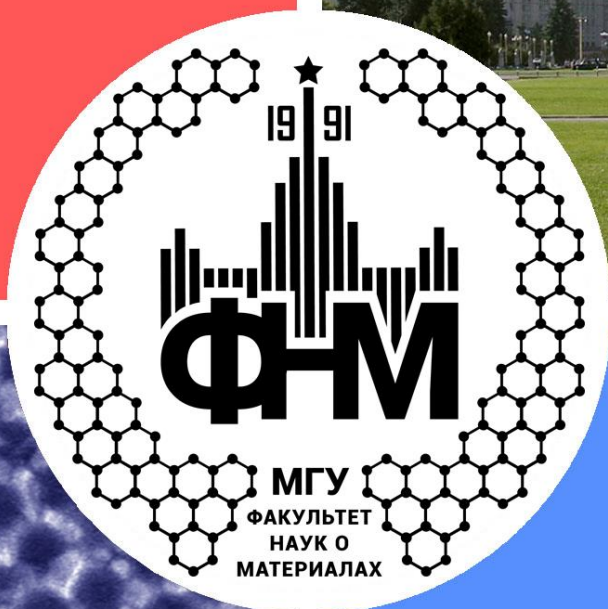
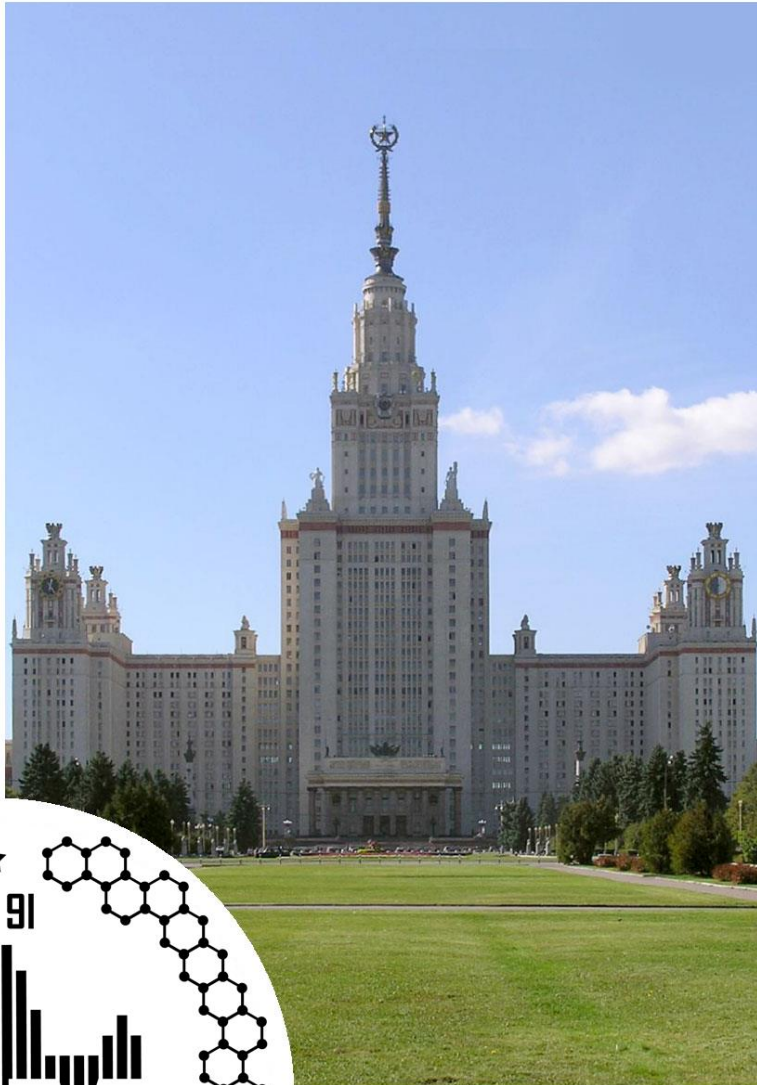


Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

2025

часть 2



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 № 2	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	7
21 мая (среда).....	7
22 мая (четверг)	8
23 мая (пятница)	9
Аннотации магистерских квалификационных работ	15
Зыбина А.И.....	15
Орлов А.К.....	17
Крот А.Д.	19
Моторин Е.А.	23
Беломестных И.А.	26
Захаров К.С.	28
Татаренко А.Ю.	30
Чжоу Цзыхао.....	31
Лаптин П.Д.....	33
Попков М.А.....	35
Улджаев Р.М.	39
Чжу Чжилинъ	41
Ян Вэньсинь	43
Хэ Юй	44
Гончаров Т.А.....	46
Кириянова А.В.	48
Е Пэйлинъ.....	51
Мороз Ю.Д.	53
Хуан Шуци.....	55

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 защитах выпускных квалификационных работ магистрантами ФНМ на одной из комиссий.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 2

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Кецко Валерий Александрович (председатель)	д.х.н., г.н.с., Центр твердофазных магнитных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
2	Антипов Евгений Викторович	член-корреспондент РАН, член Европейской Академии наук, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой электрохимии, заведующий лабораторией неорганической кристаллохимии и заведующий лабораторией фундаментальных исследований проблем получения алюминия, химический факультет МГУ
3	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, д.х.н., г.н.с., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
4	Васильев Роман Борисович	д.х.н., профессор, факультет наук о материалах МГУ; профессор, заведующий лабораторией химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
5	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
6	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
7	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
8	Кискин Михаил Александрович	д.х.н., профессор РАН, в.н.с., лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
9	Колмаков Алексей Георгиевич	член-корреспондент РАН, д.т.н., заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
10	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
11	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, заместитель генерального директора по научной и инновационной работе ФИЦ Кольский научный центр РАН
12	Шевельков Андрей Владимирович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
13	Яшина Лада Валерьевна	д.х.н., в.н.с., кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
	Семенова Анна Александровна (секретарь)	к.х.н., ассистент кафедры наноматериалов, факультет наук о материалах 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	Зыбина Александра Ильинична	Модификация электродов и интерфейсов для улучшения циклируемости натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Бобылёва Зоя Владимировна	к.х.н., н.с. Каторова Наталья Сергеевна Лаборатория материалов для электрохимических источников энергии №26, ИОХ РАН
11:50 – 12:35	Орлов Алексей Константинович	Селективная экстракция палладия(II) N- и O-донорными гетероциклическими лигандами	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Евсюнина Мария Валерьевна	к.х.н., с.н.с. Казаков Андрей Геннадьевич Лаборатория радиохимии, ГЕОХИ РАН
12:35 – 13:20	Крот Анна Дмитриевна	Координация уранил-катиона, адсорбированного на глинистых минералах	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Власова Ирина Энгельсовна	к.г.-м.н., в.н.с. Крупская Виктория Валерьевна Лаборатория кристаллохимии минералов, ИГЕМ РАН
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Моторин Егор Александрович	Планарные композитные структуры на основе диоксида титана и наночастиц золота и серебра в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович; м.н.с. ИОНХ РАН Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., в.н.с. Броцман Виктор Андреевич НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Беломестных Илья Андреевич	Мембраны на основе МХеде в процессах очистки воды	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич; м.н.с. Кан Алёна Станиславовна	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
15:20 – 16:05	Захаров Кирилл Сергеевич	Электродные материалы для селективной экстракции лития из водных электролитов	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич	к.х.н., в.н.с. Броцман Виктор Андреевич НИЛ термохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ

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	Татаренко Артём Юрьевич	Гидротермальный синтез, структура, электрические и оптические свойства плёнок VO ₂	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., главный менеджер Гаврилов Антон Иванович АО «Кольская ГМК»
11:50 – 12:35	Чжоу Цзыхао	Особенности кристаллизации фосфатов LiMPO ₄ (M = Fe, Mn) при сольвотермальном синтезе материалов	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии; Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Жарикова Эмилия Владимировна; к.х.н., в.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.т.н., н.с. Бабкин Александр Викторович Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Лаптин Пётр Денисович	Новые электродные материалы для симметричного твердооксидного топливного элемента на основе железо- и алюминийсодержащих оксидов со структурой перовскита	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н., в.н.с. Дрожжин Олег Андреевич Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Попков Матвей Андреевич	Пероксидазаподобная активность наноматериалов на основе диоксида церия: анализ колориметрическим и хемилюминесцентным методами	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов Владимир Константинович; к.б.н., с.н.с. Созарукова Мадина Магамедовна	д.б.н., зав.лаб. Костюк Светлана Викторовна Лаборатория молекулярной биологии, Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова
14:35 – 15:20	Улджаев Рамзшох Махмудович	Поиск, синтез и диагностика йодатов и йодатфторидов Cs-Sc	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф., в.н.с. Долгих Валерий Афанасьевич; асп. 4 г/о ХФ Григорьева Оксана Петровна	к.х.н., с.н.с. Казаков Сергей Михайлович Межкафедральная научно-исследовательская лаборатория фундаментальных исследований проблем получения алюминия, химический факультет МГУ

15:20 – 16:05	Чжу Чжилинь	Синтез и фотолуминесцентные свойства бромовисмутатов со структурой двойного перовскита	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ; Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., с.н.с. Ковалев Иван Александрович Лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов (№4), ИМЕТ РАН
16:05 – 16:50	Ян Вэньсинь	Синтез пористых пленок серебра со структурой инвертированного опала для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., с.н.с. Саполетова Нина Александровна НИЛ кинетики электродных процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ

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	Хэ Юй	Новые тройные галлиды в системах Ce-Pd-Ga и Ce-Ni-Ga: получение и кристаллическая структура	НИЛ неорганических композиционных материалов, кафедра общей химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Федораев Иван Игоревич	к.х.н., ст. преп. Захарова Елена Юрьевна Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Гончаров Тимофей Андреевич	Гетеро-биметаллические комплексы Ru(II)/M (M=Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺) как фотосенсибилизаторы для газовых сенсоров, работающих в отсутствие термического нагрева	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., в.н.с. Капитанова Олеся Олеговна Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Кириянова Алина Владимировна	Синтез литий-проводящих керамических электролитов для твердотельных аккумуляторов	Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Капитанова Олеся Олеговна; асп. 2 г/о ФНМ Яковлев Илья Иванович	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				

13:50 – 14:35	Е Пэйлинь	Литий-проводящий твердотельный электролит со структурой NASICON	Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Капитанова Олеся Олеговна; асп. 2 г/о ФНМ Яковлев Илья Иванович	к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ
14:35 – 15:20	Мороз Юлия Дмитриевна	Получение материалов на основе ванадатов кобальта (II) и никеля (II) для электрохимических приложений	НИЛ катализа и газовой электрохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Столбов Дмитрий Николаевич; инж. Осипов Николай Игоревич	д.х.н., г.н.с. Шляхтина Анна Викторовна Лаборатория функциональных нанокompозитов, отдел кинетики и катализа, ФИЦ ХФ РАН
15:20 – 16:05	Хуан Шуци	Синтез моноионных магнитов на основе ионов диспрозия и тербия в структурах алюминатов, галлатов и титанатов	НИЛ неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Казин Павел Евгеньевич; к.х.н., доц. Васильев Александр Витальевич	к.х.н., н.с. Веселова Варвара Олеговна Лаборатория новых антибактериальных координационных соединений, ИОНХ РАН
16:05 – 16:30	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Модификация электродов и интерфейсов для улучшения циклируемости натрий-ионных аккумуляторов

Зыбина А.И.

Руководитель: к.х.н., н.с. Бобылева З.В.

Натрий-ионные аккумуляторы перспективны для стационарных источников энергии и электромобилей благодаря низкой стоимости и распространенности натрия. Электродные материалы обычно исследуют в полужайках с неограниченным запасом ионов натрия, где в качестве противоэлектрода используется металлический натрий. Однако такие условия не полностью отражают реальную работу аккумулятора. Электрохимические характеристики материалов в полужайках могут существенно отличаться от тех, что они показывают в полных ячейках, где запас ионов ограничен катодным материалом. Для таких долгоиграющих приложений, как электромобили и стационарные источники энергии, важен параметр сохранения емкости во время циклирования, поскольку потеря емкости напрямую влияет на срок службы аккумуляторов. Поэтому для коммерциализации натрий-ионных аккумуляторов необходимо сосредоточиться на изучении полных ячеек.

В связи с этим, целью данной работы является исследование натрий-ионных аккумуляторов в конфигурации полной ячейки для повышения сохранения емкости при длительном циклировании.

В качестве анодного материала был выбран неграфитизируемый углерод (НС), который является наиболее перспективным вариантом. В качестве катодных материалов использовались слоистый оксид ($\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) и пиррофосфат натрия-ванадия (NaVP_2O_7). Для проведения электрохимических экспериментов были изготовлены электролиты следующего состава – 1М NaPF_6 в EC: DEC = 1:1 с добавлением 1% FEC и 1М NaPF_6 в EC: PC = 1:1. Исследовались различные параметры, такие как соотношение масс катодного и анодного материалов, пренатрирование, а также диапазон рабочего потенциала с целью выявления оптимальных условий для эффективной работы аккумуляторов.

Изменение соотношений масс катодного и анодного материалов не оказывает значительного влияния на удельную емкость и кулоновскую эффективность, однако влияет на сохранение емкости в процессе циклирования. Это связано с тем, что при избытке катодного материала натрий может осаждаться на поверхности анода. В результате были определены оптимальные значения соотношения масс для $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и для NaVP_2O_7 . Далее был исследован диапазон рабочего потенциала. Снижение верхней границы потенциала помогает уменьшить влияние побочных процессов, таких как окисление электролита на катоде, но при этом снижает общую емкость ячейки. Уменьшение нижней границы потенциала позволяет немного повысить емкость. Наибольшее сохранение емкости для полной ячейки на основе $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ после 200 циклов наблюдается при диапазоне 1.5–3.8 В. Также удалось достичь существенного увеличения начальной удельной емкости (на 10–20%) полных ячеек за счет пренатрирования.

В ходе исследования были определены оптимальные соотношения масс катодного и анодного материалов, параметров пренатрирования и диапазон рабочего потенциала, при которых достигаются наилучшие результаты по сохранению емкости. Полученные результаты крайне важны для дальнейшей разработки натрий-ионных аккумуляторов.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/workers/621790286/>):

1. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Gorshkov V.S., Zybina A.I., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V., *Design of the particle size and morphology of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries through hydrothermal carbonization* // **Journal of The Electrochemical Society**, 2024, 171 (6), P. 060512, doi: 10.1149/1945-7111/ad51ad
2. Sultanova Y.V., Apostolova M.O., Maidan M.T., Zybina A.I., Fefelov M.A., Safiullina A.R., Kubarkov A.V., Sobolev N.A., Ryazantsev S.V., Alekseeva A.M., Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Antipov E.V., *Optimizing Disorder: Pretreatment Strategies for Saccharide- Based Hard Carbon Anodes in Na-Ion Batteries* // **Journal of The Electrochemical Society**, 2024, 171 (12), P. 120533, doi: 10.1149/1945-7111/ada069
3. Istomin S.Y., Pugolovkin L.V., Dosaev K.A., Mikheev I.V., Strebkov D.A., Zybina A.I., Tsirlina G.A., *The effect of turbostratic stacking and interlayer disorder on the birnessite recharging* // **Journal of Solid State Electrochemistry**, 2025. P. 1-16, doi: 10.1007/s10008-025-06274-5

Modification of electrodes and interfaces to improve cycling stability of sodium-ion batteries

Zybina A.I.

Supervisor: PhD, research scientist Bobyleva Z.V.

Sodium-ion batteries are promising for stationary energy sources and electric vehicles due to their low cost and prevalence of sodium. Electrode materials are usually examined in semi-cells with an unlimited supply of sodium ions, where metallic sodium is used as a counterelectrode. However, such conditions do not fully reflect the actual operation of the battery. The electrochemical characteristics of materials in semi-cells may differ significantly from those shown in full cells, where the ion supply is limited by the cathode material. For long-lasting applications such as electric vehicles and stationary energy sources, the capacity retention parameter during cycling is important, since loss of capacity directly affects battery life. Therefore, for the commercialization of sodium-ion batteries, it is necessary to focus on the study of complete cells.

In this regard, the purpose of this work is to study sodium-ion batteries in a full-cell configuration to increase capacity retention during long-term cycling.

Non-graphitizable carbon (HC) was chosen as the anode material which is the most promising option. Layered oxide ($\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) and sodium vanadium pyrophosphate (NaVP_2O_7) were used as cathode materials. For electrochemical experiments, electrolytes of the following composition were produced: 1M NaPF_6 in EC: DEC = 1:1 with the addition of 1% FEC and 1M NaPF_6 in EC: PC = 1:1. Various parameters such as the mass ratio of the cathode and anode materials, presodiation, and the operating potential range were studied in order to identify optimal conditions for efficient battery operation.

Changing the mass ratios of the cathode and anode materials does not significantly affect the specific capacitance and Coulomb efficiency, however, it affects the storage capacity during cycling. This is because when there is an excess of cathode material, sodium can be deposited on the surface of the anode. As a result, optimal mass ratio values were determined for $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ and for NaVP_2O_7 . Next, the range of operating potential was investigated. Lowering the upper limit of the potential helps to reduce the effects of side processes such as electrolyte oxidation at the cathode, but at the same time reduces the overall capacity of the cell. Reducing the lower limit of the potential allows you to slightly increase the capacity. The greatest capacity retention for a full cell based on $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ after 200 cycles is observed at a range of 1.5–3.8 V. It was also possible to achieve a significant increase in the initial specific capacity (by 10-20%) of full cells due to presodiation.

During the study, the optimal mass ratios of cathode and anode materials, prenatation parameters and the range of operating potential were determined, at which the best results in maintaining capacity are achieved. The results obtained are extremely important for the further development of sodium-ion batteries.

Селективная экстракция палладия(II) N- и O-донорными гетероциклическими лигандами

Орлов А.К.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Евсюнина М.В.

Металлы платиновой группы (МПГ), в частности палладий, имеют стратегическое значение для многих отраслей промышленности, включая автомобильную, химическую, ювелирную и электронную. Истощение природных месторождений и рост потребности в этих металлах стимулируют поиск альтернативных источников и разработку эффективных методов их извлечения. Особый интерес представляют высокоактивные жидкие отходы (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива, содержащие значительные количества палладия и других МПГ, преимущественно в виде нерадиоактивных или слаборадиоактивных изотопов.

Целью данной работы является разработка эффективных и селективных экстракционных систем для извлечения палладия(II) из азотнокислых и солянокислых растворов на основе N- и O-донорных гетероциклических лигандов. Особое внимание уделено молекулярному дизайну экстрагентов для достижения оптимального сочетания экстракционной способности, селективности и возможности реэкстракции.

В ходе исследования был изучен ряд N- и O-донорных лигандов на основе фенантролина, нафтиридина, пиридина и бипиридина. Жидкостную экстракцию проводили в системе Ф-3/водный раствор с различными концентрациями кислот (HNO_3 , HCl) при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Концентрацию металлов в водной фазе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, а радионуклидов (^{241}Am , ^{152}Eu) – гамма-спектроскопией с использованием высокочистого германиевого детектора GR 3020. Структуру образующихся комплексов устанавливали методами спектрофотометрического титрования в ацетонитриле и рентгеноструктурного анализа монокристаллов, выращенных изотермической перекристаллизацией из смеси хлороформа и ацетонитрила. Для определения стехиометрии комплексообразования изучалась нагрузочная способность лигандов при постоянной концентрации экстрагента и варьировании концентрации палладия.

В ходе исследования выявлены существенные различия в экстракционной способности изученных лигандов. Высокоэффективные экстрагенты (DYP-9, ANA-238) демонстрируют коэффициенты распределения до 500 и быстрое достижение равновесия (20-30 минут), в то время как экстрагенты со средней эффективностью (NL32, NL34, JIK-131) характеризуются значениями $D \approx 0.5-2,3$ с более длительным временем установления равновесия (30-60 минут). Установлена четкая зависимость экстракционной способности от размера цикла заместителя в фенантролиновых производных: переход от пятичленного к семичленному циклу увеличивает эффективность экстракции. Важным результатом является обнаружение различного поведения нитратных и хлоридных комплексов палладия(II): максимальные коэффициенты распределения для хлорида палладия ниже, чем для нитрата. Показано высокая селективность изученных лигандов по отношению к палладию в присутствии лантаноидов и актинидов, с коэффициентами селективности до 1000, что существенно превышает минимально требуемое значение $SF \geq 5$.

