

Материалы к  
защитам  
магистерских  
выпускных  
квалификационных  
работ

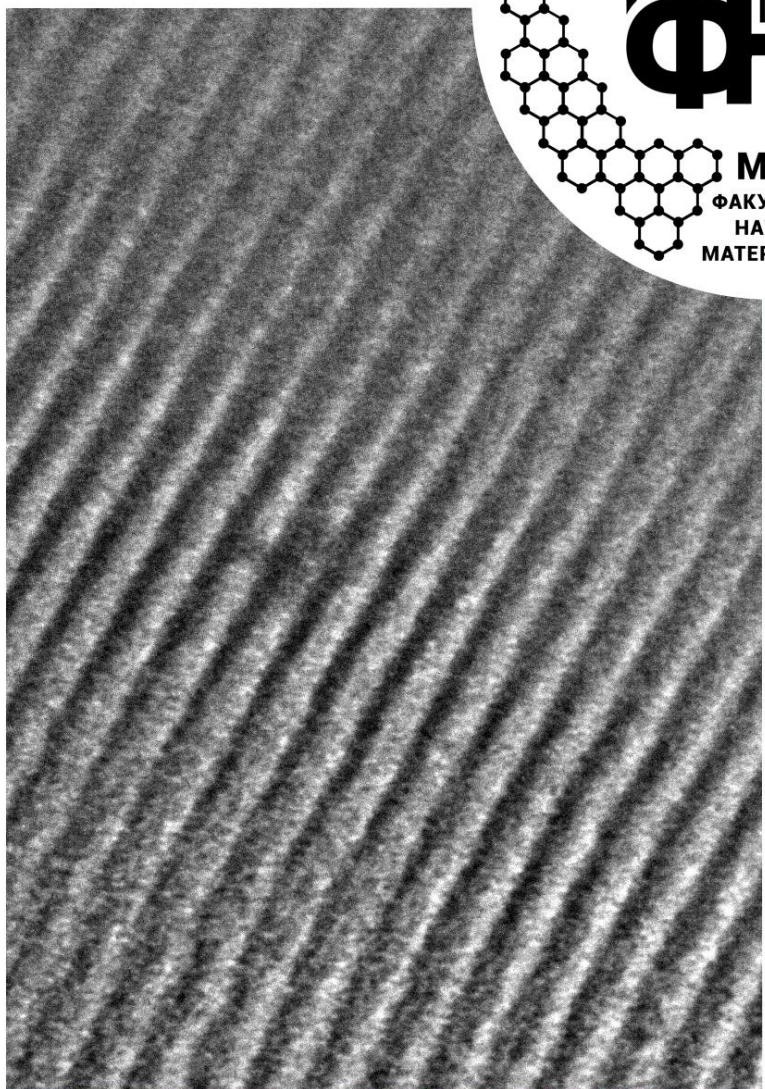
2024

часть 1



Факультет  
наук о  
материалах  
МГУ

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



# СОДЕРЖАНИЕ

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ .....	3
СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 1 .....	6
РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ .....	7
29 мая (среда).....	7
30 мая (четверг).....	9
31 мая (пятница).....	10
<b>АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ .....</b>	<b>15</b>
<i>Лебедева А.А.</i> .....	15
<i>Максимов Н.М.</i> .....	18
<i>Ли Цзынвэй</i> .....	20
<i>Фетисова В.Э.</i> .....	22
<i>Иброхимов М.М.</i> .....	25
<i>Шнейдерман А.А.</i> .....	28
<i>Калужская Е.Н.</i> .....	31
<i>Дэн Хуэйин</i> .....	32
<i>Немыгина Е.М.</i> .....	34
<i>Ординарцев А.А.</i> .....	37
<i>Ся Ц.</i> .....	40
<i>Голубчиков Д.О.</i> .....	43
<i>Хафизов А.А.</i> .....	47
<i>Орлов Е.Д.</i> .....	50
<i>Никифоров А.В.</i> .....	52
<i>Ёров Н.У.</i> .....	55
<i>Хачатрян Э.Г.</i> .....	59
<i>Йылмазер Б.</i> .....	60
<i>Каримова М.О.</i> .....	62

---

---

## 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 2024 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, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, ФИЦ Кольский научный центр РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей», НИТУ МИСИС, Университет ИТМО, АО «Спектроскопические системы», АО «ВНИИХТ», ООО «К-плюс», ООО «Бентонит Хакасии», ООО «Технологические системы защитных покрытий», ООО НПЦ «Лазеры и аппаратура ТМ» и др. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Нанкинском университете (Китай), Научно-технологическом университете имени короля Абдаллы (Саудовская Аравия), Евразийском национальном университете им. Л.Н. Гумилева (Казахстан).

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 2013-2023 годы представлено в таблице ниже. В 2024 году магистерские квалификационные работы будут защищать 37 выпускников магистратуры ФНМ МГУ. Общее число публикаций выпускников составляет 200, из них 47 статей и 1 патент.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22	21	22	35
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1	4	1	5
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20	18	18	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
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22	17	18	32
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0	3	4	3
«удовл.»	2	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
«неудовл.»	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
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17	12	10	25
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14	7	6	16

Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, электрохимии, радиохимии, высокомолекулярных соединений, химической технологии и новых материалов, аналитической химии, медицинской химии и тонкого органического синтеза, межкафедральной лаборатории интеллектуального химического дизайна химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Сколковском институте науки и технологий.

Оценивать работы будут две высококвалифицированные и объективные комиссии, возглавляемые доктором химических наук, профессором РАН Кискиным Михаилом 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 № 1

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Барановская Василиса Борисовна (председатель)	д.х.н., г.н.с., заведующая Центром коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
2	Агина Елена Валериевна	д.х.н., заместитель директора по научной работе Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
3	Брылев Олег Александрович	к.х.н., доцент, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
4	Грабой Игорь Эдвинович	к.х.н., с.н.с., кафедра неорганической химии химического факультета МГУ
5	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН; генеральный директор ООО «Центр Водородной Энергетики»
6	Жижин Константин Юрьевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель директора по научной работе Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
7	Зиновьева Инна Владимировна	к.х.н., н.с. лаборатории теоретических основ химической технологии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
8	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
9	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., профессор, кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
10	Пуляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
11	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
12	Трифонов Александр Анатольевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института элементоорганических соединений ИХЭОС РАН
13	Уточникова Валентина Владимировна	д.х.н., профессор, кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ
14	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., доцент, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по учебной работе
	Харченко Андрей Васильевич (секретарь)	к.х.н., ассистент, факультет наук о материалах МГУ

# РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

29 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	Лебедева Алина Андреевна	Получение пленок диоксида ванадия – материалов для инфракрасной и терагерцовой визуализации	Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., главный технолог Манкевич Алексей Сергеевич ООО "С-Инновации"
11:50 – 12:35	Максимов Никита Михайлович	Сополимеры акрилонитрила, метилакрилата и акриламида как прекурсоры углеродных волокон	Лаборатория полимеризационных процессов, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Черникова Елена Вячеславовна	к.х.н., с.н.с. Богданова Юлия Геннадиевна Лаборатория коллоидной химии, кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Ли Цзинвэй	Разработка новых азотсодержащих сополимеров для стабилизации сыпучих веществ	Лаборатория полимеризационных процессов, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Черникова Елена Вячеславовна; к.х.н., с.н.с. Плуталова Анна Валерьевна	к.х.н., доц. Серхачева Наталья Сергеевна кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева, МИТХТ МИРЭА
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Фетисова Виктория Эдуардовна	Тканеинженерные конструкты на основе биополимеров для регенерации кожных покровов	Лаборатория керамических композиционных материалов №20, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН	д.т.н., чл.-корр. РАН Комлев Владимир Сергеевич; к.т.н., м.н.с. Тетерина Анастасия Юрьевна	к.б.н., зав. лаб. Фадеева Ирина Сергеевна Лаборатория биомедицинских технологий, Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН
14:35 – 15:20	Иброхимов Максуджон Мухамедзоирович	Синтез и свойства сложных бромидов в тройных системах CsBr-MBr-SbBr <sub>3</sub> и CsBr-MBr-ViBr <sub>3</sub> (M=Ag, Cu)	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна; Камилов Рустам Хуршедович	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН

15:20 – 16:05	Шнейдерман Александра Анатольевна	Ансамбли наноструктур как катализаторы восстановления пероксида водорода	Лаборатория электрохимических методов, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Комкова Мария Андреевна; д.х.н., проф. Карякин Аркадий Аркадьевич	д.х.н., проф. Каргов Сергей Игоревич Лаборатория строения конденсированных систем, кафедра физической химии химический факультет МГУ
16:05 – 16:50	Калужская Елена Николаевна	Синтез и свойства люминесцентных органических красителей с дифениламиновыми электронодонорными группами	Лаборатория полимерных солнечных батарей, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН	д.х.н., зав.лаб. Лупоносов Юрий Николаевич	к.х.н., н.с. Тройнов Константин Павлович Лаборатория фотоэлектронных систем №5, ИОХ РАН

### 30 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	Дэн Хуэйин	Исследование термодинамических свойств фаз Лавеса в системах Fe-Ti-Al, Mn-Cr-Ti и Fe-Nb-Si	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Хван Александра Вячеславовна; инж. Баженова Ирина Александровна	к.ф-м.н., доц. Родин Алексей Олегович кафедра физической химии, НИТУ МИСИС
11:50 – 12:35	Немыгина Елизавета Максимовна	Модификация гибридных перовскитов полифункциональными молекулами для улучшения рабочих характеристик и стабильности перовскитных солнечных элементов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., м.н.с. Удалова Наталья Николаевна; к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., ст. преп. Берекчян Михаил Варганович ФНМ МГУ
12:35 – 13:20	Ординарцев Артем Алексеевич	Исследование процессов кристаллизации тонких пленок гибридных перовскитов, полученных методом дозирующего лезвия, для изготовления крупноформатных солнечных элементов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	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	Ся Цзытянь	Синтез и исследование наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 2, 4, 6$ и $8$ ) и магнитных жидкостей на их основе	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Елисеев Артем Анатольевич; к.х.н., проф. Трусов Лев Артемович	к. ф.-м. н., с.н.с. Захаров Константин Владимирович кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, физический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Голубчиков Даниил Олегович	Остеокондуктивные композиты на основе термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция, для регенерации костной ткани	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Пуляев Валерий Иванович	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич Лаборатория керамических композиционных материалов, ИМЕТ РАН
15:20 – 16:05	Хафизов Абдувосит Абдувосеевич	Эпитаксиальные пленки граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : осаждение из газовой фазы, структура и ферримагнитный резонанс	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Маркелова Мария Николаевна	к.т.н., ст. преп. Фролов Даниил Андреевич НИУ "МЭИ"
16:05 – 16:50	Орлов Егор Дмитриевич	Быстроотверждаемое связующее на основе модифицированного фталонитрилом новолака для полимерных композиционных материалов	Лаборатория химии и технологии композиционных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	к.х.н., зав.лаб. Кепман Алексей Валерьевич; инж. Терехов Владимир Евгеньевич	к.х.н., н.с. Никовский Игорь Алексеевич Центр исследования строения молекул, отдел физических и физико-химических методов изучения строения веществ, ИНЭОС РАН

### 31 мая (пятница)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
10:00 – 10:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
10:05 – 10:50	Никифоров Артём Викторович	Исследование новых экстракционно-хроматографических сорбентов для выделения редкоземельных элементов	Лаборатория радионуклидов и радиофармпрепаратов, НИЦ «Курчатовский институт»	к.х.н., начальник лаборатории Алиев Рамиз Автандилович; м.н.с. Фуркина Екатерина Борисовна	к.х.н., доц. Матвеев Петр Игоревич Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ
10:50 – 11:35	Ёров Нарзулло Улмасович	Взаимодействие водорода с магнитными материалами R <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> (R - Dy, Gd, Lu)	Лаборатория энергоемких и каталитически активных веществ, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ	н.с. Аникина Елена Юрьевна; д.х.н., проф. Вербецкий Виктор Николаевич	к.х.н., с.н.с. Белова Екатерина Васильевна Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
11:35 – 12:20	Хачатрян Эвелина Григорьевна	Гидродеchlorирование диклофенака на палладийсодержащих катализаторах	Лаборатория катализа и газовой электрохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Локтева Екатерина Сергеевна	д.х.н., в.н.с. Ростовщикова Татьяна Николаевна Лаборатория молекулярно-организованных каталитических систем, кафедра химической кинетики, химический факультет МГУ
12:20 – 13:05	Йылмазер Бурак	Керамика, тонкие пленки и гетероструктуры на основе твердых растворов хромита меди(I)	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н, доц. Корсаков Игорь Евгеньевич	к.х.н., в.н.с. Нестеренко Сергей Николаевич Лаборатории физико-химического анализа, кафедра общей химии, химический факультет МГУ
13:05 – 13:50	Каримова Мафтуна Олимджоновна	Получение компактизаторов малослойных графитовых фрагментов и их гетерозамещенных аналогов искровым плазменным спеканием	Лаборатория катализа и газовой электрохимии, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Сулова Евгения Викторовна	к.т.н., директор Московских Дмитрий Олегович НИЦ "Конструкционные керамические материалы" НИТУ МИСИС
13:50 – 14:10	Подведение итогов				

---

# АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

## Получение пленок диоксида ванадия – материалов для инфракрасной и терагерцовой визуализации

*Лебедева А.А.*

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

Диоксид ванадия при 68<sup>0</sup>С проявляет сверхбыстрый фазовый переход из диэлектрической М-фазы в металлическую R-фазу. В ходе данного превращения происходит резкое изменение электрических, оптических и магнитных свойств материала. Такие свойства позволяют отнести диоксид ванадия к перспективным кандидатам для создания переключающих электрических и оптических устройств (термохромные «умные» окна, амплитудные модуляторы ТГц- и ИК-излучения и др.). Различные устройства требуют разработок методик получения материалов на основе VO<sub>2</sub> в виде пленок и покрытий на различных носителях. Оптимальными для задач оптики и оптоэлектроники являются подложки из R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и монокристаллического кремния. Большинство существующих технологий получения пленок VO<sub>2</sub> основываются на дорогостоящем вакуумном оборудовании. Ввиду широких практических возможностей VO<sub>2</sub>, способ получения материала должен быть доступным и расположенными к простому масштабированию. Для этих целей подходят гибкие в применении растворные техники, в числе которых гидротермальное воздействие. В случае гидротермального синтеза обязательным этапом получения материалов в окончательном виде является отжиг, так как он обеспечивает лучшие характеристики электрохромных свойств пленки за счет перехода VO<sub>2</sub>(B) в VO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>). Так как данный этап получения пленочного материала с использованием классического термического двухэтапного отжига является трудоемким и времязатратным, интересен поиск альтернативных возможностей процесса фазового перехода.

Целью данной работы является получение пленочных материалов на основе VO<sub>2</sub> гидротермальных условиях с применением лазерных технологий в качестве альтернативы термической постобработке. Для достижения данной цели был поставлен ряд задач: получение раствора прекурсора для гидротермального синтеза тонких пленок VO<sub>2</sub>; получение пленок диоксида ванадия на подложках монокристаллического Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и монокристаллического Si в условиях гидротермального синтеза; изучение морфологии и фазового состава полученных пленок с помощью инструментальных методов; разработка методики постобработки образцов посредством воздействия на них лазера с различными техническими параметрами (длина волны, площадь воздействия, мощность воздействия); установление закономерностей между морфологией и составом полученных фаз после отжига и их оптическими свойствами.

Была получена серия пленочных материалов VO<sub>2</sub> на подложках из R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На основании анализа значений несоответствия параметров элементарных ячеек пленки и подложки из монокристаллического Si также были реализованы эксперименты гидротермального синтеза VO<sub>2</sub> на подложках Si <111>, Si<100> при температуре 180<sup>0</sup>С в течение 20 часов. При этом синтез пленочного покрытия VO<sub>2</sub> с помощью гидротермального воздействия на подложке Si <111> был успешно проведен впервые. Помимо классического температурного отжига в печи, была разработана методика постобработки оксидных пленок с помощью импульсного лазерного излучения.

