов Ярослав Юрьевич	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»
12:35 – 13:20	Кузнецов Кирилл Михайлович	Двуспектральные сцинтилляционные экраны для использования в рентгеновской визуализации	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., с.н.с. Шестимерова Татьяна Алексеевна Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Фэн Синьянь	Керамические материалы на основе фосфата кальция природного происхождения	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.т.н., с.н.с., доц. Сафронова Татьяна Викторовна	д.х.н., с.н.с., доц. Дейнеко Дина Валерьевна Лаборатория технологии функциональных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Чжоу Аовэй МГУ-ППИ	Комплексы иттербия с 2-тозиламинобензилиденпиридином и гидразоном для OLED	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Уточникова Валентина Владимировна; PhD, преп. Чжу Янань	к.ф.-м.н., с.н.с. Ващенко Андрей Александрович Отделение оптики, отдел люминесценции, ФИАН РАН

15:20 – 16:05	Го Чжипэн МГУ-ППИ	Разнолигандные дибензоилметанаты европия и иттербия для OLED	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Уточникова Валентина Владимировна; PhD, преп. Чжу Янань	к.ф.-м.н., с.н.с. Пунтус Лада Николаевна Лаборатория микро и наноэлектроники, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
16:05 – 16:50	Сунь Цзэкай МГУ-ППИ	Модификация поверхности для улучшения свойств катода $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-x}$ на двухслойном электролите в твердооксидных топливных элементах	Лаборатория физико-химической механики, кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ; ФНМ МГУ-ППИ	к.х.н., в.н.с. Проценко Павел Валерьевич; PhD, преп. Ли Минмин	к.х.н., в.н.с. Фёдоров Сергей Васильевич Лаборатория функциональной керамики, ИМЕТ РАН

23 мая (пятница)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Гу Жосюань	Эпитаксиальные пленки феррограната лютетия на подложках $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»
11:50 – 12:35	Ши Сяюй	Эпитаксиальные пленки феррогранатов редкоземельных элементов: химическое осаждение из газовой фазы, структура и спектральные свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Маркелова Мария Николаевна	к.ф.-м.н., доц. Ожередов Илья Александрович Кафедра общей физики и волновых процессов, физический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Лю Чуан	Синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием комплексов титана (+4) с феноксимиными лигандами	Лаборатория асимметрического катализа, ИНЭОС РАН; Лаборатория химии высоких давлений, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Гагиева Светлана Черменовна; м.н.с. Магомедов Касим Франкельевич	к.х.н., н.с. Богданов Вячеслав Сергеевич Лаборатория металлокомплексной активации малых молекул, ИНЭОС РАН
13:20 – 13:50	Перерыв				

13:50 – 14:35	Анфалов Александр Алексеевич	Влияние структурно-механической модификации на электрофизические свойства материалов на основе полилактида	Лаборатория структуры полимеров, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Трофимчук Елена Сергеевна	к.ф.-м.н., в.н.с. Малышкина Инна Александровна Лаборатория диэлектрической спектроскопии, кафедра физики полимеров и кристаллов, физический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Гафор Милод	Атомистический расчёт динамики атомов в силикатных стеклах сложного состава	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	д.х.н., проф. Кнотько Александр Валерьевич	к.х.н., доц. Митрофанов Артем Александрович Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Корнеева Екатерина Юрьевна	Получение и газосорбционные свойства пористых углеродных материалов из непористых цинксодержащих координационных соединений	Лаборатория химии высоких давлений, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Клямкин Семен Нисонович	к.х.н., ст.преп. Берекчиан Михаил Вартанович ФНМ МГУ
16:05 – 16:30	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Механохимический синтез металл-органических каркасов на основе терефталатов редкоземельных элементов

Карнов И.А.

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

Металл-органические каркасы (металл-органические координационные полимеры, МОКП) обладают рядом полезных свойств. Для них характерны высокая площадь поверхности ($S_{\text{в}} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$), структурное разнообразие, широкие возможности функционализации и пост-синтетической модификации. МОКП перспективны для использования в качестве сорбентов, катализаторов, прекурсоров для изготовления композитов, а также в системах доставки лекарств. Начинается постепенное внедрение МОКП в промышленность, в связи с чем встаёт проблема масштабирования синтеза этих веществ. Одним из наиболее перспективных методов синтеза МОКП является механохимический метод. Он позволяет проводить химические превращения в малых количествах растворителя или вообще без него, отличается короткими временами синтеза и относительно прост в аппаратном оформлении.

Несмотря на большое количество накопленного экспериментального материала, многие механохимические эффекты до сих пор слабо изучены и практически не объяснены. Кроме того, незаслуженно мало внимания уделяется механохимии металл-органических каркасов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ). При этом именно для РЗЭ в силу высокой подвижности координационной сферы можно ожидать значительного структурного разнообразия каркасов, получаемых механохимическим способом. Люминесцентные, каталитические и магнитные свойства РЗЭ позволяют создавать на их основе пористые материалы с интересными функциональными свойствами. Таким образом, изучение механохимии РЗЭ-содержащих МОКП является актуальной задачей.

Целью данной работы является создание методик механохимического синтеза МОКП заданного состава и строения на основе терефталатов РЗЭ.

В результате работы была создана простая методика, позволяющая получать МОКП различной топологии. Методами *ex-* и *in situ* рентгеновской дифракции, а также путём анализа функции парного распределения было показано, что топология каркаса определяется выбором растворителя, в то время как кинетика превращения зависит от степени сходства локальной структуры продукта помола и целевого каркаса. Методами ТГА и политермической рентгеновской дифракции было показано, что термическое разложение синтезированных МОКП идёт через образование одинаковой промежуточной фазы, несмотря на исходные различия в топологии. Методом монокристалльной рентгеновской дифракции установлены структуры каркасов $\text{Pr}_6(\text{BDC})_9(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{DMF}$ и $\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{DMF})_{0.7}(\text{DMSO})_{3.3}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$).

Созданы методики механохимического синтеза терефталатов РЗЭ $\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ из их карбонатов и нитратов. Методом ИК-спектроскопии показано, что в условиях жидкостного помола в планетарной мельнице происходит частичная деградация терефталевой кислоты. Методика, основанная на сухом помоле нитратов РЗЭ с терефталатом натрия, обеспечивает выход около 90% при масштабах синтеза $\sim 1 \text{ г}$ продукта.

Создано несколько методик механохимического синтеза пористого металл-органического каркаса Ce-UiO-66 из церий-аммоний нитрата (ЦАН). Показано, что в

присутствии неорганических оснований ЦАН гидролизуеться до CeO_2 . Сухой или жидкостной помол ЦАН с терефталевой кислотой приводит к образованию целевого каркаса. Предложен новый способ отделения продукта механохимического синтеза, позволяющий избежать потерь церия при отделении.

Показано, что механохимический метод применим для синтеза МОКП различного состава и топологии с высокой воспроизводимостью.

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

1. Карпов И.А., Цымбаренко Д.М., *Механохимический синтез полимерных терефталатов РЗЭ: темплатирующий эффект терефталевой кислоты*, **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2024** / И. А. Отв ред, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова // Электронный ресурс] – М.: МОО СИПНН Н.Д. Кондратьева. — 2024.
2. Карпов И.А., Цымбаренко Д.М., *Фазообразование в механохимическом синтезе полимерных терефталатов РЗЭ, XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»*, сборник тезисов, Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023 г., с. 180-181.
3. Карпов И.А., Гашигуллин Р.А., Цымбаренко Д.М., *Лактаты 3d металлов как прекурсоры для получения плёнок ZnO по методу МОСДС, XX Всероссийская конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: физико-химические аспекты создания материалов с функционально-активной поверхностью»*, сборник тезисов, Красновидово, Россия, 12-14 ноября 2021 г., с. 53-54.

Mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks based on rare-earth terephthalates

Karpov I.A.

Supervisor: Dr., senior researcher Tsyimbarenko D.M.

Metal-organic frameworks (MOFs) are known for their high surface area, ($S_{\text{BET}} \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$), structural variety and ample opportunities for functionalization and post-synthetic modification. MOFs are promising materials for sorption, catalysis, creation of composites and drug delivery systems. MOFs are gradually introduced into industry, so the problem of scalable MOF synthesis arises. Mechanochemical synthesis is one of the most promising method to obtain MOFs. It allows one to conduct chemical transformations using small amounts of solvent or even no solvent at all. Mechanochemical synthesis is rather fast and requires easily affordable equipment.

Despite plentiful empirical data, many mechanochemical effects have not been explained and thoroughly studied yet. Also, mechanochemistry of MOFs with rare earth elements (REE) receives too little attention. Meanwhile, for REE high degree of coordination sphere mobility can be expected, leading to rich mechanochemistry. Luminescent, catalytic and magnetic properties of REE allow for creation of porous materials with interesting functional properties.

The goal of this work is creation of mechanochemical techniques for synthesis of REE terephthalate MOFs with desired structure and composition.

As a result of the work, a simple technique was created that makes it possible to obtain MOFs of various topologies. Using *ex-* and *in situ* X-ray diffraction methods, as well as pair distribution function analysis, it was shown that the topology of the framework is determined by the choice of solvent, while the transformation kinetics depend on the degree of similarity between the short-range structure of the grinding product and the desired framework. With TGA and polythermal X-ray diffraction, it was shown that the thermal decomposition of synthesized MOFs proceeds through the formation of the same crystalline intermediate phase, despite the initial differences in topology. Crystal structures of $\text{Pr}_6(\text{BDC})_9(\text{DMF})_6(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot 3\text{DMF}$ and

$\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{DMF})_{0.7}(\text{DMSO})_{3.3}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) were determined using single crystal X-ray diffraction.

Mechanochemical techniques for $\text{Ln}_2(\text{BDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ synthesis from REE carbonates and nitrates were created. With IR spectroscopy it was shown that liquid-assisted grinding in planetary ball mill leads to partial decomposition of terephthalic acid. Neat grinding of REE nitrates with sodium terephthalate provides 90% yield at 1 g scale.

Several techniques of Ce-UiO-66 mechanochemical synthesis from cerium-ammonium nitrate (CAN) were created. It was shown that in presence of inorganic bases CAN transforms into CeO_2 . Neat or liquid-assisted grinding CAN with terephthalic acid provides Ce-UiO-66. A new way of mechanochemical synthesis product separation was suggested, avoiding of cerium loss during the separation.

It was shown, that mechanochemical method allows for synthesis of MOFs with different composition and topology in a reproducible way.

Новые композитные сцинтилляционные материалы для рентгеновской визуализации с высоким пространственным разрешением

Беликова Д.Е.

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Сцинтилляционные материалы являются неотъемлемым элементом современных технологий преобразования ионизирующего излучения в видимое свечение, широко применяемых в медицинской диагностике, безопасности и неразрушающем контроле. Актуальной задачей является создание новых материалов, сочетающих высокую световую эффективность, пространственное разрешение и механическую гибкость для рентгеновской визуализации объектов сложной формы.

Целью настоящей работы является разработка новых композитных сцинтилляционных материалов на основе полимерных матриц и активных фаз для изготовления гибких экранов и волоконных структур, предназначенных для высокоточной рентгеновской визуализации. Для достижения этой цели были поставлены задачи оптимизации состава композитов, исследования влияния морфологии, размера частиц и содержания сцинтиллятора на световыход, пространственное разрешение и радиационную стойкость материалов.

В процессе работы была оптимизирована методика изготовления композитных экранов на основе полиэтиленвинилацетата для сцинтилляторов $\text{CsI}(\text{Tl})$, $\text{CaF}_2(\text{Eu})$, $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}(\text{Ce})$, $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}(\text{Pr})$, $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, ZnS:Ag , $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$, $\text{Cu}_6\text{I}_6\text{HMTA}_2$, а также разработана методика получения сцинтилляционных волокон на основе комплексного соединения меди(I) $[\text{Cu}_4\text{I}_4(\text{PPh}_2\text{Et})_4]$ (PPh_2Et – этилдифенилфосфин) с полиамидом-12 методом вытяжки из расплава. Функциональные характеристики материалов оценивались с использованием рентгенолюминесцентных испытаний, методов измерения пространственного разрешения и тестирования радиационной устойчивости.

Определено, что основным параметром, влияющим на значение световыхода композитных экранов, является содержание сцинтиллятора в материале. Показано, что световыход композитных пленок с максимальной загрузкой сцинтиллятора (до 60% об.) составляет до 120% от монокристаллов соответствующих материалов. Для полученных экранов с максимальными значениями световыхода было определено пространственное разрешение. Показано, что увеличение размера частиц и толщины экрана негативно влияет на пространственное разрешение. Максимальное пространственное разрешение составляет 12 пар линий/мм. Протестирована стабильность изготовленных экранов к рентгеновскому

излучению. Показано, что для CsI(Tl), Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce) и Gd₂O₂S(Pr) не происходит необратимой деградации, тогда как CaF₂(Eu), Cu₆I₆НМТА₂ и Cs₃Cu₂I₅ теряют до 30% интенсивности эмиссии.

Полученные сцинтилляционные волокна демонстрируют высокий световыход до 35000 фотонов/МэВ, пространственное разрешение 36 пар линий/мм и линейный отклик в зависимости от мощности дозы рентгеновского излучения. Предел обнаружения рентгеновского излучения составляет 19,9 мкГр/с. Также было продемонстрировано эффективное использование данного материала для динамической рентгеновской визуализации.

Полученные результаты открывают перспективы применения новых гибких сцинтилляционных материалов для создания детекторов следующего поколения, обеспечивающих прецизионную визуализацию сложных объектов.

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

1. Belikova D. E., Fateev S. A., Khrustalev V. N., Kozhevnikova V., Ordinartsev A. A., Dzuban A. V., Goodilin E. A., and Tarasov, A. B. *Bright luminescence of new low-melting copper(i) chlorides with compact organic cations*. **Journal of Materials Chemistry C** (2024), 2024,12, 13537-13544 DOI: 10.1039/D4TC02152E
2. Fateev S.A., Kozhevnikova V.Y., Kuznetsov K.M., Belikova D.E., Khrustalev V.N., Goodilin E.A., Tarasov A.B., *Optical and scintillation properties of hybrid manganese(ii) bromides with formamidinium and acetamidinium cations* // **Dalton Transactions** 2024, 53 (6), p. 2722–2730, DOI: 10.1039/D3DT03452F.
3. Belikova D.E., Fateev S.A., Khrustalev V. N., Marchenko E.I., Goodilin E.A., Wang S., Tarasov A.B. *Exceptional structural diversity of hybrid halocuprates(i) with methylammonium and formamidinium cations*. **Dalton Transactions**, 2023. DOI: 10.1039/d3dt00687e
4. Fateev S.A., Khrustalev V.N., Simonova A.V., Belikova D.E., Goodilin E.A., and Tarasov A.B. *Acetamidinium-methylammonium-based layered hybrid halide perovskite [CH₃C(NH₂)₂][CH₃NH₃]PbI₄: Synthesis, structure, and optical properties*. **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 67(7):997–1003, 2022, DOI: 10.1134/s0036023622070087
5. Fateev S.A., Belikova D.E., Ivlev P.A., Belich N.A., Lyssenko K.A., Maksimov E.G., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Optical properties and photostability improvement of CH₃NH₃PbI₃ treated by iodide of long H₃N(CH₂)₁₀COOH bifunctional cation in “2D/3D” and “monolayer” passivation modes*. **Chemistry of Materials**, 34 (7), p. 2998–3005, 2022, DOI: 10.1016/j.mencom.2022.07.021
6. Fateev S.A., Belikova D.E., Novichkov D.A., Petrov V.G., Utochnikova V.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Methylammonium bromocuprate (MeNH₃)₂CuBr₃ as a new self-absorption-free solution-processable X-ray scintillator personal*. **Mendelev Communications**, 32(4):495–497, 2022, DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c03839
7. Беликова Д.Е., Саиджонов Б.М. *Композитные сцинтилляционные волокна на основе нанокластеров меди(I) для рентгеновской визуализации с высоким разрешением* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-17 ноября 2024, с. 96-97.
8. Рябова А. Д., Фатеев С. А., Беликова Д. Е. *Координационные полимеры на основе иодидных комплексов *si(i)* и уротропина: загадки оптических свойств* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2024** / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Экономика. — Москва: МГУ, 2024.
9. Кривоколыско К. В., Беликова Д. Е., Фатеев С. А. *Создание композиционных сцинтилляционных материалов для визуализации рентгеновского излучения* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2024** / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Экономика. — Москва: МГУ, 2024.
10. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *Новые сцинтилляционные материалы на основе галогенидных соединений меди(I)* // **Международная молодёжная научная конференция студентов «Современные тенденции развития функциональных материалов»**, сборник тезисов, С. 15-15. Сочи, Россия, 7-10 ноября 2023.
11. Беликова Д. Е., Фатеев С. А., Кожевникова В. Ю. *Новые сцинтилляционные композитные материалы на основе галогенидных соединений меди(i)* // **Материалы XXII Всероссийской**

- школы-конференции **Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**. — ООО МЕСОЛ Москва 107564, Россия, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16 Москва, Россия: 2023. — С. 28–29.
12. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Хрусталеv В.Н., Марченко Е.И *Поиск корреляций состав-структура-свойства для гибридных галогенкупратов с маленькими органическими катионами* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023** / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Москва: ООО МАКС Пресс, 2023.
 13. Беликова Д. Е., Фатеев С. А. Синтез и исследование новых люминофоров и сцинтилляторов на основе гибридных галогенкупратов(i) с компактными органическими катионами // **Труды 65-й Всероссийской научной конференции МФТИ в честь 115-летия Л. Д. Ландау**, 3–8 апреля 2023 г. Электроника, фотоника и молекулярная физика. — Физматкнига Москва: 2023. — С. 290–290.
 14. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Хрусталеv В.Н., Марченко Е.И, Тарасов А.Б., *КОРРЕЛЯЦИИ СОСТАВ-СТРУКТУРА-СВОЙСТВА ДЛЯ НОВЫХ ФАЗ ГИБРИДНЫХ БРОМОКУПРАТОВ(I) С КАТИОНАМИ МЕТИЛАММОНИЯ И ФОРМАМИДИНИЯ. XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции.* — ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 2023. — С. 242 – 242
 15. Belikova D.E., Fateev S.A., Khrustalev V. N., Tarasov A.B. *Structure, optical and scintillation properties of hybrid bromocuprates (i) based on methylammonium and formamidinium cations.* Сборник тезисов докладов **IV МОСКОВСКОЙ ОСЕННЕЙ МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ПЕРОВСКИТНОЙ ФОТОВОЛЬТАИКЕ (MARRIC-2022)**. — КДУ Москва, 2022. — Р. 19–19. DOI: 10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1264-8-2022-53.
 16. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Хрусталеv В.Н. *Органо-неорганические бромкупраты как новый класс материалов для сцинтилляционных детекторов рентгеновского излучения. Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022.* Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Москва: Москва, 2022.
 17. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Лысенко К.А., Тарасов А.Б. *Повышение фотостабильности и улучшение оптоэлектронных свойств гибридных перовскитов за счёт модификации поверхности. XXI Всероссийская конференция молодых ученых: Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов.* — Т. 1. — Москва, 2022. — С. 130–131.
 18. Belikova D.E., Fateev S.A. *11-aminoundecanoic acid: new cation for 2d layered perovskites and efficient passivator improving photostability of 3d perovskites.* **III Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (MARRIC-2021): сборник тезисов**, [электронное издание сетевого распространения] – М.: КДУ, Добросвет, 2021. – 55 с. — KDU, Moscow, 2021. — Р. 15–15. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1201-3-2021-55>
 19. Беликова Д.Е., Фатеев С.А., Петров А.А. *НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДЕТЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЛОГЕНОКУПРАТОВ* // **XX Конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью**, Программа лекций и тезисы докладов участников, 12–14 ноября 2021. — ООО Адмирал Принт Москва, 2021. — С. 114–115.
 20. Беликова Д.Е., Фатеев С. А. *НОВЫЕ СЛОИСТЫЕ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ С ПРОТОНИРОВАННОЙ 11-АМИНОУНДЕКАНОВОЙ КИСЛОТОЙ: СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ.* Сборник тезисов международной конференции молодых ученых **Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика** : сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения]. – М.: “КДУ”, “Добросвет”. Кафедра кристаллографии и к. — KDU, Moscow Москва, 2021. — С. 34–34. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1192-4-2021-90>
 21. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *ПРОТОНИРОВАННАЯ 11-АМИНОУНДЕКАНОВАЯ КИСЛОТА В РОЛИ КАТИОНА И ПАССИВИРУЮЩЕГО АГЕНТА В 2d И 3d ПЕРОВСКИТАХ. XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции.* — ООО МЕСОЛ 107564, Россия, Москва, ул. Краснобогатырская, д. 38, стр.2, этаж 2 комн 16, 2021. — С. 232–232.
 22. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. *Улучшение фотостабильности гибридных галогенидных перовскитов посредством пассивации поверхностных дефектов протонированной 11-аминоундекановой кислотой. Материалы XXXI Менделеевской школы-конференции молодых ученых.* Под ред. Г. В. Лисичкин. — Изд-во Перо, Москва, 2021. — С. 46–46.

23. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. Улучшение фотостабильности гибридных галогенидных перовскитов посредством пассивации поверхностных дефектов протонированной 11-аминоундекановой кислотой. **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021**. Под ред. И. А. Алешковский, А. Андриянов, Е. А. Антипов, Е. И. Зимакова. — Москва: Москва, 2021. — С. 18.
24. Belikova D.E., Fateev S.A. *Layered hybrid perovskites and related lead-free single crystals obtained via novel approach and their optical properties* // **II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2020)**: сборник тезисов, [электронное издание сетевого распространения] – М.: КДУ, Добросвет, 2020. – 87 с. — KDU Moscow, 2020. — P. 26–26. DOI: <http://dx.doi.org/10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1149-8-2020-87>
25. Беликова Д.Е., Фатеев С.А. Синтез и исследование оптоэлектронных свойств монокристаллов слоистых галогенидных перовскитов и органонеорганических иодовисмутатов. **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020** / Под ред. И. А. Алешковский, А. В. Андриянов, Е. А. Антипов. — Москва: Москва, 2020.

Novel composite scintillation materials for high-resolution X-ray imaging

Belikova D.E.

Supervisor: PhD, Head of Laboratory Tarasov A.B.

Scintillation materials are an integral component of modern technologies for converting ionizing radiation into visible light, widely used in medical diagnostics, security, and non-destructive testing. A pressing challenge in this field is the development of new materials that combine high light output, spatial resolution, and mechanical flexibility for X-ray imaging of complex-shaped objects.

The aim of this work is the development of novel composite scintillation materials based on polymer matrices and active phases for the fabrication of flexible screens and fiber structures designed for high-precision X-ray imaging. To achieve this goal, the study addressed the optimization of composite compositions and investigated the effects of scintillator particle morphology, size, and content on the light yield, spatial resolution, and radiation stability of the materials.

In the course of the work, a methodology for the fabrication of composite screens based on polyethylene vinyl acetate (EVA) for scintillators such as CsI(Tl), CaF₂(Eu), Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce), Gd₂O₂S(Pr), Bi₄Ge₃O₁₂, ZnS:Ag, Cs₃Cu₂I₅, and Cu₆I₆(HMTA)₂ was optimized. Additionally, a technique was developed for producing scintillation fibers based on the copper(I) complex [Cu₄I₄(PPh₂Et)₄] (PPh₂Et – ethyldiphenylphosphine) combined with polyamide-12 via melt-spinning. The functional characteristics of the materials were assessed using X-ray luminescence measurements, spatial resolution analysis, and radiation stability testing.

It was determined that the primary parameter affecting the light yield of composite screens is the scintillator content. It was demonstrated that the light yield of composite films with a maximum scintillator loading (up to 60 vol.%) can reach up to 120% compared to corresponding single crystals. The spatial resolution was also evaluated for screens with maximum light yield values. It was shown that increasing particle size and screen thickness negatively affects the spatial resolution. The maximum spatial resolution achieved was 12 line pairs per millimeter. Radiation stability testing revealed that CsI(Tl), Gd₃Al₂Ga₃O₁₂(Ce), and Gd₂O₂S(Pr) screens exhibited no irreversible degradation under X-ray exposure, while CaF₂(Eu), Cu₆I₆(HMTA)₂, and Cs₃Cu₂I₅ showed up to a 30% decrease in emission intensity.

The fabricated scintillation fibers demonstrated a high light yield of up to 35,000 photons/MeV, a spatial resolution of 36 line pairs per millimeter, and a linear response to varying X-ray dose rates. The detection limit for X-ray radiation was determined to be 19.9 μGy/s.

Moreover, the effective use of the developed fiber materials for dynamic X-ray imaging was demonstrated.

The obtained results highlight the potential of the new flexible scintillation materials for the development of next-generation detectors capable of providing high-precision imaging of complex structures.

Хиральные 2D наноструктуры ZnSe с энантиомерными лигандами: коллоидный синтез и оптические свойства

Се Байлин

Руководитель: д.х.н., проф. Васильев Р.Б. и асп. 2 г/о Скрыпник М.Ю.

Двумерные материалы ZnSe привлекли значительное внимание благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам, которые заметно отличаются от своих объемных аналогов. К числу таких явлений относятся переход от непрямой запрещенной зоны к прямой, высокие подвижности носителей заряда и появление безмассовых носителей заряда. Точный контроль толщины в нанометровом масштабе и увеличенные поперечные размеры могут дополнительно оптимизировать данные свойства для конкретных применений.

Цель данной работы заключается в разработке методов синтеза двумерного полупроводникового материала ZnSe в коллоидной системе с хиральными органическими лигандами и исследовании его оптических свойств. Ключевыми аспектами являются обеспечение единообразного и контролируемого синтеза наноструктур, оптимизация обмена лигандов на поверхности ZnSe.

Нанопластины ZnSe были синтезированы в коллоидной системе октадецен-октиламин-олеиламин-олеат цинка, рост продолжался в инертной среде аргона 3 часа при температуре 110 градусов. По результатам РЭМ установлена форма наночастиц – равнобедренные треугольники средней длиной 250 нм. Наночастицы ZnSe с исходными лигандами соосны и представляют собой стэки со средней толщиной 45 нм. По спектру поглощения наблюдаются 2 узких экситонных перехода, соответствующие поддиапазону тяжелых и легких дырок. Энергия самой низкой экситонной полосы составляет 292 нм. Элементный состав ZnSe подтвержден методом рентгенофлуоресцентного анализа. По результатам рентгенофазового состава для ZnSe показана модификация вюрцита.

Для расслоения соосных нанопластин, удерживаемых лигандами, необходим обмен длинноцепочечных лигандов аминов на лиганд z-типа ZnCl_2 в среде метанола. Полнота обмена лигандов подтверждена ИК-спектроскопией. Оптимизировано время обмена лигандов ZnCl_2 спектроскопией поглощения, что составляет 3 дня. Спектр поглощения ZnSe_ZnCl_2 демонстрирует красное смещение пиков поглощения, уменьшение интенсивности экситонных переходов, при этом сохранение объемной электронной структуры. Далее производилась оптимизация обмена на поверхности нанопластинок ZnSe на хиральные лиганды разных типов (N-ацетил-L-цистеин; L-метилбензиламин и тиогликолевая кислота). По результатам ПЭМ для нанопластинок ZnSe с лигандом на N-ацетил-L-цистеин наблюдаются отдельные треугольные наноллисты со средней длиной 150 нм, в то время как для нанопластинок ZnSe с лигандом тиогликолевой кислотой происходит сворачивание треугольных наночастиц. Наноллисты ZnSe с хиральными лигандами исследованы спектроскопией кругового дихроизма, по результатам которой наилучшие хирооптические свойства наблюдаются для ZnSe с L-метилбензиламином.

В данной работе показан успешный синтез двумерных атомарной толщины нанопластин ZnSe с хиральными органическими лигандами. Полученные данные свидетельствуют о перспективности ZnSe для создания оптоэлектронных устройств с высокой чувствительностью и скоростью.

Chiral 2D ZnSe Nanostructures with Enantiomeric Ligands: Colloidal Synthesis and Optical Properties

Xie Bailing

Supervisor: Dr. Habil, Prof. Vasiliev R.B. and PhD student, Skrypnik M.Y.

Two-dimensional ZnSe materials have attracted considerable attention due to their unique electronic, optical and mechanical properties, which are markedly different from their bulk analogs. These include the transition from indirect to direct band gap, high carrier mobilities and the appearance of massless charge carriers. Precise thickness control at the nanometer scale and increased transverse dimensions can further optimize these properties for specific applications.

The aim of this work is to develop methods for the synthesis of a two-dimensional ZnSe semiconductor material in a colloidal system with chiral organic ligands and to study its optical properties. Key aspects are to ensure uniform and controlled synthesis of nanostructures, optimization of ligand exchange on the ZnSe surface.

ZnSe nanoplatelets were synthesized in a colloidal system of octadecene-octylamine-oleylamine-zinc oleate, the growth continued in an inert argon environment for 3 hours at a temperature of 110 degrees. Based on the SEM results, the shape of the nanoparticles was established to be isosceles triangles with an average length of 250 nm. ZnSe nanoparticles with the initial ligands are coaxial and represent stacks with an average thickness of 45 nm. The absorption spectrum shows 2 narrow exciton transitions corresponding to the subrange of heavy and light holes. The energy of the lowest exciton band is 292 nm. The elemental composition of ZnSe is confirmed by X-ray fluorescence analysis. Based on the results of the X-ray phase composition, the wurtzite modification is shown for ZnSe.

For the exfoliation of coaxial nanoplatelets held by ligands, it is necessary to exchange long-chain amine ligands for a z-type ZnCl_2 ligand in a methanol medium. The completeness of the ligand exchange is confirmed by IR spectroscopy. The time of ZnCl_2 ligand exchange by absorption spectroscopy is optimized, which is 3 days. The absorption spectrum of ZnSe_ZnCl_2 demonstrates a red shift of the absorption peaks, a decrease in the intensity of exciton transitions, while preserving the bulk electronic structure. Then, the exchange on the surface of ZnSe nanoplatelets for chiral ligands of different types (N-acetyl-L-cysteine; L-methylbenzylamine and thioglycolic acid) was optimized. According to the TEM results, individual triangular nanosheets with an average length of 150 nm are observed for ZnSe nanoplatelets with a ligand for N-acetyl-L-cysteine, while for ZnSe nanoplatelets with a thioglycolic acid ligand, triangular nanoparticles are folded. ZnSe nanosheets with chiral ligands were studied by circular dichroism spectroscopy, according to the results of which the best chiroptical properties are observed for ZnSe with L-methylbenzylamine.

This paper demonstrates the successful synthesis of two-dimensional atomically thin ZnSe nanoplates with chiral organic ligands. The data obtained indicate the potential of ZnSe for the creation of optoelectronic devices with high sensitivity and speed.

Топохимические особенности процессов частичного восстановления $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Цай И

Руководители: к.х.н., ст. преп. Малышев С. А.; д.х.н., в.н.с. Шляхтин О. А.

Развитие современной химической промышленности невозможно без создания гетерогенных катализаторов – материалов, обеспечивающих эффективное протекание

важных химических реакций. Как правило, это многокомпонентные металлооксидные композитные материалы, содержащий наночастицы как металлов, так и оксидов.

В настоящее время одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных металлооксидных катализаторов является восстановление и разложение сложных оксидов переходных элементов со структурами, подобными перовскиту. В то же время в литературе отсутствует информация о процессах восстановительного разложения сложных оксидов и применении этого метода для направленного синтеза многокомпонентных композитных катализаторов.

Данная работа посвящена изучению механизма частичного восстановления твёрдых растворов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ с помощью газообразного водорода. Продукты такого превращения, как ожидается, будут являться активным катализатором гидрирования CO_2 с последующим образованием полезных продуктов, например, метана и метанола.

Для синтеза сложных никелатов $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0 - 1.5$) использовали цитратный метод. С помощью термогравиметрического анализа в атмосфере 5 % H_2/Ar были изучены температурные интервалы частичного восстановления никелатов, а также содержание кислорода в исходных соединениях. Установлено, что при увеличении x содержание кислорода изменяется немонотонно, что может говорить о наличии нескольких механизмов компенсации заряда при гетеровалентном замещении неодима на стронций.

В результате частичного восстановления $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0 - 1.5$) образуются сложные оксиды с дефектной перовскитоподобной структурой (Fmmm для $x = 0, 0.1$ и Immm для $x \geq 0.2$), которая характеризуется заметным количеством кислородных вакансий. Катионная стехиометрия промежуточных оксидов отличается от исходных никелатов.

Методом растровой электронной микроскопии показано, что, помимо дефектных перовскитоподобных фаз, при частичном восстановлении $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ наблюдается также образование наночастиц металлического никеля. Данный процесс, по-видимому, сопровождается топохимическое превращение исходных никелатов в дефектные и связан с активацией твердофазной диффузии при деинтеркаляции кислорода.

Подводя итог, в результате частичного восстановления $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0 - 1.5$) образуются сложные оксиды с дефектной перовскитоподобной структурой (Fmmm для $x = 0, 0.1$ и Immm для $x \geq 0.2$), которая характеризуется заметным количеством кислородных вакансий. И катионная, и анионная стехиометрия промежуточных соединений отличаются от исходных никелатов. Помимо промежуточных соединений, в ходе частичного восстановления $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ образуются наночастицы металлического никеля. Морфология оксидных частиц при этом не изменяется.

Topochemical features of the partial reduction of $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

Cai Yi

Supervisors: Malyshev S.A., Ph.D., Senior lecturer; Shlyakhtin O.A., Dr.Sci.,
Principal research scientist

The development of the modern chemical industry is impossible without the creation of heterogeneous catalysts - materials that ensure the efficient occurrence of important chemical reactions. Typically, these are multicomponent metal oxide composite materials containing nanoparticles of both metals and oxides.

Currently, one of the most promising methods for the synthesis of composite metal oxide catalysts is the reductive decomposition of complex oxides of transition elements with perovskite-like structures. There are no systematic studies of these processes and their application in the targeted synthesis of the multicomponent composite catalysts.

This work is devoted to the study of the mechanism of partial reduction of $\text{Nd}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ solid solutions using gaseous hydrogen. The products of such a transformation are expected to be an

active catalyst for the hydrogenation of CO₂ with the further formation of the useful C1 products like methane and methanol.

The citrate method was used to obtain complex nickelates Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0 - 1.5$). The temperature ranges of partial reduction of the nickelates, as well as the oxygen content of the initial compounds, were studied using thermogravimetric analysis in the 5% H₂/Ar gas mixture. It was found that with increasing x , the oxygen content changes non-monotonously, which may indicate the presence of several mechanisms of charge compensation during the heterovalent substitution of neodymium by strontium.

As a result of partial reduction of Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0 - 1.5$), complex oxides with a defective perovskite-like structure are formed (Fmmm for $x = 0, 0.1$ and Immm for $x \geq 0.2$), which is characterized by a noticeable number of oxygen vacancies. The cationic stoichiometry of the intermediate oxides differs from that of the initial nickelates.

Scanning electron microscopy revealed that along with the faulty perovskite-like phases, the partial reduction of Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ also leads to the creation of metallic nickel nanoparticles. This process apparently accompanies the topochemical transformation of the initial nickelates into defective ones and is associated with the activation of solid-phase diffusion during oxygen deintercalation.

In summary, partial reduction of Nd_{2-x}Sr_xNiO₄ ($x = 0 - 1.5$) results in the formation of complex oxides with a defective perovskite-like structure (Fmmm for $x = 0, 0.1$ and Immm for $x \geq 0.2$), which is characterized by a significant number of oxygen vacancies. Both the cationic and anionic stoichiometry of the intermediate compounds differ from that of the initial nickelates. In addition to the intermediate compounds, metallic nickel nanoparticles are formed during partial reduction of Nd_{2-x}Sr_xNiO₄. The morphology of the oxide particles does not change.

Удержание жидкости на твердой поверхности капиллярными силами

Чжан Синьюэ

Руководитель: к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Проценко П. В.; к.х.н., преп. Ли Минмин

Мы сталкиваемся с проблемой удержания жидкости на твердой поверхности в различных областях. В природе это удержание капель дождя или тумана листьями растений, перьями птиц или панцирями насекомых. В технике это окрашивание погружением, нанесение пестицидов и гербицидов, промывка и т.д. Ключевым фактором, позволяющим количественно анализировать эти процессы, является краевой угол смачивания. Для определения максимального количества удерживаемой на поверхности жидкости важна концепция гистерезиса краевого угла смачивания. Процесс удерживания жидкости на плоской поверхности вдали от края хорошо изучен, однако часто краевые эффекты оказываются значимыми.

Целью нашей работы было определение максимального объема жидкости $V_{\text{макс}}$ удерживаемого на краю плоских поверхностей различной формы в зависимости от смачиваемости и угла наклона поверхности. В ходе работы решались следующие задачи: (i) Исследовать закономерности удержания воды на горизонтальной подложке в зависимости от формы и смачиваемости материала; (ii) Определить влияние наклона поверхности на объем удерживаемой жидкости.

В качестве модельных материалов подложки нами были выбраны кварц и политетрафторэтилен. В качестве жидкой фазы использовали дистиллированную воду и тетрадекан. Эксперименты проводили на установке для измерения краевого угла смачивания KRUS DSA30S и Dataphysics OCA25. Капли воды наносили последовательно на центр подложки при помощи автоматического дозатора. По изображениям формирующейся капли определяли краевые углы смачивания, объем жидкости и диаметр основания.

Удалось условно разделить процесс заполнения жидкостью поверхности диска с фасками на 4 этапа, в ходе которых дальнейшее продвижение жидкости возможно только при выполнении условий смачивания для поверхности за соответствующей гранью. В случае наклонной поверхности если разница высот между верхним и нижним краем подложки $L \cdot \tan \alpha$ больше капиллярной постоянной a , то

$$V_{\text{макс}} = \frac{1}{2} a^2 \frac{\cos \theta_{\text{отт}} + \sin \theta_{\text{н}}}{\sin \alpha} L.$$

При $L \cdot \tan \alpha < a$

$$V_{\text{макс}} = k \cos \alpha L^2 \left(a \sqrt{1 + \sin(\theta_{\text{н}} + \alpha)} - \frac{1}{2} L \sin \alpha \right).$$

Таким образом: экспериментально подтверждена модель перехода фронта жидкости через край пластины базирующаяся на концепции постоянства угла натекания. Подтверждена возможность удержания жидкости верхней и нижней фасками на кварцевом диске; предложена модель, позволяющая оценить максимальный объем жидкости, удерживаемый на наклонной поверхности. Сопоставление с экспериментальными данными дает удовлетворительные результаты.