В результате проведенного исследования впервые установлены фундаментальные закономерности в ряду структура-свойство для N-донорных гетероциклических лигандов в процессах экстракции палладия(II). Полученные данные о влиянии размера металлоцикла, природы донорных атомов и кислотности среды на эффективность и селективность

извлечения потенциально позволят разработать методику выделения палладия, подходящую для промышленного масштабирования.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/235640763/>):

1. Орлов А.К., Галушин А.А., Карякин А.А., Комкова М.А., *Bioelectrocatalysis by pqq-glucose dehydrogenase enhanced by electropolymerized azines for advanced biosensors* // **3rd European BioSensor Symposium EBS ONLINE 2021**, 2021.
2. Orlov A.K., Galushin A.A., Komkova M.A., Karyakin A.A., *Bioelectrocatalysis by pqq-glucose dehydrogenase enhanced by electropolymerized azines for advanced biosensors* // **Mendeleev 2021, the XII International Conference on Chemistry for Young Scientists**, St. Petersburg, 2021.
3. Орлов А.К., Галушин А.А., Карякин А.А., Комкова М.А., *Высокоэффективные глюкозные биосенсоры на основе пирролохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей* // **XXXI Менделеевская конференция молодых ученых**, Перо Москва, 2021.
4. Орлов А.К., Галушин А.А., Комкова М.А., *Биосенсоры второго поколения на основе пирролохинолинхинон-зависимой глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020** / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Москва: Москва, 2020.
5. Галушин А.А., Орлов А.К., Комкова М.А., Карякин А.А., *Биосенсоры второго поколения на основе глюкозодегидрогеназы и проводящих полимеров азиновых красителей* // **X Юбилейная Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа ЭМА-2020**, 2019.
6. Komkova M.A., Orlov A.K., Galushin A.A. et al. *Anchoring pqq-glucose dehydrogenase with electropolymerized azines for the most efficient bioelectrocatalysis* // **Analytical Chemistry**, 2021, 93, 35, 12116–12121. DOI: 10.1021/acs.analchem.1c02664.

Selective palladium(II) extraction by N- and O-donor heterocyclic ligands

Orlov A.K.

Supervisor: PhD, senior researcher Evsiunina M.V.

Platinum group metals (PGMs), particularly palladium, are of strategic importance for many industrial sectors, including automotive, chemical, jewelry, and electronics. The depletion of natural deposits and increasing demand for these metals stimulate the search for alternative sources and the development of effective extraction methods. High-level liquid waste (HLW) from spent nuclear fuel reprocessing is of particular interest, as it contains significant amounts of palladium and other PGMs, predominantly in the form of non-radioactive or low-radioactive isotopes.

The aim of this work is to develop effective and selective extraction systems for palladium(II) recovery from nitric and hydrochloric acid solutions based on N- and O-donor heterocyclic ligands. Special attention is paid to the molecular design of extractants to achieve an optimal combination of extraction capacity, selectivity, and stripping efficiency.

In the course of the research, a series of N- and O-donor ligands based on phenanthroline, naphthyridine, pyridine, and bipyridine was studied. Liquid extraction was carried out in an F-3/aqueous solution system with various acid concentrations (HNO₃, HCl) at a temperature of 25±1°C. The concentration of metals in the aqueous phase was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry, and radionuclides (²⁴¹Am, ¹⁵²Eu) by gamma spectroscopy using a high-purity germanium detector GR 3020. The structure of the formed complexes was established by spectrophotometric titration in acetonitrile and X-ray structural analysis of single crystals grown by

isothermal recrystallization from a mixture of chloroform and acetonitrile. To determine the stoichiometry of complex formation, the loading capacity of ligands was studied at a constant extractant concentration with varying palladium concentration.

The study revealed significant differences in the extraction capacity of the studied ligands. Highly effective extractants (DYP-9, ANA-238) demonstrate distribution coefficients up to 500 and rapid equilibrium attainment (20-30 minutes), while extractants with medium efficiency (NL32, NL34, JIK-131) are characterized by D values of $\approx 0.5-2.3$ with longer equilibration times (30-60 minutes). A clear dependence of extraction capacity on the size of the substituent cycle in phenanthroline derivatives has been established: the transition from a five-membered to a seven-membered cycle increases extraction efficiency. An important finding is the different behavior of nitrate and chloride complexes of palladium(II): maximum distribution coefficients for palladium chloride are lower than for nitrate. The high selectivity of the studied ligands for palladium in the presence of lanthanides and actinides was demonstrated, with selectivity coefficients up to 1000, which significantly exceeds the minimum required value of $SF \geq 5$.

As a result of the research, fundamental structure-property relationships for N-donor heterocyclic ligands in palladium(II) extraction processes have been established for the first time. The obtained data on the influence of metallocycle size, donor atom nature, and medium acidity on the efficiency and selectivity of palladium extraction open up the possibility for directed synthesis of new extractants with improved characteristics.

Координация уранил-катиона, адсорбированного на глинистых минералах

Крот А.Д.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Власова И.Э.

Исследование механизмов взаимодействия ионов тяжелых металлов с глинистыми минералами является одним из основных научных направлений, развивающихся с целью совершенствования технологий по захоронению радиоактивных отходов и прогнозирования поведения загрязнителей в окружающей среде. На уровне макро-характеристик, таких как ёмкость катионного обмена, адсорбционная способность и т.д., поведение ионов металлов в присутствии глинистых минералов достаточно широко исследовано. Однако, структура адсорбированных комплексов на атомарном уровне остается не до конца изученной ввиду ограниченности набора подходящих методов анализа.

Целью магистерской выпускной квалификационной работы являлось установление координации уранил-катиона на поверхности глинистых минералов группы смектитов в зависимости от особенностей строения глинистого минерала и внешних условий среды. Задачи исследования включали: установление макроскопических характеристик адсорбции урана на глинистых минералах группы смектитов; получение информации о локальной структуре адсорбированных комплексов экспериментальными методами; молекулярное моделирование поведения уранил-катиона на поверхности глинистого минерала в зависимости от его строения; установление геометрических параметров адсорбированных комплексов заданной структуры расчетными методами; установление координации уранил-катиона на поверхности глинистых минералов на основании расчетных и экспериментальных данных.

Для установления параметров локального окружения уранил-катиона в адсорбированных комплексах использовался метод спектроскопии рентгеновского поглощения в области протяженной тонкой структуры. Анализ параметров взаимодействия уранил-катиона с глинистыми минералами в зависимости от величины и расположения отрицательного заряда в слое проводился с помощью метода классической молекулярной динамики. Для получения параметров локального окружения уранил-катиона в заданных

конфигурациях краевых комплексов, применяли метод молекулярной динамики из первых принципов.

В ходе работы получены зависимости коэффициента распределения уранил-катиона от pH для глин трех месторождений. Основным параметром, влияющим на координацию уранил-катиона на поверхности глинистого минерала, является pH среды. Зависимость от специфических параметров бентонитовых глин разных месторождений и исходной концентрации уранил-катиона в диапазоне 150-6500 мкг/г незначительна. Получены параметры локального окружения уранил-катиона в наиболее устойчивых комплексах на боковых поверхностях типов (110) и (010). Описание экспериментальных данных с помощью теоретических моделей показывает, что: при pH 3 преобладающей формой является внешнесферный комплекс на базальной поверхности глинистого минерала; при pH 5 наибольшую долю в физико-химических формах адсорбированного урана имеет комплекс $\equiv\text{AlOHO}_a\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ на поверхности (110); при pH 8 наибольший вклад вносят комплексы на поверхности (010) с конфигурациями $\equiv(\text{Al/Mg})(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ и $\equiv\text{MgOHSiOUO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$.

С помощью комбинации экспериментальных и расчетных методов установлены координация и локализация адсорбированных комплексов уранил-катиона на поверхности глинистого минерала группы смектитов в зависимости от внешних условий.

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

1. Charkin D., Kireev V., Krupenikov N., Dmitriev D., Dorogov D., Aksenov S., Zagidullin K. A., Volkov M. A., Novikov A. P., Nevolin I., Krot A., Grigoriev M. S., Krivoborodov E., Sitanskaia A., Tananaev I. G. *Ammonium 18-crown-6 complexes with tetrahedral monoanions: X-ray, thermal and comparative analysis of non-covalent interactions* // **CrystEngComm** 2025, DOI: 10.1039/D4CE01254B.
2. Poliakova T., Nevolin I., Shiryaev A., Fedoseev A., Grigoriev M., Averin A., Vubkova V., Novichkov D., Trigub A., Krot A., Volgin M., Matveev P. *Structural Regularities, Thermal Stability, and Nature of Chemical Bonding in the Series of Actinide Double Sulfates $\text{Cs}[\text{An}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{An} = \text{U}, \text{Np}, \text{Pu}, \text{or Am}$)* // **Inorganic Chemistry**, 2025, 64, p. 3664–3676.
3. Krot A.D., Borisova N.E., Novichkov D.N., Trigub A.L., Fedoseev A.M., Sivolap A.A., Grigoriev M.S., Kalle P., Petrov V.G., Kalmykov S.N., Matveev P.I., *Redox transformations and cation-cation interactions of neptunium in organic solutions* // **Inorganic Chemistry Frontiers** 2025, 12, 2759.
4. Koshelev D.S., Orlova A.V., Tcelykh L.O., Krot A.D., Kuznetsov K.M., Utochnikova V.V., *$\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ for luminescent thermometry: Stokes vs Anti-Stokes* // **Optical Materials** 2025, 159, 116582.
5. Krot A.D., Vlasova I.E., Tararushkin E.V., Kalinichev A.G., *Atomistic Computer Simulations of Uranyl Adsorption on Hydrated Illite and Smectite Surfaces* // **Minerals**, 2024, 14, 109.
6. Gerber E.A., Krot A.D., Chernyshev V.V., Trigub A.L., Sobolev N.A., Averin A.A., Maksimov S., Svetogorov R., Nevolin I.M., *Ammonium Polyuranates: Old Dog, New Structural Tricks*, **Inorganic Chemistry**, 2024, 63, p. 13402–13412.
7. Krot A.D., Savilov S.V., Arkhipova E.A., Kalmykov S.N., *Stability of iron single atoms in graphene structures from X-ray absorption spectroscopy data* // **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 2024, 39, p. 71–75.
8. Poliakova T.R., Krot A.D., Trigub A.L., Nevolin I.M., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Vlasova I.E., Matveev P.I., Kalmykov S.N., *Uranium oxides structural transformation in human body liquids* // **Scientific Reports**, 2023, 13, p. 1–11.
9. Gerber E.A., Krot A.D., Andreadi K., Averin A.A., Shiryaev A.A., Trigub A.L., Sobolev N., Nevolin I.M., *U(VI) hydrazinates: structural and thermal decomposition features* // **New Journal of Chemistry**, 2023, 47, p. 10178–10186.
10. Bulushev D.A., Golub F.S., Trubina S.V., Zvereva V.V., Bulusheva L.G., Gerasimov E.Y., Navlani-García M., Krot A.D., Sekhar Jena H., *Single-Atom Pd Catalysts Supported on Covalent*

- Triazine Frameworks for Hydrogen Production from Formic Acid* // **ACS Applied Nano Materials**, 2022, 5, p. 12887-12896.
11. Nevolin I.M., Petrov V.G., Grigoriev M.S., Averin A.A., Shiryayev A.A., Krot A.D., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Fedoseev A. M., *Crystal Structure of Mixed Np(V)-Ammonium Carbonate* // **Symmetry**, 2022, 14(12), 2634.
 12. Krot A.D., Vlasova I.E., Trigub A.L., *Uranium speciation in coal fragments of radioactively contaminated soil* // **MRS Advances**, 2022, 7, p. 144–148.
 13. Krot A.D., Vlasova I.E., Trigub A.L., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Kalmykov S.N. *From EXAFS of reference compounds to U(VI) speciation in contaminated environments* // **Journal of Synchrotron Radiation**, 2022, 29, p. 303–314.
 14. Крот А.Д., Борисова Н.Е., Новичков Д.А., Тригуб А.Л., Матвеев П.И. *Окислительно-восстановительные превращения нептуния в полярных органических растворах полиидентатных лигандов* // **АПНХ-2024**, сборник тезисов. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, 15-17 ноября 2024.
 15. Krot A.D., Tararushkin E.V., Trigub A.L., Vlasova I.E., Kalinichev A.G. *Structural features of U(VI) sorbed on clay minerals* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Федеральная территория «Сириус», Университет «Сириус», Россия, 7-11 октября 2024.
 16. Krot A.D., Izosimova Y.G., Tolpeshta I.I., Vlasova I.E. *U(VI) sorption on natural soil* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Федеральная территория «Сириус», Университет «Сириус», Россия, 7-11 октября 2024.
 17. Крот А.Д., Тарарушкин Е.В., Тригуб А.Л., Власова И.Э. *Локальная структура комплексов уранил-катиона, сорбированного на глинистых минералах* // **Курчатовский форум «Исследования с применением синхротронного излучения, нейтронов и электронов» (Курчатов ФСНЭ 2024)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-18 октября 2024.
 18. Krot A.D., Matveev P.I., *Spectroscopic investigation of Np(V) complexes with N,O-donor ligand in organic phase* // **XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2024»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 2-6 сентября 2024.
 19. Крот А.Д., Власова И.Э. *Влияние компонентов почвы на закономерности сорбции урана* // **Радиобиология и экологическая безопасность – 2024**, г. Гомель, Республика Беларусь, 30-31 мая 2024.
 20. Krot A.D., Trigub A.L., Yapaskurt V.O., Tolpeshta I.I., Vlasova I.E. *XAS Investigation of U Local Structure in Nuclear Legacy Sites* // **II International Conference «Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials»**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 23-27 октября 2023.
 21. Крот А.Д., Власова И.Э. *Структура соединений U(VI) в радиоактивно-загрязненных объектах* // **V Международная научная конференция «Наука будущего» и VIII Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – наука молодых»**, сборник тезисов. Орел, Россия, 20-23 сентября 2023.
 22. Krot A.D., Tararushkin E.V., Trigub A.L., Vlasova I.E. *The structure of uranyl sorbed on smectite clays: experiment and modelling* // **Goldschmidt 2023**, сборник тезисов. Лион, Франция, 9-14 июля 2023.
 23. Крот А.Д., Тарарушкин Е.В., Власова И.Э., Калинин А.Г. *Атомистическое моделирование поведения UO₂²⁺ на внешней базальной поверхности глинистых минералов с различным распределением заряда* // **VI Российское совещание по глинам глинистым минералам «Глины-2023»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 13-16 июня 2023.
 24. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Япаскерт В.О., Власова И.Э. *Локальная структура U(VI) в радиоактивно-загрязненном грунте* // **Радиобиология и экологическая безопасность — 2023**, сборник тезисов. Гомель, Беларусь, 25-26 мая 2023, с. 141-144.
 25. Крот А.Д., Власова И.Э. *Структура комплексов уранила на глинистых минералах группы смектитов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.

26. Крот А.Д., Гербер Е.А., Неволин Ю.М. Структура соединений из семейства полиуранатов аммония // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-7 апреля 2023, с. 203.
27. Крот А.Д., Тарарушкин Е.В., Тригуб А.Л., Власова И.Э. Структуры комплексов уранила, сорбированного на глинистых минералах группы смектитов: эксперимент и атомистическое моделирование // **65-я Всероссийская научная конференция МФТИ**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-8 апреля 2023.
28. Krot A.D., Savilov S.V., Arkhipova E.A., Kalmykov S.N. Transformations of Fe in graphene nanoflakes under oxidation treatment // **International Conference "Synchrotron Radiation Techniques for Catalysts and Functional Materials"**, book of abstracts. Novosibirsk, Russia, October 31- November 3, 2022, p. 74.
29. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю. Власова И.Э. Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах разного состава // **Радиохимия-2022**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022, с. 402.
30. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Власова И.Э. Uranium speciation on various natural sorbents: clay, goethite, peat // **LXXII International conference "Nucleus-2022: Fundamental problems and applications"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-16 июля 2022, с. 349-350.
31. Крот А.Д., Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю. Власова И.Э. Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах Катч и МХ-80 // **VII Российская Школа по глинистым минералам «Argilla Studium-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-22 апреля 2022, с. 58-59.
32. Крот А.Д., Гербер Е.А., Неволин Ю.М. Исследование продуктов осаждения урана(VI) гидразингидратом // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 672.
33. Крот А.Д., Тригуб А.Л., Власова И.Э. Спектроскопия рентгеновского поглощения для определения физико-химических форм урана в загрязненных грунтах АО «АЭХК» // **XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова "Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-23 ноября 2021, с. 127.
34. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. Determination of Uranium speciation for low-level waste management of nuclear legacy sites // **45th Scientific Basis for Nuclear Waste Management Symposium**, book of abstracts. Julich, Germany, October 25-28, 2021, p. 44.
35. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. Uranium speciation models in contaminated soils // **Goldschmidt**, book of abstracts. Lyon, France, July 4-9, 2021.
36. Krot A.D., Trigub A.L., Vlasova I.E. U L3 edge EXAFS data on uranyl compounds and surface species // **Uranium Science**, book of abstracts. Bristol, UK, June 29- July 1, 2021, p. 27.
37. Крот А.Д. Изучение сорбции урана на природных сорбентах методом XAFS-спектроскопии // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 802.
38. Krot A.D., Vlasova I.E. XAFS data on Uranium speciation in radioactively contaminated soils// **50èmes Journées des Actinides**, book of abstracts. Brittany, France, March 22-25, 2020, p. 35.
39. Крот А.Д., Власова И.Э. Формы урана в радиоактивно загрязненных грунтах // **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. 37.
40. Крот А.Д. Стандартные образцы соединений уранила для определения форм урана в объектах ядерного наследия // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1019.

The coordination of uranyl cation adsorbed on clay minerals

Krot A.D

Supervisor: PhD, senior researcher Vlasova I.E.

The study of the interaction between heavy metal ions and clay minerals is a major area of research aimed at improving technologies for radioactive waste disposal and predicting the behavior of pollutants in the environment. On a macroscopic level, the behavior of metal ions in clay mineral systems has been well studied through measurements of cation exchange capacity, adsorption capacity, etc. However, at the atomic scale, the structure of adsorbed complexes remains poorly understood due to limitations in appropriate analytical techniques.

The aim of the work was to investigate the coordination of uranyl cations adsorbed on clay minerals of the smectite group, as a function of structural features of these minerals and environmental conditions. The research objectives included: determining the macroscopic characteristics of uranium adsorption on smectite clay minerals; obtaining information on the local structure of adsorbed uranyl complexes using experimental methods; simulations of the behavior of uranyl ions on the surface of smectites, depending on their structure; calculating geometric parameters of adsorbed complexes with a specific structure using computational techniques; establishing the coordination of uranyl ions on smectite surfaces based on the combination of computational and experimental results.

To determine the parameters of the local environment of adsorbed uranyl cation, extended X-ray absorption fine structure spectroscopy was used. The analysis of the local structure dependence on the magnitude and localization of the negative charge in the layer of clay mineral was performed using the classical molecular dynamics simulations. The parameters of the local environment of the adsorbed uranyl cation for specified configurations of edge complexes were obtained using first principle molecular dynamics simulations.

In the course of the work, the dependences of the uranyl cation distribution coefficient on pH for clays from three different deposits were obtained. The main factor affecting the coordination of the uranyl cation on the surface of clay minerals is the pH of the solution. The dependence on specific parameters of bentonite clays from different deposits and the initial concentration of uranyl cation in the range of 150-6500 µg/g was found to be insignificant. Parameters of the local environment of uranyl ions in the most stable complexes on the (110) and (010) surfaces were determined. Analysis of experimental data using theoretical models demonstrated that: at pH 3, the outer-sphere complex on the basal surface of clay mineral is the dominating complex; at pH 5, the $\equiv\text{AlOHO}_a\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ complex on the (110) surface controls the adsorbed uranium speciation; at pH 8, the most significant part of the adsorbed uranium speciation consists of complexes with configurations $\equiv(\text{Al/Mg})(\text{OH})_2\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ and $\equiv\text{MgOHSiOUO}_2(\text{H}_2\text{O})_3$ on the (010) surface.