Впервые в ходе данной работы на подложке монокристаллического сапфира R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> был реализован фазовый переход VO<sub>2</sub>(B) в VO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>) с помощью импульсного лазерного излучения с длиной волны 1035 нм. Также установлены оптимальные условия для прецизионного формирования рельефа на поверхности пленок VO<sub>2</sub> с помощью техники лазерного письма. Фазовый состав и морфология полученных покрытий изучены методами РФА, ИК-и-КР-спектроскопии, РФЭС и РЭМ. Для изучения электрохромных свойств полученных пленок была проведена ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения в диапазоне от комнатной до 90°C. Показано, что при обратимом фазовом переходе диэлектрик-металл наблюдается термохромное изменение пленки: прозрачные для ИК- и ТГц-излучений покрытия VO<sub>2</sub>/ R-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и VO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)/Si<100> при температуре близкой к 68°C становятся непрозрачными.

Методика по получению термохромных покрытий VO<sub>2</sub>(M<sub>1</sub>)/Si<111> в условиях гидротермального синтеза и способ инициирования фазового перехода в пленках VO<sub>2</sub> на монокристаллических подложках с помощью лазерного воздействия разработанные в ходе данной квалификационной работы могут найти применение в изготовлении транзисторов, микроактуаторов, болометров, термохромных умных окон, модуляторов и переключателей терагерцового (ИК и ТГц) диапазона, а также ряда других оптоэлектронных устройств.

### Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/workers/562129035/publications/>):

1. Самойлова А.А. и др. Определение кальция, фосфора и цинка в новых биосовместимых материалах методом рентгенофлуоресцентного анализа с полным внешним отражением // **Заводская лаборатория. Диагностика материалов.** – 2023. – Т. 89. – №. 5. – С. 14-18. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-5-14-18>
2. Самойлова А.А., Бойцова О.В., *Разработка способа получения пленочных материалов на основе VO<sub>2</sub> на монокристаллических подложках Si методом гидротермального синтеза* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Россия, 3-9 апреля 2023, с. 148.
3. Самойлова А.А., Бойцова О.В., *Разработка методики синтеза пленок VO<sub>2</sub> на подложках монокристаллического кремния* // **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов. Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 10–21 апреля 2023, с. 52.
4. Самойлова А.А., Бойцова О.В., *Получение пленок VO<sub>2</sub> на различных подложках в условиях гидротермального воздействия для оптических устройств терагерцового диапазона*// **Российская конференция и школа молодых ученых по актуальным проблемам полупроводниковой фотозлектроники (с участием иностранных ученых) «Фотоника-2023»**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 4-8 сентября 2023, с. 114.
5. Самойлова А.А., Бойцова О.В., *Гидротермальный синтез пленок VO<sub>2</sub> на различных подложках для оптических устройств ИК-и ТГц диапазонов* // **Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10–12 ноября 2023, с. 157-158.

# Deposition of vanadium dioxide films – materials for infrared and terahertz visualization

*Lebedeva A.A.*

Supervisor: PhD in Chemistry, Assoc.Prof. Boytsova O.V.

Vanadium dioxide exhibits an ultrafast phase transition at 68°C from the dielectric  $M_1$ -phase to the metallic R-phase. This transition is accompanied by a sharp change in electrical, optical, and magnetic properties. These properties make vanadium dioxide a promising candidate for use in switching electrical and optical devices, such as thermochromic "smart" windows and amplitude modulators for THz and infrared radiation. Various devices require methods for producing vanadium dioxide-based materials in film and coating forms on different substrates. R- $Al_2O_3$ - and monocrystalline silicon-based substrates are optimal for optics and optoelectronic applications. Most existing technologies for manufacturing  $VO_2$  films rely on expensive vacuum equipment, which limits their widespread use. However, due to the wide range of practical applications of  $VO_2$ , it is essential to develop a method for producing the material that is both accessible and scalable. For these purposes, flexible solution methods, including hydrothermal treatments, are suitable. With regard to hydrothermal synthesis, annealing is a mandatory step in producing materials in their finished form, as it provides improved characteristics of the electrochromic properties of the film through the conversion of  $VO_2(B)$  to  $VO_2(M_1)$ . Given that this stage of producing a film material through conventional thermal two-step annealing is time-consuming and labor-intensive, it is worthwhile to explore alternative possibilities for the phase transition process.

The aim of this work is to obtain film materials based on  $VO_2$  under hydrothermal conditions using laser technologies as an alternative to thermal post-treatment. To achieve this goal, a number of tasks were set: to obtain a precursor solution for the hydrothermal synthesis of  $VO_2$  thin films; to obtain vanadium dioxide films on  $Al_2O_3$  and monocrystalline Si substrates under conditions of hydrothermal synthesis; to study the morphology and phase composition of the obtained films using instrumental methods; to develop post-processing of samples by exposing them to a laser with various technical parameters (wavelength, exposure area, exposure power); to study the morphology and composition of the obtained phases after annealing; to measure the optical properties of the obtained samples.

A series of experiments were conducted in order to obtain  $VO_2$  film materials on R- $Al_2O_3$  substrates. Based on the calculation of the difference between the parameters of the film's elementary cells and those of the substrate monocrystalline Si, experiments on hydrothermal synthesis of  $VO_2$  were conducted on Si <111> and Si <100> substrates at a temperature of 180°C for 20 hours. Besides to temperature annealing in a furnace, a series of post-treatments of oxide films using pulsed laser radiation were also investigated.

During the work, for the first time on R- $Al_2O_3$ , the transfer of  $VO_2(B)$  to  $VO_2(M_1)$  phase was realized using pulsed laser radiation with a wavelength of 1035 nm. Optimal conditions have also been established for precision topology formation on the  $VO_2$  surface using laser writing techniques. The phase composition and morphology of the obtained coatings were studied by XRD, IR, THz and RAMAN spectroscopy, XPS and SEM methods. To study the electrochromic properties of the obtained films, IR spectroscopy was performed in the diffuse reflection mode in the range from room temperature to 90 °C. It is shown that during the reversible dielectric-metal phase transition, a thermochromic film change is observed:  $VO_2/R-Al_2O_3$  and  $VO_2(M_1)/Si<100>$  coatings transparent to IR and THz radiation become opaque at temperatures close to 68 °C.

Thus, next results of the work carried out: at first time a  $VO_2(M_1)/Si<111>$  films with thermochromic under hydrothermal synthesis conditions were obtained, the phase transition of  $VO_2(B)$  to  $VO_2(M_1)$  was successfully initiated by applying laser exposure, as well as the conditions of laser relief formation on oxide film materials  $VO_2/R-Al_2O_3$  were proposed.

# Сополимеры акрилонитрила, метилакрилата и акриламида как прекурсоры углеродных волокон

Максимов Н.М.

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

Углеродные волокна (УВ) активно применяют в качестве армирующего материала для создания композиционных материалов, применяемых в стратегически важных отраслях промышленности. Большинство производимых УВ получают переработкой волокон на основе сополимеров акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и итаконовой кислоты. Применяемые на сегодняшний день подходы к полимеризации АН могут привести к образованию структурных дефектов, что отражается на качестве конечного волокна. Для решения данной проблемы рационально применять метод контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ).

Целью данной работы является получение высокопрочных углеродных волокон на основе тройного сополимера АН, МА и акриламида (ААм), синтезированного ОПЦ полимеризацией. В связи с этим были поставлены задачи поиска условий контролируемого синтеза терполимеров, выбор оптимального состава терполимера, изучения термического и реологического поведения терполимеров, формования волокна-предшественника, проведение стабилизации и карбонизации прекурсора.

Сополимеры синтезировали растворной ОПЦ полимеризацией. Анализ их молекулярно-массовых характеристик проводили методом гель-проникающей хроматографии. Составы сополимеров и структурное развитие полисопряженной структуры в ходе термообработки изучали методом ИК-спектроскопии. Тепловые эффекты, протекающие в ходе стабилизации прекурсора изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Реологические свойства растворов сополимеров в N,N-диметилацетамиде исследовали с помощью капиллярной и ротационной вискозиметрии. Изготовление волокна осуществляли по технологии мокрого формования. Морфологию волокон изучали методом растровой электронной микроскопии, их механические свойства изучали динамометрически.

Синтезированы сополимеры АН, ААм и МА с высокой молекулярной массой ( $M_n \sim 10^5$ ) и узким молекулярно-массовым распределением ( $M_w/M_n \sim 1.6$ ) из мономерных смесей разного состава. Показано, что введение звеньев ААм и МА позволяет расширить температурный интервал термоокислительной стабилизации прекурсора. Исходя из анализа термического поведения был выбран состав сополимера, из которого сформовано волокно (ПАН-прекурсор) номиналом 4000 филаментов, прочностью на разрыв ( $\sigma$ )  $\sim 800$  МПа и модулем упругости ( $E$ )  $\sim 10$  ГПа. Проведена переработка сформованного ПАН-прекурсора в углеродное волокно.

В результате работы показана перспективность применения метода ОПЦ полимеризации для получения ПАН-прекурсора, подходящего для получения углеродного волокна с высокими прочностными характеристиками ( $\sigma > 4$  ГПа,  $E > 270$  ГПа).

**Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/395442540/>):**

1. Skvortsov I.Yu., Максимов Н.М., Kuzin M.S., Toms R.V., Varfolomeeva L.A., Chernikova E.V., Kulichikhin V.G., *Influence of Alkyl Acrylate Nature on Rheological Properties of Polyacrylonitrile Terpolymers Solutions, Spinnability and Mechanical Characteristics of Fibers. Material // Materials*, 2023, 16 (1), p. 107 doi: 10.3390/ma16010107.
2. Максимов Н.М., Томс Р.В., Балашов М.С., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Плуталова А.В., Кузин М.С., Скворцов И.Ю., Куличихин В.Г., Черникова Е.В., *Новый потенциальный*

- прекурсор углеродных волокон на основе сополимеров акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов // **Высокомолекулярные соединения. Серия Б**, 2022, 64 (5), с. 365-382*
3. Ващенко А.Ф., Томс Р.В., Балашов М.С., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Максимов Н.М., Плуталова А.В., Черникова Е.В., *Терполимеры акрилонитрила, акриловой кислоты и алкилакрилатов: влияние алкилакрилата на термические свойства сополимеров // **Высокомолекулярные соединения. Серия Б**, 2021, 63 (6), с. 437-455*
  4. Черникова Е.В., Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ващенко А.Ф., Максимов Н.М., Осипова Н.И., Плуталова А.В., *Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила и акриловых мономеров, образующихся полимеризацией с обратимой передачей цепи // **II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция "Поликонденсационные процессы и полимеры"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 24-26 февраля 2021, с. 116.*
  5. Максимов Н.М., Гребенкина Н.А., Ващенко А.Ф., Томс Р.В., Черникова Е.В., *Синтез и термическое поведение бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила, синтезированных в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи // **Восьмая всероссийская каргинская конференция. Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ. "Полимеры – 2020"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 124.*

## **Copolymers of acrylonitrile, methyl acrylate and acrylamide as of carbon fiber precursors**

*Maksimov N.M.*

Supervisor: prof. Chernikova E.V.

Carbon fiber (CF) is a common reinforcing material used in composite materials suitable for important industrial applications. Most CFs obtained by processing fibers based on copolymers of acrylonitrile (AN), methyl acrylate (MA) and itaconic acid. Commonly using polymerization approaches can lead to formation of the structural defects, which decreases quality of the final fiber. To solve these reasonable problems, the radical polymerization with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) can be used.

The main goal of the current research is to obtain high-strength carbon fibers based on a ternary copolymer of AN, MA and acrylamide (AAm), synthesized via RAFT polymerization. In this regard, the objectives were set for the controlled synthesis of terpolymers, the search of optimum terpolymer composition, the study of thermal and rheological behavior of terpolymers, the formation of precursor fibers, and the stabilizing and carbonization of the precursor fiber.

The copolymers were synthesized via solution RAFT polymerization. Molecular mass parameters were investigated by means of gel-permeation chromatography. The copolymers compositions and the structural development of the polyconjugated structure during the heat processing are investigated by means of IR spectroscopy. Heat effects observed during the processing of the precursor were investigated using differential scanning calorimetry. The rheological properties of N,N-dimethylacetamide copolymers solutions were investigated by means of capillary and rotational viscometry. The precursor fiber was processed using wet spinning. The fibers morphology was observed using scanning electron microscopy. The analysis of mechanical properties was carried out using dynamometry method.

AN, AAm, MA copolymers with high molecular weight ( $M_n \sim 10^5$ ) and narrow molecular weight distribution ( $M_w/M_n \sim 1.6$ ) were synthesized from different compositions of monomer feed. It is shown that the incorporation of AAm and MA leads to broadening of the temperature range of



the thermo-oxidative stabilization of the precursor. Based on the analysis of thermal behavior, the composition of the copolymer, from which the fiber (PAN precursor) was fabricated with a nominal value of 4000 filaments, tensile strength ( $\sigma$ )  $\sim$  800 MPa and elastic modulus (E)  $\sim$  10 GPa, was selected. The obtained PAN precursor was processed into carbon fiber.

As a result, the prospect of using the RAFT polymerization method for obtaining a PAN precursor suitable for producing high strength carbon fiber with stable strength properties ( $\sigma > 4$  GPa, E  $>$  270 GPa) has been shown.

## **Разработка новых азотсодержащих сополимеров для стабилизации сыпучих веществ**

*Ли Цзынвэй*

Руководители: д.х.н., проф. Черникова Е.В., к.х.н., с.н.с. Плуталова А.В.

Проблема стабилизации сыпучих веществ является актуальной для различных областей жизнедеятельности человека. В настоящее время для решения этой задачи используют жидкие и сухие рецептуры, которые включают многокомпонентные смеси, содержащие высокомолекулярные и низкомолекулярные вещества (стабилизатор, наполнитель, поверхностно-активное вещество и др.) в специально подобранных соотношениях. В данной работе предлагается другой подход – создать однокомпонентный стабилизатор, диспергированный в водной среде, способный выполнить функцию связующего для сыпучих/пылящих веществ и материалов на основе амфифильных сополимеров.

Цель работы заключается в разработке общего подхода к созданию связующих для сыпучих веществ, который может быть распространен в дальнейшем на другие задачи, требующие создания как связующих другой природы, так и функциональных покрытий, обладающих хорошей адгезией к требуемой поверхности. Для достижения этой цели необходимо решить следующие задачи: 1) провести поиск мономеров и условий проведения полимеризации для синтеза амфифильных сополимеров; 2) осуществить синтез сополимеров заданного состава и молекулярной массы; 3) изучить свойства сополимеров в растворе и блоке; 4) изучить способность сополимеров стабилизировать сыпучие вещества.

Для достижения поставленной цели используется полимеризация с обратимой деактивацией цепи (ОПЦ) по механизму присоединения–фрагментации, которая позволяет получать полимеры заданной молекулярной массой, узким ММР и высокой композиционной однородностью. Метод основан на использовании серосодержащих соединений ( $ZC(=S)SR$ ,  $Z = Ar, Alk, AlkO, ArO, NAlk_2, SAlk, SAr, R = Alk, Ar$  и др.), которые конкурируют с мономером в реакции с радикалом роста и участвуют в реакции ОПЦ. Молекулярно-массовые характеристики определяли методом гель-проникающей хроматографии, состав сополимеров – методом ИК-спектроскопии. Разбавленные растворы полимеров изучали методом динамического рассеяния света. Поверхностное натяжение изучали методом отрыва кольца, краевые углы смачивания – методом растекающейся капли.

В работе синтезированы амфифильные сополимеры на основе катион-содержащих гидрофильных мономеров (1-винилимидазола, N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМА), 4-винилпиридина) и гидрофобных мономеров (винилацетата, акрилонитрила, метилакрилата (МА), бутилакрилата и метилметакрилата (ММА)) с содержанием последних 5 – 10 мол. %. Доказано, что метод ОПЦ-эффективен для получения катион-содержащих амфифильных сополимеров ДМАЭМА с ММА и МА с узким ММР. Определены константы сополимеризации ДМАЭМА с ММА и ДМАЭМА с МА. Изучено поведение сополимеров в

водных средах, показано, что сополимеры на основе ДМАЭМА являются рН- и термочувствительными. Установлено, что сополимеры ДМАЭМА понижают поверхностное натяжение на границе вода – воздух, определены краевые углы смачивания их пленок и температуры стеклования сополимеров. Показано, что сополимеры способны стабилизировать кварцевый песок, глину и известняк.

Таким образом, поставленная в работе цель была достигнута: синтезированы сополимеры, водные растворы которых способны стабилизировать сыпучие вещества.