Capillary retention of liquid on a solid surface

Zhang Xinyue

Supervisor: Candidate of Chemical Sciences, Senior researcher, Head of the laboratory Protsenko P. V.; Candidate of Chemical Sciences, teacher Li Mingming

We are faced with the problem of liquid retention on a solid surface in various areas. In nature, this is the retention of raindrops or fog by plant leaves, bird feathers, or insect shells. In technology, these are immersion staining, application of pesticides and herbicides, washing, etc. The key factor that allows quantitative analysis of these processes is the wetting edge angle. To determine the maximum amount of liquid retained on the surface, the concept of hysteresis of the wetting edge angle is important. The process of liquid retention on a flat surface away from the edge has been well studied, however, edge effects often turn out to be significant.

The purpose of our work was to determine the maximum volume $V_{\text{макс}}$ of liquid retained on flat surfaces of various shapes, depending on the wettability and the angle of inclination of the surface. In the course of the work, the following tasks were solved: (1) To investigate the patterns of water retention on a horizontal substrate, depending on the shape and wettability of the material; (2) Determine the effect of the slope of the surface on the volume of the retained liquid.

Quartz and polytetrafluoroethylene were chosen as model substrate materials. Distilled water and tetradecane were used as the liquid phase. The experiments were performed on a KRUS DSA30S and Dataphysics OKA 25 wetting angle measuring device. Water droplets were applied sequentially to the center of the substrate using an automatic dispenser. The edge angles of wetting, the volume of liquid, and the diameter of the base were determined from the images of the forming droplet.

It was possible to conditionally divide the process of filling the surface of a disk with chamfers with liquid into 4 stages, during which further liquid advance is possible only if the wetting conditions for the surface beyond the corresponding face are met. In the case of an inclined surface, if the height difference between the upper and lower edges of the substrate $L \cdot \tan$ is greater than the capillary constant a ,

$$V_{\text{макс}} = \frac{1}{2} a^2 \frac{\cos \theta_{\text{отт}} + \sin \theta_{\text{н}}}{\sin \alpha} L.$$

When $L \cdot \tan < a$,

$$V_{\text{макс}} = k \cos \alpha L^2 \left(a \sqrt{1 + \sin(\theta_{\text{н}} + \alpha)} - \frac{1}{2} L \sin \alpha \right).$$

Thus, the model of the transition of the liquid front through the edge of the plate based on the concept of constant angle of flow has been experimentally confirmed. The possibility of liquid retention by the upper and lower chamfers on a quartz disk is confirmed; a model is proposed that makes it possible to estimate the maximum volume of liquid retained on an inclined surface. Comparison with experimental data yields satisfactory results.

Гибридные материалы на основе квазидвумерных неорганических структур и порфиринов цинка для катализа и фотокатализа

Тумбинский К.А.

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

Получение новых двумерных материалов является одним из самых актуальных направлений исследований в области материаловедения. Среди них особенно выделяются дихалькогениды переходных металлов и слоистые гидроксиды РЗЭ. В этих соединениях слои удерживаются в структуре материала за счет слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что позволяет расщеплять кристаллы на нанолисты, толщиной в один или несколько единичных плоскостей. При расщеплении до нанолистов, подобные материалы показывают уникальные электронные, оптические, механические и химические свойства, что позволяет получать гибридные материалы на их основе путем интеркаляции в межслоевое пространство различных функциональных молекул.

Полициклические фотохромные соединения, такие как 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфиринов цинка (ZnTCPP), проявляют важные для производства пигментов, органических солнечных элементов и светодиодов оптические свойства, а также обладают способностью к переносу заряда благодаря сопряженным системам связей. Особый интерес представляет объединение в единой гибридной структуре фотохромных соединений с планарными полупроводниками, поскольку открывает возможность для создания новых материалов для фотокатализа и фотоэлектроники.

Цель работы состояла в модернизации разработанной ранее методики интеркалирования слоистых материалов для синтеза гибридных материалов со смешанной матрицей $\text{MoS}_2/\text{Tb}(\text{OH})_3$, интегрированных с порфирином ZnTCPP.

В данной работе был предложен новый двухстадийный подход к получению нанолистов сульфида молибдена и гидроксида тербия с последующей интеграцией органическими гетероциклическими соединениями. На первом этапе проводится предварительная интеркаляция сульфида молибдена и гидроксида тербия 2-метилимидазолом согласно разработанной ранее методике. Полученные наночастицы были исследованы и охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния и атомно-силовой микроскопии.

Второй этап работы заключался в получении гибридного материала путем интеграции наночастиц с ZnTCPP. Полученный материал был исследован методами рентгеновской дифракции, флуоресцентной микроскопии, спектроскопии и методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота. Также были исследованы фотокаталитические свойства материала на примере реакции фотодеструкции 1,5-дигидроксида нафталина.

Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность получения новых гибридных материалов с фотокаталитическими свойствами на основе твердых квазидвумерных частиц используя метод нековалентной самосборки.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/595861765/>):

1. Sokolov M. R., Tumbinskiy K. A., Varlamova E. A., Averin A. A., Shkolin A. V., Kalinina M. A., *Noncovalent Self-Assembly of Single-Layer MoS₂ Nanosheets and Zinc Porphyrin into Stable SURMOF Nanohybrids with Multimodal Photocatalytic Properties* // **ACS Applied Materials & Interfaces**. – 2023. – T. 15. – №. 42. – С. 49299-49311. DOI:10.1021/acsami.3c11698
2. Sokolov M. R., Tumbinskiy K. A., Zvyagina A. I., Senchikhin I. N., Averin A. A., Aleksandrov A. E., Tameev A. R., Ezhov A. A., Kalinina M. A.. *A new 2-methylimidazole-assisted liquid-exfoliation method for a rapid scalable fabrication of chemically pure MoS₂ nanosheets* // **Colloid and Interface Science Communications**. – 2022. – T. 47. – С. 100604. DOI: 10.1016/j.colcom.2022.100604

Hybrid materials based on quasi-2D inorganic structures and zinc porphyrinates for catalytic and photocatalytic applications

Tumbinskii K.A.

Supervisors: Doctor of Chemical Sciences, Head Scientist Researcher Kalinina M.A., Doctor of Chemical Sciences, Head Scientist Researcher Shiryayev A.A.

The preparation of new two-dimensional materials is one of the most urgent directions of research in the field of materials science. Among them, transition metal dichalcogenides and layered REE hydroxides are particularly notable. In these compounds, the layers are held in the material structure by weak van der Waals interactions, which allows the crystals to be cleaved into nanosheets, with a thickness of one or more unit planes. When cleaved into nanosheets, such materials show unique electronic, optical, mechanical and chemical properties, which allows to obtain hybrid materials based on them by intercalation into the interlayer space of various functional molecules.

Polycyclic photochromic compounds, such as 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)zinc porphyrinate (ZnTCPP), exhibit important optical properties for the production of pigments, organic solar cells and light-emitting diodes, as well as the ability to charge transfer due to conjugated bonding systems. The combination of photochromic compounds with planar semiconductors in a single hybrid structure is of particular interest, as it opens up the possibility of creating new materials for photocatalysis and photoelectronics.

The aim of this work was to upgrade a previously developed layered intercalation technique for the synthesis of MoS₂/Tb(OH)₃ mixed matrix hybrid materials integrated with ZnTCPP porphyrin.

In this work, a new two-step approach to the preparation of molybdenum sulfide and terbium hydroxide nanosheets with subsequent integration by organic heterocyclic compounds was proposed. In the first step, preliminary intercalation of molybdenum sulfide and terbium hydroxide with 2-methylimidazole is carried out according to a previously developed methodology. The obtained nanoparticles were investigated and characterised using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and atomic force microscopy techniques.

The second step of the work was to obtain a hybrid material by integrating nanoparticles with ZnTCPP. The obtained material was investigated by X-ray diffraction, fluorescence microscopy, spectroscopy and low temperature nitrogen adsorption-desorption method. The photocatalytic properties of the material were also investigated using the photodegradation reaction of 1,5-dihydroxynaphthalene as an example.

Thus, the possibility of obtaining new hybrid materials with photocatalytic properties on the basis of solid quasi-dimensional particles using the method of noncovalent self-assembly was demonstrated in this work.

Тонкие пленки оксидов хрома: химическое осаждение из газовой фазы, структура и магнитные свойства

Лю Чжипэн

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Грабой Игорь Эдвинович

Материалы на основе оксидов хрома (III) и хрома (IV) находят широкое применение в различных технических областях. В последнее время наибольший интерес вызывают тонкие эпитаксиальные пленки Cr_2O_3 , CrO_2 и гетероструктуры на их основе. CrO_2 является ферромагнетиком со 100% спиновой поляризацией ($T_c=391\text{K}$), в то время как Cr_2O_3 проявляет антиферромагнетизм ($T_N\sim 307\text{K}$) с возможностью появления ферромагнитных свойств в напряженных пленочных структурах.

Цель работы – получение тонких эпитаксиальных пленок Cr_2O_3 , CrO_2 и гетероструктур на их основе методами осаждения из газовой фазы и установление влияния условий синтеза на структуру, магнитные и электрические свойства пленок.

Эпитаксиальные пленки оксидов хрома на подложках из монокристаллического Al_2O_3 и TiO_2 (100) получали методами химического осаждения из паровой фазы при атмосферном давлении в потоке кислорода в случае CrO_2 и пониженном общем давлении в случае Cr_2O_3 . Пленки исследовали с помощью рентгеновской дифракции в различной геометрии, КР-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии, растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM), магнито- и резистометрии.

Было установлено, что в начале на подложке нарастает тонкий (~ 50 нм) эпитаксиальный слой Cr_2O_3 , на поверхности которого в дальнейшем эпитаксиально осаждается CrO_2 . Понижение температуры осаждения до 650°C приводило к появлению в пленке Cr_2O_3 двойников, развернутых на 60° относительно нормали к плоскости интерфейса. В пленке CrO_2 наблюдали три варианта ориентации ячейки в плоскости интерфейса. Каждый из вариантов развернут относительно другого на 60° , что приводит к образованию блочной структуры пленки. С помощью ц-сканирования были установлены следующие ориентационные соотношения: $(0001)\text{Cr}_2\text{O}_3\parallel(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$, $[11-20]\text{Cr}_2\text{O}_3\parallel[11-20]\text{Al}_2\text{O}_3$, $(100)\text{CrO}_2\parallel(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$, $[010]\text{CrO}_2\parallel[-12-10]\text{Al}_2\text{O}_3$, $[010]\text{CrO}_2\parallel[11-20]\text{Al}_2\text{O}_3$ и $[010]\text{CrO}_2\parallel[2-1-10]\text{Al}_2\text{O}_3$. Наличие слоя Cr_2O_3 и блочность пленки CrO_2 были подтверждены данными КР-спектроскопии и HRTEM.

Обнаружена анизотропия магнитных свойств пленок CrO_2 при приложении магнитного поля в направлении параллельном и перпендикулярном плоскости интерфейса. Этот эффект объясняется наличием оси легкого намагничивания в кристаллической структуре оксида хрома (IV). Наблюдается типичное для полуметаллов уменьшение электрического сопротивления пленки CrO_2 при понижении температуры. Анизотропия транспортных свойств при приложении магнитного поля в направлении параллельном и перпендикулярном плоскости интерфейса отсутствует. Резонансное поле увеличивается с ростом частоты внешнего магнитного поля. Линейная зависимость частоты ФМР от величины магнитного поля свидетельствует о том, что полученные данные подчиняется закону Киттеля для ферромагнитного резонанса.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/622154959/>):

1. Лю Чжипэн, Грабой И.Э. *Получение тонких пленок CrO_2 методом CVD* // XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология», Россия, 15 ноября - 17 декабря 2024.
2. Лю Чжипэн, Грабой И.Э. *Получение методом МОСVD тонких пленок Cr_2O_3 для магнитооптических применений* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 24 апреля 2024.

3. Чжао Чжиюань, Грабой И.Э., Гамзатов А.Г. Влияние примесных фаз на магнитокалорический эффект в оксиде хрома (IV) // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, Россия, 15 ноября - 17 декабря 2024.
4. Лю Чжипэн, Грабой И.Э. *Тонкие пленки оксидов хрома: химическое осаждение из газовой фазы, структура и магнитные свойства* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 14 апреля 2025.

Chromium oxide thin films: chemical vapor deposition, structure and magnetic properties

Liu Zhipeng

Supervisor: Graboy I.E., Ph.D., senior scientist

Materials based on chromium (III) and chromium (IV) oxides are widely used in various technical fields. Recently, thin epitaxial films of Cr_2O_3 , CrO_2 and heterostructures based on them have attracted the greatest interest. CrO_2 is a ferromagnetic with 100% spin polarization ($T_c=391\text{K}$), while Cr_2O_3 exhibits antiferromagnetism ($T_N\sim 307\text{ K}$) with the possibility of the appearance of ferromagnetic properties in strained film structures.

The aim of the work is to obtain thin epitaxial films of Cr_2O_3 , CrO_2 and heterostructures based on them by vapor deposition methods and to determine the influence of synthesis conditions on the structure, magnetic and electrical properties of the films.

Epitaxial films of chromium oxides on substrates of single-crystal $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ and TiO_2 (100) were prepared by chemical vapor deposition methods at atmospheric pressure in an oxygen stream in the case of CrO_2 and reduced total pressure in the case of Cr_2O_3 . The films were investigated by X-ray diffraction in different geometries, XRD spectroscopy, atomic force microscopy, scanning electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), magneto- and resistometry.

It was found that initially a thin ($\sim 50\text{ nm}$) epitaxial Cr_2O_3 layer grows on the substrate, on the surface of which CrO_2 is further epitaxially deposited. Lowering the deposition temperature to 650°C led to the appearance of twins in the Cr_2O_3 film, turned by 60° relative to the normal to the interface plane. Three variants of the cell orientation in the interface plane were observed in the CrO_2 film. Each of the variants is unfolded with respect to the other by 60° , resulting in a blocky structure of the film. The following orientation ratios were established using φ -scanning: $(0001)\text{Cr}_2\text{O}_3\| (0001)\text{Al}_2\text{O}_3$, $[11\text{-}20]\text{Cr}_2\text{O}_3\| [11\text{-}20]\text{Al}_2\text{O}_3$, $(100)\text{CrO}_2\| (0001)\text{Al}_2\text{O}_3$, $[010]\text{CrO}_2\| [-12\text{-}10]\text{Al}_2\text{O}_3$, $[010]\text{CrO}_2\| [11\text{-}20]\text{Al}_2\text{O}_3$, and $[010]\text{CrO}_2\| [2\text{-}1\text{-}10]\text{Al}_2\text{O}_3$. The presence of Cr_2O_3 layer and the blockiness of CrO_2 film were confirmed by CR spectroscopy and HRTEM data.

Anisotropy of magnetic properties of CrO_2 films was found when a magnetic field was applied in the direction parallel and perpendicular to the interface plane. This effect is explained by the presence of a light magnetization axis in the crystal structure of chromium (IV) oxide. A typical for semi-metals decrease in the electrical resistance of CrO_2 film with decreasing temperature is observed. There is no anisotropy of transport properties when a magnetic field is applied in the direction parallel and perpendicular to the interface plane. The resonance field increases with increasing frequency of the external magnetic field. The linear dependence of the FMR frequency on the magnetic field indicates that the data obtained obey Kittel's law for ferromagnetic resonance.

Биорезорбируемые материалы на основе бифазной керамики в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$, полученные методом 3D печати

Мурашко А.М.

Руководитель: к.х.н., доц. Филиппов Я.Ю.

Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз трикальциевого фосфата (ТКФ) и смешанного фосфата кальция-натрия перспективна для применения в остеопластике за счет возможности контролировать скорость ее растворения в среде организма путем варьирования содержания компонентов в составе. Помимо биорезорбируемости имплантат должен обладать связанной системой макропор, для создания которых в работе используется стереолитографическая 3D печать.

Таким образом, целью данной работы стала разработка материала имплантата со сложной архитектурой порового пространства на основе бифазной керамики в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ (фаза «А»).

По совокупности данных термического и рентгенофазового анализа было проведено уточнение высокотемпературных областей фазовых равновесий в данной системе, что позволило установить режимы спекания для получения бифазной керамики заданного состава с различным соотношением ТКФ и фазы «А». С целью оптимизации проведения стереолитографической печати были исследованы фоточувствительные характеристики суспензий, полученных на основе различных порошковых смесей ТКФ и фазы «А». В работе проведены различные исследования реологических характеристик светоотверждаемых суспензий на основе фосфатов кальция с варьированием содержания ПАВ в составе, концентрации порошка, вида и морфологии порошкового наполнителя. Разработаны температурные программы для удаления органической матрицы из напечатанных композитных материалов. В дополнение проведено исследование проницаемости и прочности полученных макропористых структур в зависимости от пористости и типа архитектуры.

Установлено, что введение фазы «А» в состав материала приводит к повышению эффективности процесса спекания керамики. Было показано, что композиционная керамика на основе смеси трикальциевого фосфата и фазы «А», обладает более высокими механическими характеристиками по сравнению с чистыми фазами, демонстрируя предел прочности при сжатии до 120 МПа и модуль Юнга порядка 25 ГПа при плотности 92%. В работе осуществлен подбор оптимального состава фоточувствительной суспензии для стереолитографической печати: 40 об. % порошковой смеси и 2 вес. % ПАВ. Показано, что тип порошковой смеси не оказывает существенного влияния на реологические характеристики смесей.

Макропористая керамика со структурой Кельвина обладает большей прочностью при сжатии по сравнению со структурой гироида, которая достигает 2.5 МПа, что соответствует требованиям для медицинского применения.

Все предложенные материалы биосовместимы и не проявляют токсического воздействия на клетки МСК пульпы зуба. Более того, полученная керамика поддерживает адгезию клеток, способствует образованию клеточного пласта и его децеллюляризации, что приводит к улучшению остеоиндуктивных свойств тканеинженерных конструкций.

Таким образом, в рамках работы получена остеокондуктивная макропористая биосовместимая бифазная керамика на основе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ с контролируемой резорбируемостью и достаточными механическими характеристиками для медицинского применения.