A combination of experimental and computational techniques has been used to determine the coordination and localization of adsorbed uranyl complexes on the surface of a smectite-type clay mineral in a range of experimental conditions.

Планарные композитные структуры на основе диоксида титана и наночастиц золота и серебра в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Моторин Е.А.

Руководители: к.х.н., доц. Гаршев А.В.; м.н.с. Козлов Д.А.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) является перспективным методом детектирования органических соединений в малых концентрациях.

В настоящее время метод наиболее широко реализуется на подложках с нанесенными на их поверхность наночастицами золота и серебра, усиление КР-сигнала на таких подложках происходит в результате возбуждения поверхностного плазмонного резонанса на металлических частицах. Одной из актуальных задач, решаемых при разработке такого метода анализа, является создание материалов для получения подложек с равномерным распределением металлических наночастиц по всей поверхности, что обеспечит воспроизводимость сигнала ГКР, необходимую для аналитических приложений. Перспективным методом модификации подложек для достижения равномерного распределения металлических наночастиц по поверхности является их модификация наночастицами TiO_2 , характеризующимися большими латеральными размерами и обеспечивающими плотный контакт с частицами металла. Кроме того, за счет высокой фотокаталитической активности TiO_2 возможно окисление исследуемых органических соединений под действием УФ-излучения, что обуславливает возможность как детектирования аналита в окисленном состоянии без введения окислителей извне, так и многократного использования подложки для проведения анализа.

Таким образом, целью данной работы является получение планарных систем с поверхностью, модифицированной диоксидом титана с наночастицами золота и серебра, и демонстрирующей высокий и равномерный по площади коэффициент усиления сигнала ГКР-спектроскопии.

Для достижения поставленной цели были получены суспензии наночастиц TiO_2 , после чего они были равномерно нанесены на подложки для дальнейшего осаждения на них наночастиц металлов. Наночастицы Au и Ag осаждали из растворов HAuCl_4 и AgNO_3 соответственно, с использованием восстановителя NaBH_4 , а для контроля роста и агрегации наночастиц на поверхности применяли стабилизаторы: поливинилпирролидон (ПВП), цетилтриметиламина бромид (ЦТАБ) и цитрат натрия (Na_3Cit). Для получения биметаллических частиц Ag@Au наночастицы серебра на поверхности диоксида титана доращивали в растворе ЦТАБ, аскорбиновой кислоты, NaOH и HAuCl_4 . Анализ полученных подложек проводили, в том числе методами РЭМ, АСМ, КР-спектроскопии.

В результате работы была отработана методика получения золей атомарно тонких листов диоксида титана, а также установлены условия формирования на их основе равномерного покрытия на подложках из стекла. Обнаружено, что более плотный контакт наночастиц золота с диоксидом титана наблюдается после обработки подложек раствором хлорида олова (II), что обеспечивает гетерогенный рост наночастиц золота. Показано, что добавлением стабилизаторов удастся контролировать агрегацию наночастиц серебра в процессе роста, что позволяет получать подложки, характеризующиеся как высоким коэффициентом усиления (КУ) КР-сигнала, так и равномерным распределением наночастиц, необходимым для дальнейшего доращивания. Формирование биметаллических наночастиц Ag@Au на подложках TiO_2 приводит к значительному увеличению ГКР-активности (КУ достигает $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$).

Таким образом, в рамках ВКР был получен сенсорный материал для ГКР-спектроскопии на основе наночастиц TiO_2 и наночастиц Au и Ag, демонстрирующий высокое усиление КР-сигнала и его равномерность по поверхности подложки.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/695691682>):

1. Моторин Е.А., Гаршев А.В., Козлов Д.А., Планарные композитные структуры на основе диоксида титана и наночастиц золота и серебра в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
2. Моторин Е.А., Гаршев А.В., Козлов Д.А., Планарные композитные структуры на основе диоксида титана и наночастиц золота и серебра в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния // XV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-11 апреля 2025, с. 46.

3. 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. – T. 81. – №. 5. – C. 199-211.
4. Zhigalina O.M., Doludenko I.M., Zagorskiy D.L., Khmelenin D.N., Motorin E.A., Lukkareva S.A., Kanevsky V. M. *Matrix Synthesis and Structure of Ni/Cu and Co/Cu Nanowires with Thin Layers // Crystallography Reports*. – 2023. – T. 68. – №. 7. – C. 1235-1244.

Planar composite structures based on titanium dioxide and nanoparticles of gold and silver in surface-enhanced Raman spectroscopy

Motorin E.A.

Supervisors: PhD, associate professor Garshev A.V.; junior researcher Kozlov D.A.

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is a promising method for the detection of organic compounds at low concentrations. Currently, the method is most widely performed on substrates with gold and silver nanoparticles deposited on their surface; enhancement of the SERS signal on such substrates occurs as a result of excitation of surface plasmon resonance on metal particles. One of the important tasks, which is solved in the development of such an analysis method, is the development of materials for obtaining substrates with a uniform distribution of metallic nanoparticles over the entire surface, which will ensure the reproducibility of the SERS signal required for analytical applications. A promising method of substrates modification to achieve uniform distribution of metal nanoparticles on the surface is their modification with titania nanosheets characterized by large lateral sizes and providing sufficient contact with metal particles. In addition, the titania high photocatalytic activity allows to oxidize the organic compounds under UV irradiation, which makes it possible to detect the analyte in the oxidized state without the introduction of oxidants externally, as well as multiple use of the substrate for analysis.

Thus, the aim of this work is the development of planar systems with a surface modified by titania with gold and silver nanoparticles which exhibit high and uniform distribution of the SERS signal.

To achieve this aim, titania nanosheets suspensions were prepared, and then they were uniformly deposited on substrates for further precipitation of metal nanoparticles on them. Gold and silver nanoparticles were deposited from HAuCl_4 and AgNO_3 solutions, respectively, using NaBH_4 reducing agent, and stabilizers such as polyvinylpyrrolidone (PVP), cetyltrimethylamine bromide (CTAB) and sodium citrate (Na_3Cit) were used to control the growth and aggregation of nanoparticles on the surface. To obtain Ag@Au bimetallic particles, silver nanoparticles on titania surface were treated with a solution containing CTAB, ascorbic acid, NaOH and HAuCl_4 . The obtained substrates were analyzed by SEM, AFM, and Raman spectroscopy.

As a result of the work, the technique of obtaining the titania nanosheets sols was developed, and the conditions for its uniform deposition on glass substrates were established. It was found that a closer contact of gold nanoparticles with titania is observed after substrates treatment with tin (II) chloride solution, which provides heterogeneous growth of gold nanoparticles. It is shown that the stabilizers addition allows to control the silver nanoparticles aggregation during their growth, which results to obtain substrates characterized both by a high enhancement factor (EF) of the SERS-signal and a uniform distribution of nanoparticles necessary for their further growth. The bimetallic Ag@Au nanoparticles formation on titania substrates leads to a significant increase of SERS activity (EF reaches $(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$).

Thus, a sensing material for SERS based on titania nanosheets and gold and silver nanoparticles was obtained. Such materials demonstrate high enhancement of the Raman signal and its uniformity over the substrate surface.

Мембраны на основе MXene в процессах очистки воды

Беломестных И.А.

Руководители: к.х.н., доц. Елисеев А.А.; м.н.с. Кан А. С.

MXene – представитель класса двумерных материалов, обладающих уникальным сочетанием физико-химических свойств, что делает их перспективными материалами для применения в мембранных технологиях разделения. Возможность варьирования элементного состава и структуры MXene позволяет направленно адаптировать их свойства для решения широкого круга задач разделения, включая селективное выделение определенных компонентов из сложных смесей. Интерес к MXene обусловлен, с одной стороны, высокой эффективностью мембран на основе оксида графена в процессах выделения водной фазы, а с другой – их собственными преимуществами, такими как высокая электропроводность, повышенная механическая жесткость и широкие возможности химической модификации поверхности. Некоторые представители MXene могут демонстрировать фотокаталитическую активность, что делает их востребованными в процессах водоочистки, направленных на удаление органических загрязнителей.

Целью данной работы является изучение массопереноса (воды, спиртов, тяжелой воды и постоянных газов) через мембранные структуры на основе MXene. В рамках исследования проводится оценка фотокаталитической активности поверхности наноллистов MXene с целью определения эффективности их использования для деструкции органических загрязнителей. Также рассматривается возможность модификации половолоконных контакторов с использованием MXene для интенсификации процессов очистки воды. Для достижения поставленных целей проведен анализ и разработка методик синтеза монослойных наноллистов MXene. Полученные материалы детально охарактеризованы комплексом физико-химических методов для установления взаимосвязи между условиями синтеза и структурой MXene.

С целью изучения массопереноса постоянных газов через мембраны на основе MXene была разработана экспериментальная установка для измерения газопроницаемости. Оценка фотокаталитических свойств MXene осуществлялась путем сравнительного анализа концентрации модельного красителя в пермеате, отобранном через равные промежутки времени, при воздействии ультрафиолетового излучения (эксперимент в условиях светового облучения) и в его отсутствие (эксперимент в темноте).

Результаты экспериментов по фотокаталитической активности показали, что концентрация модельного красителя снижалась, в то время как объем пермеата увеличивался, что указывает на перенос красителя через мембранную структуру. Установлено, что концентрация красителя в пермеате, полученном в условиях светового облучения, была заметно ниже, чем в темновом эксперименте, что свидетельствует о проявлении фотокаталитической активности материала MXene.

Определение газопроницаемости мембран осуществлялось на основе анализа изменения перепада давления между надмембранным и подмембранным пространствами. Полученные значения газопроницаемости варьировались в зависимости от природы исследуемого газа, что указывает на потенциальную возможность применения данных мембран в процессах газоразделения.

В результате, в рамках данной работы была исследована газопроницаемость мембран на основе MXene по отношению к постоянным газам, исследован массоперенос воды, спирта и тяжелой воды, исследована фотокаталитическая активность селективных слоев MXene на различных подложках. Кроме того, был разработан модифицированный половолоконный контактор с селективным слоем MXene, нанесенным на внутреннюю поверхность волокон, и исследована эффективность его применения для фотокаталитической очистки воды.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/696289195/>):

1. Беломестных И.А., Кан А.С., Елисеев А.А., *Модификация мембранных контакторов на основе полых волокон с помощью MXenes для процессов очистки воды* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, сборник трудов. Красновидово, Россия, 15-17 ноября 2024, с. 37-38.

MXene-based membranes for water treatment

Belomestnykh I.A.

Supervisors: PhD, associate professor Eliseev A.A.; junior researcher Kan A.S.

MXene is a representative of a class of two-dimensional materials possessing a unique combination of physical and chemical properties, which makes them promising materials for application in membrane separation technologies. The possibility of varying the elemental composition and structure of MXene allows to adapt their properties to solve a wide range of separational problems, including selective separation of certain components from complex mixtures. The interest in MXene is due, on the one hand, to the high efficiency of graphene oxide membranes in aqueous phase separation processes and, on the other hand, to their own advantages, such as high electrical conductivity, increased mechanical rigidity and wide possibilities of chemical surface modification. Some MXene representatives can exhibit photocatalytic activity, which makes them in demand in water treatment processes aimed to removing organic pollutants.

The goal of this work is to study the mass transfer (of water, alcohols, heavy water and permanent gases) through MXene-based membrane structures. The study evaluates the photocatalytic activity of MXene nanosheets surface in order to determine their efficiency for organic pollutants degradation. The possibility of modifying hollow fiber contactors using MXene to intensify water purification processes is also considered. In order to achieve the objectives, the synthesis of MXene monolayer nanosheets has been analyzed and developed. The obtained materials are characterized in detail by a complex of physicochemical methods to establish the relationship between the synthesis conditions and the structure of MXene.

In order to study the mass transfer of permanent gases through MXene-based membranes, an experimental setup for measuring gas permeance was developed. The photocatalytic properties of MXene were evaluated by comparative analysis of the model dye in permeate sampled at equal time intervals, when exposed to ultraviolet radiation (light experiment) and in its absence (dark experiment).

The results of the photocatalytic activity experiments showed that the model dye concentration decreased while the permeate volume increased, indicating the dye transfer through the membrane structure. It was found that the concentration of dye in the permeate obtained under light irradiation conditions is lower than in the dark experiment, indicating that the MXene material exhibited photocatalytic activity.

The gas permeance of the membranes was determined via analyzing the change in pressure drop between the above- and under- membrane spaces. The obtained values of gas permeances varied depending on the nature of the studied gas, which indicates the potential application of these membranes in gas separation processes.

As a result, the gas permeance of MXene-based membranes of permanent gases, mass transfer of water, alcohol and heavy water were studied, the photocatalytic activity of MXene selective layers on different substrates was investigated. In addition, a modified hollow-fiber contactor with MXene selective layer applied on the inner surface of the fibers was developed and the efficiency of its application for photocatalytic water purification was investigated.

Электродные материалы для селективной экстракции лития из водных электролитов

Захаров К.С.

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

В условиях глобального перехода к углеродно-нейтральной экономике ведётся активная разработка альтернативных технологий получения лития, который играет ключевую роль в современных системах накопления энергии. Ведущие мировые поставщики лития, включая Китай, США, Чили и Боливию, преимущественно используют метод испарения солончаковых вод, богатых солями лития. Однако данный метод не подходит для условий России, поскольку пластовые воды, содержащие литий, имеют низкие концентрации ионов металла, а климатические условия не позволяют эффективно применять испарительные технологии.

Целью данной работы является разработка и исследование электродных материалов для ёмкостной экстракции лития из водных растворов с низким содержанием ионов металла. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: синтез композитных электродов на основе известных катодных материалов (LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$), оптимизация состава проводящей добавки, разработка методики нанесения активного слоя, а также определение рабочих параметров процесса селективного извлечения лития.

В качестве средств достижения цели были использованы следующие подходы и методики: композитные электроды синтезированы с добавлением проводящей сажи в массовых соотношениях 1:1, 1:4 и 1:10. Диспергирование активной фазы осуществлялось в планетарной шаровой мельнице. Полученные порошки исследовались методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии для анализа морфологии. Электроды изготавливались методом трафаретной печати на подложках с серебряным и платиновым токопроводящими слоями. Процесс ёмкостной экстракции лития реализовывался в полуавтоматическом режиме с поэтапным проведением интеркаляции, промывки и деинтеркаляции. Состав элюата определялся методом индуктивно связанной плазменной масс-спектрометрии (ICP-MS).

Установлено, что лучшим катодным материалом для экстракции лития из водных электролитов является LiMn_2O_4 . Оптимальный потенциал сорбции для эффективного извлечения лития составляет 0,5 В. Наиболее высокая эффективность извлечения достигнута при использовании растворов с концентрацией лития 100 и 300 мг/л. Композитные электроды с соотношением активного материала к углеродной пасте 1:1 продемонстрировали наилучшую электрохимическую стабильность и ёмкость. Морфологический анализ показал равномерное распределение активной фазы на подложке и надёжное сцепление с токопроводящим слоем.

Поставленная цель по разработке и исследованию эффективных электродных материалов для ёмкостной экстракции лития из водных растворов успешно достигнута. Разработанные электроды демонстрируют высокую селективность, стабильность и применимость в условиях низких концентраций лития, характерных для российских рассолов.

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

1. Сафронова Т.В., Ахмедов М.Р., Захаров К.С., Моторин Е.А., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Мурашко А.М., Филиппова Т.В., Бойцова О.В., Колесник И.В., Гавлина О.Т., Казин П.Е, *Свойства порошков, синтезированных из водных растворов силиката натрия и сульфата железа* // *Стекло и керамика*, 2024, 97 (5), с. 30-46.

2. Захаров К.С., Курасов М.В., *Квантово-химические расчёты энергии связей 2-бромакролеина методом Хартри-Фока // Международная студенческая научная конференция Московского Политеха СНК-2024"*, сборник тезисов. Москва, Россия, 1-26 апреля 2024.
3. Захаров К.С., Курасов М.В., *Анализ возможности применения квантовых генераторов случайных чисел в качестве распределенного детектора // Всероссийская научно-практическая конференция "Математика: теоретические и прикладные исследования, 2022.*
4. Дайбаге Д.С., Осадченко А.В., Захарчук И.А., Амброзевич С.А., Селюков А.С., Николаев В.Г., Захаров К.С., Перепелица А.С., Смирнов М.С., Овчинников О.В., *Исследование люминесцентных свойств коллоидных квантовых точек Ag_2S во внешнем электрическом поле // Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике*, 17-18 ноября 2021.

Electrode materials for selective lithium extraction from aqueous electrolytes

Zakharov K.S.

Supervisor: PhD, associate professor Eliseev A.A.

In the global transition to a carbon-neutral economy, alternative technologies are being actively developed to produce lithium, which plays a key role in modern energy storage systems. The world's leading lithium suppliers, including China, the USA, Chile and Bolivia, mainly use the method of evaporation of salt water rich in lithium salts. However, this method is not suitable for Russian conditions, as formation waters containing lithium have low concentrations of metal ions, and climatic conditions do not allow effective application of evaporation technologies.

The aim of this work is to develop and study electrode materials for capacitive extraction of lithium from aqueous solutions with low content of metal ions. To achieve this goal, the following objectives were set: synthesis of composite electrodes based on known cathode materials ($LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$), optimisation of conductive additive composition, development of active layer deposition technique, and determination of operating parameters of lithium selective extraction process.

The following approaches and techniques were used as means to achieve the goal: composite electrodes were synthesised with the addition of conductive carbon black in mass ratios of 1:1, 1:4 and 1:10. Dispersion of the active phase was carried out in a planetary ball mill. The obtained powders were examined by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy to analyse morphology. The electrodes were fabricated by screen printing on substrates with silver and platinum conductive layers. The process of capacitive lithium extraction was realised in semi-automatic mode with step-by-step intercalation, washing and deintercalation. The composition of the eluate was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

It was found that the best cathode material for lithium extraction from aqueous electrolytes was $LiMn_2O_4$. The optimum sorption potential for efficient lithium extraction is 0.5 V. The highest extraction efficiency was achieved using solutions with lithium concentrations of 100 and 300 mg/L. Composite electrodes with a 1:1 ratio of active material to carbon paste showed the best electrochemical stability and capacity. Morphological analysis showed uniform distribution of the active phase on the substrate and reliable adhesion to the conductive layer.

The aim to develop and investigate efficient electrode materials for capacitive extraction of lithium from aqueous solutions was successfully achieved. The developed electrodes demonstrate high selectivity, stability and applicability in conditions of low lithium concentrations typical for Russian brines.

Гидротермальный синтез, структура, электрические и оптические свойства плёнок VO_2

Татаренко А.Ю.

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

Ряд революционных научных открытий в самом конце XX века позволил создать мощные компактные источники и чувствительные детекторы ИК и ТГц волн, благодаря чему ИК и ТГц оптоэлектроника начала стремительно внедряться в практическое использование. Несмотря на последние впечатляющие достижения технологии производства ИК и ТГц оптоэлектроники все еще испытывают острую потребность в разработке новых более совершенных устройств управления волнами. В данный момент многие перспективные практические приложения ограничены эффективностью амплитудных и фазовых модуляторов ИК и ТГц излучения.

Многообещающим классом материалов для использования в производственных амплитудных ТГц модуляторах и ИК устройствах являются соединения с фазовым переходом. Диоксид ванадия (VO_2) претерпевает обратимый фазовый переход диэлектрик-металл (Д-М) при температуре 68°C между изолирующей моноклинной фазой $\text{VO}_2(\text{M}_1)$ с высокой прозрачностью в ИК и ТГц диапазоне и металлической рутильной фазой $\text{VO}_2(\text{R})$ с сильным отражением и поглощением ИК и ТГц излучения. Поиск идеального баланса между глубиной модуляции ИК и ТГц и порогом оптического или термического запуска является ключевой задачей при создании эффективного модулятора на основе диоксида ванадия.