## **Development of new nitrogen-containing copolymers for stabilization of bulk solids**

*Li Jingwei*

Supervisors: Prof. Dr. Chernikova E.V., PhD., senior researcher Plutalova A.V.

The problem of stabilizing bulk substances is a relevant issue in various areas of human activity. Currently, liquid and dry formulations are used to address this challenge, which involve multicomponent mixtures comprising high-molecular and low-molecular substances (such as stabilizers, fillers, surfactants, etc.) in carefully selected ratios. This research proposes an alternative approach: the creation of a single-component stabilizer that can be dispersed in an aqueous medium and act as a binding agent for loose/dust-like substances and materials based on amphiphilic polymers.

The aim of this work is to develop a general approach for creating binders for bulk solids, which can then be applied to other tasks where the creation of different types of binders and functional coatings with good adhesion to specific surfaces is required. To achieve this goal, several tasks need to be completed. 1) Search for monomers and determine polymerization conditions for the synthesis of amphiphilic copolymers. 2) Synthesis of the copolymers with specific compositions and molecular weights. 3) Study of the properties of the copolymers both in solution and in the solid state. 4) Investigation of the ability of the copolymers to stabilize bulk materials.

To achieve this goal, a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) radical polymerization is used. This method allows the production of polymers with a specific molecular weight, a narrow MWD (molecular weight distribution), and high compositional homogeneity. The method relies on the use of sulfur-containing compounds, such as  $ZC(=S)SR$  (where Z represents Ar, Alk, ArO, NAlk<sub>2</sub>, SAlk, SAr, R is Alk, Ar, etc.), which compete with the monomer in the reaction with propagating radical and participate in the RAFT reaction. The molecular weight characteristics of the polymers are determined by gel-permeation chromatography, while the composition of the copolymers is determined by infrared spectroscopy. Dilute polymer solutions are studied using dynamic light scattering, and surface tension is measured using the ring separation method. Water contact angles are determined using the spreading drop method.

In this study, amphiphilic copolymers based on cationic hydrophilic monomers, such as 1-vinylimidazole, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) or 4-vinylpyridine, and hydrophobic monomers, including vinyl acetate, acrylonitrile, methyl acrylate (MA), butyl acrylate, and methyl methacrylate (MMA), with a content of 5-10 % mol., were synthesized. These copolymers have a narrow molecular weight distribution. The monomer reactivity ratios of DMAEMA with MMA and DMAEMA with MA were determined. The behavior of the copolymers in aqueous solutions was studied, which revealed their pH- and thermo-sensitivities in aqueous media. It was found that the copolymers can lower the surface tension of water-air interfaces. The wetting angle of the films and the glass transition temperature of the copolymers were determined. Additionally, it was shown that these copolymers are capable of stabilizing quartz sand, clay, and limestone particles.

Thus, the goal of the work has been achieved. The copolymer synthesis has been completed and aqueous solutions have been produced that are able to stabilize bulk solids.

# Тканеинженерные конструкты на основе биополимеров для регенерации кожных покровов

*Фетисова В.Э.*

Руководители: д.т.н., чл.-корр. РАН Комлев В.С., к.т.н., н.с. Тетерина А.Ю.

Проблема восстановления дефектов кожных покровов при различных заболеваниях постоянно привлекает внимание исследователей. Поскольку консервативные подходы к лечению раневых дефектов не являются эффективными и, соответственно, актуальными, на данный момент наиболее распространённым подходом к лечению различных поражений кожных покровов является применение тканевых эквивалентов.

Целью данного исследования была разработка полимерных пористых материалов для регенерации кожных покровов, которые одновременно сочетают в себе высокую биосовместимость и обладают антибактериальными свойствами. Задачами исследования являются функционализация полимерного матрикса наночастицами серебра и гиалуронатом натрия, а также создание гранул на основе альгината натрия и включение их в состав матрикса для пролонгированной доставки антибактериальных препаратов. Данная задача относится к междисциплинарным: помимо оценки физико-химических и механических характеристик, предполагает изучение биологических свойств разрабатываемых материалов, и адаптацию к использованию для лечения больных с различными поражениями кожных покровов.

В данной работе в качестве основного компонента материалов использовался полисахарид альгинат натрия, поскольку он обладает высокой биосовместимостью, из него возможно формирование 3D-структур, функционализации их и варьирование скоростей деградации. Опираясь на данные современной литературы для стимуляции роста новых клеток кожи и кровеносных сосудов был выбран гиалуронат натрия, а в качестве антибактериального компонента были выбраны наночастицы серебра.

Для получения гранул на основе альгината натрия гель биополимера по капле добавляли в сшивающий раствор, после чего полученные гранулы отмывались, высушивались и в дальнейшем были включены в пористую структуру матрикса. В качестве метода формирования пористых матриксов были выбраны добавление поверхностно-активного вещества для получения пористой структуры и лиофильная сушка для фиксации этой структуры.

Материалы, полученные таким образом, были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии для оценки пористости и размеров пор, компьютерной томографией для оценки равномерности структуры, а также была проведена оценка прочностных и биологических характеристик, кинетики биodeградации материалов в жидкости, имитирующей плазму крови.

В результате выполнения работы были разработаны подходы включения гранул в пористую матричную структуру на основе биополимера альгината натрия. Также в ходе работы были разработаны функционализированные модельные конструкты на основе альгината и гиалуроната натрия и гранулами с наночастицами серебра. Было установлено влияние включения гиалуроната натрия и наночастиц серебра на биосовместимость и бактерицидные свойства полученного материала.

В ходе данной работы были разработаны материалы для замещения кожных покровов на основе растительного биополимера альгината натрия с функционализацией гиалуронатом натрия и наночастицами серебра. После успешного введения добавок были разработаны материалы с включением гиалуроната натрия в пористый слой и наночастиц серебра в гранулы для получения комбинированного эффекта материалов.

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

1. Teterina A. Y., Fetisova V. E., Fedotov A. Y. et al., *Biocompatible biodegradable composite materials in the biopolymer–calcium phosphate system for replacing osteochondral defects*// **Inorganic Materials: Applied Research**, 2021, 12 (1), с. 242–249.
2. Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э., Федотов А. Ю. и др. *Биосовместимые биodeградируемые композиционные материалы в системе биополимеры-фосфаты кальция для замещения костнохрящевых дефектов* // **Материаловедение**, 2020, № 8, с. 41–48.
3. Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Разработка тканевых эквивалентов на основе биополимеров для лечения диабетических и трофических поражений кожных покровов* // **Гены и клетки**, 2022, 17 (3), с. 241.
4. Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э., Комлев В. С. *Кинетика деградации двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма* // **Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета**. Томск, Россия, 17-20 мая 2021, с. 382–383.
5. Fetisova V. E., Teterina A. U., *Degradation kinetics of two-layer tissue equivalents based on sodium alginate in fluids simulating extracellular body fluids* // **Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов III Международная школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Екатеринбург, Россия, 11-15 октября 2021, с. 54.
6. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Баранов О. В. и др. *Двухслойные матриксы на основе альгината натрия с антибактериальными свойствами для замещения кожных покровов* // **VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция Химия, физика, биология: пути интеграции**, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-24 апреля 2020, с. 64.
7. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Котяков А. А. и др., *Разработка гидрогелей на основе биополимеров и фосфатов кальция для замещения дефектов костной ткани* // **VI междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 23-26 ноября 2020, с. 454.
8. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Баранов О. В., Комлев В. С., *Разработка принципов функционализации тканевых эквивалентов на основе альгината натрия антибактериальными препаратами* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 348.
9. Петракова Н. В., Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э. и др., *Создание пористых структур на основе альгината натрия, предназначенных для инженерии костной ткани* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 387.
10. Тетерина А.Ю., Фетисова В.Э., Комлев В.С. *Функционализация материалов на основе альгината натрия для восстановления кожных покровов* // **Химия и химическая технология в XXI веке: XXI Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга**, сборник тезисов. Томск, Россия, 21-24 сентября 2020, с. 668.
11. Тетерина А.Ю., Фетисова В.Э., Михеева П.В., Комлев В.С. *Двухслойные тканевые эквиваленты на основе альгината натрия с пролонгированным антибактериальным эффектом* // **IX Международная конференция Функциональные наноматериалы и высокоочищенные вещества**, сборник тезисов. Суздаль, Россия, 3-7 октября 2022, с. 83-84.
12. Фетисова В.Э. *Влияние включения факторов роста на физико-химические характеристики двухслойных материалов на основе альгината натрия для замещения кожных покровов* // **IX Всероссийская научная молодёжная школа-конференция Химия, физика,**

- биология: пути интеграции**, сборник тезисов. Москва, Россия, 20-22 апреля 2022, с. 175-176.
13. **Фетисова В. Э.,** Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Тканевые эквиваленты на основе альгината натрия с антибактериальным эффектом // 26-ая Пущинская школа-конференция «Биология – наука XXI века».* Пущино, Россия, 9-14 апреля 2023, с.113-114.
  14. **Фетисова В.Э.,** Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Раневые покрытия для замещения кожных покровов с включением факторов роста // XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы».* П. Эльбрус, Россия, 3-8 июля 2023, с. 426.
  15. **Фетисова В.Э.,** Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Функционализация тканеинженерных конструктов частицами железа и серебра, полученных методом лазерной абляции // Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах».* Санкт-Петербург, Россия, 13 – 17 ноября 2023 г, с. 365.
  16. **Фетисова В. Э.,** Тетерина А.Ю., Соловьёва Е.В., Комлев В.С. *Функционализация двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия для восстановления кожных покровов. // Перспективные направления физико-химической биологии и биотехнологии. Сборник тезисов XXXIV Международной зимней молодёжной научной школы.* Москва, Россия, 8-11 февраля 2022. С. 156.
  17. **Фетисова В.Э.,** Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Функционализация тканевых эквивалентов на основе биополимеров для лечения трофических и диабетических поражений кожных покровов // Перспективные материалы конструкционного и функционального назначения. Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции.* Томск, Россия, 17-21 октября 2022. С. 293-296.
  18. **Фетисова В.Э.,** Тетерина А.Ю., Комлев В.С. *Изучение прочностных характеристик тканевых эквивалентов на основе альгината натрия. // Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах.* Томск, Россия, 16-19 мая 2022. С. 478-480.
  19. **Фетисова В.Э.** *Материалы для замещения кожных покровов на основе альгината натрия // XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов Физико-химия и технология неорганических материалов, сборник тезисов.* Москва, Россия, 30 ноября – 3 декабря 2021.

## **Tissue-engineered constructions based on biopolymers for skin regeneration**

*Fetisova V.E.*

**Supervisors:** Doctor of Technical Sciences, corresponding member of the Russian Academy of Sciences Komlev V.S., PhD in Technical Sciences, research associate Teterina A.Yu

The problem of recovery of skin defects in various diseases constantly attracts the attention of researchers. Since conservative approaches to the treatment of wound defects are not effective and, therefore, relevant, at the moment the most common approach to the treatment of various skin lesions is the use of tissue equivalents.

The aim of this research was to develop polymeric porous materials for dermal regeneration that simultaneously combine high biocompatibility and have antibacterial properties. The goals of the study are functionalization of polymer matrix with silver nanoparticles and sodium hyaluronate, as well as creation of beads based on sodium alginate and their incorporation into the matrix for

prolonged delivery of antibacterial drugs. This issue is interdisciplinary: in addition to the evaluation of physicochemical and mechanical characteristics, it involves the study of biological properties of the developed materials, and adaptation for use in the treatment of patients with various skin lesions.

In this work, sodium alginate was used as the main component of the materials, as it is highly biocompatible, has an ability to form 3D structures, also we functionalise them and vary the degradation rates. On the basis of current literature data, sodium hyaluronate was selected to stimulate the growth of new skin cells and blood vessels, and silver nanoparticles were chosen as an antibacterial component.

To obtain sodium alginate-based beads, the biopolymer gel was added dropwise to the crosslinking solution, after which the obtained granules were washed, dried and subsequently incorporated into the porous matrix structure. The method chosen to form the porous matrixes was the addition of a surfactant to produce a porous structure and lyophilic drying to fix this structure.

The materials obtained in this way were studied using scanning electron microscopy to assess porosity and pore size, computed tomography to assess the uniformity of the structure, as well as an assessment of strength and biological characteristics, biodegradation kinetics of the materials in a liquid simulating blood plasma.

The work resulted in the development of approaches for incorporating beads into a porous matrix structure based on sodium alginate biopolymer. Also in the course of the work, functionalised model constructs based on sodium alginate, sodium hyaluronate and pellets with silver nanoparticles were developed. The effect of inclusion of sodium hyaluronate and silver nanoparticles on the biocompatibility and bactericidal properties of the resulting material was determined.

In this work, dermal replacement materials based on the plant biopolymer sodium alginate with functionalisation with sodium hyaluronate and silver nanoparticles were developed. After successful additive incorporation, materials were developed with the incorporation of sodium hyaluronate in the porous layer and silver nanoparticles in the granules to obtain a combined effect of the materials.

## **Синтез и свойства сложных бромидов в тройных системах CsBr-MBr- SbBr<sub>3</sub> и CsBr-MBr-BiBr<sub>3</sub> (M=Ag, Cu)**

*Иброхимов М.М.*

Руководители: к.х.н., доц. Григорьева А.В., м.н.с. Камилов Р.Х.

Сложные галогениды с общей формулой  $A_2B^+B^{3+}X_6$ , рассматриваются в качестве потенциальных альтернатив галогенидам свинца со структурой перовскита, применяющихся в области фотовольтаики. Известны также светоизлучающие диоды (СИД), лазеры, фотодетекторы и фотокатализаторы на основе перовскитоподобных неорганических галогенидов, что делает такие материалы привлекательным объектом для изучения. В данной работе представлены последние экспериментальные результаты по изучению процессов кристаллизации в тройных системах простых бромидов  $CsBr-M^+Br-M^{3+}Br_3$  ( $M^+ - Cu, Ag; M^{3+} - Sb, Bi$ ). На сегодняшний день, в рассматриваемых системах бромидов, экспериментально получены только соединения  $Cs_2AgBiBr_6$  и  $Cs_2AgSbBr_6$ . Недавно раствором методом с помощью анионного обмена из фазы  $Cs_2CuSbCl_6$  были получены нанокристаллы состава  $Cs_2CuSbBr_6$  ( $E_g=0,9$  эВ), однако материал охарактеризован поверхностно.

**Целью научно-исследовательской работы** является исследование условий кристаллизации сложных бромидов в тройных системах  $CsBr-M^+Br-M^{3+}Br_3$  ( $M^+ - Cu, Ag; M^{3+}$



– Sb, Bi) из собственного расплава и при твердофазном спекании. В связи с этим, в работе поставлены следующие задачи: 1. Изучение условий кристаллизации фазы  $Cs_2AgBiBr_6$  из простых бромидов методом твердофазного и расплавного ампульного синтеза ( $T = 300^\circ C - 650^\circ C$ ); 2. Определение областей гомогенности в бинарных системах  $CsAg_xCu_{2-2x}Br_3$  и  $Cs_3Bi_{2-2x}Sb_xBr_9$  в условиях ампульного синтеза ( $T = 450^\circ C, 650^\circ C$ ); 3. Изучение областей гомогенности для замещенных составов  $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ ; 4. Изучение фазового состава образцов в бинарной системе  $CsCu_2Br_3 - Cs_3Sb_2Br_9$ , а также поиск условий стабильности фазы  $Cs_2CuSbBr_6$ .

Твердофазный и гетерофазный ампульный синтез использовался в качестве основных подходов при синтезе композиций двойных перовскитов, бинарных бромидов, а также при исследовании различных бинарных участков в составе этих тройных систем.

Установлено, что фаза  $Cs_2AgBiBr_6$  может быть получена из простых бромидов методами ампульного синтеза при  $T=300-650^\circ C$ . В случае расплавного метода в образцах могут присутствовать примеси  $CsAgBr_2$  и  $BiBr_3$ . Синтез однофазного образца фазы  $Cs_2AgBiBr_6$  возможен с использованием твердофазного ампульного синтеза при  $300^\circ C$  при двухстадийном отжиге с промежуточным перетирированием. Зависимость  $a=f(x)$  для составов  $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$  при  $x=0-0.4$  линейная, что может указывать на образование твердого раствора замещения со структурой двойного перовскита  $Cs_2AgBiBr_6$ . Значения  $E_g$  для составов  $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$  ( $x=0-0.4$ ) изменяется от 2.29 эВ до 2.39 эВ.