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

1. Filippov Ya.Yu., Murashko A.M., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Putlayev V.I. *Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting* // **Open Ceramics**. – 2021. – Т. 8. – С. 100185. doi: 10.1016/j.oceram.2021.100185.
2. Tikhonova S.A., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., Golubchikov D.O., Murashko A.M., Leontiev N.V., Filippov Ya.Yu., Shcherbakov I.M. *Formation of Composites with a Hydrogel Matrix Filled with Cobalt Ferrite/Piezoelectric Magnetolectric Elements by Stereolithographic 3D Printing* // **Inorganic Materials: Applied Research**. – 2023. – Т. 14. – №. 2. – С. 349-357. doi: 10.1134/S2075113323020466.
3. Preobrazhenskiy I.I., Deyneko D.V., Titkov V.V., Murashko A.M., Putlyaev V.I. *Study of magnesium-sodium double phosphates ceramic for bone treatment* // **Ceramics International**. – 2023. – Т. 49. – №. 17. – С. 29064-29073. doi: 10.1016/j.ceramint.2023.06.182.
4. Safronova T.V., Feng X., Vorobyov V.I., Liao X., Shatalova T.B., Filippov Ya.Yu., Murashko A.M., Filippova T.V., Xu Z., Akhmedov M.M., Kildeeva N.R. *Ceramic Composite Materials in the $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ System Based on Powder Mixtures of Natural Calcium Phosphate and Monocalcium Phosphate Monohydrate* // **Glass and Ceramics**. – 2025. – С. 1-10. doi: 10.1007/s10717-025-00712-6.
5. Safronova T.V., Akhmedov M.R., Zakharov K.S., Motorin E.A., Shatalova T.B., Filippov Ya. Yu., Murashko A.M., Filippova T.V., Boytsova O.V., Kolesnik I.V., Gavlina O.T., Kazin P.E. *Properties of Powders Synthesized from Aqueous Solutions of Sodium Silicate and Iron Sulfate* // **Glass and Ceramics**. – 2024. – Т. 81. – №. 5. – С. 199-211. doi: 10.1007/s10717-024-00684-z.
6. Dyachkova U.D., Gardzhuk A.A., Evdokimov P.V., Murashko A.M., Efimenko A.Yu., Grigorieva O.A. *Tissue specificity of human mesenchymal stromal cells extracellular matrix and its application as enhancer of osteoplastic materials inductive properties* // **VI National Congress on Regenerative Medicine**, book of abstracts. Saint Petersburg, Russia, November 13–15 2024, p. 308. doi: <https://doi.org/10.17816/morph.konf2024>.
7. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Биокерамические материалы на основе системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Ca}_2.5\text{Na}(\text{PO}_4)_2$* // **XXVIII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)**, сборник тезисов. Нижний Новгород, Россия, 15-17 апреля 2025, с. 384.
8. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Макропористая резорбируемая бифазная керамика на основе системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Ca}_2.5\text{Na}(\text{PO}_4)_2$* // **XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 8-11 апреля 2025, с. 48.
9. Пупанова А.К., Климашина Е.С., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Новые неорганические материалы на основе фосфатов магния для создания керамических костных имплантатов* // **XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Россия, Москва, 8-11 апреля 2025, с. 127.
10. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Исаева В.Е., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И., *Остеокондуктивная керамика на основе системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ для остеопластики* // **XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Москва, Россия, 8–11 апреля 2025, с. 55.
11. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Исаева В.Е., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И., *Биорезорбируемые остеокондуктивные керамические материалы на основе системы $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ для регенерации костной ткани* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2025»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
12. Исаева В.Е., Рассолова Ю.Р., Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., *Биорезорбируемые материалы на основе фосфатов магния, полученные золь-гель методом* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2025»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
13. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Биорезорбируемые материалы на основе бифазной керамики в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Ca}_2.5\text{Na}(\text{PO}_4)_2$, полученные методом 3D печати* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2025»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
14. Исаева В.Е., Рассолова Ю.Р., Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., *Биокерамика на основе фосфатов магния, полученных золь-гель методом, для костно-тканевой инженерии* // **67-я Всероссийская научная конференция МФТИ – 2025**, сборник тезисов. Москва, Россия, 31 марта-5 апреля 2025.
15. Фэн Синьянь, Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Филиппова Т.В., Воробьев В.И. *Кальцийфосфатные керамические материалы на основе природного источника*

- фосфата кальция // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология**, Сборник тезисов. Красновидово, Россия, 15-17 ноября 2024, с. 206.
16. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Исаева В.Е., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., *Биокерамические материалы на основе системы $Mg_3(PO_4)_2$ – $Mg_2P_2O_7$* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 15-17 ноября 2024, с.196.
 17. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Бифазная керамика в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $Ca_{2.5}Na(PO_4)_2$ для регенерации костной ткани* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 15-17 ноября 2024, с.190.
 18. Преображенский И.И., Климашина Е.С., Мурашко А.М., Путляев В.И. *Физико-химические свойства биокерамики на основе фосфатов магния* // **XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 16-20 сентября 2024, с. 366
 19. Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М. *Биорезорбируемые материалы на основе пирофосфата кальция с заданной архитектурой для замещения поврежденных участков костной ткани* // **Ломоносовские чтения Секция механики: Ежегодная научная конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 20 марта - 4 апреля 2024.
 20. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., *Биорезорбируемая керамика на основе фосфатов магния, полученных методом пиролиза аэрозоля* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Федеральная территория «Сириус», Россия, 7-12 октября 2024, Т. 5., с. 346.
 21. Евдокимов П.В., Леонтьев Н.В., Голубчиков Д.О., Мурашко А.М., Битанова В.А., Рассолова Ю.Р., Ларионов Д.С., Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Капитанова О.О., Гаршев А.В., Путляев В.И., *Персонализированные структурно неоднородные остеоиндуктивные биокерамические имплантаты сложного состава и архитектуры на основе стабилизированных глазеритоподобных фаз* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Федеральная территория «Сириус», Россия, 7-12 октября 2024, Т. 1., с. 262.
 22. Мурашко А.М., Рассолова Ю.Р., Филиппов Я.Ю., *Керамические материалы в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $Ca_{2.5}Na(PO_4)_2$ для применения в тканевой инженерии* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Федеральная территория «Сириус», Россия, 7-12 октября 2024, Т. 5., с. 345.
 23. Климашина Е.С., Пупанова А.К., Рассолова Ю.Р., Бирюков А.С., Преображенский И.И., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И., *3D-печать керамических материалов из фосфатов магния, синтезированных современными методами, со специальными биомедицинскими свойствами* // **XXIII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»**, сборник тезисов. Обнинск, Россия, 16-18 октября 2024, с. 123-124.
 24. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., *Биорезорбируемые материалы на основе фосфатов магния, полученных с помощью метода пиролиза аэрозоля* // **XXIII международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»**, сборник тезисов. Обнинск, Россия, 16-18 октября 2024, с. 88.
 25. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Исследование фазовых равновесий в системе $Ca_3(PO_4)_2$ – $CaNaPO_4$ для получения биосовместимой керамики* // **XXVI Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке»**, сборник тезисов. Томск, Россия, 20-24 мая 2024, Т.1., с. 91-92.
 26. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Биорезорбируемая керамика на основе высокотемпературных фаз $Ca_3(PO_4)_2$ и $CaNaPO_4$* // **XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Москва, Россия, 9-12 апреля 2024, с. 43.
 27. Федорова Е.А., Фадеева И.В., Давыдова Г.А., Мурашко А.М., Кнотько А.В., Рау Д.В. *Керамика из двойных замещенных трикальцийфосфатов, допированных ионами стронция, гадолиния и меди* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2024»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.
 28. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., *Синтез высокотемпературных резорбируемых фаз состава $Ca_{7-(a+b+c+d)}Mg_aSr_bNa_cK_d(PO_4)_{2+c+d}(SiO_4)_{2-(c+d+e)}(GeO_4)_e$ методом пиролиза аэрозоля* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2024»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.

29. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Бифазная керамика на основе высокотемпературных фаз $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и CaNaPO_4 для регенерации костной ткани // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2024» секция «Химия»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-26 апреля 2024, с. 904.
30. Леонтьев Н.В., Евдокимов П.В., Битанова В.А., Ларионов Д.С., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. Биокерамика сложного химического состава и архитектуры на основе стабилизированных глазеритоподобных фаз // **XXII Всероссийская конференция Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023, с.135.
31. Evdokimov P.V., Leontyev N.V., Bitanova V.A., Larionov D.S., Murashko A.M., Filippov Ya.Yu., Garshev A.V., Kapitanova O.O., Veselova Irina, Putlayev V.I. Bioceramics of complex chemical composition and architecture based on heavily-doped stabilized glaserite-like phases // **XVIII Conference of the European Ceramic Society (XVIII ECerS)**, book of abstract. Lyon, France, 2-6 July 2023.
32. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция для биомедицинского применения // **XXII Всероссийская конференция Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023, с.135.
33. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Реакционно-связанные материалы на основе замещенного октакальциевого фосфата // **XXII Всероссийская конференция Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023, с.147.
34. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Остеокондуктивная макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D печати // **Международная молодежная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов»**, сборник тезисов. Университет Сириус, Федеральная территория Сириус, Россия, 2023.
35. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата для остеопластики // **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. ФГБОУ ВО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, 16-20 апреля 2023.
36. Преображенский И.И., Мурашко А.М., Дейнеко Д.В., Путляев В.И. Получение керамических материалов на основе двойных фосфатов магния-натрия // **Инновационные материалы и технологии**, материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск, Беларусь, 21-23 марта 2023.
37. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Биорезорбируемые материалы на основе октакальциевого фосфата для регенерации костной ткани // **Химия и химическая технология в XXI веке**, сборник тезисов. Томск, Россия, Т. 1, 2023.
38. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Биосовместимая керамика на основе пирофосфата кальция с заданной архитектурой порового пространства для регенерации костной ткани // **26-я Пушкинская школа-конференция молодых ученых с международным участием БИОЛОГИЯ – НАУКА XXI ВЕКА**, сборник тезисов. Пущино, Россия, 2023.
39. Преображенский И.И., Мурашко А.М., Титков В.В., Путляев В.И. Исследование процесса спекания биокерамики на основе MgNaPO_4 и $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2023.
40. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Получение 3D структур на основе пирофосфатной керамики для остеопластики // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2023.
41. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Получение и испытание in-vitro реакционно-связанных материалов на основе ОКФ // **Инновационные материалы и технологии**, материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск, Беларусь, 21-23 марта 2023.
42. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата, полученные в ацетатном и сукцинатном буферном растворе // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2023.
43. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата, полученные в различных буферных системах // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Москва, Россия, 2023, 366 с.
44. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. Стереолитографическая печать остеокондуктивной биокерамики на основе системы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$ // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Москва, Россия, 2023, 366 с.

45. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Bioresorbable pyrophosphate ceramics produced by stereolithographic 3D printing* // **3rd Young Ceramists Network Workshop**, book of abstract. Aveiro, Portugal, April 19-21 2023.
46. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Fabrication of macroporous ceramics based on calcium pyrophosphate by stereolithographic printing* // **20th International school-conference for young scientists and specialists**, book of abstract. Moscow, Russia, 2022.
47. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Mechanochemical activation as a fabrication method of calcium phosphates powder mixtures for 3D printing of bioresorbable ceramics* // **VI International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies»**, book of abstract. Novosibirsk, Russia, November 21-24 2022.
48. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Resorbable materials of complex shape based on calcium pyrophosphate for bone tissue regeneration* // **9th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures**, book of abstract. HSE University, St. Petersburg Санкт-Петербург, Россия, 2022.
49. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата кальция со сложной архитектурой* // **Всероссийская научная конференция с международным участием IV Байкальский материаловедческий форум**, сборник тезисов. БМФ, БНЦ СО РАН Улан-Удэ, Россия, 2022.
50. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Биорезорбируемые керамические материалы на основе системы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaNaPO}_4$* // **II Школа-конференция студентов бакалавриата Современные функциональные материалы и наноматериалы**, сборник тезисов. Т. 1 из ISBN 978-5-89847-668-7, Университет Дубна, Россия, 2 апреля 2022.
51. Рассолова Ю.Р., Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Биорезорбируемые реакционно-связанные материалы на основе октакальциевого фосфата* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, сборник тезисов. Т. 1, Краснови́дово, Россия, 2022.
52. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Керамические резорбируемые материалы на основе пирофосфата кальция* // **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Т. 1, ООО МЕСОЛ, Москва, Россия, 2022.
53. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Получение биосовместимой резорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция с заданной макропористостью* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, сборник тезисов. Краснови́дово, Россия, 2022.
54. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Резорбируемая пирофосфатная керамика, полученная стереолитографической печатью* // **XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.
55. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Macroporous ceramics for bone grafting based on calcium pyrophosphate produced by stereolithographic 3D printing* // **Proceedings of the 58th Annual Convention of Chemists 2020 & International Conference on Recent Trends in Chemical Sciences**, book of abstracts. INDIAN CHEMICAL SOCIETY Kolkata, India, December 21-24 2021.
56. Murashko A.M., Filippov Ya.Yu. *Stereolithography 3D printed calcium pyrophosphate macroporous ceramics for bone grafting* // **Mendeleev 2021, the XII International Conference on Chemistry for Young Scientists**, book of abstracts. St. Petersburg, Russia, 2021.
57. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D-печати* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов докладов конференции. ООО МЕСОЛ, Москва, Россия, 2021.
58. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Макропористая керамика на основе пирофосфата кальция, полученная методом 3D-печати* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.
59. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Стереолитография как метод создания макропористых биорезорбируемых материалов на основе пирофосфата кальция* // **XX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»**, сборник тезисов. Краснови́дово, Россия, 12-14 ноября 2021.
60. Мурашко А.М., Филиппов Я.Ю. *Коллоидное формование 3-D структур с заданной архитектурой на основе системы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.

Bioresorbable materials based on biphasic ceramics in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ system obtained by 3D printing method

Murashko A.M.

Supervisor: Ph.D., Associate Professor, Filippov Ya.Yu.

Biphasic ceramics based on tricalcium phosphate (TCP) and calcium-sodium phosphate are promising materials due to the ability to control the rate of resorption in the body by varying the composition. These ceramics require a connected macropore system that was achieved by stereolithographic 3D printing in this work.

This study aims to develop an implant material with a given complex pore structure based on biphasic ceramics in the $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ (phase «A») system.

The high-temperature region of the phase diagram of this system has been clarified on the basis of thermal analysis and XRD data. According to the data obtained, the sintering conditions of ceramics with different ratios of TCP and «A» phase were determined. To optimize stereolithographic printing, the photosensitive and rheological properties of light-curing suspensions were analyzed, taking into consideration surfactant content, powder concentration, and type of filler. Temperature programs were developed to remove the organic matrix from the printed composites. Also, the permeability and strength of macroporous ceramics were evaluated based on porosity and structure type.

It has been established that the addition of phase «A» into the material composition enhances the efficiency of the ceramic sintering process. It was demonstrated that composite ceramics based on a mixture of tricalcium phosphate and phase «A» exhibit superior mechanical properties compared to pure phases, achieving compressive strength of up to 120 MPa and Young's modulus of approximately 25 GPa at density of 92%. The study involved optimization of the composition of a photosensitive suspension for stereolithographic printing: 40 vol.% powder mixture and 2 wt.% surfactant. It was shown that type of powder mixture does not significantly affect the rheological properties of the suspensions.

Macroporous ceramics with a Kelvin structure exhibit higher compressive strength compared to a gyroid structure. The compressive strength of the printed ceramic materials reaches up to 2.5 MPa, meeting the requirements for medical applications.

All the proposed materials are biocompatible and do not show toxic effects on multipotent stromal cells (MSC). Moreover, the obtained ceramics support cell adhesion, promote the formation of a cellular layer and its decellularization, which leads to the improvement of osteoinductive properties of tissue-engineered structures.

Thus, within this work osteoconductive macroporous biocompatible biphasic ceramics based on $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ with controlled resorbability and sufficient mechanical characteristics for medical applications have been produced.

Двуспектральные сцинтилляционные экраны для использования в рентгеновской визуализации

Кузнецов К.М.

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Растущий спрос на материалы для детектирования ионизирующих излучений во многих научных сферах привел к обширным исследованиям сцинтилляторов. Способность сцинтиллятора поглощать высокоэнергетические рентгеновские фотоны и преобразовывать их в низкоэнергетические фотоны видимого спектра играет основную роль в таких областях, как контроль радиационного облучения, досмотровое оборудование, рентгеновская

астрономия и медицинская радиография. Несмотря на разнообразие существующих материалов, всё ещё остаются нерешённые задачи, связанные с их эффективностью, стоимостью и стабильностью. Особый интерес в последние годы вызывает развитие двуспектральной рентгеновской визуализации, которая позволяет получать информацию о составе материалов за счет одновременного анализа изображений на разных уровнях энергии, что значительно повышает диагностические и аналитические возможности по сравнению с традиционными методами.

Целью настоящей работы являлось создание универсальной методики изготовления гибких композитных сцинтилляционных экранов с возможностью двуспектральной съемки. Для ее достижения были поставлены следующие задачи: оптимизация условий создания экранов на основе полиэтиленвинилацетата с использованием сцинтилляторов $\text{TEA}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_4$, $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4$ и $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; исследование влияния состава композитов на их световыход; разработка экранов, обеспечивающих эффективное разделение рентгеновских фотонов по энергиям.

Экспериментальные методы данной работы включали в себя создание композитных сцинтилляционных экранов разной толщины h и с различным содержанием люминофора (приведенной толщиной сцинтиллятора d), а также измерение и расчет световыхода и пространственного разрешения, включая построение функции рассеяния перепада (ESF) и частотно-контрастной характеристики (MTF). Оценка характеристик экранов проводилась по результатам рентгеновской визуализации биологических объектов при различных энергетических режимах.

В результате работы было установлено, что основным параметром, влияющим на световыход композитных экранов, является содержание сцинтиллятора в материале. Для экранов $\text{TEA}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_4$ наибольшее значение световыхода достигается при толщине около 300 мкм. У экранов $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4$ увеличение приведенной толщины приводит к росту световыхода, тогда как для $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ наблюдается его снижение. Было показано, что увеличение толщины экрана, негативно влияет на пространственное разрешение. Изготовленные экраны демонстрируют высокое пространственное разрешение до 8 пар линий на миллиметр, что превосходит большинство современных коммерческих аналогов.

Кроме того, были успешно разработаны композитные экраны $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ с возможностью двуспектральной съемки. На их основе получены рентгеновские изображения биологических объектов при разных энергетических режимах 20 и 40 кВ. Двуспектральная рентгеновская визуализация продемонстрировала явные преимущества при идентификации материалов с близкими значениями плотности.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/401114112/>):

1. Fateev S.A., Kozhevnikova V.Y., Kuznetsov K.M., Belikova D.E., Khrustalev V.N., Goodilin E.A., Tarasov A.B., *Optical and scintillation properties of hybrid manganese(ii) bromides with formamidinium and acetamidinium cations* // **Dalton Transactions** 2024, 53 (6), p. 2722–2730, doi: 10.1039/D3DT03452F.
2. Koshelev D.S., Orlova A.V., Tcelykh L.O., Krot A.D., Kuznetsov K.M., V. V. Utochnikova, *$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for luminescent thermometry: Stokes vs Anti-Stokes* // **Optical Materials** 2025, /10.1016/j.optmat.2024.116582.
3. K. M. Kuznetsov, M. I. Kozlov, A. N. Aslandukov, A. A. Vashchenko, A. Medved'ko, E. Latipov, A. S. Goloveshkin, D. Tsymbarenko and V. V. Utochnikova *$\text{Eu}(\text{tta})_3\text{DPPZ}$ -based organic light-emitting diodes: spin-coating vs vacuum-deposition* // **Dalton Transactions**, 2021, doi: 10.1039/D1DT01316E.
4. Kozlov M.I., Kuznetsov K.M., Goloveshkin A.S., Burlakin A., Sandzhieva M., Makarov S.V., Ilina E., Utochnikova V.V. *Solution-Processed OLED Based on a Mixed-Ligand Europium Complex* // **Materials**, 2023, doi: 10.3390/ma16030959.
5. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Асландуков А.Н. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED* // **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_19549.htm].

6. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED // 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. 79-80.
7. Кузнецов К.М., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты европия в OLED // XXXI Менделеевская Конференция Молодых Ученых*, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-14 мая 2021.
8. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Новые β -дикетонаты европия с дипиридо [3,2-а:2',3'-с] феназином для OLED // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2021/index.htm].
9. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Разнолигандные теноилтрифторацетонаты в OLED // XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 254-255.
10. К. М. Kuznetsov, M. I. Kozlov, A. A. Vashchenko, V. V. Utochnikova *Europium β -Diketonates with Dipyrrodo [3,2-a:2',3'-c] Phenazine in OLEDs // 7th International Fall School on Organic Electronics – 2021 (IFSOE-2021)*, Book of abstracts. Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of Russian Academy of Sciences. - Moscow, 2021.
11. Кузнецов К.М., Козлов М.И., Лыпенко Д.А., Уточникова В.В. *АРОМАТИЧЕСКИЕ β -ДИКЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ С ДИПИРИДО[3,2-А:2',3'-С]ФЕНАЗИНОМ ДЛЯ OLED // XX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 ноября 2021, с. 126-127.
12. Кузнецов К.М., Козлов М.И. *Оптимизация OLED на основе ароматических β -дикетонатов европия с дипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2022/data/section_39_25802.htm].
13. Кузнецов К.М., Фатеев С.А. *Поиск перспективных тройных галогеноманганатов для применения в качестве рентгеновских сцинтилляторов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2023/data/section_45_28789.htm].
14. Кузнецов К.М., Фатеев С.А. *Тройные галогеноманганаты с компактными катионами как рентгеновские сцинтилляторы // Международная молодёжная научная конференция студентов «Современные тенденции развития функциональных материалов»*, сборник тезисов. Сочи, Россия, 7-10 ноября 2023.
15. Кузнецов К.М., Фатеев С.А. *Перспективные тройные галогеноманганаты как рентгеновские сцинтилляторы // XXII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью, энергия+»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-12 ноября 2023, с. 49-50.
16. Кузнецов К.М., Фатеев С.А. *Композитные сцинтилляционные экраны на основе гибридных бромоманганатов как детекторы рентгеновского излучения // XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-17 ноября 2024, с. 112-113.

Dual-energy scintillation screens for application in X-ray visualization

Kuznetsov K.M.

Supervisor: PhD, Head of Laboratory Tarasov A.B.

The growing demand for materials for ionizing radiation detection across various scientific fields has led to extensive research on scintillators. The ability of scintillators to absorb high-energy X-ray photons and convert them into low-energy visible photons plays a crucial role in areas such

as radiation monitoring, security screening, X-ray astronomy, and medical radiography. Despite the diversity of existing materials, many challenges related to their efficiency, cost, and stability remain unresolved. In recent years, particular interest has been focused on the development of dual-energy X-ray imaging, which enables the acquisition of material composition information through simultaneous analysis of images at different energy levels, significantly enhancing diagnostic and analytical capabilities compared to conventional methods.

The aim of this study was to develop a universal method for fabricating flexible composite scintillation screens applicable for dual-energy imaging. To achieve this goal, the following tasks were set: optimization of fabrication conditions for screens based on ethylene-vinyl acetate using scintillators $\text{TEA}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_4$, $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4$ and $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$; investigation of the influence of material composition on light yield; and development of screens capable of effectively separating X-ray photons by energy.

The experimental methods used in this work included the fabrication of composite scintillation screens with varying thicknesses (h) and different luminescent material contents (characterized by the effective scintillator thickness (d)), as well as the measurement and calculation of light yield and spatial resolution, including the construction of the edge spread function (ESF) and modulation transfer function (MTF). The characteristics of the screens were evaluated based on the results of X-ray imaging of biological objects under various energy conditions.

As a result of the study, it was found that the key parameter influencing the light yield of the composite screens is the scintillator content within the material. For $\text{TEA}_2\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{Br}_4$ -based screens, the maximum light output was achieved at a thickness of approximately 300 μm . In $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4$ -based screens, an increase in reduced thickness led to an increase in light output, whereas for $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ -based screens, a decrease was observed. It was also shown that increasing the screen thickness negatively affects spatial resolution. The fabricated screens demonstrated a high spatial resolution of up to 8 line pairs per millimeter, surpassing most modern commercial counterparts.

Furthermore, composite screens based on $\text{Gua}_2\text{MnBr}_4/\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ for dual-energy imaging were successfully developed. Using these screens, X-ray images of biological specimens were obtained at different energy modes (20 and 40 kV). Dual-energy X-ray imaging demonstrated clear advantages in the identification of materials with similar density values.

Керамические материалы на основе фосфата кальция природного происхождения

Фэн Синьянь

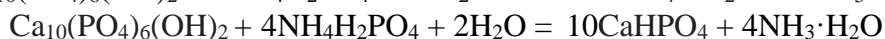
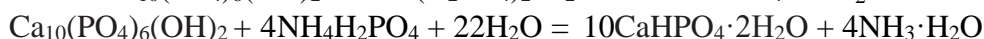
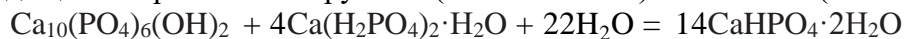
Руководитель: к.т.н., с.н.с., доц. Сафронова Т. В.

К природным источникам фосфатов кальция относится рыба чешуя (fish scale - FS), являющаяся отходом рыбоперерабатывающей промышленности. Состав рыбьей чешуи включает коллаген и гидроксиапатит также как и костная ткань млекопитающих. Данный природный источник фосфата кальция (FS-гидроксиапатит) может быть использован при создании материалов, предназначенных для лечения дефектов костной ткани. Разработка биосовместимых и биodeградируемых материалов на основе фосфатов кальция для регенеративной медицины является актуальной задачей современного материаловедения.

Целью данной работы было получение керамических материалов в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ с мольным соотношением $1,0 \leq \text{Ca/P} \leq 1,5$, включающих фазы β -пирофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и / или β -трикальцийфосфата $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, на основе смеси порошков FS, обогащенных неорганическим компонентом (FS-гидроксиапатитом), и монокальцийфосфата моногидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или моноаммонийфосфата $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи: приготовить исходные порошковые смеси; сформовать из них пре-керамические образцы при использовании в

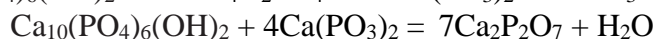
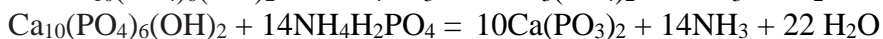
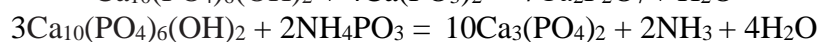
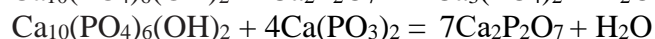
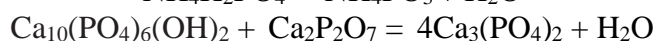
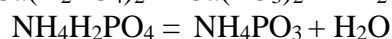
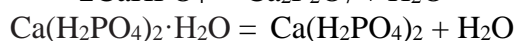
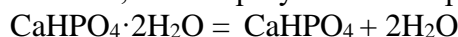
качестве связующего C_2H_5OH и H_2O ; исследовать свойства пре-керамических образцов; получить образцы керамики с использованием обжига при 900, 1000, 1100 °С; исследовать фазовый состав и другие свойства образцов керамики.

По данным РФА фазовый состав образцов после формования с использованием спирта в качестве связующего включал преимущественно исходные компоненты ($Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ или $NH_4H_2PO_4$ и FS-гидроксиапатит), что свидетельствует об отсутствии заметных химических превращений при формовании. При добавлении воды происходило кислотно-основное взаимодействие между FS-гидроксиапатитом и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ или $NH_4H_2PO_4$, приводящее к образованию брушита ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) и монетита ($CaHPO_4$).



При использовании различных связующих фазовый состав керамического материала определялся молярным соотношением Ca/P в исходной порошковой смеси. Фазовый состав образцов после обжига был представлен β - $Ca_2P_2O_7$ и / или β - $Ca_3(PO_4)_2$.

Формирование фазового состава образцов керамики происходило как в результате термической конверсии гидрофосфатов кальция и компонентов, не вступивших в реакцию химического связывания при формовании, так и в результате гетерофазных взаимодействий.



По мере уменьшения содержания $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ или $NH_4H_2PO_4$ в исходной порошковой смеси линейная усадка, плотность и прочность керамики после обжига при 1100 °С снижаются.

Таблица 1. Свойства керамики, полученной из порошковой смеси FS-гидроксиапатита и $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (связующее - C_2H_5OH), после обжига при 1100 °С.

Фазовый состав керамики	β - $Ca_2P_2O_7$	β - $Ca_2P_2O_7$, β - $Ca_3(PO_4)_2$	β - $Ca_3(PO_4)_2$
Линейная усадка, %	32	20	18
Плотность, г/см ³	1.71	0.89	0.83
Относительная плотность, %	55	29	27
Прочность, МПа	18.0-35.0	0.4-0.7	0.6-0.7

После обжига при температуре 1100°С были получены пористые образцы керамики с относительной плотностью 27 - 55%. Формированию высокопористой структуры керамики на основе β - $Ca_2P_2O_7$ и / или β - $Ca_3(PO_4)_2$ способствовали: низкая плотность образцов до обжига; высокое содержание компонента органической природы (коллагена); формирование спеченных фрагментов, повторяющих волокнистую форму волокон коллагена рыбьей чешуи, препятствующих уплотнению.

Исследования с использованием тестирования in vitro, включая измерение pH растворов, оценку изменения массы при выдерживании в растворе лимонной кислоты, исследование поверхности после обработки в растворе SBF, исследование адгезии и жизнеспособности клеток на поверхности образцов керамики, подтвердили биосовместимость полученных материалов, их способность поддерживать пролиферацию клеток, сохранять физиологический уровень pH и способность к постепенному растворению.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/633604385/>):

1. Safronova, T.V., Feng, X., Vorobyov, V.I. et al. *Ceramic Composite Materials in the $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ System Based on Powder Mixtures of Natural Calcium Phosphate and Monocalcium Phosphate Monohydrate* // Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika), 2025, 81, № 9-10, с. 363-372. <https://doi.org/10.1007/s10717-025-00712-6>
Сафронова Т.В., Фэн С., Воробьев В.И., Ляо С., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Филиппова Т.В., Сюй Ц., Ахмедов М.М., Кильдеева Н.Р., *Керамические композиционные материалы в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на основе порошковых смесей, включающих фосфат кальция природного происхождения и монокальцийфосфат моногидрат* // Журнал Стекло и керамика, 2024, 97, № 9, с. 28-42.
2. Фэн С., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б. и др., Кальцийфосфатные керамические материалы на основе природного источника фосфата кальция // Труды конференции Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология 2024. 2024, с. 206–207.

Ceramic materials based on calcium phosphate of natural origin

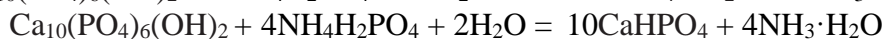
Feng Xinyan

Supervisor: PhD (Engineering), senior researcher, Tatiana V. Safronova

Natural sources of calcium phosphates include fish scale (FS), which is a waste product of the fish processing industry. The composition of fish scale includes collagen and hydroxyapatite as well as mammalian bone tissue. This natural source of calcium phosphate (FS-hydroxyapatite) can be used in the development of materials for the treatment of bone tissue defects. The development of biocompatible and biodegradable materials based on calcium phosphates for regenerative medicine is an urgent task of modern materials science.

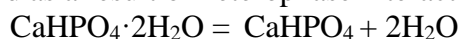
The aim of this work was to obtain ceramic materials in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ system with a molar ratio of $1.0 \leq \text{Ca/P} \leq 1.5$, including phases of β -pyrophosphate of calcium $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and / or β -tricalcium phosphate $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, based on a mixture of FS powders enriched with inorganic component and monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or monoammonium phosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. In order to achieve the set goal, it was necessary to solve the following tasks: to prepare initial powder mixtures; to form pre-ceramic samples using $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and H_2O as a binder; to investigate the properties of pre-ceramic samples; to obtain ceramic samples using firing at 900, 1000, 1100 °C; to investigate the phase composition and other properties of ceramic samples.

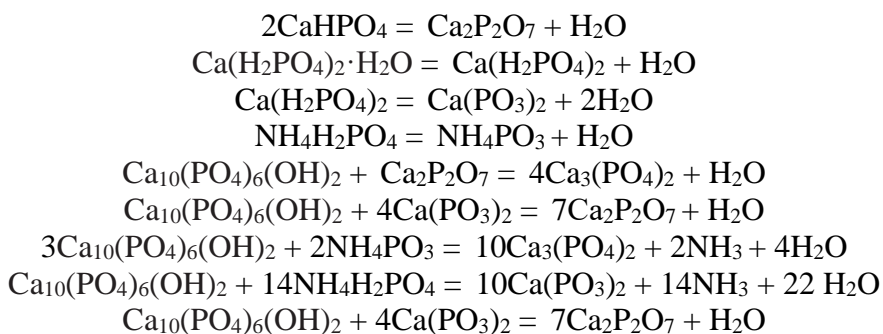
According to XRD data, the phase composition of samples after molding with alcohol as a binder included mainly the starting components ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and FS-hydroxyapatite), indicating that there were no noticeable chemical transformations during molding. When water was added, acid-base interaction between FS-hydroxyapatite and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ occurred, leading to the formation of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and monetite (CaHPO_4).



When different binders were used, the phase composition of the ceramic material was determined by the Ca/P molar ratio in the initial powder mixture. The phase composition of the samples after firing was represented by $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and / or $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

The formation of the phase composition of the ceramic samples occurred both as a result of thermal conversion of calcium hydrophosphates and components that did not enter the chemical binding reaction during molding, and as a result of heterophase interactions.





As the content of $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ or $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in the initial powder mixture decreases, the linear shrinkage, density and strength of ceramics after firing at 1100 °C decrease.

Table 1. Properties of ceramics obtained from powder mixture of FS-hydroxyapatite and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (binder - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) after firing at 1100 °C.

Phase composition of ceramics	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Linear shrinkage, %	32	20	18
Density, g/cm ³	1.71	0.89	0.83
Relative density, %	55	29	27
Strength, MPa	18.0-35.0	0.4-0.7	0.6-0.7

After firing at 1100°C porous ceramic samples with relative density of 27 - 55% were obtained. The formation of highly porous structure of ceramics based on $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and / or $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ was promoted by: low density of samples before firing; high content of a component of organic nature (collagen); formation of sintered fragments repeating the fibrous shape of fish scale collagen, preventing compaction.

In vitro studies, including pH measurements, mass change evaluation during citric acid immersion, surface analysis after SBF exposure, and cell adhesion / viability assays on ceramic samples, confirmed the biocompatibility of the created materials. The results demonstrated their ability to support cell proliferation, maintain physiological pH levels, and undergo controlled dissolution.

Комплексы иттербия с 2-тозиламинобензилиденпиридиноилгидразом для OLED

Чжоу Аовэй

Руководитель: д.х.н., проф. Уточникова В.В.

С момента своего изобретения в 1987 году технология органических светодиодов (OLED) стала ключевой в разработке современных дисплейных технологий благодаря своим уникальным характеристикам, таким как высокая яркость, тонкость и возможность создания гибких экранов. Однако одним из основных ограничений в развитии OLED-технологий остаются проблемы, связанные с чистотой цвета и долговечностью излучающих слоев. В последние десятилетия внимание ученых привлекли комплексы лантанидов, которые благодаря своей электронной структуре могут обеспечивать улучшенные характеристики, такие как высокая цветовая чистота, высокая светоотдача и долговечность, что делает их перспективными для применения в OLED-устройствах.

Целью настоящего исследования является Получение эффективной ИК электролюминесценции КС иттербия с 2-тозиламинобензилиденпиридиноилгидразом. В рамках работы поставлены задачи: синтезировать комплекс иттербия с 2-тозиламинобензилиден-пиридиноил гидразом, изучить его структуру и состав, исследовать его люминесцентные свойства и растворимость в органических растворителях, а также провести анализ возможности использования этого комплекса в OLED-технологиях для улучшения характеристик инфракрасной эмиссии.

Для синтеза комплекса иттербия использована двухступенчатая методика на основе гидроксидной реакции, с применением гексагидрата трихлорида иттербия в качестве исходного материала. Структура и состав полученного соединения были подтверждены с помощью рентгеновской дифракции и MALDI-спектроскопии. Эти методы позволили детально изучить молекулярную структуру и характеристики синтезированного комплекса, а также обеспечить его высокую растворимость в органических растворителях, что имеет важное значение для дальнейшего использования в качестве эмиссионного слоя OLED.

Полученный комплекс иттербия продемонстрировал эффективную инфракрасную люминесценцию с квантовым выходом до 0.19%. Кроме того, он обладает хорошей растворимостью до 5.3 г/л, что открывает возможности для использования его в качестве эмиссионного слоя в OLED-дисплеях. Эти результаты показывают перспективность использования иттербийсодержащих комплексов в качестве эффективных источников инфракрасного излучения в органических светодиодах, что может значительно улучшить характеристики OLED-устройств, особенно в области инфракрасных технологий.

Синтезированный комплекс иттербия с 2-тозиламино-бензилиден-пиридиной гидразоном обладает необходимыми характеристиками для применения в OLED-технологиях, включая высокую эффективность инфракрасной люминесценции и хорошую растворимость. Полученные результаты открывают новые перспективы для разработки более эффективных и долговечных органических светодиодов, что в свою очередь может повлиять на развитие высокотехнологичных дисплейных устройств и источников инфракрасного излучения.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/738960630/>):

1. 周奥伟, 朱亚楠, 郭志鹏, 尹勇明, UTOCHNIKOVA Valentina, 孟鸿. N/C=O体系窄带蓝光MR-TADF分子的结构筛选与电子效应[J]. 发光学报, 2024, 45(12): 2045. Aowei ZHOU, Yanan ZHU, Zhipeng GUO, Yongming YIN, Valentina UTOCHNIKOVA, Hong MENG. Molecules Screening and Electronic Effects of N/C=O-based MR-TADF Materials with Narrow Blue Emission[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2024, 45(12): 2045.
2. GUO Z, ZHU Y, ZHOU A, et al. Origins of Narrowband Emission in Nitrogen/Carbonyl Multiresonance Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters: Steric Locks and Vibrational Coupling Effects [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2024, 15(46): 11664-70.

Ytterbium complexes with 2-tosylaminobenzylidenepiridinoylhydrazones for OLED

Zhou Aowei

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Prof. Utochnikova V.V.

Since its invention in 1987, Organic Light Emitting Diode (OLED) technology has become a key player in the development of modern display technologies due to its unique characteristics, such as high brightness, thinness, and the ability to create flexible screens. However, one of the main limitations in the development of OLED technologies remains the issues related to color purity and the longevity of emitting layers. In recent decades, lanthanide complexes have attracted significant attention from researchers because their electronic structure can provide improved characteristics, such as high color purity, high luminous efficiency, and durability, making them promising for application in OLED devices.

The aim of this study is to achieve efficient infrared electroluminescence from an ytterbium complex with 2-tosylaminobenzylidenepiridinoylhydrazones. The tasks of the work include synthesizing the ytterbium complex with 2-tosylaminobenzylidenepiridinoylhydrazones, studying its structure and composition, investigating its luminescent properties and solubility in organic solvents, and analyzing the possibility of using this complex in OLED technologies to improve infrared emission characteristics.

For the synthesis of the ytterbium complex, a two-step method based on a hydroxide reaction was used, employing hexahydrate ytterbium trichloride as the starting material. The structure and composition of the obtained compound were confirmed using X-ray diffraction and MALDI spectroscopy. These methods allowed for a detailed study of the molecular structure and characteristics of the synthesized complex, as well as ensuring its high solubility in organic solvents, which is important for its further use as an emission layer in OLEDs.

The resulting ytterbium complex demonstrated efficient infrared luminescence with a quantum yield of up to 0.19%. Additionally, it has good solubility of up to 5.3 g/L, which opens up possibilities for its use as an emission layer in OLED displays. These results demonstrate the potential of ytterbium-containing complexes as effective sources of infrared radiation in organic light-emitting diodes, which could significantly improve the characteristics of OLED devices, especially in the field of infrared technologies.