Для снижения порога оптического/термического запуска необходимо понизить температуру перехода Д-М. Согласно последним литературным данным самым действенным решением этой задачи является легирование VO_2 крупными катионами, например, Mo^{6+} , Nb^{5+} или W^{6+} . В настоящее время известно множество газофазных методов синтеза плёнок $\text{VO}_2(\text{M}_1)$, однако большинство из них являются сложно контролируемыми из-за использования высоковакуумного оборудования, что не подходит для крупномасштабного производства устройств на основе VO_2 . Поэтому поиск новых прекурсоров для гидротермального осаждения плёнок VO_2 является важной задачей.

В данной работе впервые предложен способ получения плёнок VO_2 из безводной прекурсорной системы, а также получены плёнки состава $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ в гидротермальных условиях. Совокупностью методов РФА, КР спектроскопии, РФЭС, АСМ, РЭМ, 4-х контактного метода измерения электрического сопротивления и ИК-спектроскопии во временной области были исследованы фазовый состав, морфология, микроструктура, электрические и оптические свойства плёнок. Удалось получить фазы твёрдых растворов $\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_2$ с содержанием молибдена до 15% в виде однородных пленок. Легирование молибденом приводит к снижению температуры перехода Д-М (до 45°C) при сохранении высокой глубины модуляции ($>70\%$) и узкой петли гистерезиса. Полученные материалы могут быть использованы для изготовления высокоэффективных устройств манипуляции ИК излучения.

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

1. Ivanov A.V., Tatarenko A.Yu., Gorodetsky A.A., et al., *Fabrication of epitaxial W-doped VO_2 nanostructured films for terahertz modulation using the solvothermal process* // **ACS Applied Nano Materials**, 2021, 4 (10), p. 10592-10600.
2. Grebenchukov A., Boytsova O., Tatarenko A., et al., *Infrared and terahertz spectra of Sn-doped vanadium dioxide films* // **Ceramics**, 2023, 6 (2), p. 1291-1301.
3. Boytsova O., Zhukova I., Tatarenko A., Shatalova T., Beiltiukov A., Eliseev A., Sadovnikov A., *The Anatase-to-Rutile Phase Transition in Highly Oriented Nanoparticles Array of Titania with Photocatalytic Response Changes* // **Nanomaterials**, 2022, 12 (24), p. 4418. doi: Nanomaterials10.3390/nano12244418.

4. Zhukova I.N., Tatarenko A.Yu., Beltiukov A.N., Sadovnikov A.A., Boytsova O.V., *A new photocatalyst based on layer-ordered anatase nanoparticles doped with manganese* // **Mendelev Communications**, 2024, 34 (2), p. 232-234.

Hydrothermal synthesis, structure, electrical and optical properties of VO₂ films

Tatarenko A.Y.

Supervisor: PhD, associate professor Boitsova O.V.

A number of revolutionary scientific discoveries at the very end of the 20th century made it possible to create powerful compact sources and sensitive detectors of IR and THz waves, due to which IR and THz optoelectronics began to be rapidly introduced into practical use. Despite the recent impressive achievements in IR and THz production technology, optoelectronics still experience an urgent need to develop new, more advanced wave control devices. At the moment, many promising practical applications are limited by the efficiency of amplitude and phase modulators of IR and THz radiation. A promising class of materials for use in productive amplitude THz modulators and IR devices are phase-change compounds. Vanadium dioxide (VO₂) undergoes a reversible insulator-to-metal (MIT) phase transition at 68°C between the insulating monoclinic phase VO₂(M₁) with high IR and THz transparency and the metallic rutile phase VO₂(R) with strong IR and THz reflection and absorption. Finding the ideal balance between the IR and THz modulation depth and the optical or thermal triggering threshold is a key challenge in creating an efficient vanadium dioxide-based modulator.

To reduce the optical/thermal triggering threshold, it is necessary to lower the I-M transition temperature. According to the latest literature, the most effective solution to this problem is doping VO₂ with large cations, such as Mo⁶⁺, Nb⁵⁺ or W⁶⁺. Currently, many gas-phase methods for synthesizing VO₂(M₁) films are known, but most of them are difficult to control due to the use of high-vacuum equipment, which is not suitable for large-scale production of VO₂-based devices. In this paper, a method for producing VO₂ films from an anhydrous precursor system is proposed for the first time, and films of the V_{1-x}Mo_xO₂ composition are obtained under hydrothermal conditions. The phase composition, morphology, microstructure, electrical and optical properties of the films were studied using a combination of XRD, Raman spectroscopy, XPS, AFM, SEM, 4-contact method for measuring electrical resistance and IR spectroscopy in the time domain. It was possible to obtain phases of V_{1-x}Mo_xO₂ solid solutions with a molybdenum content of up to 15% in the form of homogeneous films. Molybdenum doping leads to a decrease in the MIT transition temperature (to 45°C) while maintaining a high modulation depth (>70%) and a narrow hysteresis loop. The resulting materials can be used to manufacture highly efficient IR radiation manipulation devices.

Особенности кристаллизации фосфатов LiMPO₄ (M = Fe, Mn) при сольвотермальном синтезе материалов

Чжоу Цзыхао

Руководители: к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А.; к.х.н., ст. преп. Жарикова Э.В.

Литий-ионные аккумуляторы с LiFePO₄ (LFP) в качестве катода коммерциализованы и широко используются в повседневной жизни. LFP обладает стабильной структурой и хорошей циклируемостью, что составляет более 1500 циклов, но его энергоемкость уступает оксидным катодными материалами составляет ≈560 Вт·ч/кг. С другой стороны, LiMnPO₄, который также имеет структуру оливина, обладает высокой энергоемкостью (≈700 Вт·ч/кг), однако быстро деградирует при циклировании. Его структура оказывается нестабильна из-за

образования Mn^{3+} при заряде, который может диспропорционировать на Mn^{2+} и Mn^{4+} с дальнейшим растворением в электролите. Кроме того, образование Mn^{3+} в результате эффекта Яна-Теллера искажает структуру, вызывая быструю деградацию материала. Поэтому особый интерес представляет материал, совмещающий достоинства обоих составов – энергоэффективность и стабильность. В качестве наиболее перспективного состава рассматривается твердый раствор $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$.

Целью работы стало исследование зависимости морфологии и размера частиц, а также электрохимических характеристик образцов $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ и $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$, синтезированных в воде и в смеси воды с диэтиленгликолем (в соотношении 1:1), от времени сольвотермального синтеза. Для этого сформулированы следующие задачи:

1. Синтез образцов $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$ и $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ сольвотермальным методом в воде и в смеси воды и диэтиленгликоля в соотношении 1:1
2. Подтверждение фазового состава полученных образцов методом РФА
3. Исследование морфологии полученных образцов методом СЭМ
4. Приготовление электродов и определение электрохимических характеристик полученных образцов.

В результате работы были синтезированы 30 образцов. Согласно данным РФА, все полученные образцы – однофазные. Уточненные параметры кристаллической решетки хорошо согласуются с литературными данными. Построенные графики зависимости полуширины рефлекса (311) от времени синтеза демонстрируют нелинейный характер, что говорит конкурирующих механизмах формирования и роста частиц. Результаты микроскопии подтвердили немонокотонность роста частиц, характерную для всех трех составов. Для всех 30 образцов проводилось гальваностатическое циклирование в полуячейках с литиевым анодом. Обнаружено, что наибольшую разрядную емкость до 160 мАч/г (~95% от теоретической) демонстрируют образцы LFP, а образцы LFMP демонстрируют разрядную емкость до 150 мАч/г (~90% от теоретической).

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/755689717>):

1. Цзыхао Ч., Захарченко Т.К., *Композитные катодные материалы на основе $LiFePO_4$ для твердотельных литиевых аккумуляторов // XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2024», Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.*

Crystallization features of $LiMPO_4$ (M = Fe, Mn) cathode materials in solvothermal synthesis

Zhou Zihao

Supervisors: PhD, leading researcher Drozhzhin O.A.; PhD, senior lecturer Zharikova E.V.

Lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ (LFP) as the cathode have been commercialized and widely used in daily life. LFP has a stable structure and good cyclability, with more than 1500 cycles. However, its energy density is inferior to oxide cathode materials, being approximately 560 Wh/kg. On the other hand, $LiMnPO_4$, which also has an olivine-type structure, has a high energy density (approximately 700 Wh/kg), but it degrades rapidly during cycling. Its structure turns out to be unstable due to the formation of Mn^{3+} during charging. Mn^{3+} can disproportionate into Mn^{2+} and Mn^{4+} and then dissolve in the electrolyte. In addition, the formation of Mn^{3+} due to the Jahn-Teller effect distorts the structure, causing rapid degradation of the material. Therefore, a material that combines the advantages of both compositions – energy efficiency and stability – is of particular interest. As the most promising composition, the solid solution $LiMn_{0.5}Fe_{0.5}PO_4$ is considered.

The aim of this work was to study the dependence of the morphology and particle size, as well as the electrochemical characteristics of the LiFePO_4 , LiMnPO_4 and $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ samples, synthesized in water and in a mixture of water and diethylene glycol (in a ratio of 1:1), on the time of solvothermal synthesis. Accordingly, the following tasks were formulated:

1. Synthesis of LiFePO_4 , LiMnPO_4 and $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ samples by the solvothermal method in water and in a mixture of water and diethylene glycol in a ratio of 1:1.
2. Analysis of the phase composition of the obtained samples by X-ray powder diffraction (XRPD).
3. Investigation of the morphology of the obtained samples by scanning electron microscopy (SEM).
4. Preparation of electrodes and study of the electrochemical characteristics of the obtained samples.

As a result of the work, 30 samples were synthesized. According to the XRPD data, all samples are single-phase. The refined parameters of the crystal lattice are in good agreement with the literature data. The plotted graphs of the dependence of the half-width of the (311) reflection on the synthesis time demonstrate a non-linear character, indicating competing mechanisms of particle formation and growth. The microscopy results confirmed the non-monotonic growth of particles, which is characteristic of all three compositions. Galvanostatic cycling was carried out for all 30 samples in half-cells with a lithium anode. It was found that the LFP samples exhibit the highest discharge capacity of up to 160 mAh/g (~95% of the theoretical value), while the LFMP samples exhibit a discharge capacity of up to 150 mAh/g (~90% of the theoretical value).

Новые электродные материалы для симметричного твердооксидного топливного элемента на основе железо- и алюминийсодержащих оксидов со структурой перовскита

Лаптин П.Д.

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

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) – электрохимическое устройство, преобразующее химическую энергию в электрическую без стадии горения топлива. Одним из активно развивающихся направлений технологии ТОТЭ является создание симметричных ТОТЭ (С-ТОТЭ), в которых катодный и анодный материалы имеют одинаковый химический состав. В качестве электродного материала С-ТОТЭ используются оксиды со структурой перовскита состава ABO_3 , где В - катион 3d-металла.

Благодаря наличию кислород-ионной проводимости ферриты показывают высокую эффективность в качестве электродного материала ТОТЭ. Однако их фазовая устойчивость в восстановительной атмосфере ограничена, поэтому с целью ее повышения обычно проводится частичное замещение Fe на катионы с устойчивой степенью окисления. В настоящей работе в качестве электродного материала С-ТОТЭ исследуются перовскиты состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$, которые ранее не изучались.

$\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0-0.3$, $\Delta x = 0.1$) были получены методом твердофазного синтеза. Установлено образование твердого раствора в пределах $x = 0-0.2$. Оксиды показывают достаточно высокую электропроводность на воздухе, которая снижается с увеличением содержания Al (от 63.5 См/см для $x = 0.0$ до 18.2 См/см для $x = 0.3$ при 900 °C). Для определения устойчивости в восстановительных условиях порошкообразные образцы были отожжены в атмосфере Ar/H_2 . Рентгенофазовый анализ (РФА) показал, что при температуре отжига 900 °C $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LCF) частично восстанавливается с образованием La_2O_3 и $\alpha\text{-Fe}$, однако при увеличении содержания Al до $x = 0.2$ образование данных фаз не наблюдается. При 800 °C фазового распада не обнаружено ни для одного состава.

По совокупности изученных высокотемпературных свойств как перспективный электродный материал выбран материал состава $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LCF-Al02). Методом дилатометрии определен КТР материала LCF-Al02, который составил 10.2 ppm K^{-1} . РФА показал отсутствие химического взаимодействия LCF-Al02 и твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) с образованием примесных фаз вплоть до 1300°C . Для изучения электрохимической активности LCF-Al02 в реакции восстановления кислорода и сравнения его свойств с известным материалом LCF были изготовлены симметричные электрохимические ячейки конфигурации электрод/GDC/электрод. Мелкодисперсные порошки составов LCF и LCF-Al02 были синтезированы цитратным методом. Электродные материалы методом трафаретной печати наносили на поверхность твёрдого электролита GDC и отжигали при температуре 1150°C на воздухе. Исследование электрохимических характеристик электродных материалов было выполнено методом импедансной спектроскопии по трехэлектродной схеме подключения в интервале температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ и парциальных давлениях кислорода p_{O_2} от 0.05 до 1 атм.

Предложенный материал демонстрирует величину поляризационного сопротивления границы LCF-Al02/GDC сравнимую с таковой для недопированного материала LCF. Показано, что лимитирующими стадиями реакции восстановления кислорода на данных перовскитах, наиболее вероятно, являются процесс переноса заряда, протекающий на трехфазной границе газ/электрод/электролит и поверхностная диффузия.

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

1. Лаптин П.Д., Истомин С.Я., Лысков Н.В., *Новые электродные материалы для симметричного твердооксидного топливного элемента на основе железо- и алюминийсодержащих оксидов со структурой перовскита (Устный)* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 15-24 апреля 2025.
2. Лаптин П.Д., Истомин С.Я., Лысков Н.В., *Новые материалы симметричного ТОТЭ на основе железа и алюминий содержащих оксидов со структурой перовскита (Стендовый)* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, Россия, 15 ноября - 17 декабря 2024.
3. Лаптин П.Д., Истомин С.Я., Лысков Н.В., *Новые материалы симметричного ТОТЭ на основе оксидов железа и алюминия со структурой перовскита* // **17-е Международное совещание «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела»**, Россия, Черноголовка, 17-23 июня 2024.
4. Safronova T.V., Laptin P.D., Zybina A.I., Liao X., Shatalova T.B., Boytsova O.V., Khayrutdinova D.R., Akhmedov M.M., Xu Z., Kolesnik I.V., Kaimonov M.R., Gavlina O.T., Akhmedov M.R. *Powders Synthesized from Calcium Carbonate and Water Solutions of Potassium Hydrosulfate of Various Concentrations* // **Compounds**, 4 (4), p. 650-663, <https://doi.org/10.3390/compounds4040039>

Novel electrode materials for symmetrical solid oxide fuel cell based on iron- and aluminum-containing oxides with the perovskite structure

Laptin P.D.

Supervisor: PhD, associate professor Istomin S.Ya.

A solid oxide fuel cell (SOFC) is an electrochemical device that converts chemical energy into electrical energy without the combustion stage of fuel. One of the actively developing directions in SOFC technology is the creation of symmetrical SOFCs (S-SOFCs), where the cathode and anode materials possess identical chemical compositions. Perovskite-structured oxides

with the formula ABO_3 , where B is a cation of a 3d-metal, are utilized as electrode materials for S-SOFCs.

Due to their oxygen-ion conductivity, ferrites exhibit high efficiency as SOFC electrode materials. However, their phase stability under reducing atmospheres is limited; thus, partial substitution of Fe with cations having stable oxidation states is typically employed to enhance stability. In this work, perovskite materials with the composition $La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$, which have not been previously studied, are investigated as electrode materials for S-SOFCs.

$La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$ ($x = 0-0.3$, $\Delta x = 0.1$) were synthesized via solid-state reaction. The formation of a solid solution was confirmed within the range $x = 0-0.2$. The oxides demonstrate relatively high electrical conductivity in air, which decreases with increasing Al content (from 63.5 S/cm for $x = 0.0$ to 18.2 S/cm for $x = 0.3$ at 900 °C). To assess stability under reducing conditions, powdered samples were annealed in an Ar/H₂ atmosphere. X-ray diffraction (XRD) analysis revealed that $La_{0.8}Ca_{0.2}FeO_{3-\delta}$ (LCF) partially decomposes at 900 °C, forming La_2O_3 and α -Fe. However, increasing the Al content to $x = 0.2$ suppresses the formation of these phases. No phase decomposition was observed for any composition at 800 °C.

Based on the collective analysis of high-temperature properties, $La_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.8}Al_{0.2}O_{3-\delta}$ (LCF-Al02) was selected as a promising electrode material. Dilatometry determined the thermal expansion coefficient (TEC) of LCF-Al02 to be 10.2 ppm K⁻¹. XRD confirmed the absence of chemical interaction between LCF-Al02 and the solid electrolyte $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC), with no impurity phase formation up to 1300 °C. To study the electrochemical activity of LCF-Al02 in the oxygen reduction reaction and compare its properties with the known LCF material, symmetric electrochemical cells with the configuration electrode/GDC/electrode were fabricated. Fine powders of LCF and LCF-Al02 were synthesized via the citrate method. Electrode materials were screen-printed onto GDC electrolyte surfaces and annealed at 1150 °C in air. Electrochemical characterization was performed using impedance spectroscopy with a three-electrode setup in the temperature range 600–900 °C and oxygen partial pressures (pO₂) of 0.05–1 atm.

The proposed material demonstrates polarization resistance at the LCF-Al02/GDC interface comparable to that of the undoped LCF. It is shown that the rate-limiting steps of the oxygen reduction reaction on these perovskites are most likely the charge transfer process occurring at the gas/electrode/electrode/electrolyte triple-phase boundary and surface diffusion.

Пероксидазоподобная активность наноматериалов на основе диоксида церия: анализ колориметрическим и хемилюминесцентным методами

Попков М.А.

Руководители: к.б.н., с.н.с. Созарукова М.М.; д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов В.К.

По данным Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), направленный синтез биологически активных наноматериалов, обладающих ферментоподобной активностью и способных участвовать в регуляции биохимических процессов, является одной из наиболее динамично развивающихся областей современного материаловедения. В связи с этим, разработка надежных методов анализа ферментоподобной активности наноматериалов с заданной структурой и химическим составом представляет собой актуальную и важную задачу.

В качестве объекта исследования был выбран нанокристаллический диоксид церия – материал, обладающий широким спектром биокаталитической активности, в том числе пероксидазоподобной. Ферменты класса пероксидаз и их миметики играют ключевую роль в регуляции метаболизма активных форм кислорода в живых системах, что делает создание

новых материалов на основе диоксида церия особенно перспективным для биомедицинских применений.

Целью данной работы является синтез агрегативно устойчивых коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия, функционализированного биосовместимыми лигандами (цитрат- и аскорбат-анионами) исследование физико-химических характеристик полученных наноматериалов с использованием комплекса взаимодополняющих методов анализа и оценки их пероксидазоподобной активности двумя независимыми методами – колориметрическим и хемилюминесцентным.

Электростатически стабилизированный золь диоксида церия был синтезирован методом термогидролиза водного раствора гексанитратоцерата(IV) аммония. Для функционализации поверхности нанодисперсного диоксида церия биосовместимыми низкомолекулярными лигандами (цитратом аммония и аскорбатом натрия) были выбраны мольные соотношения лиганд:CeO₂ в диапазоне от 0.125:1 до 2:1. Выбранные соотношения обеспечивали частичное или полное покрытие наночастиц CeO₂ лигандами. Полученные материалы были охарактеризованы комплексом взаимодополняющих методов анализа, включая рентгенофазовый анализ, просвечивающую растровую электронную микроскопию, динамическое рассеяние света, сорбцию азота, РФЭС, ИК и УФ-спектроскопию. Результаты показали, что стабилизация золь достигается за счет электростатического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью диоксида церия и карбоксильными группами лигандов.