Анализ сложных галогенидов теоретического состава  $CsAg_xCu_{2-2x}Br_3$  показал, что образцы  $x=0.03-0.15$  являются неоднородными и содержат  $CsCu_2Br_3$ ,  $AgBr$ ,  $CsAgBr_2$ . Оптическое поглощение в области 500-650 нм, вероятно, связано с собственными дефектами фазы  $CsCu_2Br_3$ .

Для сложных бромидов  $Cs_2Bi_{2-y}Sb_yBr_9$  ( $y=0-1$ ) показано, что во всем диапазоне составов образуется непрерывный ряд твердых растворов замещения. Параметры элементарной ячейки фазы изменяются линейно. Оценочные значения оптической запрещенной зоны для замещенных образцов состава  $Cs_2Bi_{2-y}Sb_yBr_9$  ( $y=0-1$ ) лежат в диапазоне соответствующих значений для чистых фаз ( $E_g=2.54$  эВ для  $Cs_3Bi_2Br_9$  и  $E_g=2.34$  эВ  $Cs_3Sb_2Br_9$ ), зависимость линеаризуема с учетом погрешности метода.

В тройной системе  $CsBr-CuBr-SbBr_3$  при условиях синтеза  $T=200-650^\circ C$  и  $t = 12-48$  ч. кристаллизации двойного перовскита  $Cs_2CuSbBr_6$  не происходит. Предположительно, образование фазы  $Cs_2CuSbBr_6$  затруднено в связи с большей устойчивостью фазы  $Cs_3Sb_2Br_9$  в условиях синтеза. В системе бинарных бромидов  $CsCu_2Br_3-Cs_3Sb_2Br_9$  не наблюдается образования твердых растворов замещения или выделения простых бромидов, все образцы двухфазны, что свидетельствует о квазибинарности этого разреза. Предварительно, в системе имеется эвтектика при  $T=314^\circ C$  вблизи состава  $x = 0.10$ . Микроморфология образцов  $CsCu_2Br_3-Cs_3Sb_2Br_9$  с соотношением  $Cu : Sb = 1 : 1$ , полученных при более низких температурах  $200 - 300^\circ C$  представлена пластинчатыми кристаллами (плоскость (01-11)), а при охлаждении расплава от  $T = 650^\circ C$  формируются гексагональные призмы (рост в плоскости (0001)), что связано с кинетическими особенностями кристаллизации фазы  $Cs_3Sb_2Br_9$ .

## Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/496103528/>):

1. Kamilov R.K., Artemiev N.I., Ibrohimov M. M., Lepnev L.S., Knotko A.V., Grigorieva A.V. *Composite materials in a binary CuBr – SbBr<sub>3</sub> system*, **International Journal of Nanotechnology**, 2024, том 21, № 1-2, p. 88-98.
2. Lyutova A.V., Umedov S.T., Astafurov M.O., Arabov R.I., Ibrohimov M.M., Fillipova T.V., Chekin M.R., Grigorieva A.V. *Synthesis and perspectives of Ag/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inverse opal*, **International Journal of Nanotechnology**, 2024, том 21, № 1-2, p. 99-111.



3. Иброхимов М.М., Юлдошев Д.З., Камилов Р.Х. *Сложные бромиды в тройной системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub>*, **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов, 10 - 21 Апр. 2023.
4. Иброхимов М.М., *синтез сложных галогенидов в тройной системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub> твердофазным и гетерофазным ампульным методом*, **XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов.**, сборник тезисов ИМЕТ РАН, Москва 17 - 20 октября 2023 г. (**победитель**)
5. Иброхимов М.М., Камилов Р.Х., Григорьева А.В. *Галогеноантимонаты цезия: твердые растворы и фотолюминесцентные свойства в системе CsBr-CuBr-SbBr<sub>3</sub>*. XXII Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +", сборник тезисов АПНХ, 10 - 12 ноября 2023 г.
6. Камилов Р.Х., Иброхимов М.М., Чжу Ч., *Синтез и свойства сложных бромидов в тройных системах CsBr-MBr- SbBr<sub>3</sub> и CsBr-MBr-BiBr<sub>3</sub> (M=Ag, Cu)*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**, сборник тезисов, 12 - 26 Апр. 2024.

## **Synthesis and properties of complex bromides in ternary systems of CsBr-MBr-SbBr<sub>3</sub> and CsBr-MBr-BiBr<sub>3</sub> (M=Ag, Cu)**

*Ibrohimov M.M.*

Supervisors: PhD in Chemistry, Associate Professor A.V. Grigorieva, M.Sc., Junior Researcher R.Kh. Kamilov

Complex halides with the general formula  $A_2B^+B^{3+}X_6$  are considered as potential alternatives to lead halides with perovskite structure used in photovoltaics. Light-emitting diodes (LEDs), lasers, photodetectors and photocatalysts based on perovskite-like inorganic halides are also known that makes such materials attractive for investigation. The current project presents recent experimental results on the study of crystallization processes in ternary systems of simple bromides CsBr- CsBr-M<sup>+</sup>Br-M<sup>3+</sup>Br<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> – Cu, Ag; M<sup>3+</sup> – Sb, Bi). Nowadays, only Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> and Cs<sub>2</sub>AgSbBr<sub>6</sub> compounds with a double perovskite structure are experimentally obtained in the considered bromide systems. Recently, nanocrystals of the composition Cs<sub>2</sub>CuSbBr<sub>6</sub> (E<sub>g</sub>=0.9 eV) were obtained from the Cs<sub>2</sub>CuSbCl<sub>6</sub> phase by a complex anion exchange in solution, but product requires additional analyses.

**The aim of the research project** is to investigate the conditions of crystallization of complex bromides in ternary systems CsBr-M<sup>+</sup>Br-M<sup>3+</sup>Br<sub>3</sub> (M<sup>+</sup> – Cu, Ag; M<sup>3+</sup> – Sb, Bi) in melt crystallization and solid-state sintering processes. The following tasks are building-blocks in the work: 1. Study of crystallization conditions of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> phase from simple bromides by solid-phase and melt ampoule syntheses (T = 300°C - 650°C); 2. Determination of homogeneity regions in binary systems of CsAg<sub>x</sub>Cu<sub>2-2x</sub>Br<sub>3</sub> and Cs<sub>2</sub>Bi<sub>2-y</sub>Sb<sub>y</sub>Br<sub>9</sub> obtained by ampoule synthesis methods (T = 450°C, 650°C); 3. Study of homogeneity regions for substituted compositions Cs<sub>2</sub>AgBi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Br<sub>6</sub>; 4. Study of phase composition of samples in the binary system CsCu<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>-Cs<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>Br<sub>9</sub>, as well as search for the conditions of stability of the Cs<sub>2</sub>CuSbBr<sub>6</sub> phase.

Solid-phase and hetero-phase ampoule syntheses were used as the main approaches in the preparation of complex halides with double perovskite structure, binary bromides, as well as in the study of various binary sites within these ternary systems.

It was found that the Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> phase can be obtained from simple bromides by ampoule synthesis methods at T=300-650°C. In case of the melt crystallization method impurities of CsAgBr<sub>2</sub> and BiBr<sub>3</sub> may be present in the samples. Synthesis of a single-phase sample of Cs<sub>2</sub>AgBiBr<sub>6</sub> phase is optimal using solid-phase ampoule synthesis at 300°C with two-stage

annealing with intermediate grinding. The dependence  $a=f(x)$  for the compounds  $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$  at  $x=0-0.4$  is linear that indicates the formation of a substitution solid solution with a double perovskite structure like  $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ . The  $E_g$  values for the  $\text{Cs}_2\text{AgBi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Br}_6$  compositions ( $x=0-0.4$ ) changes from 2.29 eV to 2.39 eV. For the bromides  $\text{CsAg}_x\text{Cu}_{2-2x}\text{Br}_3$  the compositions of  $x=0.03-0.15$  are not single phase and contain  $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CsAgBr}_2$ . For the  $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$  optical absorbance in the region of 500-650 nm is probably related to intrinsic defects of the  $\text{CsCu}_2\text{Br}_3$  phase. For the  $\text{Cs}_2\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Br}_9$  compounds it is shown that in the composition range of  $y = 0 - 1$  a continuous substitution solid solutions is found. The unit cell parameters of the phase change linearly. The estimated values of the optical bandgap for substituted samples of the composition  $\text{Cs}_2\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Br}_9$  ( $y=0-1$ ) lie in the range of the corresponding values for pure phases ( $E_g=2.54$  eV for  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  and  $E_g=2.34$  eV  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$ ), the dependence is linearisable with account of the method error.

In the ternary system  $\text{CsBr-CuBr-SbBr}_3$  at experimental conditions of  $T = 200-650^\circ\text{C}$  and  $t = 12-48$  h crystallization of double perovskite  $\text{Cs}_2\text{CuSbBr}_6$  did not occur. Presumably, the formation of the  $\text{Cs}_2\text{CuSbBr}_6$  phase is complicated due to the greater stability of the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  phase under the synthesis conditions. In the  $\text{CsCu}_2\text{Br}_3\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  system no formation of solid substitution solutions or crystallization of simple bromides is observed, all samples are biphasic that indicates the section to be quasi-binary. Tentatively, the system has a eutectic point at  $T=314^\circ\text{C}$  by the composition of  $x = 0.10$ . Micromorphology of the  $\text{CsCu}_2\text{Br}_3\text{-Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  samples with ratio  $\text{Cu: Sb} = 1:1$  varies significantly, namely, at lower temperatures of  $200 - 300^\circ\text{C}$  thin plate-like crystals are formed (plane (01-11)), while after  $T = 650^\circ\text{C}$  the samples contain hexagonal prisms (growth in plane (0001)). This could be associated with the crystallization features of the  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Br}_9$  phase.

## **Ансамбли наноструктур как катализаторы восстановления пероксида водорода**

*Шнейдерман А.А.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Комкова М.А., д.х.н., проф. Карякин А.А.

Фермент пероксидаза, катализирующий реакцию восстановления пероксида водорода, широко используется в медицине и биотехнологии. Однако природная нестабильность фермента ограничивает ряд его практических применений. Неорганические наночастицы с ферментной активностью, или нанозимы, зарекомендовали себя как потенциально наиболее применимые аналоги фермента. В литературе описано большое число нанозимов «искусственная пероксидаза», от углеродных наноматериалов до наночастиц благородных металлов, однако механизм их действия детально не был изучен.

В представленной работе с целью выявления каталитических свойств нанозимов «искусственная пероксидаза» на основе различных наноматериалов рассмотрены эффекты редокс-активности нанозимов и электрон-донорных субстратов, а также размера нанозимов.

Кинетику каталитических реакций восстановления пероксида водорода, катализируемой нанозимами, в присутствии наиболее используемых субстратов пероксидазы исследовали с использованием подходов стационарной кинетики. Скорость реакции определяли по накоплению окисленного фотометрируемого продукта.

Показано, что для исследованных нанозимов каталитическая константа и энергия активации реакции, вычисленная в соответствии с уравнением Аррениуса, определяются потенциалами редокс-переходов как субстрата, так и нанозима. Установлено, что в сравнении с другими исследованными железосодержащими нанозимами самую высокую каталитическую активность (на порядок выше, чем для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и низкую энергию активации

(до 4,6 раз ниже, чем для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) имеют наночастицы каталитически синтезированной берлинской лазури.

Высокая каталитическая активность нанозимов на основе берлинской лазури определяет электрокаталитические свойства иммобилизованных наночастиц. Показано, что электрохимические константы для покрытий на основе ансамблей наноструктур берлинской лазури (до  $2,3 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$  для 30 нм) на порядки величины выше таковых как для электродов на основе других материалов с пероксидазной активностью, так и для иммобилизованной пероксидазы.

Помимо этого, исследована кинетика реакции восстановления пероксида водорода при катализе нанозимами на основе берлинской лазури разного размера от 30 до 360 нм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, такие наночастицы представляют собой ансамбли наноструктур, средний размер которых зависит от размера наночастицы. Зависимость каталитической константы от размера наночастиц линеаризуется в билигарифмических координатах с тангенсом угла наклона около 2,7. Это указывает на вовлечение в каталитическую реакцию активных центров как на поверхности, так и в объеме ансамблей. Так, для нанозимов диаметром около 300 нм полученные значения каталитической константы на 3-4 порядка величины превосходят таковую для ферментов пероксидазы.

Благодаря своей высокой каталитической активности и низкой цитотоксичности наночастицы берлинской лазури обладают большим потенциалом для снижения концентрации активных форм кислорода в рамках противовоспалительной терапии. С использованием метода проточной цитометрии показано, что инкубация живых клеток мышей в питательной среде, содержащей  $10 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$  наночастиц берлинской лазури приводит к снижению уровня активных форм кислорода на 65%.

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

1. Шнейдерман А.А., Комкова М.А., Карякин А.А., *Нанозимы «искусственная пероксидаза» для противовоспалительной терапии // Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия», сборник тезисов. Москва, Россия, 12-26 апреля 2024, М.: Издательство «Перо»*
2. Шнейдерман А.А., Комкова М.А., Карякин А.А., *Каталитические свойства нанозимов «искусственная пероксидаза»: на пути к терапии нового поколения // XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +», сборник тезисов. Красновидово, 10-12 ноября 2023, с. 116-117*
3. Шнейдерман А.А., Комкова М.А., Карякин А.А., *Каталитические свойства нанозимов «искусственная пероксидаза» на основе берлинской лазури // 13-я Международная научная конференция «Биокатализ. Фундаментальные исследования и применения (БИОКАТАЛИЗ-2023)», сборник тезисов. Суздаль, 25-29 июня 2023, с. 231*
4. Шнейдерман А.А., Комкова М.А., Карякин А.А., *Исследование механизма действия нанозимов «искусственная пероксидаза» на основе берлинской лазури // Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия», сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, М.: Издательство «Перо», с. 954*
5. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., *Ex-situ photoluminescence studies of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  films recrystallized in iodine atmosphere // II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2020), сборник тезисов. Москва, Россия, 27 октября 2020, с. 76*
6. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., *Установление взаимосвязи условий постобработки в присутствии паров  $\text{I}_2$  и ДМФА материалов состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  и их люминесцентных*

- свойств* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, электронный ресурс
7. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., Тарасов А.Б., *Установление влияния обработки парами йода на люминесцентные свойства пленок перовскита состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$*  // **I Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2019)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 14-15 октября 2019, с. 15
  8. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., *Установление влияния обработки парами йода на люминесцентные свойства пленок перовскита состава  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$*  // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2019, с. 163

## **Ensembles of nanostructures as catalysts for hydrogen peroxide reduction**

*Shneiderman A.A.*

Supervisor: Ph.D. Komkova M.A., Prof. Karyakin A.A.

The enzyme peroxidase, which catalyzes the reaction of hydrogen peroxide reduction, is widely used in medicine and biotechnology. However, the natural instability of the enzyme limits its practical applications. Inorganic nanoparticles with enzyme-like activity, known as nanozymes, have emerged as potentially more applicable analogs of the enzyme. A large number of "artificial peroxidase" nanozymes, ranging from carbon nanomaterials to noble metal nanoparticles, have been described in the literature, but their mechanism of action has not been studied in detail.

In this study, in order to reveal the catalytic properties of "artificial peroxidase" nanozymes based on different nanomaterials, the effects of the redox activity of nanozymes and electron-donating substrates, as well as the size of the nanozymes, have been considered.

The kinetics of hydrogen peroxide reduction reactions catalyzed by nanozymes in the presence of commonly used peroxidase substrates were investigated using steady-state kinetic approaches. The initial reaction rate was determined using the slope of absorption against time dependencies.

For the studied nanozymes, it was demonstrated that the catalytic constant and activation energy of the reaction, calculated according to the Arrhenius equation, are determined by the redox potentials of both the substrate and the nanozyme. It was found that compared to other iron-containing nanozymes, nanoparticles of catalytically synthesized Prussian blue have the highest catalytic activity (an order of magnitude higher than  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and the lowest activation energy (up to 4.6 times lower than  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

The high catalytic activity of Prussian blue nanozymes determines the electrocatalytic properties of immobilized nanoparticles. It was shown that the electrochemical constants for coatings based on ensembles of Prussian blue nanostructures (up to  $2.3 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  for 30 nm) are orders of magnitude higher than for electrodes based on other materials with peroxidase-like activity, as well as for immobilized peroxidase.