The synthesized ytterbium complex with 2-tosylaminobenzylidenepiridinoyloylhydrazones possesses the necessary characteristics for application in OLED technologies, including high efficiency infrared luminescence and good solubility. The obtained results open up new prospects for the development of more efficient and durable organic light-emitting diodes, which, in turn, may impact the advancement of high-tech display devices and infrared radiation sources.

Разнолигандные дибензоилметанаты европия и иттербия для OLED

Го Чжунэн

Руководитель: д.х.н., проф. Уточникова В.В.

В рамках материаловедения особый интерес представляют флуоресцентные системы на основе координационных соединений лантанидов. Их уникальные оптические свойства, включая узкополосную эмиссию, высокую стабильность и антенный эффект, делают их перспективными для применения в органических светодиодах (OLED). Настоящее исследование сосредоточено на оптимизации люминесцентных характеристик OLED через рациональный дизайн лигандного окружения в комплексах европия и иттербия.

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения квантовой эффективности и спектральной чистоты излучения OLED-устройств. Несмотря на многочисленные исследования в этой области, остаётся нерешённой задача точной корреляции между энергетическими уровнями лигандов (HOMO/LUMO), структурой комплекса и параметрами электролюминесценции. Целью исследования является установление количественных зависимостей "структура-свойство" для гетеролигандных дибензоилметанатных комплексов Eu(III) и Yb(III) с последующей разработкой OLED-структур с улучшенными характеристиками.

Для достижения цели применён комплексный подход: 1) квантово-химическое моделирование методом DFT для прогнозирования электронной структуры, 2) синтез четырёх новых комплексов типа $\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{TDZP}/\text{SDZP}$), 3) комплексная характеристика методами ИК-видимой и рентгеновской спектроскопии, термогравиметрии и масс-спектрометрии, 4) изготовление OLED-устройств методом вакуумного напыления с последующим измерением внешней квантовой эффективности (EQE).

Ключевые результаты включают:

1) Получены четыре координационных соединения с различными лигандами - $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$, $\text{Yb}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$, $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ и $\text{Yb}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ - и определены их истинная структура путем комбинирования данных РФА, ТГА, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии MS-MALDI. 2) Комплекс $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$ имеет фотоквантовый выход 16% и время жизни 0,21 мс в порошкообразном состоянии, тогда как фотоквантовый выход и время жизни $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ составляют 38% и 0,28 мс, соответственно. Лиганд SDZP имеет более

высокий фотоквантовый выход, чем лиганд TDZP, но с несколько большим временем жизни. 3) Для обоих лигандов PVK в качестве дырочного транспортного слоя более адаптирован к уровням энергии HOMO и LUMO, чем poly-TPD. 4) Максимальная яркость OLED на основе комплекса $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ с PVK достигает 360 кд/м^2 , а максимальная внешняя квантовая эффективность (EQE_{max}%) - 6,7%.

Проведённое исследование подтверждает возможность целенаправленного дизайна люминесцентных материалов через управление лигандным окружением. Полученные результаты позволяют считать поставленную цель достигнутой, а разработанные комплексы — перспективными компонентами для нового поколения OLED-дисплеев с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Публикации студента: (<https://istina.msu.ru/workers/696582240>):

1. Guo, Z., Zhu, Y.*, Zhou, A., Meng H., et al. Origins of Narrowband Emission in Nitrogen/Carbonyl Multi-Resonance TADF Emitters: Steric Locks and Vibrational Coupling Effects. **Journal Of Physical Chemistry Letters**, 2024, 15, 46, 11664–11670.
2. Zhou, A., Zhu, Y.*, Guo, Z., et al. Molecules Screening and Electronic Effects of $\text{N}/\bar{\text{C}}=\text{O}$ -based MR-TADF Materials with Narrow Blue Emission[J]. Chinese Journal of Luminescence, **2024**, 45(12):2045-2053.
3. Zheng, S., Sun, X., Guo, Z., et al. Metal-Phenolic Modified Coaxial Electrospun Biomembrane Combined with the Photothermal Effect Enhances Bone Regeneration by Ameliorating Oxidative Stress and Mitochondrial Dysfunction via the PI3K/Akt Signaling Pathway, **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2025, 17, 10, 15019–15034.

Mixed-ligand europium and ytterbium dibenzoylmethanates for OLED

Guo Zhipeng

Supervisor: D.Sc., Prof. Utochnikova V.V.

Fluorescent systems based on lanthanide coordination compounds are of particular interest in materials science. Their unique optical properties, including narrowband emission, high stability and antenna effect, make them promising for organic light-emitting diode (OLED) applications. The present study focuses on optimising the luminescent performance of OLEDs through the rational design of the ligand environment in europium and ytterbium complexes.

The relevance of the work stems from the need to improve the quantum efficiency and spectral purity of the emission of OLED devices. Despite numerous studies in this area, the problem of precise correlation between the energy levels of ligands (HOMO/LUMO), the structure of the complex and electroluminescence parameters remains unsolved. The aim of the study is to establish quantitative structure-property relationships for heteroligand dibenzoylmethanate complexes of Eu(III) and Yb(III) with subsequent development of OLED structures with improved characteristics.

To achieve the goal, a comprehensive approach has been applied: 1) quantum chemical modelling by DFT method for electronic structure prediction, 2) synthesis of four new complexes of $\text{Ln}(\text{dbm})_3\text{L}$ type ($\text{L} = \text{TDZP}/\text{SDZP}$), 3) comprehensive characterisation by IR-visible and X-ray spectroscopy, thermogravimetry and mass spectrometry, 4) fabrication of OLED devices by vacuum sputtering followed by external quantum efficiency (EQE) measurement.

Key results include:

- 1) Four coordination compounds with different ligands, $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$, $\text{Yb}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$, $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ and $\text{Yb}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$, were prepared and their correct compositions were determined by combining XRD, TGA, IR spectroscopy and MS-MALDI mass spectrometry data.
- 2) The $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{TDZP}$ complex has a photoquantum yield of 16% and a lifetime of 0.21 ms in the

powdered state, whereas the photoquantum yield and lifetime of $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ are 38% and 0.28 ms, respectively. The SDZP ligand has a higher photoquantum yield than the TDZP ligand, but with a slightly longer lifetime. 3) For both ligands, PVK as hole transport layer is more adapted to HOMO and LUMO energy levels than poly-TPD. 4) The maximum brightness of OLED based on $\text{Eu}(\text{dbm})_3\text{SDZP}$ complex with PVK reaches 360 cd/m^2 , and the maximum external quantum efficiency (EQE_{max}%) is 6.7%.

The present study confirms the possibility of targeted design of luminescent materials through controlling the ligand environment. The results obtained allow us to consider the goal achieved and the developed complexes as promising components for a new generation of OLED-displays with improved performance characteristics.

Модификация поверхности для улучшения свойств катода $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ на двухслойном электролите в твердооксидных топливных элементах

Сунь Цзэкай

Руководители: к.х.н., в.н.с. Проценко П.В., к.х.н., преп. Ли Минмин

Повышение эффективности твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в среднем температурном диапазоне ($500 - 800^\circ\text{C}$), остаётся актуальной задачей на пути их коммерциализации. Снижение рабочей температуры приводит к уменьшению каталитической активности катодных материалов и увеличению поляризационного сопротивления. В связи с этим разработка катодов с высокой электрокаталитической активностью и низким поляризационным сопротивлением представляет особый интерес.

Целью данной работы является повышение электрохимических характеристик катода на основе $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) посредством модификации его поверхности наноструктурированными оксидами, а также разработка конфигурации элемента на основе двухслойного электролита. Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи: инфильтрация катода LSCF с использованием Pr_6O_{11} и CeO_2 , синтез наностержней Pr_6O_{11} с последующим нанесением серебряных наночастиц, а также изготовление двухслойного электролита SDC|YSZ. Кроме того, была проведена комплексная характеристика морфологии компонентов элемента и измерение электрохимических характеристик.

В ходе работы порошок SDC был синтезирован методом глицин-нитратного синтеза, а порошок LSCF — методом Печини. Двухслойный электролит SDC|YSZ был изготовлен методом спин-коатинга с последующим совместным спеканием. Модификация катода LSCF осуществлялась двумя методами: инфильтрацией растворов Pr_6O_{11} и CeO_2 , а также гидротермальным синтезом наностержней Pr_6O_{11} с последующим нанесением серебряных наночастиц методом вакуумного напыления. Характеризацию полученных материалов и устройств на их основе проводили с использованием методов рентгенофазового анализа (XRD), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM, TEM), электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и вольтамперометрии.

Результаты показали, что инфильтрация катода LSCF соединениями CeO_2 и Pr_6O_{11} приводит к снижению поляризационного сопротивления и увеличению выходной плотности мощности. При этом формирование наноструктур Pr_6O_{11} и серебряных наночастиц также способствует снижению поляризационного сопротивления и повышению выходной плотности мощности. Исследования двухслойного электролита методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии подтвердили его высокую плотность и хорошую адгезию к катоду, что обеспечивает надёжность работы элемента.

Таким образом, оба предложенных в данной работе подхода к модификации катода и разработке структуры электролита позволили повысить электрохимические характеристики ТОТЭ, работающих в среднем температурном диапазоне. Оба метода могут быть применены для модификации поверхности электродов в твердооксидных электролизёрах и других электрохимических устройствах, связанных с реакцией восстановления кислорода.

Surface modification to enhance the cathode properties of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ on bilayer-electrolyte structural solid oxide fuel cells

Sun Zekai

Supervisors: Dr., leading researcher P.V. Protsenko; Dr., lecturer Mingming Li

Improving the efficiency of solid oxide fuel cells (SOFCs) operated in the intermediate temperature range (500 – 800 °C) remains a relevant challenge in the process of its commercialization. Lowering the operation temperature leads to the decrease of the catalytic activity of cathode materials and the increase of polarization resistance. Under this circumstance, the development of cathodes with high electrocatalytic activity and low polarization resistance is of particular interest.

The aim of this work is to enhance the electrochemical performance of the $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode by surface modification with nanostructured oxides, as well as to develop cell configuration based on a bilayer electrolyte. To achieve this goal, the following tasks were carried out: infiltration of LSCF cathode by using Pr_6O_{11} and CeO_2 , synthesis of Pr_6O_{11} nanorods combined with deposition of Ag nanoparticles, and the fabrication of a bilayer SDC|YSZ electrolyte. Moreover, a comprehensive characterization of the morphology of cell components was conducted and the electrochemical performance was measured.

In this work, SDC powder was synthesized by the glycine-nitrate method, while LSCF powder was synthesized by the Pechini method. The SDC|YSZ bilayer electrolyte was fabricated using spin-coating followed by co-sintering. LSCF cathode was modified by two approaches: one is solution infiltration of Pr_6O_{11} and CeO_2 , while another is hydrothermal synthesis of Pr_6O_{11} nanorods combined with deposition of Ag nanoparticles by vacuum evaporation. The characterization was conducted by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, as well as electrochemical impedance spectroscopy and voltammetry.

The results showed that infiltration of LSCF cathode with CeO_2 and Pr_6O_{11} led to a reduction in polarization resistance and an increase of output power density. Meanwhile, the formation of Pr_6O_{11} nanorods and Ag nanoparticles contributed to the reduced polarization resistance and improved output power density. Microscopy studies of the bilayer electrolyte confirmed its high density and good adhesion with cathodes, which ensures reliability of the cell.

In summary, the two approaches proposed in this work for cathode modification and electrolyte structure development were proved to enhance the electrochemical performance of SOFCs operated in intermediate temperature range. These two methods can be promoted to the electrode surface modification of solid oxide electrolyzers and other electrochemical devices related to oxygen reduction reaction.

Эпитаксиальные пленки феррограната лютеция на подложках $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$

Гу Жосюань

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

В последние годы редкоземельные феррогранаты ($R_3Fe_5O_{12}$, RIG) привлекают к себе внимание как перспективные материалы спинтроники и магноники. Благодаря уникальным магнитным свойствам они стали важными средами для передачи спиновых волн, создания микроволновых устройств и квантовой записи информации. Однако, с уменьшением масштабов используемых магнитных явлений и соответствующих устройств до наноразмеров традиционный для получения гранатов метод жидкофазной эпитаксии не может удовлетворить спрос на тонкие пленки нанометровой толщины, и возникает острая необходимость в разработке новых методов синтеза тонких пленок. Феррогранат лютеция ($Lu_3Fe_5O_{12}$, LuIG), как ожидается, станет идеальным магнитным диэлектриком в технике СВЧ благодаря низким потерям на спин-орбитальное рассеяние и отличным характеристикам ферромагнитного резонанса (ФМР). Однако эффективность тонких пленок LuIG в резонансных экспериментах оказывается зависящей от нарушений эпитаксиального роста, упругих напряжений и других факторов, физический механизм влияния которых до сих пор не вполне ясен. Между тем, использование традиционных подложек, таких как гадолиний-галлиевый гранат (GGG), может приводить к отклонениям в составе пленок во время высокотемпературного осаждения, что отрицательно влияет на их магнитные свойства.

Для решения вышеперечисленных проблем, в данной работе использован метод металлоорганического химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) для эпитаксиального роста тонких пленок LuIG на монокристаллических подложках твердых растворов $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$, изучено влияние параметров процесса и показана необходимость и возможность точной настройки процесса в соответствии с составом используемых подложек.

Пленки осаждали из пара металлоорганических прекурсоров ($Lu(thd)_3$, $Fe(thd)_3$), используя установку с нитепротяжным питателем, полученную по программе развития МГУ. Элементный состав пленок определяли методом рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав и упруго-напряженное состояние пленок анализировали с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. ФМР пленок измеряли в ячейках с двумя копланарными волноводами, используя векторный анализатор цепей. Показано, что при эпитаксиальном росте LuIG избыток Lu-компонента в паре может приводить к частичному замещению Fe^{3+} в октаэдрических позициях и образованию антиструктурных дефектов $[Lu^{3+}_{Fe^{3+}}]_{октаэдр}$. Эпитаксиальная стабилизация и образование антиструктурных дефектов в пленке LuIG при сверхстехиометрическом ($> 3/5$) содержании Lu приводят к расширению области катионной нестехиометрии $Lu_3(Fe_{5-x}Lu_x)O_{12}$ и сильному увеличению параметра элементарной ячейки (ЭЯ) граната. Т.о. было установлено, что варьирование количественного соотношения компонентов в паре позволяет изменять состав LuIG в нестехиометрическом диапазоне и получать пленки с различными параметрами ЭЯ граната. Для достижения наилучших резонансных свойств пленок LuIG необходимо оптимизировать катионное стехиометрическое соотношение компонентов пленки LuIG, обеспечивая тем самым минимальное рассогласование параметров ЭЯ (ϵ) на границе с используемыми подложками $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$ того или иного состава. Уменьшение величины ϵ коррелирует с уменьшением дефектности получаемых пленок граната, что приводит к увеличению интенсивности и сужению ширины линий ФМР.

Показано также, что катионная нестехиометрия наблюдается только в пленках, но не в автономном состоянии фазы LuIG, что является следствием эпитаксиальной стабилизации.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/622154999/>):

1. Гу Жосюань, Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., *Синтез и исследование эпитаксиальных пленок феррограната лютеция на подложках $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$* // **АПНХ-2024**, в доме отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, 15-17 ноября 2024.
2. Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Гу Жосюань, Волков Д.А., Габриелян Д.А., Сафин А.Р., Амеличев В.А., Васильев А.Л., Кауль А.Р., *Синтез, структура и ферромагнитные свойства эпитаксиальных пленок граната $Lu_3Fe_5O_{12}$* // **АПНХ-2024**, в доме отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, 15-17 ноября 2024.
3. Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Гу Жосюань, Волков Д.А., Габриелян Д.А., Сафин А.Р., Амеличев В.А., Васильев А.Л., Кауль А.Р., *Осаждение из газовой фазы, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната $Lu_3Fe_5O_{12}$* // **XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024»**, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 16-20 сентября 2024.
4. Маркелова М.Н., Ши Сяюй, Гу Жосюань, Нигаард Р.Р., Васильев А.Л., Амеличев В.А., Кауль А.Р., *Тонкие пленки и нанопорошки гексагонального феррита лютеция: синтез и термическая стабильность* // **XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024»**, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Россия, 16-20 сентября 2024.
5. Гу Жосюань, Маркелова М.Н., Кауль А.Р., *Синтез и исследование эпитаксиальных пленок феррограната лютеция на подложках $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 24 апреля 2024.
6. Гу Жосюань, Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., *Эпитаксиальные пленки феррограната лютеция на подложках $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 12 апреля 2024.

Lutetium iron garnet epitaxial films on $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$ substrates

Gu Ruoxuan

Supervisor: D.Sc., Prof. Kaul A.R.

In recent years, rare-earth iron garnets ($R_3Fe_5O_{12}$, RIG) have attracted attention as promising materials for spintronics and magnonics. Due to their unique magnetic properties, they have become important media for spin wave transmission, microwave devices and quantum information recording. However, with the scaling down of the magnetic phenomena used and the corresponding devices to the nanoscale, the traditional liquid-phase epitaxy method for producing garnets cannot meet the demand for nanometer-thick thin films, and there is an urgent need to develop new methods for synthesizing thin films. Lutetium iron garnet ($Lu_3Fe_5O_{12}$, LuIG) is expected to be an ideal magnetic dielectric in microwave applications due to its low spin-orbit scattering losses and excellent ferromagnetic resonance (FMR) characteristics. However, the efficiency of LuIG thin films in resonance experiments appears to depend on epitaxial growth disturbances, elastic stresses, and other factors whose physical mechanism of influence is still not quite clear. Meanwhile, the use of traditional substrates, such as gadolinium-gallium garnet (GGG), can lead to deviations in the composition of the films during high-temperature deposition, which adversely affects their magnetic properties.

In order to solve the above problems, this work uses the metal-organic chemical vapor deposition method (MOCVD) for epitaxial growth of LuIG thin films on single-crystal $Gd_3Ga_{5-x}Al_xO_{12}$ solid solution substrates, studying the influence of the process parameters and showing the necessity and possibility of fine-tuning the process according to the composition of the substrates used.

The films were deposited from a vapor of metal-organic precursors ($\text{Lu}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$) using a unit with a thread-solution feeder obtained under the MSU development program. The elemental composition of the films was determined by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy. The phase composition and strained state of the films were analyzed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The FMR of the films was measured in cells with two coplanar waveguides using a vector chain analyzer. It is shown that during the epitaxial growth of LuIG, excess Lu component in the vapor can lead to partial substitution of Fe^{3+} in octahedral positions and formation of $[\text{Lu}^{3+}_{\text{Fe}^{3+}}]$ octahedral antisite defects. Epitaxial stabilization and formation of antisite defects in the LuIG film at over-stoichiometric ($> 3/5$) Lu content lead to the expansion of the cationic non-stoichiometry region of $\text{Lu}_3(\text{Fe}_{5-x}\text{Lu}_x)\text{O}_{12}$ and to a strong increase in the unit cell parameter of the garnet. Thus, it was found that varying the quantitative ratio of components in vapor allows changing the LuIG composition in the non-stoichiometric range and obtaining garnet films with different cell parameters. To achieve the best resonance properties of LuIG films, it is necessary to optimize the cationic stoichiometric ratio of LuIG film components, thus ensuring the minimum mismatch of the cell parameters (ϵ) at the boundary with the used $\text{Gd}_3\text{Ga}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$ substrates of definite composition. The decrease of ϵ value correlates with the decrease of defectivity of the obtained garnet films, which leads to an increase in the intensity and narrowing of the FMR linewidth.

It is also shown that cationic non-stoichiometry is characteristics only for epitaxial films, but not for the autonomous LuIG phase, which is a consequence of epitaxial stabilization.