Пероксидазоподобная активность наноматериалов на основе диоксида церия была подтверждена двумя независимыми методами. Колориметрический анализ показал, что кинетика окисления 3,3',5,5'-тетраметилбензидина в присутствии наночастиц диоксида церия соответствует модели Михаэлиса-Ментен. Рассчитанные для наноматериалов на основе CeO₂ каталитические параметры (константа Михаэлиса, каталитическая константа) сопоставимы с характеристиками природного фермента – пероксидазы из корней хрена. С помощью хемилюминесцентного метода были определены константы скоростей элементарных реакций окисления люминола пероксидом водорода в присутствии наночастиц диоксида церия. При увеличении соотношения лиганда от 0,125:1 до 2:1 наблюдается значительное уменьшение каталитической активности наноматериалов в 4 раза, что вероятно связано с уменьшением количества активных центров на поверхности частиц.

Наноматериалы с мольным соотношением лиганд:CeO₂, равным 1:1, в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мМ продемонстрировали низкую цитотоксичность по отношению к мезенхимальным стволовым клеткам человека.

Таким образом, были получены биосовместимые наноматериалы на основе диоксида церия с регулируемой пероксидазоподобной активностью, сопоставимой с природной пероксидазой из корней хрена. Впервые проведено сопоставление возможностей количественного анализа пероксидазоподобной активности наноматериалов с использованием принципиально разных аналитических методов – колориметрического и хемилюминесцентного.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/350236126>):

1. Popkov M.A., Sheichenko E.D., Filippova A.D., Tronev I.V., Novoselova K.N., Trufanova E.A., Vasilyeva D.N., Protsenko M.R., Sozarukova M.M., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., *Peroxidase-like activity of photochromic PVP-stabilized tungsten oxide nanoparticles: assessment by independent chemiluminescent and colorimetric assays* // **Nanosystems: Phys. Chem. Math.**, 2025, 16 (1), 22–29. DOI: 10.17586/2220-8054-2025-16-1-22-29
2. Panova, L.V., Brusova, M.M., Krut'ko, D.P., Lemenovskii D.A., Popkov M.A., Afanasov M.I., Dyadchenko V.P., Burlutsky R.O., Panov Y.M., Ioutsi V.A., *Hydrosilylation of ferrocene-containing alkenes and alkynes as a route to siloxane aerogels modified with ferrocene* // **Russ. Chem. Bull.**, 2024, 73, 396–413. DOI: 10.1007/S11172-024-4147-4

3. Panova, L.V., Lemenovskii, D.A., Afanasov, M.I., Popkov M.A., Burlutskiy R.O., Brusova M.M., Talanova V.N., Kholodkov D.N., *Ferrocene-Modified Siloxane Aerogels* // **Russ. J. Phys. Chem. B.**, 2024, 18, 1745–1751. DOI: 10.1134/S1990793124701045
4. Taran G.S., Sheichenko E.D., Popkov M.A., Novoselova K.N., Kochenkova Yu.A., Filippova A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., *Hydrothermal Synthesis of Aqueous Sols of Lactic Acid-Stabilized Nanocrystalline Hafnium Dioxide and Their Enzyme-Like Activity* // **Russ. J. Inorg. Chem.**, 2024, 69, 2099–2108. DOI: 10.1134/s0036023624602927
5. Kornienko A.I., Teplonogova M.A., Shevelyova M.P., Popkov M.A., Popov A.L., Ivanov V.E., Popova N.R., *Novel Flavin Mononucleotide-Functionalized Cerium Fluoride Nanoparticles for Selective Enhanced X-Ray-Induced Photodynamic Therapy* // **J. Funct. Biomater.**, 2024, 15(12), 373. DOI: 10.3390/jfb15120373
6. Kameneva S.V., Yorov K.E., Kamilov R.K., Kottsov S.Yu., Teplonogova M.A., Khamova T.V., Popkov M.A., Tronev I.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., *Epoxide synthesis of binary rare earth oxide aerogels with high molar ratios (1:1) of Eu, Gd, and Yb* // **J Sol-Gel Sci Technol.**, 2023, 107, 586–597. DOI: 10.1007/S10971-023-06149-Z
7. Panova L.V., Lemenovskii D.A., Afanasov M.I. Krut'ko D.P., Popkov M.A., Burlutskiy R.O., Brusova M.M., Koel M., Bolobajev Yu., Talanova V.N., Buyanovskaya A.G., *Ferrocene-Modified Resorcinol–Formaldehyde Aerogels* // **Russ. J. Phys. Chem. B.**, 2023, 17, 1526–1533. DOI: 10.1134/S1990793123070175
8. Kameneva S.V., Popkov M.A., Tronev I.V., Kottsov S.Yu., Sozarukova M.M., Ivanov V.K., *Photochromic aerogels based on cellulose and chitosan modified with WO₃ nanoparticles* // **Nanosystems: Phys. Chem. Math.**, 2022, 13 (4), 404–413. DOI: 10.17586/2220-8054-2022-13-4-404-413
9. Попков М.А., *Биокмпозиты на основе целлюлозы и хитозана, модифицированные наночастицами CeO₂ и WO₃* // **IX Всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего – Наука молодых»**, сборник тезисов. Самара, Россия, 29 октября - 1 ноября 2024, с. 259.
10. Попков М.А., Созарукова М.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Пероксидазоподобная активность зольей CeO₂, стабилизированных антиоксидантами* // **XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Сириус, Россия 7-12 октября 2024, Т.1. с. 177.
11. Попков М.А., Тронеv И.В., Созарукова М.М., Каменева С.В., *Синтез новых гибридных аэрогелей на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов металлов* // *Новые полимерные композиционные материалы. XVIII Международной научно-практической конференции «Микитаевские чтения»*, сборник тезисов Нальчик, Россия, 4-11 июля 2022, с. 283.
12. Попков М.А., Котцов С.Ю., Каменева С.В., *Объемные нанокомпозитные материалы на основе целлюлозы и хитозана, модифицированные наночастицами оксидов металлов* // **Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства»**, сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, Россия, 6-8 декабря 2021, с. 138.
13. Kameneva S.V., Popkov M.A., Kottsov S.Yu., Kozlova T.O., *Synthesis of nanocomposites films and aerogels based on biopolymers modified with oxides nanoparticles* // **Шестая международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» - «SOL-GEL 2020»**, сборник тезисов. Самарканд Узбекистан, 11-15 октября, с. 48.
14. Попков М.А., Тронеv И.В., Котцов С.Ю., Каменева С.В., *Синтез и исследование морфологии композитных аэрогелей на основе биополимеров, модифицированных наночастицами CeO₂* // **XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения"**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 20-24 сентября 2021, с. 129.

15. Попков М.А., Попов А.Л., Каменева С.В., *Синтез композитных материалов на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов церия и вольфрама: антибактериальные свойства* // **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, Россия, 6-9 апреля 2021, с. 270.
16. Попков М.А., Каменева С.В., *Нанокompозитные материалы на основе биополимеров, модифицированных наночастицами оксидов церия (IV) и вольфрама (VI)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»** [Электронный ресурс] – Москва, Россия, 12-23 апреля, 2021.

Peroxidase-like activity of cerium dioxide-based nanomaterials: analysis by colorimetric and chemiluminescent methods

Popkov M.A.

Supervisors: PhD, senior researcher Sozarukova M.M.; Dr. habil., corresponding member of RAS Ivanov V.K.

According to the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), the directed synthesis of biologically active nanomaterials possessing enzyme-like activity and capable of participating in the regulation of biochemical processes is one of the most dynamically developing areas of modern materials science. In this regard, the development of reliable methods for analysing the enzyme-like activity of nanomaterials with a defined structure and chemical composition represents a relevant and important task.

Nanocrystalline cerium dioxide, a material with a wide range of biocatalytic activity, including peroxidase-like activity, was chosen as the object of study. Enzymes of the peroxidase class and their mimetics play a key role in the regulation of reactive oxygen species metabolism in living systems, which makes the creation of new cerium dioxide-based materials particularly promising for biomedical applications.

The aim of this work is to synthesize aggregatively stable colloidal solutions of nanocrystalline cerium dioxide functionalized with biocompatible ligands (citrate and ascorbate anions), to study the physicochemical characteristics of the obtained nanomaterials using a set of complementary methods of analysis and to evaluate their peroxidase-like activity by two independent methods - colorimetric and chemiluminescent.

An electrostatically stabilised cerium dioxide sol was synthesised by thermohydrolysis of an aqueous solution of ammonium hexanitratocerate(IV). Molar ratios of ligand:CeO₂ in the range from 0.125:1 to 2:1 were chosen to functionalise the surface of nanodispersed cerium dioxide with biocompatible low molecular weight ligands (ammonium citrate and sodium ascorbate). The obtained materials were characterised by a set of complementary analytical techniques including X-ray phase analysis, transmission scanning electron microscopy, dynamic light scattering, nitrogen sorption, XRD, IR and UV spectroscopy. The results showed that the stabilisation of the sols is achieved due to the electrostatic interaction between the positively charged surface of cerium dioxide and the carboxyl groups of the ligands.

The peroxidase-like activity of cerium dioxide nanomaterials was confirmed by two independent methods. The colourimetric analysis showed that the kinetics of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine oxidation in the presence of cerium dioxide nanoparticles conforms to the Michaelis-Menten model. The catalytic parameters (Michaelis constant, catalytic constant) calculated for CeO₂-based nanomaterials are comparable to the characteristics of the natural enzyme, horseradish root peroxidase. The rate constants of elementary reactions of luminol oxidation by hydrogen peroxide in the presence of cerium dioxide nanoparticles were determined using the chemiluminescence method. When increasing the ligand ratio from 0.125:1 to 2:1, a significant 4-fold decrease in the catalytic activity of nanomaterials was observed, which is probably due to a decrease in the number of active centres on the particle surface.

Nanomaterials with a ligand:CeO₂ molar ratio of 1:1 in the concentration range from 0.1 to 1 mM demonstrated low cytotoxicity towards human mesenchymal stem cells. Thus, biocompatible cerium dioxide-based nanomaterials with regulated peroxidase-like activity comparable to natural peroxidase from horseradish roots were obtained. The possibilities of quantitative analysis of peroxidase-like activity of nanomaterials using fundamentally different analytical methods - colorimetric and chemiluminescence - were compared for the first time.

Поиск, синтез и диагностика йодатов и йодатфторидов Cs-Sc

Улджаев Р.М.

Руководители: д.х.н., в.н.с., проф. Долгих В.А.; асп. 4 г/о Григорьева О.П.

Лазерные устройства широко используются в системах коммуникаций. Повышение эффективности и дальнейшее развитие их применения настоятельно требуют расширения рабочего диапазона когерентного излучения. Преобразование излучения стандартных коммерческих источников в необходимую частотную область возможно в нелинейно оптических (НЛО) кристаллах, где при взаимодействии световой волны с веществом возникает явление второй оптической гармоники, порождающее световой луч с удвоенной частотой. Строго необходимым требованием, предъявляемым к таким кристаллам, является отсутствие центра симметрии в их структурах. Для их практического использования в качестве НЛО материалов им необходимо также обладать способностью генерировать сигнал второй гармоники высокой интенсивности, обладать оптической прозрачностью в широком диапазоне частот, демонстрировать возможность фазового согласования, характеризоваться высоким значением порога лазерного искажения.

В соответствии со сказанным, мы в своей работе вели исследование в данном направлении, выдвинув в качестве его основной задачи - установление фазового состава продуктов гидротермального синтеза в различных йодатных и йодатфторидных цезий-скандиевых системах. С целью обнаружения новых соединений заданного класса.

Синтез проводили гидротермальным методом в стандартных автоклавах объемом 25 мл, футерованных тефлоновым. Продолжительность опытов составляла 5-7 суток при температуре, как правило, 230°C. В ряде случаев проводили синтез при 275°C. Первоначальный выбор исходных составов шихты для гидротермального синтеза мы проводили с учетом информации о получении известных сложных йодатов и йодатфторидных соединений щелочных и трехвалентных металлов, на основании чего мы сформировали схемы наших синтезов. В большинстве случаев серии наших синтезов мы не наблюдали формирование двухкатионных соединений, и лишь при подкислении реакционной среды нами получена новая фаза $Cs_2HSc(IO_3)_6$, что может быть связано с большой разницей растворимости цезиевых и скандиевых производных в водных растворах. Введение в исходную шихту фторидных компонентов в условиях наших экспериментов не привело к образованию смешаноанионных соединений. Результаты качественного EDX анализа кристаллов новой фазы показали, что в ее состав входят Cs, Sc, I, (O). По данным PCA ее структура принадлежит к триклинной centrosymmetric группе $P-1$ и характеризуется параметрами элементарной ячейки: $a = 7.8530(16) \text{ \AA}$, $b = 7.8884(16) \text{ \AA}$, $c = 15.805(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.07(3)^\circ$, $\beta = 98.12(3)^\circ$, $\gamma = 98.71(3)^\circ$. Структура содержит два кристаллографически независимых атома Cs и Sc, 6 атомов I, 18 атомов O. Оба атома скандия формируют деформированные октаэдры. Координационное число атома CsI составляет 7, а атома Cs2 равно 6. У всех атомов иода кислородное окружение состоит из трех близких лигандов, определяющих пирамидальную группу IO_3E . Однотипные полиэдры в описываемой структуре непосредственно между собой не состыковываются, но каждые два полиэдра атомов CsI соединяются через октаэдр Sc2, а каждые два полиэдра Cs2 – через октаэдр Sc1. Эти трехчленные группировки соединяются ионами IO_3 в трехмерный каркас. ИК спектр новой фазы показал, что она прозрачна в области $1750 - 3000 \text{ см}^{-1}$, а около

3500 cm^{-1} заметна полоса поглощения, которая может быть обусловлена наличием связи *H-O* в этом кристалле, а полосы в интервале 595 - 1000 cm^{-1} связываются нами с колебаниями *I-O*. Результаты термической диагностики $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ свидетельствуют об устойчивости этого соединения вплоть до температуры 425°C, после чего начинается трехэтапный процесс разложения иодата, заканчивающийся при температуре порядка 925°C.

Search, synthesis and diagnostics of iodates and iodate fluorides Cs-Sc

Uljaev R.M.

Supervisors: Dr. habil., professor Dolgikh V.A.; PhD student Grigorieva O.P.

Laser devices are widely used in communication systems. The demands for increasing efficiency and further development of their application require expanding the working range of coherent radiation. Conversion of radiation from standard commercial sources into the required frequency range is possible using nonlinear optical (*NLO*) crystals, wherein the interaction of a light wave with matter causes the phenomenon of the second optical harmonic, generating a light beam with a doubled frequency. A necessary requirement is the absence of a center of symmetry. For their practical use as *NLO* materials, the crystals must also be able to generate a high-intensity second harmonic signal, exhibit optical transparency in a wide frequency range, and to demonstrate the possibility of phase matching, and a high laser distortion threshold.

In accordance, we performed research in this direction with the main task - of establishing the phase compositions of the products of hydrothermal synthesis in various iodate and iodate fluoride cesium-scandium systems, with the aim of discovering new compounds.

The synthesis was carried out by the hydrothermal method in standard 25 ml autoclaves lined with Teflon. The duration of the experiments was 5-7 days at 230°C. In some cases, the synthesis was carried out at 275°C. We initially selected the initial compositions of the batch for the hydrothermal synthesis taking into account information on the production of known complex iodates and iodate fluoride compounds of alkali and trivalent metals, on the basis of which we formed the schemes of our syntheses.

In most cases formation of di-cationic compounds, was not observed and only when acidifying the reaction medium, we obtained a new phase $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$. This is likely due to the large difference in the solubility of cesium and scandium compound in aqueous solutions. Introduction of fluoride components into the initial batch did not lead to formation of mixed-anionic compounds. The results of the qualitative *EDX* analysis of the crystals of the new phase showed that it contains *Cs*, *Sc*, *I*, (*O*). According to X-ray diffraction data, its structure belongs to the triclinic centrosymmetric group *P*-1 and is characterized by the following unit cell parameters: $a = 7.8530(16) \text{ \AA}$, $b = 7.8884(16) \text{ \AA}$, $c = 15.805(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 97.07(3)^\circ$, $\beta = 98.12(3)^\circ$, $\gamma = 98.71(3)^\circ$. The structure contains two crystallographically independent atoms of *Cs* and *Sc*, 6 atoms of *I*, 18 atoms of *O*. Both scandium atoms form distorted octahedra. The coordination number of the *Cs1* atom is 7, and that of the *Cs2* atom is 6. The oxygen environment of all iodine atoms consists of three close ligands forming a pyramidal *IO₃E* group. The se polyhedral are not directly joined, but every two polyhedra of *Cs1* atoms are connected through a *Sc2* octahedron, and every two *Cs2* polyhedra – through a *Sc1* octahedron. These three-membered groups are connected by *IO₃* ions into a three-dimensional framework. The *IR* spectrum of the new phase showed that it is transparent in the range of 1750 – 3000 cm^{-1} , and around 3500 cm^{-1} an absorption band is noticeable, which can be caused by the presence of the *H-O* bond in this crystal, and the bands in the range of 595 – 1000 cm^{-1} are associated by us with *I-O* vibrations. The results of thermal diagnostics of $\text{Cs}_2\text{HSc}(\text{IO}_3)_6$ indicate the stability of this compound up to a temperature of 425°C, after which a three-stage process of iodate decomposition begins, ending at a temperature of about 925°C.

Синтез и фотолюминесцентные свойства бромовисмутатов со структурой двойного перовскита

Чжу Чжилинь

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

Общую химическую формулу двойных галогенидных перовскитов можно представить как $A_2B^+B^{3+}X_6$, где А - небольшой органический или неорганический катион в кубооктаэдрической позиции, В - катионы металлов в октаэдрических позициях, а Х - галогенид-анион. Такие соединения имеют кубическую структуру с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Среди возможных составов $A_2B^+B^{3+}X_6$ соединение $Cs_2AgBiBr_6$ является одним из немногих успешно синтезированных, стабильных при комнатной температуре и относительно нетоксичных двойных перовскитов. По данным фотолюминесцентного анализа, запрещенная величина соединения $Cs_2AgBiBr_6$ составляет 1,95 эВ. По данным анализа спектра диффузного отражения, величина запрещенной зоны соединения $Cs_2AgBiBr_6$ составляет 2,19 эВ. Несмотря на термическую стабильность и фотостабильность этого соединения, непрямая запрещенная зона ограничивает его применение фотоэлектрических устройствах. Чтобы решить эту проблему, были предприняты попытки регулировать запрещенную зону материала путем легирования.

В исследовании двойного галогенидного перовскита $Cs_2AgBi_{0,125}In_{0,875}Cl_6$ анализ спектров фотолюминесценции показал, что нарушается запрещенный по четности переход и сохраняется структура с прямой запрещенной зоной, состав имеет излучение теплого белого света с квантовой эффективностью фотолюминесценции (PLQE) 70,3%, что намного выше, чем PLQE известных свинцовых перовскитных материалов. **Целью научной работы** являлся синтез и изучение серии фотоабсорбционных и фотолюминесцентных свойств сложных галогенидов общего состава $Cs_2AgBi_{1-x}(Sb/In)_xBr_6$ ($x = 0 - 1$) и изучение их оптических свойств.

Образцы двойного перовскита теоретического состава $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$, $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ и $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_{x/2}In_{x/2}Br_6$ ($x = 0 - 1$) были синтезированы твердофазным или гетерофазным ампульным методами. По результатам РФА образцов показано образование фазы двойного перовскита $Cs_2AgBiBr_6$, однако в образцах присутствовали и примесные фазы. Среди них двойной галогенид $Cs_3Bi_2Br_9$ является основной примесью. Образцы замещенных двойных бромовисмутатов теоретического состава $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ и $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$, где $x = 0 - 1$, содержали основной продукт со структурой $Cs_3Bi_2Br_9$.

По спектрам диффузного отражения образцов $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ ($x = 0 - 1$) можно сказать, что с ростом содержания сурьмы край поглощения смещается в синюю область спектра от 2,29 эВ до 2,38 эВ.