Additionally, the kinetics of the hydrogen peroxide reduction reaction catalyzed by Prussian blue nanozymes of different sizes ranging from 30 to 360 nm were investigated. According to transmission electron microscopy images, such nanoparticles are ensembles of nanostructures whose average size depends on the nanoparticle size. The dependence of the catalytic constant on nanoparticle size is linearized in bilogarithmic coordinates with a slope around 2.7. This indicates the involvement of active centers in the catalytic reaction both on the surface and in the volume of

the ensembles. Thus, for nanozymes with a diameter of about 300 nm, the obtained values of the catalytic constant are 3-4 orders of magnitude higher than those for peroxidase enzymes.

Due to their high catalytic activity and low cytotoxicity, Prussian blue nanoparticles have a great potential to reduce the content of active oxygen species for anti-inflammatory therapy. Using flow cytometry, it was shown that incubating of live mouse cells in a nutrient medium containing  $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  of Prussian blue nanoparticles led to a 65% decrease in the level of reactive oxygen species.

## **Синтез и свойства люминесцентных органических красителей с дифениламиновыми электронодонорными группами**

*Калужская Е.Н.*

Руководитель: д.х.н., в.н.с., зав. лаб. Лупоносов Ю. Н.

В настоящее время, область органической электроники развивается в направлении электроники нового поколения (гибкие светодиодные дисплеи, солнечные батареи, чувствительные гибкие или жидкостные сенсоры, биоэлектроника, органические тонкопленочные полевые транзисторы и т.д. В связи с этим, перспективными материалами для применения в таких устройствах являются  $\pi$ -сопряженные малые молекулы в виду их настраиваемых оптических и электронных свойств. Один из подходов молекулярного дизайна органических сопряженных молекул заключается в использовании чередования электроноакцепторных и электронодонорных фрагментов в молекуле.

В этой связи целью данной дипломной работы стала разработка молекулярного дизайна и синтез серии красителей на основе дифениламиновых электронодонорных групп с различными электроноакцепторными фрагментами, а также изучение свойств полученных соединений и установление закономерности структура – свойство.

В результате проведенной работы, были синтезированы донорно-акцепторные соединения на основе дифениламиновых электронодонорных блоков. Структура молекул и их чистота были подтверждены с использованием методов ядерного магнитного резонанса  $^1\text{H}$  и гельпроникающей хроматографии.

Исследование термических свойств полученных соединений показало, что наличие тригексилсилильных групп приводит к существенному понижению температуры плавления, а также введение дибензотиофен-дисульфоксидного фрагмента увеличивает температуру разложения, исследование оптических и электрохимических свойств полученных соединений показало, что введение групп  $-\text{Si}(\text{Hex})_3$ , а также введение дибензотиофен-дисульфоксидного в молекулы повышало величину длины поглощения, а, следовательно, приводило к уменьшению ширины запрещенной зоны. Синтезированные соединения поглощают свет в УФ-видимом диапазоне спектра и в растворе ТГФ с краями поглощения от 300 до 590 нм.

Таким образом, исследование и разработка новых органических материалов, на основе сопряженных молекул донорно-акцепторной структуры с различными Эд и ЭА фрагментами, представляют перспективное направление в научных исследованиях. Эти материалы могут быть настроены под конкретные цели, обладают эффективным поглощением света, которое можно тонко настраивать путём изменения структурных фрагментов молекул. Изучение структуры и свойств таких материалов поможет и дальше находить взаимосвязи между ними, что в свою очередь, позволит прогнозировать различные свойства и создавать материалы с заранее определенными параметрами.

# Synthesis and properties of luminescent organic dyes with diphenylamine electron donor groups

*Kaluzhskaya E.N.*

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher Luponosov Yu.N.

Currently, the field of organic electronics is developing towards a new generation of electronics (flexible LED displays, solar panels, sensitive flexible or liquid sensors, bioelectronics, organic thin-film field-effect transistors, etc. In this regard, promising materials for use in such devices are  $\pi$ -conjugated small molecules due to their tunable optical and electronic properties. One of the approaches to the molecular design of organic conjugated molecules is to use the alternation of electron acceptor and electron donor fragments in the molecule.

In this regard, the purpose of this thesis was to develop the molecular design and synthesis of a series of dyes based on diphenylamine electron donor groups with various electron acceptor fragments, as well as to study the properties of the compounds obtained and establish the structure–property pattern.

As a result of the work carried out, donor-acceptor compounds based on diphenylamine electron donor blocks were synthesized. The structure of the molecules and their purity were confirmed using the methods of  $^1\text{H}$  NMR and gel-penetrating chromatography.

A study of the thermal properties of the obtained compounds showed that the presence of trihexylsilyl groups leads to a significant decrease in the melting point, as well as the introduction of a dibenzothiophene disulfoxide fragment increases the decomposition temperature, a study of the optical and electrochemical properties of the obtained compounds showed that the introduction of  $\text{Si}(\text{Hex})_3$  groups, as well as the introduction of dibenzothiophene disulfoxide into molecules increased the absorption length, and, consequently, led to a decrease in the bandgap width. The synthesized compounds absorb light in the UV-visible range of the spectrum and in a THF solution with absorption edges from 300 to 590 nm.

Thus, the research and development of new organic materials based on conjugated molecules of the donor-acceptor structure with various ED and EA fragments represent a promising direction in scientific research. These materials can be customized for specific purposes, have effective light absorption, which can be fine-tuned by changing the structural fragments of molecules. Studying the structure and properties of such materials will help to further find the relationships between them, which in turn will allow you to predict various properties and create materials with predefined parameters.

## Исследование термодинамических свойств фаз Лавеса в системах Fe-Ti-Al, Mn-Cr-Ti и Fe-Nb-Si

*Дэн Хуэйин*

Руководители: д.х.н., проф. Хван А.В. и инж. Баженова И.А.

Жаропрочные стали используются в качестве деталей трубопроводов в атомных энергетических установках, корпусов ракет и т.д. При эксплуатации сталей при повышенных температурах может происходить образование фаз Лавеса, которые ведут к охрупчиванию сталей и снижению их жаропрочности.

Для выбора правильного состава и способа термообработки сталей, в которых могут образовываться фазы Лавеса, необходимо иметь надежные данные о термодинамических

свойствах фазы Лавеса в ограничивающих тройных системах. Равновесия в системах изучены достаточно подробно, но термодинамические свойства фаз Лавеса в тройных системах ещё не изучены. Поэтому целью данной работы было экспериментальное исследование термодинамических свойств фаз Лавеса в системах Fe-Al-Ti, Mn-Cr-Ti и Fe-Nb-Si.

Для достижения этой цели были проведены следующие эксперименты: синтез сплавов; характеристика образцов методами СЭМ/МРСА и РФА; определение температур фазовых превращений методом ДТА; определение энтальпии образования фаз методом калориметрии сброса и растворения. Для исследования термодинамических свойств фазы, отжигали фазы Лавеса в системе Fe-Ti-Al 90 часов при 1000°C, в системе Cr-Ti-Mn 62 часа при 1250°C и в системе Fe-Nb-Si 232 часа при 1400°C.

Во всех указанных системах (Fe-Al-Ti, Mn-Cr-Ti и Fe-Nb-Si) фазы Лавеса (C14) образуются по механизму конгруэнтного плавления и обладают широкой областью гомогенности. Однофазные образцы можно получить уже в литом состоянии, однако отжиг помогает устранить последствия неравновесной кристаллизации, такие как дендритная ликвация и выделение неравновесных эвтектик.

Мы сравнили экспериментальные данные методом ДТА с расчётами в системе Cr-Mn-Ti. Результаты показывают, что реальные температуры солидуса и ликвидуса в системе Cr-Mn-Ti ниже рассчитанных по существующим моделям. Это связано с тем, что модели были построены с использованием ограниченного количества экспериментальных данных при высоких температурах. В системе Fe-Nb-Si температурах солидуса фаз Лавеса в интервале концентраций от 10% Si до 30% Si выше 1500°C. Энтальпия образования фазы Лавеса в системе Fe-Al-Ti становится более отрицательной с увеличением содержания алюминия. Энтальпия образования фазы Лавеса в системе Fe-Nb-Si становится более отрицательной с увеличением содержания кремния.

## **The investigation of thermodynamic properties of the Laves phase in the Fe-Ti-Al, Mn-Cr-Ti and Fe-Nb-Si systems**

*Deng Huiying*

Supervisors: D.Sc., Prof. A.V. Khvan and Ing. I.A. Bazhenova.

Heat-resistant steels are used as parts of tubes in nuclear power plants, shells of rocket, etc. When steels are operated at elevated temperatures, formation of Laves phases may occur, which lead to embrittlement of steels and reduction of their heat resistance.

In order to select the correct composition and method of heat treatment of steels in which Laves phases may form, it is necessary to have reliable data on thermodynamic properties of Laves phases in the boundary ternary systems. The equilibria in the systems have been studied insufficient detail, but the thermodynamic properties of Laves phases in ternary systems have not yet been studied. Therefore, the aim of this work was to experimentally investigate the thermodynamic properties of Laves phases in Fe-Al-Ti, Mn-Cr-Ti and Fe-Nb-Si systems.

To achieve this goal, we performed the following experiments: synthesis of alloys; samples characterization by SEM/EPMA and XRD methods; determination of the temperatures of phase transformations by DTA; determination of the standard enthalpy of formation by the drop-solution calorimetry. In order to investigate the thermodynamic properties of the phase, the Laves phases were annealed in the Fe-Ti-Al system for 90 hours at 1000°C, in the Cr-Ti-Mn system for 62 hours at 1250°C and in the Fe-Nb-Si system for 232 hours at 1400°C.

In all the above systems (Fe-Al-Ti, Mn-Cr-Ti and Fe-Nb-Si), the Laves (C14) phases are formed by congruent melting mechanism and have a wide homogeneity region. Single-phase



samples can be obtained already in as-cast state, but annealing helps to eliminate the effects of non-equilibrium crystallization, such as dendritic liquation and the precipitation of non-equilibrium eutectics.

We compared experimental data obtained by DTA method with calculations in Cr-Mn-Ti system. The results show that the real solidus and liquidus temperatures in the Cr-Mn-Ti system are lower than those calculated by existing models. This is due to the fact that the models were constructed using a limited amount of experimental data at high temperatures. In the Fe-Nb-Si system, the solidus temperatures of the Laves phase in the concentration range from 10% Si to 30% Si are higher than 1500°C. The enthalpy of formation of Laves phase in Fe-Al-Ti system becomes more negative with increase in aluminum content. The enthalpy of formation of Laves phase in Fe-Nb-Si system becomes more negative with the increase of silicon content.

## **Модификация гибридных перовскитов полифункциональными молекулами для улучшения рабочих характеристик и стабильности перовскитных солнечных элементов**

*Немыгина Е.М.*

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

Низкая стабильность гибридных галогенидных перовскитов к эксплуатационным факторам является одной из наиболее важных проблем перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Перспективным подходом к решению данной проблемы является использование органических молекул с различными функциональными группами (напр.  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COO}^-$  и др.) в качестве пассиваторов дефектов в перовскитах. Однако, остается открытым вопрос о наиболее эффективном типе модификатора, а также оптимальном способе его введения в перовскитный материал.

Поэтому целью данной работы стало определение ключевых закономерностей пассивации перовскитов полифункциональными молекулами для достижения более высоких показателей эффективности и стабильности ПСЭ. К исследуемым параметрам относятся – размер и химическая структура модификатора, влияние функциональных групп в его составе, способ введения и количество модификатора.

Среди тестируемых модификаторов в данной работе выступали следующие соединения: тиогликолевая кислота (TGA), гидрохлорид этилового эфира глицина (EEGCl), иодид 5-аминовалериановой кислоты (AVAI), хлорид 2-меркаптоэтиламмонния (MEACl), гидрохлорид L-цистеина (CysCl). Поверхностная модификация проводилась путём нанесения на плёнку перовскита раствора модификатора различной концентрации в изопропанол, а объёмная модификация – путём добавления 0,5–5% модификатора по отношению к содержанию свинца непосредственно в раствор прекурсоров перовскита.

По совокупности данных об изменении морфологии, фазового состава и параметров фотолюминесценции плёнок перовскита оптимальное количество любого тестируемого в работе модификатора при его добавлении в объём составляет 0,5–1,0% и 2,5мМ при нанесении на поверхность. По результатам исследования фотостабильности ПСЭ наиболее эффективными модификаторами оказались EEGCl и MEACl, что лучше всего объясняется практически идеальным соответствием расстояния между функциональными группами разного заряда в катионах  $\text{EEG}^+$  (3 Å) и  $\text{MEA}^+$  (4,1 Å) с характерным размером наиболее распространенного в перовските типа дефектов – сдвоенной пары вакансий [ $\text{V}_i^{\bullet} + \text{V}_{\text{MA}}^{\bullet}$ ] (4,5 Å). Помимо размерного фактора важную роль также играет наличие разнозарядных

функциональных групп. Так в случае TGA, несмотря на подходящий размер молекулы (3,9Å), эффект на стабильность ПСЭ гораздо менее выражен, поскольку обе функциональные группы имеют сродство к одному и тому же типу дефектов. В то же время модификация более крупными молекулами – AVAI (6,5 Å), и молекулами с тремя функциональными группами – CysCl, не улучшает стабильность устройств.

Таким образом, в данной работе показано, что наиболее важным фактором успешной стабилизации перовскита является оптимальный размер модификатора, а также соответствие функциональных групп и пассивируемых ими дефектов. При этом способ введения модификатора из группы тестируемых в работе вносит гораздо меньше вклада в стабильность ПСЭ. Наиболее перспективными пассиваторами являются EEGCl и MEACl, повышающие показатель фототермической стабильности  $T_{80}$  (время потери 20% начального КПД) ПСЭ относительно контрольных образцов в 4 и 3 раза соответственно.

### Публикации студента ([https://istina.msu.ru/profile/betty\\_2000/](https://istina.msu.ru/profile/betty_2000/)):

1. Udalova Natalia N., Fateev Sergey A., Nemygina Elizaveta M., Zanetta Andrea, Grancini Giulia, Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B. Nonmonotonic Photostability of  $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$  Homologous Layered Perovskites // *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14 (1), p. 961-970.
2. Udalova Natalia N., Nemygina Elizaveta M., Zharenova Elena A., Tutantsev Andrei S., Sudakov Alexander A., Grishko Alexey Y., Belich Nikolai A., Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B., New Aspects of Copper Electrode Metamorphosis in Perovskite Solar Cells // *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124 (45), p. 24601-24607.
3. Golubchikov D., Safronova T.V., Nemygina E., Shatalova T.B., Tikhomirova I.N., Roslyakov I.V., Khayrutdinova D., Platonov V., Boytsova O., Kaimonov M., Firsov D.A., Lyssenko K.A., Powder Synthesized from Aqueous Solution of Calcium Nitrate and Mixed-Anionic Solution of Orthophosphate and Silicate Anions for Bioceramics Production // *Coatings*, 13, (2), p.1-15
4. Udalova Natalia N., Chertorizhskiy Nikita N., Nemygina Elizaveta M., Trubnikov Artem V., Kurkin Alexander V., Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B., Enhancing perovskite solar cells efficiency via bulk passivation of light absorbing material with l-cysteine hydrochloride // *Mendeleev Communications*, 2023, 33, (5), p.679-681.
5. Удалова Н.Н., Тутанцев А.С., Фатеев С.А., Жаренова Е.А., Белич Н.А., Немыгина Е.М., Рябова А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита  $MAPbI_3$  при взаимодействии  $PbI_2$  с реакционными полийодидными расплавами // *Журнал неорганической химии*, 2021, 66 (2), с. 1-11.
6. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Модификация гибридных перовскитов ионными жидкостями для улучшения рабочих характеристик и стабильности перовскитных солнечных элементов // *XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2024»*, сборник тезисов, Москва, 12-26 апреля, 2024.
7. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Использование полифункциональных молекул в качестве пассиваторов гибридных галогенидных перовскитов для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов // *XXXII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)*, сборник тезисов, Нижний Новгород, 16-18 апреля, 2024.
8. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Модификация гибридных перовскитов полифункциональными молекулами для улучшения рабочих характеристик и стабильности перовскитных солнечных элементов // *XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии*, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-12 апреля 2024.
9. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Пассивация гибридных галогенидных перовскитов для повышения стабильности и эффективности перовскитных солнечных элементов // *XXII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической*

химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», сборник тезисов. Москва, Россия, 10-12 ноября 2023.

10. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Модификация гибридных галогенидных перовскитов 2-(2-карбоксиил)-1,1,1-триметилгидразином для увеличения эффективности и стабильности перовскитных солнечных элементов // XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2023», сборник тезисов, Москва, 12-23 апреля, 2023.
11. Nemygina E.M., Udalova N.N., 2-mercaptoethylammonium chloride as a promising passivator for hybrid halide perovskites with increased stability //10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, book of abstract, Saint Peterburg, May 23-26, 2023.

## **Modification of hybrid perovskites by multifunctional molecules to improve the operational characteristics and stability of perovskite solar cells**

*Nemygina E.M.*

Supervisor: PhD, junior researcher Udalova N.N., PhD, head of the laboratory Tarasov A.B.

The low stability of hybrid halide perovskites to operational factors is one of the most important problems of perovskite solar cells (PSCs). A promising approach to solving this problem is the use of organic molecules with various functional groups (e.g.  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COO}^-$ , etc.) as perovskites defects passivators. However, there is still a question about the most effective type of modifier, as well as the optimal way to introduce it into the perovskite material.

Therefore, the purpose of this work was to determine the key patterns of passivation of perovskites by multifunctional molecules in order to achieve higher efficiency and stability of PSCs. The studied parameters include the size and chemical structure of the modifier, the influence of functional groups in its composition, the method of administration and the amount of the modifier.

Among the tested modifiers in this work were the following compounds: thioglycolic acid (TGA), glycine ethyl ether hydrochloride (EEGCl), 5-aminovaleric acid iodide (AVAI), 2-mercaptoethylammonium chloride (MEACl), L-cysteine hydrochloride (CysCl). The surface modification was carried out by applying a modifier solution of various concentrations in isopropanol to the perovskite film, and the bulk modification was carried out by adding 0.5–5% modifier with respect to the lead content directly into the solution of perovskite precursors.

According to the data on changes in the morphology, phase composition and photoluminescence parameters of perovskite films, the optimal amount of any modifier tested in operation when added to the volume is 0.5–1.0% and 2.5 mM when applied to the surface. According to the results of the PSCs photostability study, EEGCl and MEACl turned out to be the most effective modifiers, which is best explained by the almost perfect correspondence of the distance between functional groups of different charges in  $\text{EEG}^+$  (3Å) and  $\text{MEA}^+$  (4.1Å) cations with the characteristic size of the most common type of defects in perovskite – a double pair of vacancies [ $V_{\text{I}} \cdot + V_{\text{MA}}'$ ] (4.5Å). In addition to the size factor, the presence of multi-charged functional groups also plays an important role. Thus, in the case of TGA, despite the appropriate molecular size (3.9Å), the effect on the stability of PSCs is much less pronounced, since both functional groups have affinity for the same type of defects. At the same time, modification with larger molecules – AVAI (6.5Å), and molecules with three functional groups – CysCl, does not improve the stability of the devices.

Thus, in this work it is shown that the most important factor for the successful stabilization of perovskite is the optimal size of the modifier, as well as the correspondence of functional groups and the defects passivated by them. At the same time, the method of modifier introducing makes a much smaller contribution to the PSCs stability. The most promising passivators are EEGCl and MEACl, which increase the photothermal stability indicator T80 (loss time of 20% of initial efficiency) of PSCs relative to control samples by 4 and 3 times, respectively.

## **Исследование процессов кристаллизации тонких пленок гибридных перовскитов, полученных методом дозирующего лезвия, для изготовления крупноформатных солнечных элементов**

*Ординарцев А.А.*

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

Гибридные органо-неорганические перовскиты с общей формулой  $APbI_3$  ( $A = CH_3NH_3^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ ,  $Cs^+$ ;  $X = Cl^-, Br^-, I^-$ ) являются перспективными светопоглощающими материалами для солнечных элементов нового поколения. За счёт сочетания органических и неорганических компонентов в структуре данные соединения обладают выдающимися оптоэлектронными свойствами, что делает их перспективными материалами для использования в различных фотовольтаических устройствах.

На данный момент, в большинстве случаев, для получения тонких плёнок перовскита используются различные растворные методы. В отличие от классического метода спин-коатинга, альтернативный метод дозирующего лезвия позволяет создавать перовскитные мини-модули большой площади с высокими значениями КПД. Однако несмотря на важность подбора состава растворных систем, в существующих работах предлагаемые решения носят фрагментарный характер. В связи с этим, целью данной работы является изучение влияния добавления различных сильно координирующих растворителей и модификаторов в 2-метоксиэтанол на процесс кристаллизации пленок гибридных перовскитов из растворов, нанесенных методом дозирующего лезвия.

Для проведения исследования влияния состава растворных систем на процесс кристаллизации были выбраны растворы перовскитов  $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$  и  $FA_{0.85}MA_{0.10}Cs_{0.05}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  ( $MA^+$  – катион метиламмония  $CH_3NH_3^+$ ;  $FA^+$  – катион формамидиния  $CH(NH_2)_2^+$ ) на основе 2-метоксиэтанола (2-МЭ), обладающего низким значением температуры кипения и не образующего промежуточных фаз сольватов при кристаллизации. Тонкие пленки данных материалов были получены методом дозирующего лезвия из растворов с добавлением диметилсульфоксида (ДМСО), н-метилпирролидон (НМП), ацетонитрила (АЦН) и модификаторов (в частности,  $MACl$ ) при различных условиях нанесения.

На первом этапе было проведено исследование влияния добавления ДМСО, НМП и АЦН в раствор перовскита  $MA_{0.7}FA_{0.3}PbI_3$ . Установлено, что при увеличении количества ДМСО и НМП наблюдается снижение пористости пленки, что связано с кристаллизацией смеси сольватных фаз и целевой фазы в ходе обработки газовой пушкой. Показано, что в случае добавления НМП необходимо добавить большее количество данного растворителя, что связано с меньшей координирующей способностью НМП. При добавлении АЦН наблюдается снижение общей толщины пленки за счет снижения вязкости раствора, а также увеличение скорости испарения смеси растворителей, что приводит к нарушению

сплошности светопоглощающего слоя. На основе полученных зависимостей были изготовлены солнечные элементы с архитектурой ИТО/РТАА/Перовскит/ $C_{60}$ /BCP/Cu/инкапсуляция с эффективностью 13,2 %.

Также на примере перовскита состава  $FA_{0.85}MA_{0.10}Cs_{0.05}Pb(I_{0.9}Br_{0.1})_3$  было изучено влияние модификатора MACl на морфологию получаемых пленок. Было показано, что при содержании модификатора 10 % мол. по отношению к  $Pb^{2+}$  наблюдается улучшение контакта между подложкой и светопоглощающим слоем. При увеличении содержания MACl до 20 % мол. приводит к появлению неравномерности по толщине за счет увеличения вязкости. На основании полученных данных были изготовлены солнечные элементы аналогичной архитектуры из растворов с различным содержанием модификатора. Наилучший результат был получен при использовании 15 % мол. MACl с максимальной эффективностью 12,5 %.

Таким образом в данной работе установлено влияние добавления растворителей с различным донорным числом и вязкостью, а также модификаторов в растворные системы на основе 2-МЭ. Оптимизацией различных параметров нанесения получены однофазные пленки площадью  $> 6 \text{ см}^2$  с оптимальной морфологией. На основе полученных зависимостей изготовлены солнечные элементы с эффективностью  $> 12 \%$ .

### Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/279796981/>):

1. Marchenko E. I., Fateev S. A., Ordinartsev A. A., Ivlev P. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Relative distance from the center of mass – a new structural descriptor linking the structure of organic cations with inorganic framework distortions in layered hybrid halide perovskites* // **Mendeleev Communications**, 2022, 32 (3), p. 315-316, doi: 10.1016/j.mencom.2022.05.007.
2. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Lyssenko K. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Ternary phase diagrams of MAI– $PbI_2$ –DMF and MAI– $PbI_2$ –DMSO systems* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2021, 126(1), p. 169-173, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10062
3. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Fateev S. A., Goodilin E. A. and Tarasov A. B., *Solubility of Hybrid Halide Perovskites in DMF and DMSO* // **Molecules**, 2021, 26 (24), p. 7541, doi: 10.3390/molecules26247541
4. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., Dorovatovskii P. V., Svetogorov R. D., Lyssenko K. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Sub-and supersolidus phase relations of formamidinium-cesium polyiodides* // **Mendeleev Communications**, 2021, 31 (4), p. 451-453, doi: 10.1016/j.mencom.2021.07.004
5. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., Lyssenko K. A., Petrov A. V., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Crystal structure of new formamidinium triiodide jointly refined by single-crystal XRD – Raman scattering spectroscopy and DFT assessment of hydrogen-bond network features* // **Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications**, 2021, 77 (7), p. 692-695, doi: 10.1107/S2056989021005673
6. Fateev S. A., Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Grishko A. Yu., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Universal Strategy of 3D and 2D Hybrid Perovskites Single Crystal Growth via In Situ Solvent Conversion* // **Chemistry of Materials**, 2020, 32 (22), p. 9805-9812, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c04060
7. Petrov A. A., Fateev S. A., Grishko A. Yu., Ordinartsev A. A., Petrov A. V., Seregin A. Yu., Dorovatovskii P. V., Goodilin E. A., Tarasov A. B., *Optical properties and electronic structure of methylammonium iodocuprate as an X-ray scintillator* // **Mendeleev Communications**, 2021, 31 (1), p. 14-16, doi: 10.1016/j.mencom.2021.01.003
8. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Tarasov A. B., *Intermediate solvate phases in the ternary systems MAI– $PbI_2$ –DMF and MAI– $PbI_2$ –DMSO* // **III Moscow Autumn Perovskite**

- Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2021, с. 40.
9. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., *Sub-and supersolidus phase relations of formamidinium-cesium polyiodides* // **III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2021, с. 37–38.
  10. Ординарцев А. А., Петров А. А., *Изучение фазовых равновесий в тройных системах  $CH_3NH_3I-PbI_2-DMF$ ,  $CH_3NH_3I-PbI_2-DMSO$*  // **XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.
  11. Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A., Ordinartsev A.A., Ivlev P.A., Korolev V.V., Mitrofanov A.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B., *Database of 2D hybrid perovskite materials: open-access collection of crystal structures, composition-structure-property relationships and univocal quantitative descriptor for classification of structures* // **II Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2020)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 47.
  12. Ordinartsev A.A., Fateev S.A., Petrov A.A., *Diversity of hybrid halide single crystals obtained by solvent conversion induced crystallization* // **II Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2020)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 58.
  13. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., *Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
  14. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., *Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов* // **X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, Россия, 6-10 апреля 2020, с.155.
  15. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., *Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов* // **XIX Всероссийской школе-конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 203-204.

## **Investigation of crystallization processes of hybrid-perovskites thin films obtained by blade-coating technique for large-area solar cell production**

*Ordinartsev A.A.*

Supervisor: Ph.D., Head of laboratory, Tarasov A.B.

Hybrid perovskites with a general formula  $APbX_3$  ( $A = CH_3NH_3^+$ ,  $HC(NH_2)_2^+$ ,  $Cs^+$ ;  $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) represent a promising light absorbing materials for application in new generation of solar cells. Due to the combination of organic and inorganic components in the structure, these compounds demonstrate outstanding optoelectronic properties, which makes them promising materials for use in various photovoltaic devices.

Currently, in most cases, various solution methods are used to obtain perovskite thin films. In contrast to the widely used spin-coating technique, the alternative blade-coating method makes fabrication of high efficiency large area perovskite mini-modules possible. However, despite the importance of perovskite inks composition, published works demonstrates only separate solutions in ink engineering. The aim of this work is investigation of crystallization process of hybrid

perovskites thin films applied by blade-coating method depending on the addition of strongly coordinating solvents and additives to 2-methoxyethanol.

To investigate the influence of solution systems composition on crystallization process  $\text{MA}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{PbI}_3$  and  $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.10}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$  ( $\text{MA}^+$  – methylammonium  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ;  $\text{FA}^+$  – formamidinium  $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ) solutions based 2-methoxyethanol (2-ME), which has a low boiling point and does not form intermediate solvate phases during crystallization, were selected. Perovskite thin films were deposited by blade-coating from solution with addition of dimethyl sulfoxide (DMSO), N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP), acetonitrile (ACN) and additives (in particular MACl) under various conditions.

Firstly, the effect of adding DMSO, NMP and ACN inside  $\text{MA}_{0.7}\text{FA}_{0.3}\text{PbI}_3$  perovskite solution was investigated. It was found that increasing amounts of DMSO and NMP results in a decrease of film porosity due to crystallization of the mixture of solvate phases and the target phase during nitrogen knife treatment. It was shown that in the case of NMP, it is necessary to add a larger amount of this solvent due to the lower coordination ability of this solvent. When ACN is added, uniformity disorder and decrease in the total film thickness was observed due to evaporation rate of the solvent mixture increase and solution viscosity decrease respectively. Based on this results, solar cells with ITO/PTAA/Perovskite/ $\text{C}_{60}$ /BCP/Cu/encapsulation architecture with an efficiency of 13.2 % were fabricated.

The influence of MACl additive on the morphology of deposited films was studied on  $\text{FA}_{0.85}\text{MA}_{0.10}\text{Cs}_{0.05}\text{Pb}(\text{I}_{0.9}\text{Br}_{0.1})_3$  perovskite thin films. It was shown that after addition of 10% mol. % with respect to  $\text{Pb}^{2+}$  the interface between the substrate and the light-absorbing layer was improved. Increasing the MACl content up to 20 mol. % results in the appearance of thickness irregularity due to the increase in viscosity. Based on the obtained data, solar cells of similar architecture were fabricated from solutions with different amount of the additive. The best result was obtained using 15 % mol. MACl with a maximum efficiency of 12.5 %.

To sum up, in this work the effect of adding solvents with different donor number and viscosity as well as additives to 2-methoxyethanol-based solutions has been established. After optimization of different parameters, perovskite films with an area  $> 6 \text{ cm}^2$  demonstrate only a target phase and optimal morphology. Based on these results solar cells with  $> 12 \%$  efficiency were shown.

## **Синтез и исследование наночастиц $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ( $x = 2, 4, 6$ и $8$ ) и магнитных жидкостей на их основе**

*Ся Ц.*

Руководители: к.х.н., м.н.с. Елисеев А.А., МГУ; к.х.н., проф. Трусков Л.А., МГУ-ППИ

Магнитотвёрдые гексаферриты с общей формулой  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ ) – важнейшие материалы для производства постоянных магнитов. Особый интерес представляет получение наночастиц, поскольку гексаферриты относятся к редкому типу материалов, которые сохраняют свои магнитотвёрдые свойства при очень маленьких размерах частиц и при этом также являются химически и термически устойчивыми. Большой интерес возникает в изучении легирования гексаферрита хромом. Во-первых, на сегодняшний день мало работ, посвященных этой теме. Во-вторых, в отличие от алюминия, хром имеет неспаренные d-электроны, что предполагает увеличение намагниченности



материала. Радиусы хрома и железа близки, а значит внедрение атомов хрома в структуру гексаферрита должно происходить легче. При этом коэрцитивная сила увеличивается. Наиболее эффективным методом получения наночастиц гексаферритов высокого качества является кристаллизация оксидных стёкол. При таком подходе получаемые наночастицы также можно выделить из матрицы в виде стабильных коллоидных растворов.

Соответственно, целью настоящей работы является синтез и исследование однодоменных высококоэрцитивных наночастиц  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 2, 4, 6$  и  $8$ ) и коллоидных растворов на их основе.

Образцы стекла получали быстрой закалкой расплава между вращающимися стальными валками. Далее, для кристаллизации магнитных частиц, стекло отжигали в интервале температур  $650 - 850^\circ\text{C}$ . Определены температура Кюри методом ТГА в магнитном поле, и температуры плавления, кристаллизации и стеклования методами ДТА для стеклокерамики. При увеличении степени легирования хромом, температура Кюри уменьшается до  $292^\circ\text{C}$ , что связано с влиянием хрома на энергию обменного взаимодействия, а температуры плавления, кристаллизации и стеклования незначительно увеличиваются. По данным РФА стеклокерамики установлено, что все образцы содержат целевую фазу гексаферрита и набор «побочных» фаз, определяемых как «боратная матрица».