Эпитаксиальные пленки феррогранатов редкоземельных элементов: химическое осаждение из газовой фазы, структура и спектральные свойства

Шу Сяоюй

Руководитель: к.х.н., н.с., Маркелова М.Н.

Среди обширного семейства гранатов магнитные феррогранаты $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (RE – редкоземельный элемент) представляют особый интерес благодаря своим уникальным свойствам: они являются ферромагнитными изоляторами, обладают сверхнизким затуханием намагниченности и высоким магнитооптическим откликом, а также имеют сильную и перестраиваемую магнитную анизотропию. Кроме того, излучение терагерцового (ТГц) диапазона потенциально может воздействовать на спиновое состояние феррогранатных систем, и с его помощью можно получить важные результаты при исследовании магнитной динамики под действием лазерного излучения. Целью данного исследования был синтез эпитаксиальных пленок феррогранатов $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{RE} = \text{Tm}^{3+}$ и Eu^{3+}), сравнительный анализ результатов эпитаксии на различных гранатных подложках и исследование полученных пленок методами спектроскопии комбинационного рассеяния, ферромагнитного резонанса и импульсной ТГц-спектроскопии с временным разрешением.

Тонкие пленки $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ синтезированы на монокристаллических подложках $\text{Ga}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) в ориентации (111) и (100) методом химического осаждения из паров металлоорганических соединений (MOCVD) с нитепротяжным питателем. В качестве прекурсоров использованы летучие дипивалоилметанаты $\text{Tm}(\text{thd})_3$, $\text{Eu}(\text{thd})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$ (thd – 2,2,6,6-тетраметилгептан-3,5-дионат). Полученные пленки $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ толщиной 50-2000 нм исследованы методами рентгеновской дифракции, рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), ферромагнитного резонанса и импульсной ТГц-спектроскопии с временным разрешением.

По данным рентгеновского ф-сканирования подтвержден эпитаксиальный рост пленок $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на всех использованных в работе подложках. Показано, что рост пленки $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в высокотемпературных вакуумных условиях на подложке GGG осложнен испарением Ga_2O_3 , что приводит, в конечном итоге, к образованию нестехиометрического граната с антиструктурными дефектами состава $\text{Tm}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$. Поэтому для дальнейших исследований в работе выбраны подложки YAG. Образование слоев с антиструктурными дефектами наблюдали также на подложках YAG для РЗЭ-избыточных пленок различной толщины. Показано, что сжимающий характер подложки YAG стабилизирует на интерфейсе стехиометрический состав $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, поверх которого с ростом толщины образуется пленка $\text{Tm}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Tm}_x\text{O}_{12}$. Для (Eu,Tm)-феррограната при достижении некоторой толщины поверх слоя стехиометрического состава $(\text{Tm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ также растет слой с антиструктурными дефектами $[\text{Tm}_{\text{Fe}}]^{3+}$. Образования слоя с антиструктурными дефектами $[\text{Eu}_{\text{Fe}}]^{3+}$ практически не происходит.

Измерения спектров поглощения в ТГц-диапазоне частот также свидетельствуют о большей перспективности подложки YAG(111) по сравнению с GGG(111), поскольку в спектре YAG(111) не наблюдается значительного поглощения в более широком диапазоне частот (до 3.5 ТГц). В результате восстановления ТГц-характеристик получены частотные зависимости коэффициента поглощения и показателя преломления пленки $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на подложках YAG. Показано, что в КР-спектре наблюдаются характеристические колебательные моды для структуры $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. По данным спектроскопии поглощения ФМР показана анизотропия магнитных свойств пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

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

1. Маркелова М.Н., Хафизов А.А., Ши С., Грабой И.Э., Шанин М.С., Конникова М.Р., Шкуринов А.П., Кауль А.Р.. *Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, исследование их структуры и свойств в терагерцовом диапазоне* // **Конденсированные среды и межфазные границы**, 2025;27(1): 104–114. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12488>
2. Ши Сяоюй, Маркелова М.Н., *Синтез и исследование гексагональных ортоферритов редкоземельных элементов* // **АПНХ-2023: энергия+**, сборник тезисов. Подмосковье, Россия, 10-13 ноября 2023.
3. Ши Сяоюй, Маркелова М.Н., *Высокоэнтропийная стабилизация ферритов редкоземельных элементов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Russia, 24 апреля 2024.
4. Ши Сяоюй, Маркелова М.Н., Кауль А.Р., *Химическое газофазное осаждение эпитаксиальных пленок $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и исследование их свойства в терагерцовом диапазоне* // **АПНХ-2024: энергия+**, сборник тезисов. Подмосковье, Россия, 15-17 ноября 2024.
5. Маркелова М.Н., Ши Сяоюй, Гу Жосюань, Нигаард Р.Р., Васильев А.Л., Амеличев В.А., Кауль А.Р., *Тонкие пленки и нанопорошки гексагонального феррита лютетия: синтез и термическая стабильность* // **XIII Всероссийская конференция с международным участием «Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024»**, Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова РАН, Russia, 16-20 сентября 2024.
6. Ши Сяоюй, Маркелова М.Н., *Эпитаксиальные пленки феррогранатов редкоземельных элементов: химическое осаждение из газовой фазы, структура и спектральные свойства* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Russia, 14 апреля 2025.

Epitaxial films of rare-earth iron garnets: chemical vapor deposition, structure and spectral properties

Shi Xiaoyu

Supervisor: Ph.D., senior researcher, Markelova M.N.

Among the vast family of garnets, the magnetic iron-garnets $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, where RE is a rare-earth element (РЗЭ), are of particular interest due to their unique properties: they are ferromagnetic

insulators, possess ultra-low magnetisation decay and high magneto-optical response, and have strong and tunable magnetic anisotropy. In addition, terahertz (THz) radiation has the potential to affect the spin state of iron-garnets systems and can be used to obtain important results in the study of magnetic dynamics under laser irradiation. The aim of this study was to synthesise epitaxial films of $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ iron-garnets ($\text{RE} = \text{Tm}^{3+}$ and Eu^{3+}), to compare the results of epitaxy on different garnet substrates and to investigate the obtained films by Raman spectroscopy, Ferromagnetic resonance and Terahertz time-domain spectroscopy.

$\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ thin films were synthesised on $\text{Ga}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG) and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) single crystal substrates in (111) and (100) orientations by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD). The volatile dipivaloylmethanates $\text{Tm}(\text{thd})_3$, $\text{Eu}(\text{thd})_3$ and $\text{Fe}(\text{thd})_3$ (thd - 2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate) were used as precursors. The obtained $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films with a thickness of 50-2000 nm were investigated by X-ray diffraction, Energy Dispersive X-Ray Analysis, Scanning electron microscopy, Atomic force microscopy, Raman spectroscopy Ferromagnetic resonance and Terahertz time-domain spectroscopy.

Epitaxial growth of $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films on all substrates used in this work has been confirmed by X-ray ϕ -scans. It is shown that the growth of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film in high-temperature vacuum conditions on GGG substrate is complicated by Ga_2O evaporation, which finally leads to the formation of non-stoichiometric garnet with antisite defects of $\text{Tm}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ composition. Therefore, YAG substrates were chosen for further studies in this work. The formation of layers with antisite defects was also observed on YAG substrates for RE-rich films of different thicknesses. It is shown that the compressive nature of the YAG substrate stabilizes the stoichiometric $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ composition at the interface, on top of which a $\text{Tm}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Tm}_x\text{O}_{12}$ film is formed with increasing thickness. For (Eu,Tm) iron-garnet, when some thickness is reached, a layer with $[\text{Tm}_{\text{Fe}}]^{3+}$ antisite defects also grows on top of the layer of stoichiometric composition ($\text{Tm}_{0.5}\text{Eu}_{0.5}$) $_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. The formation of a layer with antisite defects $[\text{Eu}_{\text{Fe}}]^{3+}$ practically does not occur.

Measurements of the absorption spectra in the THz frequency range also indicate that the YAG(111) substrate is more promising compared to GGG(111), since the YAG(111) spectrum does not show significant absorption in a wider frequency range (up to 3.5 THz). The frequency dependences of the absorption coefficient and refractive index of $\text{RE}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ film on YAG substrates have been obtained by reconstructing the THz characteristics. It is shown that characteristic vibrational modes for the $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ structure are observed in the Raman spectrum. The anisotropy of magnetic properties of $\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ films is shown by FMR absorption spectroscopy.

Синтез сверхвысокомолекулярного полиэтилена с использованием комплексов титана (+4) с фенокси-иминовыми лигандами

Лю Чуан

Руководители: к.х.н., в.н.с. Гагиева С.Ч., м.н.с. Магомедов К.Ф.

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен имеет уникальные свойства и применения. Феноксииминные катализаторы, которые получены и исследованы в данной работе имеют высокую каталитическую активность, доступность, химическую устойчивость и с их участием получают полимеры с узким молекулярно-массовым распределением. Однако классические сокатализаторы (МАО и перфторарилбораты) дорогостоящи и их структуры не устойчивы, в связи с чем необходимость в использовании дешевых сокатализаторов является важной задачей, а исследование катализа синтеза СВМПЭ с сокатализаторами на основе Al/Mg актуально.

Цель работы: получение новых координационных соединений $Ti(4+)$ с феноксииминными лигандами и их структурными аналогами с дополнительными донорными атомами, исследование каталитической активности полученных комплексов в реакции полимеризации этилена с использованием обычных для циглеровского катализа, доступных металлорганических систем на основе Al/Mg , ранее не использованных в данных реакциях.

Для решения цели поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать новые феноксииминные, селеновые лиганды и комплексы $Ti(4+)$ дихлоридные и диизопропилатные с этими лигандами. Подтвердить их строение физико-химическими методами анализа;
2. Протестировать полученные комплексы в реакции полимеризации этилена в присутствии новых систем на основе Al/Mg . Исследовать влияние активаторов, структуры комплекса и типа уходящей группы на каталитическую активность катализатора;
3. Проанализировать полученные на новых комплексах полимеры физико-химическими методами. Исследовать влияние активаторов, структуры комплекса и типа уходящей группы на характеристики получаемых полимеров.

В присутствии $TsOH$ в толуоле происходит конденсация аминов с альдегидами, в результате получается лиганд. Комплексы получены взаимодействием $TiCl_2(OiPr)_2$ или $Ti(OiPr)_4$ с синтезированными лигандами с использованием техники Шленка. Для анализа лигандов и комплексов использовали ИК, ЯМР 1H , ЯМР ^{13}C , ЯМР ^{19}F , РСА и элементный анализ.

Синтезированы 14 комплексов феноксииминного типа:

7 дихлоридных комплексов и 7 диалкоксидных комплексов титана(+4) с разными феноксииминными лигандами.

Реакцию полимеризации проводили при давлении 0,7 атм этилена, температурах 0, 30, 50 и 70 $^{\circ}C$ в течение 30 минут. Соотношение катализатора:ДЭАХ/ЭАСХ: Bu_2Mg составляет 1:300:100. Молекулярная масса (ММ) полученных полимеров определяли с помощью метода вискозиметрии. Температуру плавления (T_m) и степень кристалличности (X_c) определяли с использованием метода ДСК.

Наиболее эффективным в присутствии ДЭАХ/ Bu_2Mg или ЭАСХ/ Bu_2Mg проявляет [2-[(E)-[2-гидрокси-3,5-бис(1-метил-1-фенил-этил)фенил]иминометил]-4,6-бис(1-метил-1-фенил-этил)фенолято] диизопропилата титана(4+) (3685 кгПЭ/(моль Ti час).

Комплексы титана с лигандом на основе 2,4-дипрет-бутил-6-[(E)-фенилиминометил]фенола и комплексы с дополнительными атомами F проявляют низкую эффективность при 0 $^{\circ}C$.

Результаты вискозиметрии и ДСК показали, что практически все полученные каталитические системы являются СВМПЭ (ММ > 10^6 г/моль, $T_m \approx 140^{\circ}C$). X_c находятся в диапазоне 47% - 79%.

Synthesis of ultra-high molecular weight polyethylene using titanium (+4) complexes with phenoxy-imine ligands

Liu Chuang

Supervisor: candidate of chemical sciences, leader researcher Gagieva S.C., junior researcher Magomedov K.F.

Ultra-high molecular weight polyethylene has unique properties and applications. Phenoxyimine catalysts, which were obtained and investigated in this work, have high catalytic activity, availability, chemical stability and with their participation polymers are obtained with narrow molecular weight distribution. However, classical co-catalysts (MAO and perfluoroarylborates) are expensive and their structures are not stable, therefore, the need for the

use of cheap co-catalysts is an important problem, and the study of catalysis of UHMWPE synthesis with Al/Mg based co-catalysts is relevant.

Purpose of work: preparation of new coordination compounds of Ti(4+) with phenoxyimine ligands and their structural analogs with additional donor atoms, investigation of catalytic activity of the obtained complexes in the reaction of ethylene polymerization using conventional for Ziegler catalysis, available organometallic systems on the basis of Al/Mg, previously not used in these reactions.

The following tasks have been set in order to achieve the goal:

1. Synthesize new phenoxyimine, salen ligands and Ti(4+) dichloride and diisopropylate complexes with these ligands. Confirm their structures by physicochemical methods of analysis;
2. To test the obtained complexes in the reaction of ethylene polymerization in the presence of new systems based on Al/Mg. Study the influence of activators, complex structure and type of leaving group on the catalytic activity of the catalyst;
3. Analyze polymers obtained on new complexes by physicochemical methods. Analyze the influence of activators, complex structure and type of leaving group on the characteristics of the obtained polymers.

In the presence of TsOH, condensation of amines with aldehydes takes place in toluene solution and as a result ligand is obtained. Complexes are obtained by interaction of $\text{TiCl}_2(\text{OiPr})_2$ or $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ with synthesized ligands by the schlenk method. IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR, XRD and elemental analysis are used to analyze the ligands and complexes.

14 phenoxyimine-type complexes were synthesized:

7 dichloride complexes and 7 dialkoxide complexes titanium(+4) with different phenoxyimine ligands.

The polymerization reaction was carried out at 0.7 atm ethylene pressure, temperatures of 0, 30, 50 and 70 °C for 30 min. The ratio of catalyst:DEAC/EASC:Bu₂Mg is 1:300:100. The molecular weight (MW) of the obtained polymers was determined by viscometry method. Melting point (T_m) and degree of crystallinity (X_c) were determined using DSC method.

The [2-[(E)-[2-hydroxy-3,5-bis(1-methyl-1-phenyl-ethyl)phenyl]iminomethyl]-4,6-bis(1-methyl-1-phenyl-ethyl)phenolato] titanium(4+) diisopropylate (3685 kgPE/(mol Ti hr)) exhibits the most efficient in the presence of DEAC/Bu₂Mg or EACS/Bu₂Mg.

Titanium complexes with a ligand based on 2,4-ditert-butyl-6-[(E)-phenyliminomethyl]phenol and complexes with additional F atoms exhibit low efficiency at 0 °C. Viscometry and DSC results showed that almost all the catalytic systems obtained are

UHMWPE (MW > 10⁶g/mol, T_m ≈ 140°C). The X_c are in the range of 47% to 79%.

Влияние структурно-механической модификации на электрофизические свойства материалов на основе полилактида

Анфалов А.А.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Трофимчук Е.С.

Полилактид – биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный полимер, мономером которого является молочная кислота. В состав полилактида обычно входят энантиомерные звенья L и D – изомеров молочной кислоты. Ранее сообщалось, что данный материал может обладать сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, который можно применять в медицине, для производства сенсоров и устройств по сбору энергии.

Целью данной работы является изучение влияния структурно-механической модификации, например путем ориентационного растяжения и кристаллизации, на

электрофизические свойства материалов на основе полилактидов с различным изомерным составом.

В ходе работы были получены пленки из полилактида с разным изомерным составом (содержание D-изомера составляло 2, 4 и 50%) различной толщины, от 10 до 50 мкм, используя методику формования поливом из растворов в хлороформе расчетной концентрации. Часть полученных образцов была закристаллизована путем отжига в печи при 100 °С в течение 1 часа.

Путем одноосного растяжения при 50°С до степени деформации 500% или холодной прокатки между вальцами ($\lambda=2$) была проведена структурно-механическая модификация пленочных образцов с целью формирования ориентационной структуры и повышению их механической прочности. Дополнительно ряд ориентированных образцов в изометрических условиях подверглось отжигу в печи при 100 °С в течение 1 часа с целью их кристаллизации.

Полученные структурно различные аморфные и частично кристаллические образцы полилактидов были исследованы методами рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии, диэлектрической спектроскопии, динамометрии. Показано, что увеличение степени кристалличности до 44% с дополнительной ориентацией кристаллов приводят к значительному повышению модуля упругости (до 4 ГПа) и прочности (до 110 МПа) пленок полилактида. Диэлектрические свойства зависят от способа создания ориентационной упорядоченности. В случае использования холодной прокатки значение диэлектрической проницаемости при 25°С уменьшается до 2, при ориентации методом одноосного растяжения – увеличивается до 6. Полученные материалы характеризуются достаточно высокой электрической прочностью 300-400 МВ/м.

The influence of structural and mechanical modification on the electrophysical properties of materials based on polylactic acid

Anfalov A.A.

Supervisor: Ph.D. Trofimchuk E.S.

Poly lactide is a biodegradable, biocompatible, thermoplastic polymer whose monomer is lactic acid. Poly lactide typically consists of enantiomeric units of L- and D-isomers of lactic acid. It has been previously reported that this material may exhibit ferroelectric and piezoelectric properties, making it suitable for medical applications, sensor production, and energy-harvesting devices.

The aim of this work is to study the influence of structural-mechanical modification—such as orientation stretching and crystallization—on the electrophysical properties of polylactide-based materials with varying isomeric compositions.

In this study, polylactide films with different isomeric compositions (D-isomer content of 2%, 4%, and 50%) and thicknesses ranging from 10 to 50 μm were produced using a solution-casting method from chloroform solutions of calculated concentrations. Some of the obtained samples were crystallized by annealing in an oven at 100°C for 1 hour.

Structural-mechanical modification of the film samples was performed through uniaxial stretching at 50°C up to a 500% deformation or cold rolling between rollers ($\lambda=2$) to induce an oriented structure and enhance mechanical strength. Additionally, a series of oriented samples underwent isometric annealing in an oven at 100°C for 1 hour to promote crystallization.

The resulting structurally diverse amorphous and partially crystalline polylactide samples were investigated using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, IR spectroscopy, dielectric spectroscopy, and dynamometry. It was demonstrated that an increase in crystallinity (up

to 44%) combined with crystal orientation leads to a significant improvement in elastic modulus (up to 4 GPa) and tensile strength (up to 110 MPa) of polylactide films. The dielectric properties depend on the method used to induce orientation. In the case of cold rolling, the dielectric permittivity at 25°C decreases to 2, whereas uniaxial stretching increases it to 6. The obtained materials exhibit relatively high electrical strength, ranging from 300 to 400 MV/m.

Атомистический расчёт динамики атомов в силикатных стеклах сложного состава

Гафор М.

Руководитель: д.х.н., проф. Кнотько А.В.

Материаловедение является важным направлением в науке и технике благодаря, которого разрабатывают новые материалы с разными функциональными свойствами. Одним из таких материалов является базальтовое стекло. Базальтовое стекло и стеклокерамика находят широкое применение в промышленности в качестве износостойкой и коррозионностойкой плитки, муравьиной плитки (и других видов) и минеральной ваты для тепло, шумо и пожароизоляции. Как было установлено экспериментально, с диффузией внекаркасных катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) связан механизм окисления Fe^{2+} в базальтовых стеклах. Полученные в работе результаты могут быть использованы для повышения (через частичное окисление железа) коррозионной стойкости базальтового стекловолокна, используемого как армирующий компонент стеклофиброцементных композитов. Кроме того, эти результаты могут быть полезны при рассмотрении базальтового стекла в качестве матрицы для иммобилизации радиоактивных отходов.