Спектр фотолюминесценции соединения $Cs_2AgBiBr_6$ при 293К можно представить как суперпозицию спектров (при 619 ± 20 нм и 700 ± 50 нм) и $Cs_3In_2Br_9$ (пик при 650 ± 50 нм). Анализ спектров серии $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ показал незначительные сдвиги двойного максимума в синюю область, что может быть связано с ростом количества примесей. Исследование спектров фотолюминесценции серии $Cs_2AgBi_{1-x}In_{x/2}Sb_{x/2}Br_6$ показало появление плеча при 750 нм.

Для серии образцов замещенных двойных бромовисмутатов теоретического состава $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$ и $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$, где $x = 0 - 1$, наблюдается небольшой сдвиг положения максимума в красную область спектра.

Synthesis and photoluminescent properties of bromobismuthates with a double perovskite structure

Zhu Zhilin

Supervisor: PhD, associate professor Grigoryeva A.V.

The general chemical formula of double halide perovskites can be represented as $A_2B^+B^{3+}X_6$, where A is a small organic or inorganic cation in the cuboctahedral position, B is metal cations in octahedral positions, and X is a halide anion. These compounds have a cubic double perovskite structure with the space group Fm3m. Among the possible compositions of $A_2B^+B^{3+}X_6$, the compound $Cs_2AgBiBr_6$ is one of the few successfully synthesized, stable at room temperature, and relatively non-toxic double perovskites. According to photoluminescence analysis, the forbidden band gap of $Cs_2AgBiBr_6$ is 1.95 eV. From the diffuse reflectance spectrum analysis, the forbidden band gap of $Cs_2AgBiBr_6$ is 2.19 eV. Despite the thermal and photostability of this compound, the indirect forbidden band gap limits its application in optoelectronic devices. To address this issue, attempts have been made to modify the band gap by doping the material.

In the study of the double halide perovskite $Cs_2AgBi_{0.125}In_{0.875}Cl_6$, the photoluminescence spectrum analysis showed that the parity-forbidden transition is violated, and the structure with a direct band gap is preserved. It emits warm white light with a photoluminescence quantum efficiency (PLQE) of 70.3%, which is much higher than the PLQE of known lead-based perovskite materials. The aim of the study was to synthesize and investigate a series of photoabsorption and photoluminescent properties of complex halides with a general composition of $Cs_2AgBi_{1-x}(Sb/In)_xBr_6$ ($x = 0 - 1$) and study their optical properties.

Samples of double perovskite with theoretical compositions $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$, $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$, and $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_{x/2}In_{x/2}Br_6$ ($x = 0 - 1$) were synthesized by solid-state or heterophase ampoule methods. X-ray diffraction (XRD) results showed the formation of the $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite phase, though impurity phases were also present. Among them, the double halide $Cs_3Bi_2Br_9$ was the main impurity. Samples of substituted double bromobismuthates with theoretical compositions $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$, and $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$ ($x = 0 - 1$) contained the main product with the $Cs_3Bi_2Br_9$ structure.

Based on the diffuse reflectance spectra of the $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ ($x = 0 - 1$) samples, it can be said that as the antimony content increases, the absorption edge shifts to the blue region of the spectrum from 2.29 eV to 2.38 eV.

The photoluminescence spectrum of $Cs_2AgBiBr_6$ at 293K can be represented as a superposition of spectra (at 619 ± 20 nm and 700 ± 50 nm) and $Cs_3In_2Br_9$ (with a peak at 650 ± 50 nm). Analysis of the spectra of the $Cs_2AgBi_{1-x}In_xBr_6$ series showed minor shifts of the double maxima toward the blue region, which could be related to an increase in the number of impurities. Investigation of the photoluminescence spectra of the $Cs_2AgBi_{1-x}In_{x/2}Sb_{x/2}Br_6$ series revealed the appearance of a shoulder at 750 nm.

For the series of substituted double bromobismuthates with theoretical compositions $Cs_3Bi_{2-x}Sb_xBr_9$, $Cs_3Bi_{2-x}In_xBr_9$, and $Cs_3Bi_{2-x-y}In_xSb_yBr_9$ ($x = 0 - 1$), a slight shift of the maximum toward the red region of the spectrum was observed.

Синтез пористых пленок серебра со структурой инвертированного опала для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Ян Вэньсинь

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

Металлические инвертированные опалы (ИО) — это пористые материалы с искусственной созданной системой пор, обычно синтезируемые с применением прямого опала в качестве темплата. Одним из применений металлических подложек со структурой ИО является спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). На практике ГКР-спектроскопия часто проводится с использованием коллоида серебра или золота или же на подложке, содержащей наноразмерное серебро или золото. Поверхностные плазмоны серебра и золота возбуждаются лазером, что приводит к увеличению электрического поля вокруг металла. Поскольку интенсивность комбинационного рассеяния пропорциональна электрическому полю, измеряемый сигнал значительно возрастает (до 10^{11} раз).

Целью данной работы являлся синтез и исследование пористых пленок серебра со структурой инвертированного опала, а также изучение влияния толщины пленок на возможность практического применения материалов в спектроскопии ГКР в ближнем инфракрасном диапазоне.

Методы изучения пленок серебра включали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), спектроскопию зеркального отражения (СЗО), спектроскопию гигантского комбинационного рассеяния (ГКР).

В рамках работы синтезированы микросферы полистирола диаметром 350 ± 24 нм. В электрическом поле получены опаловые матрицы. Опаловые матрицы были синтезированы в электрическом поле на электродах Au/ITO с использованием различных концентраций коллоидных растворов полистирола (0,25 мг/мл, 0,5 мг/мл, 1,4 мг/мл).

Серебряные ИО были получены методом потенциостатического электроосаждения из электролитов серебра с концентрациями 0,056 моль/л и 0,112 моль/л. Методом СЭМ показано, что фактическая толщина $k_{\text{эксп}}$ образцов, полученных с электролитом 0,112 моль/л Ag, более точно соответствует теоретической толщине $k_{\text{теор}}$. Это объясняется тем, что чем выше концентрация Ag, тем равномернее происходит электроосаждение металла в поры электрода.

Были получены серебряные пленки ИО с нормированными толщинами (толщина серебряной пленки/диаметр полистирольных микросфер) $k=0,2-0,7$. Показано, что фактические толщины образцов ИО с $k=0,3-0,7$ согласуются с теоретическими и ошибкой $\Delta k \leq 0,05$. Изучалась зависимость СЗО для образцов серебряных ИО с экспериментальными значениями $k=0,2-0,7$. Измерение СЗО показало, что у пленок с $k=0,2-0,4$ наблюдается уменьшение зеркального отражения с увеличением нормированной толщины, а у пленок с $k=0,4-0,7$ наблюдается увеличение зеркального отражения с ее увеличением.

Сравнение СЗО прямых опалов и полученных с их использованием ИО серебра показало, что чем больше концентрация микросфер полистирола в коллоидном растворе, тем меньше зеркальное отражение полученных образцов серебра, что может быть следствием большей степени упорядочения микросфер в полистирольных пленках.

ГКР-спектроскопия была проведена на пористых пленках серебра с нормированными толщинами $k=0,2-0,5$, полученных с использованием матриц с различной химической предысторией. Результат расчета коэффициентов усиления модельного аналита (метиленового синего) на поверхности образцов с нормированной толщиной $k=0,4$ показал значения коэффициентов усиления $EF_{1,4} \approx 6,7 \cdot 10^5$, $EF_{0,5} \approx 5,4 \cdot 10^4$, $EF_{0,25} \approx 4,2 \cdot 10^4$ (по пику 1626 см^{-1}).

Synthesis of porous silver films with inverse opal structure for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

Yang Wenxin

Supervisor: PhD, associate professor Grigorieva A.V.

Metallic inverse opals (IO) are porous materials with an artificially created pore system, usually synthesised from straight opal. One of the applications of metal substrates with IO structures is surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopy. SERS spectroscopy is typically performed using silver or gold colloids or on substrates containing nanoscale silver or gold. The surface plasmons of silver and gold are excited by a laser, resulting in an increase in the electric field around the metal. Since the Raman intensity is proportional to the electric field, the measured signal increases significantly (up to 10^{11} times).

The aim of this work is to synthesise and investigate Ag films with inverse opal structure and to study the effect of varying conditions on the properties of the synthesised films.

The research methods include scanning electron microscopy (SEM), specular reflectance spectroscopy (SRS), surface-enhanced Raman scattering spectroscopy (SERS) and other methods.

As part of the work, polystyrene microspheres with a diameter of 350 ± 24 nm were synthesised. Opal matrices were obtained in the electric field. Opal matrices were synthesised in the electric field on Au/ITO electrodes using different concentrations of colloidal polystyrene solutions (0.25 mg/ml, 0.5 mg/ml, 1.4 mg/ml).

Silver IOs were prepared by potentiostatic electrodeposition from silver electrolytes with concentrations of 0.056 mol/L and 0.112 mol/L. It is shown by SEM that the actual k_{expe} thickness of the samples obtained with 0.112 mol/L Ag electrolyte corresponds more closely to the theoretical k_{teor} thickness. This is due to the fact that the higher the Ag concentration, the more uniform the electrodeposition of metal into the pores of the electrode. Silver IO films with normalised thicknesses (silver film thickness/diameter of polystyrene microspheres) $k=0.2-0.7$ were obtained. It was shown that the actual thicknesses of IO samples with $k=0.3-0.7$ agree with the theoretical ones and the error Δk up to 0.05. The SRS dependence was studied for silver IO samples with experimental values of $k=0.2-0.7$. The SRS measurement showed that films with $k=0.2-0.4$ exhibit a decrease in specular reflectance with increasing normalised thickness, while films with $k=0.4-0.7$ exhibit an increase in specular reflectance with increasing thickness.

The SPRs of direct opals synthesised under different conditions and silver IOs obtained using them were measured. It was found that the higher the concentration of polystyrene microspheres in the initial colloidal solution, the smaller the specular reflectance of the obtained silver samples, which may be due to the different degree of microsphere ordering in polystyrene templates. SERS spectroscopy was performed on porous silver films with normalised thickness $k=0.3-0.5$ obtained using matrices with different chemical prehistories. The result of calculation of the enhancement factors of the model analyte (methylene blue) on the surface of samples with normalised thickness $k=0.4$ showed the values of enhancement factors $EF_{1.4} \approx 6,7 \cdot 10^5$, $EF_{0.5} \approx 5,4 \cdot 10^4$, $EF_{0.25} \approx 4,2 \cdot 10^4$. (based on the peak at 1626 cm^{-1}).

Новые тройные галлиды в системах Ce–Pd–Ga и Ce–Ni–Ga: получение и кристаллическая структура

Хэ Юй

Руководитель: к.х.н., н.с. Федораев Иван Игоревич

В настоящее время активные ведутся поиски интерметаллических соединений (ИМС) редкоземельных элементов с сильными электронными корреляциями. В частности, такие ИМС образуются в системах R–T–X (R – редкоземельный элемент, T – переходный *d*-металл,

X – p-элемент 13-15 групп) и могут проявлять такие специфические физические свойства, как образование Кондо-решеток, тяжело-фермионная сверхпроводимость, флуктуации валентности, и др. Несмотря на значительное число открытых в последние годы тройных галлидов в системах Ce–Pd–Ga и Ce–Ni–Ga, имеющаяся в литературе информация о строении этих тройных систем является неполной.

Цель работы – поиск и определение кристаллических структур новых тройных галлидов в системах Ce–Pd–Ga и Ce–Ni–Ga.

Сплавы готовили в электродуговой печи в атмосфере аргона, затем отжигали в печах электросопротивления в вакуумированных кварцевых ампулах. Далее образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), рентгенофазового анализа методом порошка (РФА), рентгеноструктурного анализа (РСА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В настоящей работе было установлено существование двух новых соединений, содержащих 33,3 ат. % церия: $\text{Ce}(\text{Pd},\text{Ga})_2$ со структурным типом KHg_2 и $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Ga}$ со структурным типом $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ (структуры обоих соединений имеют симметрию пространственной группы *Imma*). Полученные новые соединения сравнивали с уже известным соединением CePdGa (структурный тип TiNiSi , пространственная группа *Pnma*) для установления структурных закономерностей, возникающих при увеличении содержания палладия. Как и соединение CePdGa , фазы $\text{Ce}(\text{Pd},\text{Ga})_2$ и $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Si}$ проявляют Кондо-эффект.

Также нами был получен сплав, представляющий собой твердый раствор на основе орторомбического соединения L-CePd_5 (*Pnma*, №51) состава $\text{Ce}_{16}\text{Pd}_{80}\text{Ga}_4$, для которого характерна различная степень разупорядочения кристаллической структуры при понижении температуры отжига от 800°C (при которой структура соединения близка к кубической) до 500°C.

Обнаружено новое тройное соединение $\text{Ce}_2\text{Pd}_8\text{Ga}_{(5-x)}$ ($x = 0,24$), которое относится к ранее неизвестному структурному типу (пространственная группа *Pnma*, №62) и содержит в своей кристаллической структуре каналы с нерегулярным наполнением их атомами палладия и галлия.

В системе Ce–Ni–Ga на изоконцентрате церия 33 ат. % было обнаружено новое тройное соединение $\text{Ce}_3\text{Ni}_2\text{Ga}_4$, однако кристаллическая структура данной фазы к настоящему времени не установлена.

Публикации студента:

1. Хэ Ю., Федораев И.И., Грибанов А.В., *Вклад в изучение трехкомпонентной системы Ce–Pd–Ga* // XIII Всероссийская конференция с международным участием Химия твёрдого тела и функциональные материалы 2024, Санкт-Петербург: БИН РАН, 2024, С. 165.
2. Федораев И.И., Семенов А. В., Хэ Ю., Дунаев С.Ф., Грибанов А.В., *Новые тройные галлиды церия $\text{Ce}(\text{Pd},\text{Ga})_2$ и $\text{Ce}_3\text{Pd}_5\text{Ga}$* // Сборник статей XI Международной научной конференции, 19 – 23 мая 2025, Минск, Издатель А.Н. Вараксин Минск: 2025. (в печати)

Novel ternary gallides in Ce–Pd–Ga and Ce–Ni–Ga: preparation and crystal structure

He Yu

Supervisor: PhD, research scientist Fedorayev I.I.

Currently, active searches are underway for intermetallic compounds (IMC) of rare earth elements with strong electron correlations. In particular, such IMCs are formed in R–T–X systems (R is a rare earth element, T is a transition d-metal, X is a p-element of groups 13-15) and can

exhibit such specific physical properties as the formation of Kondo lattices, heavy-fermion superconductivity, valence fluctuations, etc. Despite the significant number of ternary gallides discovered in recent years in the Ce–Pd–Ga and Ce–Ni–Ga systems, the information available in the literature on the structure of these ternary systems is incomplete.

The aim of the work is to search for and determine the crystal structures of new ternary gallides in the Ce–Pd–Ga and Ce–Ni–Ga systems.

The alloys were prepared in an electric arc furnace in an argon atmosphere, then annealed in electric resistance furnaces in evacuated quartz ampoules. The samples were then examined using scanning electron microscopy (SEM), local X-ray diffraction analysis (LSXA), powder X-ray diffraction analysis (PXR), X-ray diffraction analysis (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and transmission electron microscopy (TEM).

In this work, the existence of two new compounds containing 33.3 at. % cerium was established: Ce(Pd,Ga)₂ with the KHg₂ structural type and Ce₃Pd₅Ga with the Ce₃Pd₅Si structural type (the structures of both compounds have the symmetry of the *Imma* space group). The obtained new compounds were compared with the already known CePdGa compound (TiNiSi, *Pnma* space group) to establish the structural patterns that occur with an increase in the palladium content. Like the CePdGa compound, the Ce(Pd,Ga)₂ and Ce₃Pd₅Si phases exhibit the Kondo effect.

We also obtained an alloy representing a solid solution based on the orthorhombic compound L-CePd₅ (*Pmma*, No. 51) of the composition Ce₁₆Pd₈₀Ga₄ (at. %), which is characterized by varying degrees of disordering of the crystal structure with a decrease in the annealing temperature from 800 °C (at which the structure of the compound is close to cubic) to 500 °C.

A new ternary compound Ce₂Pd₈Ga_(5-x) (*x* = 0.24) was discovered, which belongs to a previously unknown structural type (space group *Pnma*, No. 62) and contains channels in its crystal structure with irregular filling with palladium and gallium atoms.

A new ternary compound Ce₃Ni₂Ga₄ was discovered in the Ce–Ni–Ga system on 33 at. % cerium isoconcentrate, but the crystal structure of this phase has not yet been established.

Гетеро-биметаллические комплексы Ru(II)/M (M=Fe²⁺, Fe³⁺, Hg²⁺) как фотосенсибилизаторы для газовых сенсоров, работающих в отсутствие термического нагрева

Гончаров Т.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Румянцева М.Н.

Полупроводниковые резистивные газовые сенсоры предназначены для обнаружения токсичных и взрывоопасных газов в следовых концентрациях. В качестве чувствительного материала используют широкозонные полупроводниковые оксиды n-типа (SnO₂, In₂O₃, ZnO, WO₃ и др.). Взаимодействие газов с поверхностью оксида (адсорбция, химическая реакция, перенос заряда) вызывает изменение сопротивления чувствительного слоя, которое преобразуется в электрический сигнал. Основными недостатками таких сенсоров являются низкая стабильность и слабая селективность.

Для повышения чувствительности сенсоров и ускорения поверхностных реакций необходим термический нагрев, при этом рабочая температура составляет 150–500 °C. Такой температурный режим энергоемок и сокращает срок службы сенсора. Снижение рабочей температуры достигается за счет введения модификаторов и катализаторов. Перспективным решением является применение органических красителей, способствующих фотогенерации носителей заряда под действием света видимого диапазона и активации химических процессов на поверхности оксида, что позволяет снизить рабочую температуру сенсора до комнатной.

В данной работе в качестве материала для газового сенсора был использован In_2O_3 , полученный методом осаждения из раствора с последующей термической обработкой. В качестве сенситизаторов использовались органические монометаллические комплексы Ru(II) и гетеробиметаллические Ru(II)/M ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} , Hg^{2+}). В ходе работы были использованы следующие методы анализов: РФА, РФЭС, УФ-видимая, КР и ИК спектроскопия, масс-спектрометрия. Сенсорные свойства материалов были исследованы по отношению к NO_2 , NO , NH_3 , CO и летучим органическим соединениям (ЛОС) при комнатной температуре в условиях фотоактивации видимым светом.

Установлено, что модификация комплексами Ru(II) приводит к существенному увеличению сенсорного отклика In_2O_3 при детектировании NO_2 и NO , а также увеличивает способность материала к фотодесорбции NO_2 . Введение второго катиона снижает чувствительность модифицированных материалов. Этот эффект может быть обусловлен изменением положения ВЗМО комплекса, что снижает эффективность фотодесорбции NO_2 .

При детектировании газов восстановителей можно выделить следующие тенденции:

- 1) синтезированные материалы не проявляют сенсорных свойств при детектировании угарного газа, однако обладают чувствительностью к NH_3 и летучим органическим соединениям – формальдегиду, ацетону, бензолу;
- 2) ни один из выбранных катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} не повышает специфичность взаимодействия гибридных материалов с изученными газами.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/goncharov.t.a/>):

1. Goncharov T., Nasriddinov A., Zubenko A., Tokarev S., Shatalova T., Khmelevsky N., Fedorova O., Rumyantseva M., *Nanocrystalline SnO_2 Functionalized with Ag(I) Organometallic Complexes as Materials for Low Temperature H_2S Detection* // **Materials**, 2021, 14(24):7778, doi: <https://doi.org/10.3390/ma14247778>.
2. Гончаров Т.А., Насриддинов А.Ф., Токарев С.Д., Федорова О.А., Румянцева М.Н., *Синтез нанокристаллического SnO_2 , модифицированного наночастицами серебра и органическими комплексами серебра для газовых сенсоров* // **XX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12–14 ноября 2021, с. 26–27.
3. Гончаров Т.А., Насриддинов А.Ф., Румянцева М.Н., *Гибридные материалы на основе SnO_2 и органических комплексов серебра для детектирования H_2S* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11–18 апреля 2022.