После растворения боратной матрицы 3% соляной кислотой были получены стабильные коллоидные растворы для всех серий. Определены концентрации коллоидных растворов на основании данных спектрофотометрии и динамический радиус частиц методом DLS. При низких температурах отжига частицы имеют меньшие размеры, а растворы более концентрированы. При высоких температурах отжига размер и, соответственно, магнитный момент частиц оказываются слишком велики, и они сложнее стабилизируются в растворе, что приводит к снижению концентрации. При этом оптимальное сочетание концентрации и размера частиц соответствует интервалу температур  $700 - 800^\circ\text{C}$ . По данным РФА осадка после выделения наночастиц установлено, что последний содержит единственную фазу – гексаферрит стронция. Это подтверждает, что коллоидные частицы также относятся к фазе гексаферрита.

По данным магнитометрии коэрцитивная сила коллоидных частиц увеличивается с ростом степени легирования и температуры отжига, что соответствует цели данной работы. Таким образом, впервые были получены коллоидные высококоэрцитивные наночастицы гексаферрита стронция с рекордным значением, превышающим  $10\text{кЭ}$ .

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

1. Anokhin E.O., Deyankov D.A., Xia Z., Kozlyakova E.S., Lebedev V.A., Morozov A. V., Kozlov D.A., Nygaard R.R., Petukhov D.I., Trusov L.A., *Synthesis of Sandwiched Composite Nanomagnets by Epitaxial Growth of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Layers on  $\text{SrFe}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{19}$  Nanoplates in High-Boiling Organic Solvent* // **Журнал Nanomaterials**, издательство MDPI (Basel, Switzerland), том 13, № 1, с. 167-183 DOI: 10.3390/nano13010167.
2. Ся Ц., Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Елисеев А.А., *Синтез и исследование наночастиц  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 2, 4, 6$  и  $8$ ) и магнитных жидкостей на их основе* // **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2024"**, Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.
3. Ся Ц., Слепцова А.Е., Елисеев А.А., Трусов Л.А. *Синтез и исследование наночастиц  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 6, 8$ ) и магнитных жидкостей на их основе* // **XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023"**, Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
4. Ся Ц., Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Трусов Л.А., *Получение наночастиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  методом термической кристаллизации стекла состава  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}\cdot 12\text{SrB}_2\text{O}_4$*  // **XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022"**, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.

5. Ся Ц., Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Трусов Л.А., *Получение наночастиц  $SrFe_{12}O_{19}$  методом термической кристаллизации стекла состава  $SrFe_{12}O_{19}\cdot 12SrB_2O_4$*  // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022"** на базе Университета МГУ-ППИ в Шэньчжэне, Шэньчжэнь, Китай, 11-22 апреля 2022.

## **Synthesis and properties of $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ ( $x = 2, 4, 6$ and $8$ ) nanoparticles and ferrofluids based on them**

*Xia Z*

Supervisors: Ph.D., senior researcher Eliseev A.A., MSU; Ph.D., prof. Trusov L.A., MSU-BIT

Hard magnetic hexaferrites with the general formula  $MFe_{12}O_{19}$  ( $M = Ba, Sr, Pb$ ) are the most important materials for the production of permanent magnets. The production of nanoparticles is of particular interest, since hexaferrites are a rare type of material that retains its hard magnetic properties at very small particle sizes and are also chemically and thermally stable. There has been great interest in studying chromium-doped hexaferrite. Firstly, to date there are very few works devoted to this topic. Secondly, unlike aluminum, chromium has unpaired d-electrons, which indicates an increase in the magnetization of the material. The ionic radii of chromium and iron are close, which means that chromium atoms can easily substitute iron in the hexaferrite structure, which should lead to the coercive force increase. The most effective method for obtaining high-quality hexaferrite nanoparticles is the crystallization of oxide glasses. Moreover, this method allows formation of isolated nanoparticles, what can be used for synthesis of stable hexaferrite-based ferrofluids.

Accordingly, the main aim of current work is synthesis and study of the properties of single-domain highly coercive  $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$  ( $x = 2, 4, 6$  and  $8$ ) nanoparticles and ferrofluids based on them.

Glass samples were obtained by rapid quenching of the melt between rotating steel rollers. Next, in order to crystallize the magnetic particles, the glass was annealed in the 650 – 850°C temperature range. For glass-ceramics samples the Curie temperature was determined by TGA in a gradient magnetic field, and the melting, crystallization and glass transition temperatures were determined by DTA. With an increase in the degree of chromium doping, the Curie temperature decreases to 292 °C, which is associated with the influence of chromium on the exchange interaction. Melting, crystallization and glass transition temperatures increase slightly with chromium doping. According to X-ray diffraction data of glass ceramics all samples contain the target hexaferrite phase and a set of “side” phases, defined as a “borate matrix”.

After dissolution of the borate matrix with 3% hydrochloric acid, stable ferrofluids were obtained for all studied chromium doping degrees. The concentrations of ferrofluids were determined using UV-VIS spectral data. Dynamic radii of the particles were determined by DLS method. At low annealing temperatures, particles are smaller and solutions are more concentrated. At high annealing temperatures, the size and, accordingly, the magnetic moment of the particles are too large, and it is more difficult to stabilize them in the ferrofluid, which leads to a decrease in concentration. In this case, the optimal combination of concentration and particle size corresponds to the temperature range of 700 – 800°C. According to the X-ray diffraction data of the sediment after the colloid formation, the later contains a single phase – strontium hexaferrite. This confirms that colloidal particles also correspond to the hexaferrite phase.

According to magnetometry data, the coercive force of colloidal particles increases with doping degree grows and annealing temperature, which corresponds to the main aim of current

work. Thus, colloidal strontium hexaferrite nanoparticles with a record coercivity value exceeding 10 kOe were obtained for the first time.

## **Остеокондуктивные композиты на основе термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция, для регенерации костной ткани**

*Голубчиков Д.О.*

Руководитель: к.х.н., доц. Путляев В.И.

Одной из актуальных проблем современной регенеративной медицины остается создание материалов для восстановления повреждений костной ткани, которые будут индуцировать рост тканей и с течением времени замещаться на нативную кость. В дополнение к известным биохимическим свойствам, материал должен обладать биомеханосовместимостью с окружающими тканями, чем обусловлен возрастающий интерес к композитным материалам. Перспективной полимерной матрицей для создания таких композитов являются термопластичные биополимеры на основе полиэфиров, такие как поликапролактон (ПКЛ) и полилактид (ПЛА). В недавних исследованиях было показано, что создание макропористых скаффолдов на их основе может быть реализовано не только методом термоэкструзионной трехмерной печати, но и путем стереолитографической 3D печати из акрилированных олигомеров. Использование ПЛА ограничено интенсивным выделением кислоты при его растворении в среде организма, что не наблюдается в случае ПКЛ. Введение частиц фосфата кальция в полимерную матрицу приводит к повышению гидрофильности поверхности и остеоиндуктивности материала.

Таким образом, целью данной работы стало создание биоактивного макропористого композитного скаффолда на основе матрицы из поликапролактона, наполненной фосфатами кальция.

Введение анионных ингибиторов было предложено для стабилизации аморфного фосфата кальция (АФК), который в дальнейшем был использован для создания фотосуспензий на основе метакрилированных олигомеров капролактона. Достаточное разрешение печати по XY может быть достигнуто с помощью стереолитографической 3D печати (в варианте DLP). Выбор оптимальных условий печати был осуществлен на основе подхода Джейкобса. Для повышения гидрофильности и биосовместимости материала, поверхность композитов была подвергнута обработке в растворах гидроксида натрия и лимонной кислоты.

В рамках текущего исследования были определены оптимальные условия получения АФК, в том числе ингибиторы кристаллизации в гидроксиапатит; была выдвинута гипотеза о механизме ингибирования. Была разработана методика создания композитных макропористых 3D структур из фотоотверждаемых суспензий на основе олигомеров метакрилизованного капролактона, наполненных частицами аморфного фосфата кальция размером 200-300 нм. Было показано, что добавление 10<sub>об.</sub> % АФК улучшает гидрофильность поверхности полимерной матрицы и приводит к увеличению модуля Юнга. В ходе работы был определен оптимальный состав фотосуспензии для DLP печати. Выдерживание в среде DMEM не выявило значительного изменения pH, что соответствует требованиям для проведения испытаний на клетках. Экстракционный тест на цитотоксичность и тест на жизнеспособность клеток показали отсутствие токсического влияния на мезенхимальные стволовые клетки со стороны материала.

С помощью стереолитографической печати был создан композитный макропористый прототип костного имплантата на основе полимерной матрицы из ПКЛ, наполненной стабилизированным АФК.

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

1. Golubchikov Daniil, Evdokimov Pavel, Zuev Dmitry, Filippov Yaroslav, Shatalova Tatiana, Putlayev Valery, *Three-Dimensional-Printed Molds from Water-Soluble Sulfate Ceramics for Biocomposite Formation through Low-Pressure Injection Molding* // **Materials**, 2023, 16 (8), 3077 doi: 10.3390/ma16083077
2. Golubchikov D., Safronova T.V., Nemygina E., Shatalova T.B., Tikhomirova I.N., Roslyakov I.V., Khayrutdinova D., Platonov V., Boytsova O., Kaimonov M., Firsov D.A., Lyssenko K.A., *Powder Synthesized from Aqueous Solution of Calcium Nitrate and Mixed-Anionic Solution of Orthophosphate and Silicate Anions for Bioceramics Production* // **Coatings**, 2023, 13 (2), 374, doi: 10.3390/coatings13020374
3. Tikhonova S.A., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., Golubchikov D.O., Murashko A.M., Leontiev N.V., Filippov Ya Yu, Shcherbakov I.M., *Formation of Composites with a Hydrogel Matrix Filled with Cobalt Ferrite/Piezoelectric Magnetolectric Elements by Stereolithographic 3D Printing* // **Inorganic Materials: Applied Research**, 2023, 14 (2), p. 349-357 doi: 10.1134/S2075113323020466
4. Zuev D.M., Golubchikov D.O., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., *Synthesis of Amorphous Calcium Phosphate Powders for Production of Bioceramics and Composites by 3D Printing* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67 (7), p. 940-951 doi: 10.1134/S0036023622070257
5. Kazakova Gilyana, Safronova Tatiana, Golubchikov Daniil, Shevtsova Olga, Rau Julietta, *Resorbable Mg<sup>2+</sup>-Containing Phosphates for Bone Tissue Repair* // **Materials**, 2021, 14 (17), p. 4857 doi: 10.3390/ma14174857
6. Golubchikov D.O., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I., *Composite biomaterials of complex shape based on polycaprolactone/polylactide matrix for bone tissue engineering* // **10th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures**. Book of Abstracts. Saint-Petersburg, Russia, May 23-26, 2023
7. Golubchikov D., Evdokimov P., Zuev D., Putlyaev V., *Water-soluble ceramic 3D molds for composite implants formation* // **46th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites**. Abstract book, Ohio, United States, January 24-28, 2022, p. 144
8. Golubchikov D.O., Zuev D.M., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., *Creation of bioresorbable thermoplastic polymer/calcium-magnesium polyphosphate composites* // **15th International conference on materials chemistry (MC15)**. Book of poster Abstracts. United Kingdom, July 12-15, 2021, e-book
9. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Остеокондуктивные композитные скаффолды поликапролактон/фосфат кальция для регенерации костной ткани* // **XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, тезисы докладов, Нижний Новгород, Россия, 16–18 апреля 2024, с. 619
10. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Остеокондуктивные композитные скаффолды на основе матрицы из термопластичных полимеров, наполненной аморфным фосфатом кальция для регенерации костной ткани* // **27-ая Пущинская школа-конференция молодых ученых с международным участием «БИОЛОГИЯ – НАУКА XXI ВЕКА»**, Сборник тезисов, Пущино, Россия, 22-25 апреля 2024, с. 115
11. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Композиты на основе термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция, для регенерации костной ткани* // **XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Москва, Россия, 9-12 апреля 2024, с. 13

12. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Макропористые 3d-структуры для формирования прототипов композитных имплантатов методом литья в растворимую форму*, **Химия и химическая технология в XXI веке** // 2023, 2, с. 477-478
13. Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Создание композитов на основе матрицы из термопластичного полимера с добавлением частиц аморфного фосфата кальция* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции. Москва, Россия, 3-9 апреля 2023, с. 14
14. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Макропористые композитные прототипы костных имплантатов состава термопластичный полимер/аморфный фосфат кальция* // **XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, тезисы докладов Нижний Новгород, Россия, 18–20 апреля 2023, с. 463
15. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Прототипы композитных имплантатов костной ткани на основе полимерной матрицы поликапролактон/полилактид* // **26-ая Пушкинская школа-конференция молодых ученых с международным участием «Биология – наука XXI века»**, Пушкино, Россия, 10-13 апреля 2023, с. 81-82
16. Подлягин В.А., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Исследование зависимости фазового состава порошков в системе MgO-CaO-P2O5 от условий синтеза для получения фазы витлокита* // **XXII всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +»**, Сборник тезисов, Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023, с. 141-142
17. Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Композитные прототипы имплантатов костной ткани на основе композитов с полимерной матрицей состава полилактид/поликапролактон* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2023»**, Москва, Россия, 10-21 апреля, 2023, электронный сборник
18. Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Исследование зависимости фазового состава бифазной биокерамики гидроксипатит/трикальцийфосфат от условий синтеза* // **XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, тезисы докладов, Нижний Новгород, Россия, 18–20 апреля 2023, с. 503
19. Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Влияние условий синтеза на фазовый состав бифазной биокерамики Ca3(PO4)2/Ca10(PO4)6(OH)2* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов конференции, Москва, Россия, 3-9 апреля 2023, с. 149
20. Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Исследование влияния условий синтеза на фазовый состав бифазной биокерамики трикальцийфосфат/гидроксипатит* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2023»**, Москва, Россия, 10-21 апреля, 2023, электронный сборник
21. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., Путляев В.И., *Влияние ингибиторов кристаллизации на синтез аморфного фосфата кальция* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022»**, Москва, Россия, 10-22 апреля, 2022, электронный сборник
22. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Зуев Д.М., Путляев В.И., *Синтез и свойства порошков аморфного фосфата кальция для изготовления биокерамики и композитов методами 3d-печати* // **XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, тезисы докладов, Нижний Новгород, Россия, 19-21 апреля, 2022, с. 306
23. Подлягин В.А., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Синтез частиц феррита кобальта для создания магнитоэлектрических элементов в костных имплантах* // **XX Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, Сборник тезисов, Красновидово, Россия, 12-14 ноября, 2021 с. 185-186

24. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., *Создание резорбируемых композитных материалов на основе смешанных термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция* // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков
25. Голубчиков Д.О., *Создание биорезорбируемых макропористых композитов состава поликапролактон - полифосфат кальция-магния методом литья в растворимые 3D-формы*, **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021»**, Москва, Россия, 10-22 апреля, 2021, электронный сборник
26. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., *Создание биорезорбируемых композитных материалов на основе смешанных термопластичных полимеров* // **XIX Всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**. Сборник тезисов, Москва, Россия, 13-15 ноября 2020
27. Голубчиков Д.О., *Синтез порошков аморфного фосфата кальция для создания резорбируемых биоматериалов* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020»**, Москва, Россия, 10-22 апреля, 2020, электронный сборник
28. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., Климашина Е.С., *Синтез и исследование биорезорбируемых материалов на основе аморфного фосфата кальция* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019
29. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., *Резорбируемые конденсированные фосфаты кальция для изготовления композитных имплантатов* // **XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019
30. Голубчиков Д.О., Зенов Ф.А., Зуев Д.М., Климашина Е.С., *Синтез и исследование биорезорбируемых материалов на основе аморфного фосфата кальция* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2019»**, Москва, Россия, 11 апреля, 2019, электронный сборник
31. Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Исследование кинетики выхода модельного белка альбумина из композитных скаффолдов состава поликапролактон/аморфный фосфат кальция* // **XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, тезисы докладов, Нижний Новгород, Россия, 16–18 апреля 2024, с. 676.
32. Самофалов П.С., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Построение профиля высвобождения модельного белка альбумина из композитов состава поликапролактон/фосфат кальция* // **27-ая Пущинская школа-конференция молодых ученых с международным участием «БИОЛОГИЯ – НАУКА XXI ВЕКА»**, Сборник тезисов, Пущино, Россия, 22-25 апреля 2024, с. 154-155.