Целью данной работы является моделирование силикатных стекол сложного состава методом молекулярной динамики в программном комплексе Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), а также выявление корреляций между диффузионной подвижностью внекаркасных катионов в силикатных стеклах сложного состава, соответствующего стеклам на основе природных плавленых базальтов $\text{Na}_{1.7}\text{K}_{0.6}\text{Ca}_{8.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_{4.2}\text{Si}_{18.2}\text{O}_x$ $\text{Na}_{1.9}\text{K}_{0.4}\text{Ca}_{3.4}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{3.7}\text{Mg}_{2.8}\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{19.4}\text{O}_x$. В данной работе перед нами были поставлены следующие задачи:

- подбор параметров потенциала межатомного взаимодействия O–O, Na–O, Mg–O, Al–O, Si–O, K–O, Ca–O, Ti–O, Fe(II)–O и Fe(III)–O по литературным данным с последующим уточнением по структурным данным бинарных оксидов соответствующих элементов;

- исследование влияния элементного состава, степени окисленности (средней степени окисления атомов железа) и температуры на диффузионную подвижность внекаркасных катионов (ионов Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) в стеклообразных системах.

Для решения задачи было проведено моделирование вышенаписанных структур через задание структуры кристаллического SiO_2 , моделирование его плавления, добавление дополнительных атомов, входящих в состав базальтов (Na, K, Ca, Mg, Al, Ti, Fe^{+2} , Fe^{+3} , O), минимизацию энергии полученной системы, моделирование гомогенизирующего высокотемпературного (2500K) отжига, моделирование охлаждения и последующего отжига при интересующих температурах (600-900K), анализ структуры и траекторий движения (рассмотрение диффузионных перескоков на большие расстояния) интересующих атомов. Расчеты были проведены в рамках атомистического подхода с заданием оптимизированных параметров эмпирических потенциалов межатомных взаимодействий для количества атомов больше 500000.

С использованием подхода, основанного на атомистических потенциалах межатомного взаимодействия получены модели силикатных стекол сложных

составов, близких по составам базальтов, с помощью вычислительного эксперимента изучена динамика атомов в них и в итоге у нас получились следующие выводы:

- показано, что движение низкозарядных (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , O^{2-}) ионов происходит практически свободно с учетом вязкого сопротивления среды, интенсивность движения определяется при этом с зарядом иона и температурой.

- кинетика окисления железа в базальтовых стеклах определяется затруднениями переноса электрона между Fe^{2+} и Fe^{3+} на относительно большие расстояния в диэлектрической среде. Эта кинетика не может быть рассчитана в атомистическом подходе.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/695697149/>):

1. Кнотько А.В., Нуров Н., Гафор М., Получение гидрофосфатных цементов из Са замещенного На ренанита // **XIII Всероссийской конференции с международным участием "Химия твердого тела и функциональные материалы - 2024"**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, 16-20 сентября 2024, с. 77-77.
2. Кнотько А.В., Мусоев Ш.А., Гафор М., Мардонова Р., Еремин Н.Н., Применение атомистических расчетов для различных Са содержащих фосфатов // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 7-12 октября 2024, с. 267-267.

Atomistic calculation of atom dynamics in complex composition of silicate glasses

M. Ghafor

Supervisor: D.Sc., Prof. A.V. Knotko

Materials science is an important branch of science and technology, thanks to which new materials with different functional properties are developed. One of such materials is basalt glass. Basalt glass and glass-ceramics are widely used in industry as wear-resistant and corrosion-resistant tiles, formica (and other types) and mineral wool for heat, noise and fire insulation. As it was established experimentally, the mechanism of Fe^{2+} oxidation in basalt glasses is associated with the diffusion of extra framework cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). The results obtained in this work can be used to improve (through partial iron oxidation) the corrosion resistance of basalt glass fiber used as a reinforcing component of glass fiber cement composites. In addition, these results may be useful when considering basalt glass as a matrix for immobilization of radioactive waste.

The aim of this work is to simulate silicate glasses of complex composition by molecular dynamics method in Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) software, and to reveal correlations between diffusional mobility of extra-framework cations in silicate glasses of complex composition corresponding to glasses based on natural fused basalts $\text{Na}_{1.7}\text{K}_{0.6}\text{Ca}_{8.2}\text{Ti}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{Mg}_{3.5}\text{Al}_{4.2}\text{Si}_{18.2}\text{O}_x$ $\text{Na}_{1.9}\text{K}_{0.4}\text{Ca}_{3.4}\text{Ti}_{0.7}\text{Fe}_{3.7}\text{Mg}_{2.8}\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{19.4}\text{O}_x$. In this paper we have been given the following objectives:

- selection of parameters of the interatomic interaction potential of O-O, Na-O, Mg-O, Al-O, Si-O, K-O, Ca-O, Ti-O, Fe(II)-O and Fe(III)-O according to literature data with subsequent refinement according to structural data of binary oxides of the corresponding elements;

- investigation of the influence of elemental composition, oxidation degree (average oxidation degree of iron atoms) and temperature on the diffusive mobility of extra framework cations (ions Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}) in glassy systems.

To solve the problem, the above structures were modelled by setting the structure of crystalline SiO_2 , modelling its melting, adding additional atoms included in basalts (Na, K, Ca, Mg, Al, Ti, Fe^{+2} , Fe^{+3} , O), and minimizing the energy of the resulting system, modelling of homogenizing high-temperature (2500K) annealing, modelling of cooling and subsequent annealing at the temperatures of interest (600-900K), analysis of the structure and trajectories of motion

(consideration of long-range diffusion jumps) of the atoms of interest. The calculations were carried out in the framework of the atomistic approach with the setting of optimized parameters of empirical potentials of interatomic interactions for the number of atoms greater than 500000.

Using an approach based on atomistic potentials of interatomic interaction, models of silicate glasses of complex compositions close to those of basalts were obtained, the dynamics of atoms in them was studied by means of computational experiment, and finally we obtained the following conclusions:

- it is shown that the motion of low-charged (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , O^{2-}) ions occurs practically freely taking into account the viscous resistance of the medium, the intensity of motion being determined with the ion charge and temperature.

- the kinetics of iron oxidation in basaltic glasses is determined by the difficulties of electron transfer between Fe^{2+} and Fe^{3+} over relatively long distances in a dielectric medium. These kinetics cannot be calculated in the atomistic approach.

Получение и газосорбционные свойства пористых углеродных материалов из непористых цинксодержащих координационных соединений

Корнеева Е.Ю.

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

Для хранения водорода, применения в области гетерогенного катализа и химических источников тока требуются высокопористые материалы, к которым относится углерод, получаемый путем карбонизации металл-органических координационных соединений (МОК). Пиролиз цинксодержащих МОК приводит к образованию углеродного материала с более развитой пористой структурой благодаря испарению цинка. При этом присутствие в углеродной матрице никеля или благородных металлов потенциально может улучшить газосорбционные и каталитические характеристики материала.

Целью настоящей работы является получение материала на основе углерода и никеля, для чего использован пиролиз биметаллических (Zn, Ni-) МОК и пропитка углерода из Zn-содержащих МОК ацетатом никеля. Для ее достижения поставлены следующие задачи: синтез МОК различного состава и карбонизация полученных соединений, нанесение на карбонизированный Zn-содержащий МОК (КМОК) никеля, характеристика образцов физико-химическими методами анализа, исследование водородсорбционных свойств полученных углеродных материалов.

МОК были получены методом соосаждения, карбонизация проводилась в трубчатой печи в токе аргона. Пропитка углеродного материала, полученного из Zn-МОК, была проведена с помощью водного раствора ацетата никеля с последующей термообработкой. Для характеристики задействованы методы РФА, СЭМ, ТГ, ДСК, АЭС-ИСП, КР- и ИК-спектроскопии, сорбция N_2 .

В результате были получены МОК различного состава ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{trph} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}^*y\text{H}_2\text{O}$, где $\text{L}=\text{bnz}_2$, mal, trph, ($x=0,1-0,5$, $y=2-3$), $\text{Ni}_x\text{Zn}_{2-x}(\text{naph})_4(\text{phen})_y$ ($x=0-2$, $y=1-2$), где bnz_2 , mal, trph, naph, phen – бензоат, малонат, терефталат, лиганд 1-нафтилуксусной кислоты и фенантролин, соответственно) и изучены их структурные свойства и поведение в диапазоне температур до 500 °С. С помощью пиролиза получен ряд углеродных материалов, охарактеризованных методами РФА, СЭМ и КР-спектроскопии. Исследованы пористая структура и сорбционные характеристики углеродных материалов, и было показано, что наилучшие водородсорбционные свойства демонстрирует материал, полученный пропиткой КМОК.

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

1. Koshelev D.S., Kirianova A.V., Korneeva E.Yu., Vaschenko A.A., Lider E.V., Klyushova L.S., Zhu Y., Utochnikova V.V. *A dual vis-NIR emissive ytterbium(III) complex with potential application in OLED devices with optical determination of the internal temperature* // *Inorganic Chemistry Communications*, 2025, 171 (113636), p. 1-6. doi: 10.1016/j.inoche.2024.113636
2. Новоселов А.С., Корнеева Е.Ю. *Пористый углеродный материал, полученный из биметаллических координационных соединений Zn и Ni* // **XXXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2025»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
3. Новоселов А.С., Корнеева Е.Ю. *Углеродный материал, полученный из биметаллических металл-органических координационных соединений на основе Zn и Ni* // **I Лунинские чтения**, сборник статей. Москва, Россия, 12 февраля 2025, с. 183-184.
4. Корнеева Е.Ю., Кирьянова А.В., Кошелев Д.С. *Комплексы лантанидов с 2-тозиламинобензильден-п(пиренил)-гидразоном как перспективные люминесцентные термометры для биовизуализации и OLED* // **Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024**, сборник тезисов, Москва, Россия, 23-26 апреля 2024, с. 216.
5. Корнеева Е.Ю., Бобылева З.В., Дрожжин О.А. *Разупорядоченные углеродные материалы для высокомоощных литий-ионных аккумуляторов* // **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-26 апреля 2024, с. 884.
6. Korneeva E.Yu., Kustov A.L. *Microwave-solvothermal and conventional synthesis of Cu-Zn-Al-Ce-Zr oxides as CO₂-to-methanol hydrogenation catalysts* // **1st International School-Conference of Young Scientists 2023 "Microscopy of Materials"**, book of abstracts. Moscow, Russia, November 13-17, 2023, p. 28.
7. Kustov L.M., Kostyukhin E.M., Korneeva E.Yu., Kustov A.L. *Microwave synthesis of nanosized iron-containing oxide particles and their physicochemical properties* // **Russian Chemical Bulletin**, 2023, 72 (3), p. 583–601. doi: 10.1007/s11172-023-3823-5.
8. Корнеева Е.Ю. *Получение сложных оксидов La_{1-x}Sr_xFeO₃ гидротермальным методом в условиях микроволнового нагрева* // **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 854.
9. Корнеева Е.Ю., Кустов А.Л. *Гидротермально-микроволновый синтез сложных оксидов La_{1-x}Sr_xFeO₃* // **XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»**, сборник тезисов. Дом отдыха МГУ "Красновидово", Можайский район, Московская область, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 208-209.
10. Корнеева Е.Ю., Кустов А.Л. *Оксидные Cu-Zn-Al-Zr-Ce системы как катализаторы гидрирования диоксида углерода в метанол: влияние использования СВЧ-нагрева при сольвотермальном синтезе* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-7 апреля 2023, с. 201.

Synthesis and gas sorption properties of porous carbons from non-porous coordination Zn-containing compounds

Korneeva E.Yu.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Professor Klyamkin S.N.

For hydrogen storage and applications in the field of heterogeneous catalysis and chemical power sources highly porous materials are required, which include carbon obtained by carbonization of metal-organic coordination compounds (MOF). Pyrolysis of zinc-containing MOFs leads to the formation of a carbon material with a more developed porous structure due to zinc evaporation. Moreover, the presence of nickel or noble metals in the carbon matrix can potentially improve the gas sorption and catalytic characteristics of the material.

The aim of this work is to obtain a material based on carbon and nickel, for which pyrolysis of bimetallic (Zn, Ni-) MOFs and impregnation of carbon from Zn-containing MOFs with nickel acetate were used. To achieve it, the following tasks were set: synthesis of MOFs of different compositions and carbonization of the obtained compounds, deposition of nickel on carbonized Zn-containing MOF (CMOF), characterization of samples by physicochemical methods of analysis, investigation of hydrogen sorption properties of the obtained carbon materials.

MOFs were prepared by coprecipitation, carbonization was carried out in a tube furnace in argon flow. The impregnation of the carbon material obtained from Zn-MOF was carried out using an aqueous solution of nickel acetate followed by heat treatment. XRD, SEM, TG, DSC, ICP-OES, Raman and IR spectroscopy, N₂ sorption were used for characterization.

As a result, MOFs of different compositions were obtained ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{tph} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, где L=bnz₂, mal, tph, ($x=0,1-0,5$, $y=2-3$), $\text{Ni}_x\text{Zn}_{2-x}(\text{naph})_4(\text{phen})_y$ ($x=0-2$, $y=1-2$), where bnz₂, mal, tph, naph, phen - benzoate, malonate, terephthalate, 1-naphthylacetic acid ligand and phenanthroline, respectively) and their structural and thermal properties were studied. By pyrolysis, a series of carbon materials characterized by XRD, SEM and Raman spectroscopy was obtained. The porous structure and hydrogen adsorption properties of the obtained carbon materials were investigated. The porous structure and hydrogen sorption properties were investigated, and it was shown that the best hydrogen sorption properties were demonstrated by the material obtained by impregnation of CMOF.

[illegible]

Электронная версия брошюры

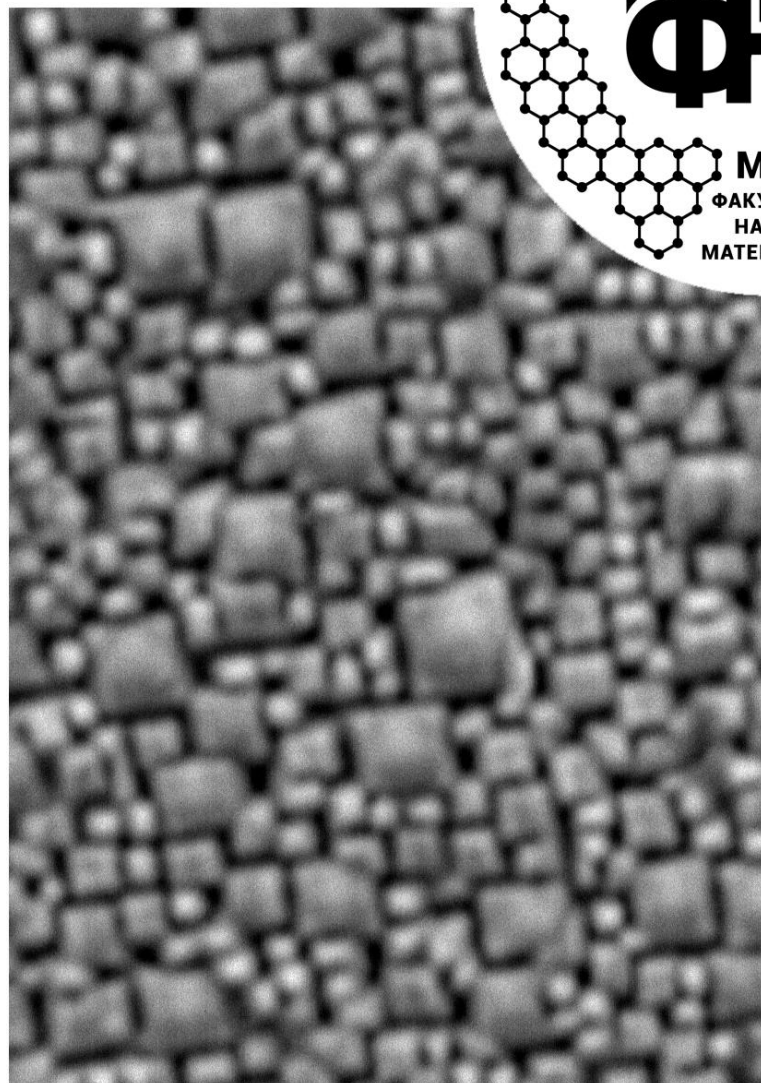
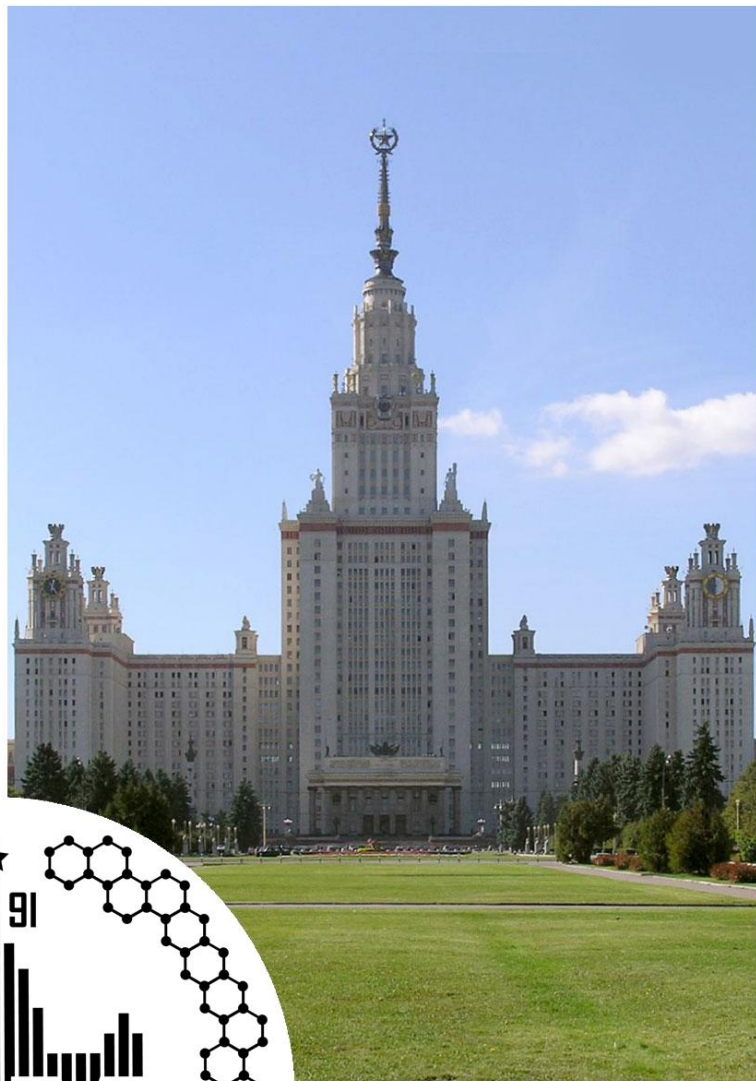
часть 1



часть 2



На обложке представлены изображения поверхности пленок феррограната $Tm_3Fe_5O_{12}$ на подложках $Y_3Al_5O_{12}(111)$ (титульная страница) и $Y_3Al_5O_{12}(100)$ (последняя страница), полученные при помощи растровой электронной микроскопии. Автор – выпускница магистратуры ФНМ МГУ 2025 года Ши Сяоюй.



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