Heterobimetallic complexes Ru(II)/M ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} , Hg^{2+}) as photosensitizers for gas sensors operating without thermal heating

Goncharov T.A.

Supervisor: Dr. habil., professor Rumyantseva M.N.

Semiconductor resistive gas sensors are designed for the detection of toxic and explosive gases at trace concentrations. Wide-bandgap n-type semiconductor oxides (such as SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 , etc.) are typically employed as sensing materials. The interaction of gas molecules with the oxide surface — through processes such as adsorption, chemical reaction, and charge transfer — leads to a change in the resistance of the sensing layer, which is then converted into an electrical signal. The main limitations of these sensors include poor long-term stability and low selectivity.

Improving sensor sensitivity and accelerating surface reactions require thermal activation, with typical operating temperatures ranging from 150 to 500 °C. Such thermal conditions are energy-intensive and reduce the operational lifespan of the sensor. The operating temperature can be lowered by incorporating surface modifiers and catalytic additives. A promising approach

involves the use of organic dyes, which facilitate the photogeneration of charge carriers under visible light irradiation and enhance chemical activity on the oxide surface. This strategy allows the sensor to function efficiently under ambient conditions.

In this study, In_2O_3 obtained by solution precipitation followed by thermal treatment was employed as the sensing material for gas sensors. Organic monometallic Ru(II) complexes and heterobimetallic Ru(II)/M complexes ($\text{M}=\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} , Hg^{2+}) were used as sensitizers. The following analytical techniques were applied: XRD, XPS, UV-visible, Raman and IR spectroscopy, as well as mass spectrometry. The sensing properties of the materials were investigated with respect to NO_2 , NO , NH_3 , CO and volatile organic compounds (VOCs) at room temperature under visible light photoactivation.

It was found that modification with Ru(II) complexes significantly enhances the sensor response of In_2O_3 towards NO_2 , NO and improves the material's ability for NO_2 photodesorption. The introduction of a second metal cation reduces the sensitivity of the modified materials. This effect may be attributed to changes in the HOMO energy level of the complex, which decreases the efficiency of NO_2 photodesorption.

The following trends were observed in the detection of reducing gases:

- 1) The synthesized materials exhibit no sensor response to carbon monoxide but demonstrate sensitivity to NH_3 and VOCs such as formaldehyde, acetone, and benzene;
- 2) None of the selected cations (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+}) enhance the selectivity of the hybrid materials towards the investigated gases.

Синтез литий-проводящих керамических электролитов для твердотельных аккумуляторов

Кирьянова А.В.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Капитанова О.О.; асп. Яковлев И.И.

Стремительно развивающиеся современные технологии требуют использования автономных и эффективных химических источников тока (ХИТ). Лидером в данной отрасли являются литий-ионные аккумуляторы, благодаря их высоким удельным характеристикам и скорости перезаряда. Однако, рост потребляемой электроэнергии стал причиной снижения безопасности жидкофазных электрохимических систем в результате активации побочных процессов, к которым относятся неравновесный рост литиевых дендритов и тепловой разгон. Поэтому перспективным направлением, позволяющим повысить производительность и удельную энергию ХИТ, считается переход к твердотельным керамическим электролитам, благодаря их высокой термической и механической стабильности. Тем не менее в силу новизны тематики в литературе практически не установлены фундаментальные корреляции между микроструктурой керамики и результирующими электрохимическими показателями. В данной работе в качестве Li^+ -проводящего соединения использовали фазу $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) со структурой NASICON, которая характеризуется высокой ионной проводимостью и химической стабильностью на воздухе.

В связи с вышесказанным, цель данной работы заключается в разработке подходов к синтезу мелкозернистой Li^+ -проводящей керамики с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Синтез порошков LATP различного гранулометрического состава;
2. Консолидация субмикронной керамики с вариацией типов спекающих добавок для подавления аномального роста зерен;
3. Разработка подходов к спеканию высокоплотной нано-керамики LATP;
4. Исследование функциональных свойств полученной Li^+ -проводящей керамики;
5. Электрохимическое тестирование твердотельных электролитов состава LATP в симметричных и полных литиевых ячейках.

С целью применения частиц LATP варьируемого гранулометрического состава были апробированы различные подходы к синтезу. Так, предкерамические микро-порошки были получены твердофазным методом с оптимизированными параметрами отжига и помола. Для синтеза наночастиц Li^+ -проводящей фазы в данной работе был модифицирован золь-полимерный метод, позволяющий энергоэффективно получать мелкодисперсную фракцию с характерным размером ~ 50 нм. Дальнейшая работа в рамках ВКР была посвящена разработке различных подходов к консолидации керамики LATP варьируемого гранулометрического состава.

В процессе исследований было установлено, что спекающие добавки на основе SiO_2 предотвращают аномальный рост зерен при улучшении транспортных и механических характеристик. Полученная однородная микроструктура позволила продлить срок эксплуатации электролита с 80 до 250 ч в симметричных твердотельных ячейках $\text{Li}||\text{LATP}||\text{Li}$ и сохранить удельную емкость на уровне 140 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ при скорости перезаряда 0,6С в полных системах состава $\text{LFP}||\text{LATP}||\text{Li}$. Другим исследованным микроструктурным параметром был гранулометрический размер зерен Li^+ -проводящей фазы. В результате показано, что нанокерамика обладает улучшенной механической стабильностью, предотвращая деградацию электролита при э/х тестировании.

В рамках проделанной работы был разработан керамический электролит состава LATP с однородной и мелкозернистой структурой, что позволило улучшить результирующие эксплуатационные характеристики твердотельных литиевых аккумуляторов.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/workers/493253758/>):

1. Koshelev D.S., Kirianova A.V., Korneeva E.Y., 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, doi: 10.1016/j.inoche.2024.113636.
2. Xu X., Kirianova A.V., Evdokimov P.V., Liu Y., Jiao X., Volkov V.S., Goodilin E.A., Veselova I.A., Putlayev V.I., Kapitanova O.O., *$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramic electrolyte fabricated from bimodal powder precursor* // **Journal of the European Ceramic Society**, 2023, 43 (14), p. 6170-6179, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2023.06.057.
3. Jiao X., Kirianova A.V., Xu X., Kapitanova O.O., Krivchenko V.A., Napolskiy F.S., Volkov V.S., Gallyamov M.O., Liu Y., *Conductive Additives for Improving the Rate Capability of Cathode Materials in Secondary Lithium Batteries* // **ACS Applied Energy Materials**, 2023, 6 (5), p. 2855-2862, doi: 10.1021/acsaem.2c03772.
4. Kazaryan P.S., Gritsevich D.K., Gallyamov M.O., Pestrikova A.A., Gulin A.A., Kirianova A.V., Kondratenko M.S., *Dependence of Slippery and Elastic Properties of Thin Polymer Films on the Grafted Flexible Sidechain Amount* // **Langmuir**, 2023, 39 (20), p. 7029-7045, doi: 10.1021/acs.langmuir.3c00238.
5. Chernova E.A., Gurianov K.E., Berekchiian M.V., Brotsman V.A., Valeev R.G., Kapitanova O.O., Kirianova A.V., Lukashin A.V., *Ageing of graphene oxide thin films: the dynamics of gas and water vapors permeability in time* // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2022, 13 (4), p. 468-474, doi: 10.17586/2220-8054-2022-13-4-468-474.
6. Wang X., Kirianova A.V., Xu X., Liu Y., Kapitanova O.O., Gallyamov M.O., *Novel electrolyte additive of graphene oxide for prolonging the lifespan of zinc-ion batteries* // **Nanotechnology**, 2021, 33 (12), 125401, doi: 10.1088/1361-6528/ac40bf.
7. Кирьянова А.В., Сюй С., Галлямов М.О., Капитанова О.О., *Масштабируемый одностадийный электрохимический синтез графеноподобного материала контролируемой морфологии* // **Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах**, 2021, 498 (1), с. 76-82, doi: 10.31857/s2686953521030067.

8. Chernova E.A., Petukhov D.I., Chumakov A.P., Kirianova A.V., Sadilov I.S., Kapitanova O.O., Boytsova O.V., Valeev R.G., Roth S.V., Eliseev Ar A., Eliseev An A., *The role of oxidation level in mass-transport properties and dehumidification performance of graphene oxide membranes* // **Carbon**, 2021, 183, p. 404-414, doi: 10.1016/j.carbon.2021.07.011.
9. Кирьянова А.В., Яковлев И.И., Чжоу Д., Зимбовский Д.С., Капитанова О.О., *Однородная мелкозернистая керамика LATP с улучшенными эксплуатационными характеристиками* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.
10. Зимбовский Д.С., Яковлев И.И., Кирьянова А.В., Капитанова О.О., *Композитные гелево-полимерные электролиты на основе $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ и поливинилиденфторида для использования в литий-ионных аккумуляторах* // **XV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-11 апреля 2025, с. 110.
11. Яковлев И.И., Зимбовский Д.С., Сюй С., Кирьянова А.В., Евдокимов П.В., Капитанова О.О., *Оптимальные условия ультрабыстрого высокотемпературного спекания литий-проводящей керамики со структурой NASICON* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.
12. Корнеева Е.Ю., Кирьянова А.В., Кошелев Д.С., *Комплексы лантанидов с 2-тозиламинобензилиден-п-(пиренил)-гидразоном как перспективные люминесцентные термометры для биовизуализации и OLED* // **Первая Всероссийская конференция по люминесценции LUMOS-2024**, сборник тезисов. Москва, Россия, 23-26 апреля 2024, с. 216.
13. Кирьянова А.В., Сюй С., Капитанова О.О., *Синтез нанопорошков $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) для изготовления Li-проводящей керамики* // **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Иваново, Россия, 16-20 апреля 2023, с. 44.
14. Кирьянова А.В., Яковлев И.И., Капитанова О.О., Сюй С., *Синтез бимодальных композитов порошков $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ для изготовления высоко эффективной Li-проводящей керамики* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, с. 1044.
15. Кирьянова А.В., Сюй С., Капитанова О.О., *Разработка масштабируемой методики электрохимического синтеза графеноподобного материала как проводящей добавки для литий-ионных аккумуляторов* // **XXXI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-14 мая 2021, с. 96.

Synthesis of lithium-ion conducting ceramic electrolytes for all-solid-state batteries

Kirianova A.V.

Supervisors: PhD, senior researcher Kapitanova O.O.; PhD student Yakovlev I.I.

Rapidly developed modern technologies require autonomous and efficient chemical energy sources. One of the leaders in this industry is lithium-ion batteries due to their high specific characteristics and fast recharging rate. However, the increasing energy consumption has caused a safety hazard of liquid-phase electrochemical systems as a result of side processes, including non-equilibrium growth of lithium dendrites and thermal runaway. Therefore, solid-state ceramic electrolytes are considered as a promising direction to improve the performance and specific energy because of their high thermal and mechanical stability. Nevertheless, due to the novelty of this topic, fundamental correlations between the microstructure of the ceramic material and the resulting electrochemical performance haven't been deeply studied in the literature. In the present work, the

$\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) phase with NASICON structure was used as a Li^+ -conducting compound because of its high ionic conductivity and chemical stability.

In connection with the above, the aim of this work is the development of synthesis approaches for fine-grained Li^+ -conducting ceramics with improved performance characteristics. To achieve this goal, the following tasks were solved:

1. Synthesis of LATP powders with different particle size;
2. Sintering of sub-micron ceramics with varying additives for suppressing abnormal grain growth;
3. Development of sintering approaches to obtain high-density LATP nano-ceramics;
4. Functional properties investigation of the obtained Li^+ -conducting ceramics;
5. Electrochemical testing of LATP solid-state electrolytes in symmetric and full lithium cells.

In order to utilize LATP particles with varying size distribution, different synthesis approaches were performed. Thus, ceramic micro-powders were obtained by solid-state method with improved annealing and grinding parameters. For the synthesis of Li^+ -conducting nanoparticles, the sol-polymer technique was modified to achieve an energy-efficient production of a fine LATP with a size of ~ 50 nm. Further work was focused on the development of sintering approaches of varying ceramic particles.

During the research process, it was determined that SiO_2 -based sintering additives prevented abnormal grain growth with improving transport and mechanical characteristics. The obtained uniform microstructure resulted in extended electrolyte lifespan from 80 to 250 h in symmetric $\text{Li}||\text{LATP}||\text{Li}$ solid-state cells and maintained specific capacity ~ 140 mA·g/h at 0.6 C-rate in full LFP $||\text{LATP}||\text{Li}$ cells. The grain size of the Li^+ -conducting phase was another microstructural parameter studied. As a result, we demonstrated that the nano-ceramics have improved mechanical stability, preventing electrolyte degradation during electrochemical testing.

In this work, a ceramic LATP electrolyte with a uniform and fine-grained microstructure was developed to improve the resulting performance characteristics of solid-state lithium batteries.

Литий-проводящий твердотельный электролит со структурой NASICON

Е Пэйлинь

Руководители: к.х.н., в.н.с. Капитанова О.О.; асп. Яковлев И.И.

Быстрое развитие промышленного общества и рост числа транспортных средств с двигателями внутреннего сгорания привели к значительному увеличению потребления традиционных невозобновляемых ископаемых видов топлива. Среди различных технологий накопления и передачи энергии литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) выделяются как передовое решение благодаря своей высокой плотности энергии. Однако современные литий-ионные аккумуляторы в основном используют органические жидкие электролиты, использование которых приводит к проблемам безопасности. Летучесть и воспламеняемость этих электролитов создают риски утечек, возгораний и взрывов. Более того, коммерческие жидкие электролитные системы химически не стабильны к металлическому литию и механически не устойчивы в процессе образования литиевых дендритов при использовании перспективного литиевого анода, что ухудшает характеристики батареи и снижает её безопасность.

На данный момент в литературе не так много работ, посвящённых синтезу тонких керамических литий-проводящих мембран, основанных на относительно простом и дешёвом методе плёночного литья, которые бы демонстрировали высокие значения относительной плотности и ионной проводимости. В данной работе в качестве литий-проводящего соединения использовали фазу $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, которая характеризуется высокой ионной проводимостью и химической стабильностью на воздухе. Таким образом, целью работы являлось получение тонких мембран литий-проводящего

твёрдого электролита состава $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ с высокой ионной проводимостью и относительной плотностью.

Задачами являлись:

А) Синтез предкерамического порошка состава $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$.

Б) Приготовление мембран твёрдого электролита $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ методом тонкоплёночного литья композитной полимерной смеси на водной основе.

В) Подбор оптимальных температурных режимов для спекания литий-проводящей керамики.

Г) Изучение свойств полученных образцов твёрдого электролита $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$: относительной плотности и ионной проводимости

Предкерамический порошок состава $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ синтезирован твердофазным методом. Оптимизированы условия твердофазного синтеза порошка $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$, а также спекания таблеток на его основе. Получены композитные смеси на основе поливинилового спирта, глицерина, полиакрилата аммония и синтезированного предкерамического порошка $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$. Подобрано оптимальное соотношение компонентов для получения мембран методом тонкоплёночного литья с наилучшими функциональными характеристиками. Подобраны оптимальные режимы температурной обработки для получения тонких керамических мембран, относительная плотность которых составила на уровне 80%, а ионная проводимость порядка 1×10^{-4} См/см, что открывает возможность повышения удельных емкостных характеристик твердотельных литиевых аккумуляторов.

Публикации студентки:

1. Е. Пэйлинь, Яковлев И.И., Капитанова О.О., *Литий-проводящий твердотельный электролит со структурой NASICON* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-25 апреля 2025.

Lithium-conducting solid-state electrolyte with NASICON structure

Ye Peilin

Supervisors: PhD, leading researcher Kapitanova O.O.; PhD student Yakovlev I.I.

The rapid development of industrial society and the increasing number of internal combustion engine vehicles have led to a significant rise in the consumption of traditional non-renewable fossil fuels. Among various energy storage and transmission technologies, lithium-ion batteries (LIBs) stand out as an advanced solution due to their high energy density. However, modern lithium-ion batteries primarily use organic liquid electrolytes, which pose safety concerns. The volatility and flammability of these electrolytes create risks of leakage, fires, and explosions. Moreover, commercial liquid electrolyte systems are chemically unstable toward metallic lithium and mechanically unstable during the formation of lithium dendrites when using a prospective lithium anode, which degrades battery performance and reduces safety.

Currently, there are relatively few studies in the literature dedicated to the synthesis of thin ceramic lithium-conducting membranes based on a relatively simple and cost-effective tape-casting method that demonstrate high relative density and ionic conductivity. In this work, the NASICON-structured $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ phase was used as the lithium-conducting material due to its high ionic conductivity and chemical stability in air. Thus, the objective of this work was to produce thin $\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$ lithium-conducting solid electrolyte membranes with high ionic conductivity and relative density.

The tasks included:

- A) Synthesis of a preceramic $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ powder.
- B) Preparation of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte membranes using an aqueous-based composite polymer slurry via tape casting.
- C) Optimization of sintering temperature regimes for lithium-conducting ceramics.
- D) Investigation of the properties of the obtained $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte samples: relative density and ionic conductivity.

The preceramic $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ powder was synthesized via a solid-state method. The conditions for solid-state synthesis of the $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ powder, as well as the sintering of pellets based on it, were optimized. Composite slurries were prepared using polyvinyl alcohol, glycerol, ammonium polyacrylate, and the synthesized preceramic $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ powder. The optimal component ratios for producing membranes via tape casting with the best functional characteristics were determined. The optimal thermal treatment regimes were selected to obtain thin ceramic membranes with a relative density of ~80% and an ionic conductivity of $\sim 1 \times 10^{-4}$ S/cm, which opens the possibility for improving the specific capacity characteristics of solid-state lithium batteries.

Получение материалов на основе ванадатов кобальта (II) и никеля (II) для электрохимических приложений

Мороз Ю.Д.

Руководители: к.х.н., н.с. Столбов Д.Н.; инж. Осипов Н.И.

В современном мире поиск решения проблем доставки, преобразования и хранения энергии выступает одной из наиболее быстро развивающихся областей науки. Растущая потребность в более емких и мощных устройствах хранения энергии является следствием широкого распространения электронной аппаратуры во всех сферах нашей жизни. Снабжение этой аппаратуры энергией для поддержания ее бесперебойной работы представляет собой один из важнейших вопросов обеспечения энергетической безопасности. Внедрение такого вида источника тока, как суперконденсатора, или ионистора, часто позволяет оптимизировать линейные размеры устройства и увеличить срок работы прибора за счет большей продолжительности жизни суперконденсатора. Температурные рамки и мощность ионисторов достаточно велики, так что практически любые наработки по этой теме, расширяющие возможности их практического использования в устройствах хранения энергии, будут полезны.

Суперконденсаторы, или ионисторы, являются одним из вариантов элемента электрохимической цепи, предназначенного для запасаения энергии. От традиционных аккумуляторов их отличает большая мощность, а от конденсаторов возможность отдавать энергию порционно. Также они могут использоваться вместе с аккумулятором для использования накопленного заряда по максимуму.

В моей работе по методике синтеза $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$ была получена смесь ванадатов кобальта и ванадия разных составов следующим образом: смешали растворы ванадата аммония NH_4VO_3 , гидратированного нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, фторида аммония NH_4F . После добавления к раствору каждого компонента реакционную смесь перемешивали при 70°C в течение получаса. Затем смесь подвергали обработке при температуре 140°C в автоклаве в течение 12 часов. Также провели аналогичные синтезы при температурах 120°C и 160°C . Помимо этого, были проведены синтезы образцов, где вместо соли кобальта был взят хлорид никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

По рентгенофазовому анализу и в случае серии с никелем, и в случае серии с кобальтом были получены как искомые фазы состава $\text{M}_3\text{V}_2\text{O}_8$, так и ванадаты вида $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$, оксиды MO , а также ванадат CoV_2O_6 в случае кобальта. В рентгенограммах для никеля для всех условий по температуре рефлекс основной фазы находится примерно на 35° и его

интенсивность увеличивается с ростом температуры. Для кобальта такой тенденции не наблюдается: рефлекс смещается в сторону больших углов, интенсивность не зависит от температуры. Все образцы обладают схожей комкообразной морфологией.

При отжиге наиболее перспективного образца из серии никеля удельная площадь поверхности уменьшается с 105 м²/г до 55 м²/г, но рефлекс, соответствующий Ni₃V₂O₈, остался таким же интенсивным.

В результате проделанных экспериментов было определено, что в случае синтеза с солью никеля получалось меньше примесей, рефлексы на рентгенограммах были четче, чем в случае с кобальтом. Дальнейшие эксперименты по определению электрохимических характеристик из имеющихся серий проводили с образцом, полученном при 160°C, а также были получены смешанные ванадаты никеля и кобальта. Емкость ванадата никеля, посчитанная по кривым заряда-разряда в трехэлектродной ячейке, составила 28 Ф/г.

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

1. Мороз Ю.Д., Япрынцев А.Д., *Гомогенный гидролиз нитрата европия в присутствии ароматических карбоксилатов* // IX Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 9 – 12 апреля 2019, с. 185.
2. Мороз Ю.Д., Котцов С.Ю., *Инвертированные аэрогели – новый класс полимерных аэрогелей, получаемых с использованием геля диоксида кремния в качестве темплата* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] ISBN 978-5-317-06417-4.

Synthesis of materials based on cobalt and nickel vanadates for electrochemical applications

Moroz Y.D.

Supervisors: PhD, research scientist Stolbov D.N.; engineer Osipov N.I.

In the modern world, finding solutions to the challenges related to energy delivery, conversion and storage is one of the most rapidly developing fields of science. The growing need for more capacious and powerful energy storage devices is a consequence of the widespread use of electronic devices in all areas of our lives. Supplying such devices with energy to maintain their function uninterrupted is one of the most important issues in ensuring energy security. The introduction of such a type of energy source as a supercapacitor, often allows optimizing the linear dimensions and increasing the service life of the device due to the longer service life of the supercapacitor. The temperature range and power limits of supercapacitors are quite wide, so almost any developments on this topic that leads to their practical use in energy storage devices will be useful.

Supercapacitors are one of the variants of an electrochemical circuit element, designed to store energy. They differ from traditional batteries in their high power, and from capacitors in the ability to give off energy in portions. They can also be used together with a battery to use the accumulated charge to the maximum.

In my work on the method of synthesis of Co₃V₂O₈, a mixture of cobalt and vanadium vanadates of different compositions was obtained as follows: solutions of ammonium vanadate NH₄VO₃, hydrated cobalt nitrate Co(NO₃)₂·6H₂O, urea (NH₂)₂CO, ammonium fluoride NH₄F were mixed. After adding each component to the solution, the reaction mixture was stirred at 70°C for half an hour. Then the mixture was treated at a temperature of 140°C in an autoclave for 12 hours. Similar syntheses were also carried out at temperatures of 120°C and 160°C. In addition, syntheses of samples were carried out, where nickel chloride NiCl₂·6H₂O was taken instead of cobalt salt.

According to X-ray phase analysis, both the desired phases of the M₃V₂O₈ composition and vanadates of the M₂V₂O₇ type, MO oxides, and also vanadate CoV₂O₆ in the case of cobalt were

obtained in the case of the nickel series and in the case of the cobalt series. In the X-ray diffraction patterns for nickel, for all temperature conditions, the reflection of the main phase is located at approximately 35° and its intensity increases with increasing temperature. No such trend is observed for cobalt: the reflection shifts toward larger angles, the intensity does not depend on temperature. All samples have a similar lump-like morphology.

In case of the most promising sample from the nickel series, after annealing the specific surface area decreases from $105 \text{ m}^2/\text{g}$ to $55 \text{ m}^2/\text{g}$, but the reflection corresponding to $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ remains just as intense.

As a result of the experiments, it was determined that in the case of synthesis with nickel salt, fewer impurities were obtained, and the reflections on the X-ray patterns were clearer than in the case of cobalt. Further experiments to determine the electrochemical characteristics from the existing series were carried out with a sample obtained at 160°C , and mixed nickel and cobalt vanadates were also obtained. The capacity of nickel vanadate, calculated from the charge-discharge curves in a three-electrode cell, was 28 F/g .

Синтез моноионных магнитов на основе ионов диспрозия и тербия в структурах алюминатов, галлатов и титанатов

Хуан Шуци

Руководители: д.х.н., проф. Казин П.Е.; к.х.н., доц. Васильев А.В.

Современную жизнь трудно представить без хранения информации в электронном виде. Мономолекулярные магниты (МММ) являются многообещающими элементами магнитной памяти молекулярного размера. Такие объекты представляют интерес в практическом плане, поскольку могут лечь в основу магнитного носителя информации беспрецедентно высокой плотности. Альтернативой классическим ферромагнитным материалам могут стать мономолекулярные магниты. Мономолекулярные магниты — это парамагнитные молекулы, которые ниже определенной температуры могут некоторое время сохранять намагниченность, что может найти применения в высокоплотном хранении информации, магнитных кубитах, и т. д. Основными характеристиками МММ являются время релаксации намагниченности, температура блокировки намагниченности T_b и барьер перемагничивания U_{eff} , с увеличением барьера возрастают стабильность намагниченного состояния и температуры блокировки МММ. Недавно была показана медленная релаксация намагниченности в нулевом поле в соединениях металлов со структурой Радлсдена-Поппера — новый тип структуры для дизайна моноионных магнитов (МИМ). Поскольку ионы d- или f-металлов обычно содержат неспаренные электроны, они обычно являются магнитными центрами. До сих пор матричные соединения для МИМ были весьма ограничены.

Таким образом, целью данной работы является синтез моноионных магнитов на основе соединений металлов, легированных Tb и Dy.

Для синтеза образцов в настоящей работе использовали твердофазный метод. Были синтезированы образцы составов: $\text{BaLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{GaO}_4$ и $\text{BaLa}_{1-x}\text{Tb}_x\text{GaO}_4$, где $x = 0,05, 0,1, 0,2, 0,3$. В ранних исследованиях нашей научной группы было замечено, что образцы галлатов стронция и лантана имели примеси оксида лантана. Чтобы получить более чистую фазу, мы применили параллельное легирование двумя катионами состава $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Dy}_x\text{GaO}_4$ и $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{GaO}_4$. С целью расширения спектра матриц пригодных для дизайна моноионных магнитов мы использовали перовскитоподобные фазы ряда Радлсдена-Поппера состава $\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ga}_3\text{O}_7$, алюминаты $\text{SrLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{AlO}_4$ и титанаты $\text{NaLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$, $\text{NaLa}_{1-x}\text{Dy}_x\text{TiO}_4$. Для изучения фазового состава и кристаллической структуры образцов мы применяли метод порошковой рентгеновской дифракции. По данным рентгеновской дифракции установлено, что при малом содержании тербия и диспрозия (до 10%) получают образцы содержащие целевые фазы галлатов, алюминатов и титанатов, а содержание примесей менее 5%.

Сравнивая результаты РФА для образцов, легированных одним катионом и двумя катионами, мы видим, что вторые получаются более фазовочистыми.

Для определения магнитных свойств проводили измерения образцов в переменных и постоянных полях. В образцах $\text{SrLa}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{AlO}_4$ и $\text{SrLa}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Ga}_3\text{O}_7$ наблюдалась медленная релаксация в нулевом поле. Матрица титаната $\text{NaLa}_{0.9}\text{Dy}_{0.1}\text{TiO}_4$ является наиболее перспективной - максимальный барьер перемангничивания $116.59(4) \text{ см}^{-1}$ в нулевом внешнем постоянном магнитном поле.

Таким образом, в данной работе были успешно синтезированы моноионные магниты на основе ионов диспрозия и тербия в структурах алюминатов, галлатов и титанатов, среди которых матрица титаната имеет наибольший барьер перемангничивания.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/workers/695697540/>):

1. Sharifullin T.Z., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Kremer R.K., Lyssenko K.A., Bezzubov S.I., Huang S., Shavrin I.O., Eliseev A.A., Tsymbarenko D.M., Kazin P.E., *Dioxocobaltate(II)-anion in calcium vanadate apatite: partial ordering, magnetic anisotropy, and slow relaxation of magnetization* // **Dalton Transactions**, 2025, 54 (15), p. 6211-6223. doi: 10.1039/D5DT00059A.
2. S.A. Malyshev, O.A. Shlyakhtin, Huang S., G.M. Timofeev, G.N. Mazo, I. V. Roslyakov, A.V. Vasiliev, A.L. Kustov., *Metal-oxide nanocomposites by low temperature exsolution from perovskite-like La nickelates: Synthesis, morphology, and catalytic properties in CO₂ hydrogenation* // **Mater. Res. Bull.**, 2024, 179, P. 112984. doi: 10.1016/j.materresbull.2024.112984.
3. Хуан Ш., Васильев А.В., Казин П.Е., *Синтез моноионных магнитов на основе ионов диспрозия и тербия в структурах слоистых алюминатов, галлатов и титанатов* // **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2025»**, Москва, Россия, 15-24 апреля 2025.
4. Хуан Ш., Васильев А.В., Казин П.Е., *Синтез моноионных магнитов на основе галлатов, легированных Tb и Dy* // **XXIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»**, Красновидово, Московская область, Россия, 15-17 ноября 2024.
5. Хуан Ш., Васильев А.В., Казин П.Е., *Синтез матриц из сложных оксидов со структурой K_2NiF_4 легированных РЗЭ* // **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2024»**, Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.
6. Тимофеев Г.М., Хуан Ш., Малышев С.А., Кустов А.Л., Шляхтин О.А., *Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+* // **Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**, Пансионат МГУ "Красновидово", Подмосковье, Россия, 10-12 ноября 2023.
7. Хуан Ш., Шляхтин О.А., Малышев С.А., *Особенности восстановительного разложения никелатов лантана с перовскитоподобной структурой* // **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, Иваново, Россия, 16-20 апреля 2023.
8. Хуан Ш., Шляхтин О.А., Малышев С.А., *Синтез и восстановительное разложение никелатов LaNiO_3 и La_2NiO_4* // **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2023»**, Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.

Synthesis of single ion magnets based on dysprosium and terbium ions in aluminates, gallates and titanates structures

Huang S.

Supervisors: Dr. habil., professor Kazin P.E.; PhD, associate professor Vasiliev A.V.

It is difficult to imagine modern life without storing information in electronic form. Single-molecule magnets (SMMs) are promising elements of molecular-sized magnetic memory. Such objects are of practical interest because they can form the basis of a magnetic storage medium of unprecedentedly high density. SMMs can become an alternative to classical ferromagnetic materials. SMMs are paramagnetic molecules that can be magnetized below a certain temperature, which can find applications in high—density information storage, magnetic qubits, etc. The main characteristics of SMMs are the magnetization relaxation time, magnetization blocking temperature T_B , and magnetization reversal barrier U_{eff} . With an increase in the barrier, the stability of the magnetized state and blocking temperatures of SMMs increase. Recently, a slow relaxation of magnetization in zero field was shown in oxide metal compounds with the Radlesden-Popper structure - a new type of structure for the design of single-ion magnets (SIMs). Since d- or f-metal ions usually contain unpaired electrons, they are usually magnetic centers. Until now, matrix compounds for SIMs have been very limited.

Thus, the aim of this work is to synthesize SIMs based on oxide metal compounds doped with Tb and Dy.

The solid-phase method was used to synthesize the samples in this work. Samples of the following compositions were synthesized: $BaLa_{1-x}Dy_xGaO_4$ and $BaLa_{1-x}Tb_xGaO_4$, where $x = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$. In the early studies of our scientific group, it was noticed that samples of strontium and lanthanum gallates had impurities of lanthanum oxide. In order to obtain a purer phase, we also tried parallel doping with two cations of the composition $Sr_{1-x}Ca_xLa_{1-x}Dy_xGaO_4$ and $Sr_{1-x}Ca_xLa_{1-x}Tb_xGaO_4$. In order to expand the spectrum of matrices suitable for the design of SIMs, we used perovskite-like phases of the Radlesden-Popper series of the composition $SrLa_{1-x}Dy_xGa_3O_7$, aluminates $SrLa_{1-x}Dy_xAlO_4$ and titanates $NaLa_{1-x}Dy_xTi_2O_6$, $NaLa_{1-x}Dy_xTiO_4$. To study the phase composition and crystal structure of the samples, we used the powder X-ray diffraction method. X-ray diffraction with a low content of terbium and dysprosium (up to 10%) shows that phases of gallates, aluminates and titanates are formed, and the impurity content is less than 5%. Comparing the X-ray diffraction data for samples doped with one cation and two cations, we see that the second are more phase-pure.

To determine the magnetic properties, the samples were measured in AC and DC fields. Slow relaxation in zero field was observed in $SrLa_{0.95}Dy_{0.05}AlO_4$ and $SrLa_{0.95}Dy_{0.05}Ga_3O_7$ samples. The $NaLa_{0.9}Dy_{0.1}TiO_4$ titanate matrix is the most promising, its maximum magnetization reversal barrier is $116.59(4) \text{ cm}^{-1}$ in zero external constant magnetic field.

Thus, in this work, SIMs based on dysprosium and terbium ions in the structures of aluminates, gallates and titanates were successfully synthesized, among which the titanate matrix has the highest remagnetization barrier.

[illegible]

Электронная версия брошюры

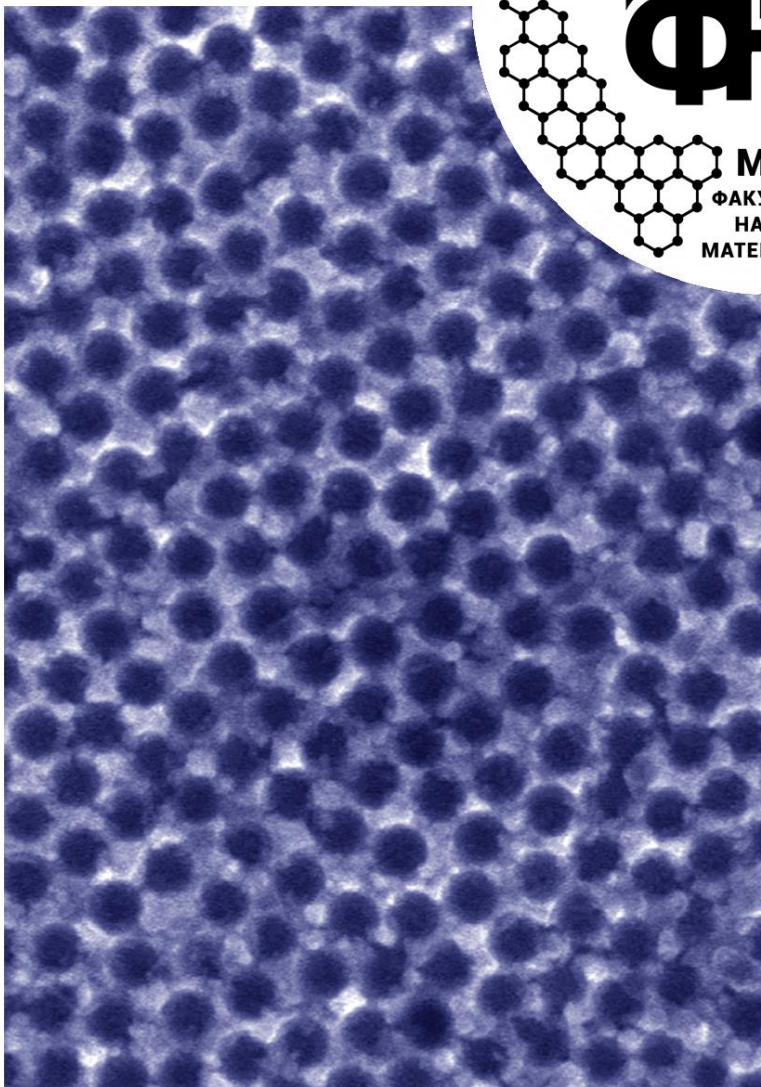
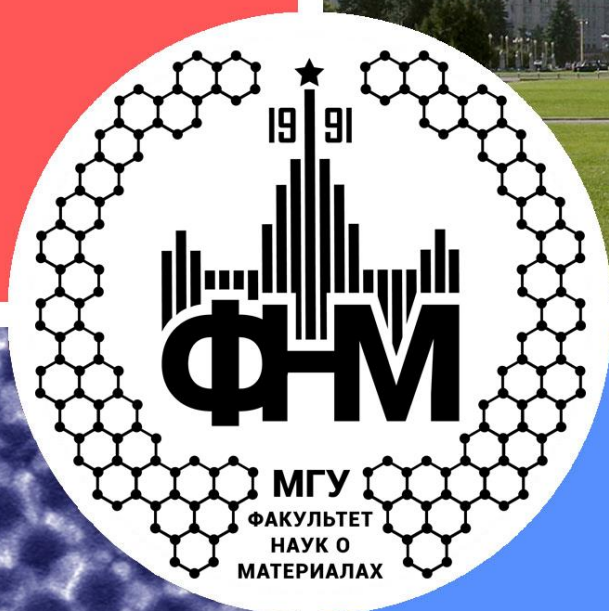
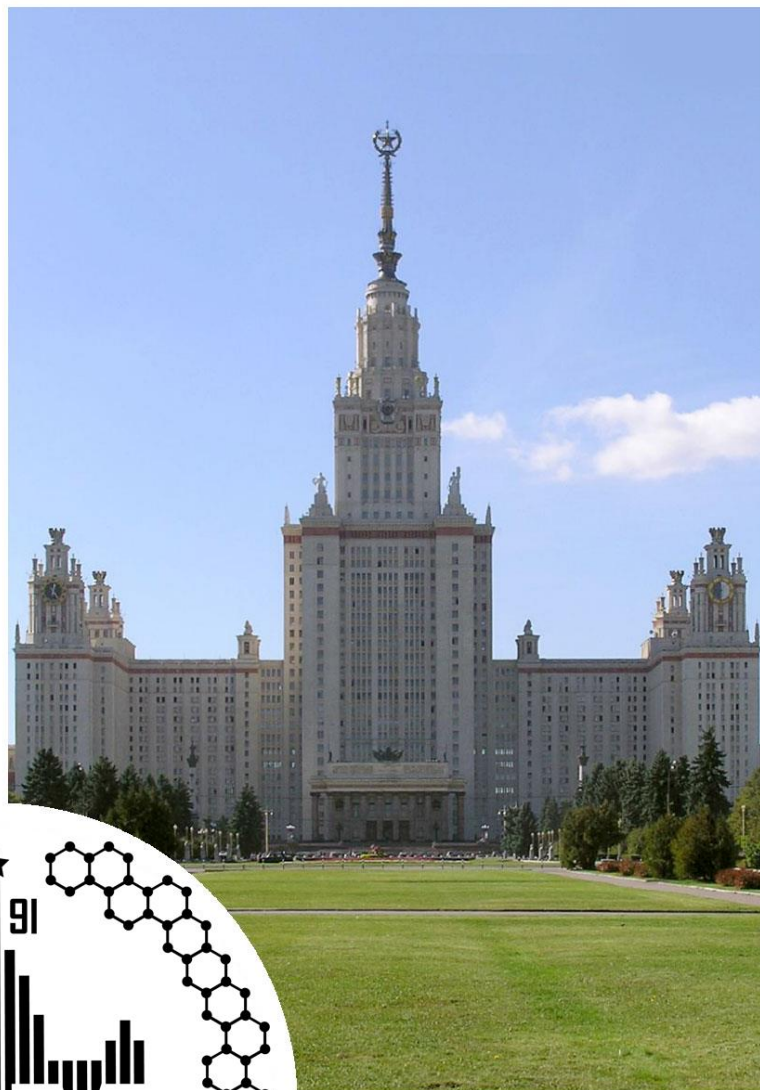
часть 1



часть 2



На обложке представлено РЭМ-изображение пористой пленки серебра со структурой инвертированного опала. Автор – выпускница магистратуры ФНМ МГУ 2025 года Ян Вэньсинь.



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