## **Osteoconductive composites based on thermoplastic polymers filled with calcium phosphates for bone regeneration**

*Daniil Golubchikov*

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Valery Putlyayev

The fabrication of materials for bone tissue restoration is one of the cutting-edge issues of modern regenerative medicine. Such materials should induce tissue growth and, over time, be replaced by native bone. In addition to known biochemical properties, the material must have biomechanocompatibility with surrounding tissues, which is the reason for the growing interest in

composite materials. Promising polymer matrices for creating biocompatible composites are thermoplastic biopolymers based on polyesters, such as polycaprolactone (PCL) and polylactide (PLA). Recent studies have shown the creation of macroporous scaffolds based on PCL by stereolithographic 3D printing from acrylated oligomers instead of the conventional thermoextrusion 3D printing. The use of PLA is limited by the intense release of acid when it is dissolved in the body fluids, what was not observed in the case of PCL. The introduction of calcium phosphate particles into the polymer matrix leads to an increase in the hydrophilicity of the surface and the osteoinductivity of the material.

Thus, the goal of this work was to create a bioactive macroporous composite scaffold based on a polycaprolactone matrix filled with calcium phosphates.

The introduction of anionic inhibitors was proposed to stabilize amorphous calcium phosphate (ACP), which was subsequently used to create photosuspensions based on methacrylated caprolactone oligomers. Sufficient XY resolution can be achieved using stereolithographic 3D printing (DLP version). The selection of optimal printing conditions was carried out based on the Jacobs approach. To increase the hydrophilicity and biocompatibility of the material, the surface of the composites was treated in solutions of sodium hydroxide and citric acid.

The current study determined the optimal conditions for the ACP production, including the relevant crystallization inhibitors into hydroxyapatite; a mechanism of inhibition was also hypothesized. The technique for creating composite macroporous 3D structures from photocurable suspensions based on methacrylated caprolactone oligomers filled with amorphous calcium phosphate particles 200-300 nm in size was developed. The addition of 10 vol. % ACP was shown to improve the hydrophilicity of the polymer matrix surface and to increase the Young's modulus. Moreover, the optimal composition of the photosuspension for DLP printing was determined. Stating in the DMEM cell culture medium did not show any significant change in pH, which meets the requirements for cell testing. The extraction cytotoxicity test and cell viability test displayed no toxic effect on mesenchymal stem cells from the composite material.

Stereolithographic printing was used to create a composite macroporous bone implant prototype based on a PCL polymer matrix filled with stabilized ACP.

## **Эпитаксиальные пленки граната $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : осаждение из газовой фазы, структура и ферримагнитный резонанс**

*Хафизов А.А.*

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

Благодаря своим уникальным магнитным свойствам, материалы со структурой феррогранатов широко применяются в устройствах СВЧ электроники, в магнитооптических устройствах, а также в сверхбыстродействующих устройствах записи и обработки информации. Особенности феррогранатов являются: многоподрешеточная магнитная структура, значительные возможности варьирования элементного состава и, как следствие, разнообразие их магнитных свойств. Для использования феррогранатов в приложениях СВЧ техники одной из важных характеристик материалов является ширина линии ферримагнитного резонанса (ФМР), на величину которой существенно влияет кристаллическое совершенство пленок. Одним из перспективных объектов для СВЧ-применений являются тонкие пленки феррограната лютеция -  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

Для СВЧ приложений необходимы ультратонкие пленки (от единиц до десятков нанометров), поэтому развитие методов получения пленок таких толщин требует новых технологических подходов. Одним из перспективных методов синтеза тонких пленок



является метод химического осаждения из газовой фазы с использованием металлоорганических прекурсоров (MOCVD), с использованием которого в данной работе получены эпитаксиальные тонкие пленки  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Для нанесения пленок использовались монокристаллические ориентированные подложки  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(210)$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ . Элементный состав определялся методом рентгеноспектрального микроанализа. Фазовый состав и упруго-напряженное состояние пленок контролировались рентгеновской дифракцией и методом просвечивающей электронной микроскопии поперечного среза. Методом атомно-силовой микроскопии определена морфология и среднеквадратичная шероховатость поверхности синтезированных пленок. В зависимости от использованных условий осаждения толщина тонких пленок  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  составляла 30-800 нм. Измерения спектров ФМР проводились на частотах 1–20 ГГц при внешних магнитных полях 0–5000 Э.

Установлено, что уменьшение рассогласования параметров между пленкой  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  и подложкой приводит к увеличению интенсивности и сужению линии ФМР, что связано с уменьшением дефектности получаемой гранатной пленки. Кроме того, на ширину линии поглощения ФМР существенно влияет ориентация подложки, что связано с анизотропией магнитных свойств. Впервые обнаружено, что в ходе нанесения пленок в условиях MOCVD происходит улетучивание оксида галлия  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  из материала подложки  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , что приводит к ухудшению морфологии поверхности пленок (появляются «кратеры») и ухудшает характеристики ФМР. Понижение температуры синтеза, а также оптимизация соотношения Lu/Fe в прекурсор приводит к получению наиболее качественных пленок: минимально достигнутое значение линии ФМР составило 23 Э для подложки  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ .

С целью улучшения кристалличности гранатных пленок в ходе напыления добавляли летучий флюс  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , образующийся при напылении из трифенилвисмута, добавленного к смеси прекурсоров (2.5-7.5 мол.%). Показано, что осажденные в присутствии флюса пленки отличаются более высоким кристаллическим совершенством, а также происходит существенное увеличение скорости роста пленок  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  по сравнению с пленками, полученными без  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Исследована температурная зависимость концентрации висмута, входящего в структуру граната. Разработанный подход по кристаллизации фазы граната позволяет существенно улучшить резонансные характеристики пленок  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

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

1. Д.А. Волков, Д.А. Габриелян, А.А. Матвеев, А.Р. Сафин, Д.В. Калябин, А.А. Хафизов, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль, С.А. Никитов, Спиновая накачка из  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  // Письма в ЖЭТФ, 2024, 119(5), с. 348-354.
2. D. A. Volkov, D. A. Gabrielyan, A. A. Matveev, A. R. Safin, D. V. Kalyabin, A. A. Khafizov, M. N. Markelova, A. R. Kaul' & S. A. Nikitov // JETP Letters, 2024, Vol. 119, No. 5, pp. 357–362.
3. Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., Эпитаксиальные пленки граната  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : осаждение из газовой фазы, структура и ферромагнитный резонанс // XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», Москва, Россия, 12-26 апреля 2024.
4. Д.А. Волков, Д.А. Габриелян, А.А. Матвеев, А.Р. Сафин, Д.В. Калябин, А.А. Хафизов, М.Н. Маркелова, А.Р. Кауль, С.А. Никитов, Спиновая накачка в гетероструктуре  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}/\text{Pt}$  XXVII симпозиум «Нанозифика и нанозлектроника», Нижний Новгород, Россия, 11-15 марта 2024.
5. Хафизов А.А., Волков Д.А., Габриелян Д.А., Маркелова М.Н., MOCVD, состав, структура и ферромагнитный резонанс эпитаксиальных пленок граната  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  // АПНХ-2023: энергия+, Подмосквье, Россия, 10-12 ноября 2023.

6. Хафизов А.А., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., Синтез тонких пленок на основе  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  методом MOCVD // XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.

## **Epitaxial $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ garnet films: vapor deposition, structure and ferrimagnetic resonance**

*Hafizov A.A.*

Supervisor: PhD in Chemistry, science researcher Markelova M.N.

Due to the unique magnetic properties, materials based on the iron garnets are widely used in ultrahigh frequency (UHF) electronic devices, in magneto-optical devices, as well as in ultrafast data recording and processing devices. The features of iron garnets are: the multi-sublattice magnetic structure, considerable possibilities of the variation of the elemental composition and, as a consequence, the variety of their magnetic properties. For the use of iron garnets in UHF applications, one of the important characteristics of the materials is the linewidth of the ferrimagnetic resonance (FMR), the value of which is significantly affected by the crystalline perfection of the films. Thin films of lutetium iron garnet ( $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) are the one of the promising objects for UHF applications.

Ultra-thin films (from one to tens of nanometers) are required for UHF applications, so the development of methods for obtaining films of such thicknesses requires new technological approaches. One of the promising route to obtain thin films is the metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD), using which epitaxial  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  thin films were obtained in this work.  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(210)$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(111)$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$ s and  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$  single crystal oriented substrates were used for films depositions. The elemental composition was determined by X-ray microanalysis. The phase composition and the elastic-strain of the films were monitored by X-ray diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of cross section. The morphology and the surface roughness of the synthesized films were determined by atomic force microscopy. Depending on the deposition conditions, the thickness of  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  thin films was 30-800 nm. The FMR spectra were measured at frequencies of 1-20 GHz at external magnetic fields of 0-5000 Oe.

It was found that the decrease in the mismatch between the  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  film and the substrate leads to an increase in the intensity and narrowing of the FMR linewidth, which is associated with the defect's concentration decrease in the resulting garnet film. In addition, the linewidth of the FMR absorption is significantly affected by the orientation of the substrate, which is related to the anisotropy of magnetic properties. It was found for the first time that during the deposition of films under MOCVD conditions, gallium oxide  $\text{Ga}_2\text{O}$  volatilizes from the  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  substrate material, which leads to the film surface morphology degradation (the appearing of "craters") and worsens the FMR characteristics. The lowering the synthesis temperature and optimizing the Lu/Fe ratio in the precursor leads to the highest quality films: the minimum achieved value of the FRM linewidth was 23 Å for the  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}(111)$  substrate.

In order to improve the crystallinity of lutetium iron garnet films, a volatile flux  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , formed during sputtering from triphenyl bismuth added to the precursor mixture (2.5-7.5 mol%), was added during sputtering. It is shown that the films deposited in the presence of flux are characterized by a higher crystalline perfection, and there is a significant increase in the growth rate of  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  films compared to films obtained without  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . The temperature dependence of the bismuth concentration included in the garnet structure has been investigated. The developed approach to crystallization of the garnet phase allows us to significantly improve the resonance characteristics of  $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  films.

# Быстроотверждаемое связующее на основе модифицированного фталонитрилом новолока для полимерных композиционных материалов

Орлов Е.Д.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Кепман А.В., инж. Терехов В. Е.

В современной промышленности повышение прочностных свойств конструкционных материалов и снижение массы конструкции являются важнейшими направлениями развития отрасли, в связи с этим всё большее применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Из-за возросшего спроса на электромобили, увеличивается потребность в высокотемпературных ПКМ с коротким циклом формования. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются ПКМ на основе фталонитрильных связующих. Они являются одними из наиболее прочных и термостойких ( $T_{ст} > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{5\%} > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). В рамках предыдущих исследований было показано, что использование связующих на основе новолокачной смолы, модифицированной фталонитрилом, сокращает полный цикл формования до 3,5 часов. Однако, материал характеризуется невысокими механическими свойствами, пониженной термоокислительной стабильностью (ТОС) из-за образования микротрещин и пор вследствие создания композита растворным способом.

**Целью работы** было улучшение термических и механических свойств ПКМ на основе фталонитрил новолока (ФНН). Были поставлены следующие задачи: синтез ФНН, 4-(4-аминофеноксифталонитрила (АФН) и фторсодержащего отвердителя – 3,3'-((перфтор-1,4-фенилен)бис(окси))дианилин, (м-АФФБ), получение и характеристика ПКМ на основе м-АФФБ, АФН и 4,4'-(1,3-фениленбис(окси))дианилин (АФБ), оценка влияния введения молотого углеродного волокна на механические свойства, оценка влияния введения фторов на термоокислительную стабильность по результатам изотермического термоокислительного старения.

Для улучшения механических характеристик было решено вводить 2,5 масс. % молотого углеродного волокна в связующее, ПКМ изготавливали двумя способами методом горячего прессования и автоклавного формования. Для улучшения термоокислительной стабильности в качестве отвердителя использовали м-АФФБ, так как предыдущие исследования с ним показали улучшение ТОС. Для этого синтезировали полностью замещённый ФНН, АФН и м-АФФН. Были изготовлены композиты на основе связующих ФНН с отвердителями (АФН, АФБ, м-АФФБ). Проведены реологические испытания связующих, механические, термические испытания и термоокислительное старение композитов.

Переход к автоклавному формованию позволил улучшить механические свойства, предел прочности при межслоевом сдвиге вырос до 30 МПа - уровня коммерческих связующих.

В результате работы введение 2,5 масс. % молотого волокна не привело к улучшению механических свойств. Термоокислительная стабильность полимерной матрицы на основе фторсодержащего отвердителя оказалась на уровне матрицы с водородсодержащим аналогом. Переход на автоклавное формование улучшил механические характеристики.

**Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/99270492/>):**

1. Filippov Ya Yu, Orlov E.D., Klimashina E.S., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Putlayev V.I., Rau J.V. *Colloidal forming of macroporous calcium pyrophosphate bioceramics in 3D-printed molds* // **Bioactive Materials**, 2020, 5 (2), с. 309-317.

# Fast-curing resin based on phthalonitrile-modified novolac for fiber reinforced plastics

*Orlov E.D.*

Supervisors: Ph.D. of Chemical Sciences, leading researcher Kepman A.V., research engineer, Terekhov V.E.

In modern industry, increasing the strength properties of structural materials and reducing the weight of the structure are the most important areas of development of the industry, in this regard, fiber reinforced plastics (FRP) are increasingly being used. Due to the increased demand for electric vehicles, the need for high-temperature FRP with a short molding cycle is increasing. The most promising today are FRPs based on phthalonitrile binders. They are among the most durable and heat-resistant ( $T_g > 400^\circ\text{C}$ ,  $T_{5\%} > 500^\circ\text{C}$ ). In the framework of previous researches, it has been shown that the use of binders based on novolac resin modified with phthalonitrile reduces the complete molding cycle to 3.5 hours. However, the material is characterized by low mechanical properties, reduced thermal oxidative stability (TOS) due to the crazing and pores due to the creation of the composite by the solution method.

**The aim of the work** was to improve the thermal and mechanical properties of FRPs based on novolac phthalonitrile (PNN). The following tasks were set: synthesis of PNN, 4-(4-aminophenoxy)phthalonitrile (APN) and fluorinated curing agent – 3,3'-((perfluoro-1,4-phenylene)bis(oxy))dianiline (m-APFB), preparation and characterization of FRPs based on m-APFB, APN and 4,4'-(1,3-phenylenebis(oxy))diphthalonitrile (APB), assessment of the effect of the introduction of milled carbon fiber on mechanical properties, assessment of the effect of the introduction of fluorines on thermo-oxidative stability based on the results of isothermal thermo-oxidative aging.

To improve the mechanical characteristics, it was decided to introduce 2.5 wt. % of the milled carbon fiber in the resin, FRPs was made in two ways by hot pressing and autoclave molding. To improve the thermal oxidative stability, used m-APFB as a curing agent, so previous studies with it have shown an improvement in TOS. For this purpose, completely substituted PNN, APN and m-APFB were synthesized. Composites based on PNN resin with curing agents (APN, APB, m-APFB) were manufactured. Rheological tests of resins, mechanical, thermal tests and thermo-oxidative aging of composites were carried out.

The transition to autoclave molding made it possible to improve mechanical properties, the interlaminar shear strength increased to 30 MPa - the level of commercial resins.

As a result of the work, the introduction of 2.5 mass % of the milled carbon fiber did not lead to an improvement in mechanical properties. The thermo-oxidative stability of a polymer matrix based on a fluorinated curing agent turned out to be at the level of a polymer matrix with a hydrogen-containing analog. The transition to autoclave molding has improved the mechanical characteristics.

# Исследование новых экстракционно-хроматографических сорбентов для выделения редкоземельных элементов

Никифоров А.В.

Руководители: к.х.н., начальник лаборатории Алиев Р.А., м.н.с. Фуркина Е.Б.

Изотопы редкоземельных элементов находят широкое применение в создании радиоактивных фармацевтических препаратов. В настоящий момент большой интерес вызывают изотопы:  $^{140}\text{Nd}$  – в связи с его свойствами, делающими его прекрасным кандидатом как для применения в позитронно-эмиссионной томографии, так и для создания радиоактивных фармацевтических препаратов нового, активно развивающегося класса, основанного на источниках оже-электронов, а также ряд изотопов тербия – в связи с возможностью варьирования свойств медицинского препарата выбором определённого изотопа. Одним из самых распространенных методов выделения целевых радионуклидов из мишеней в процессе их наработки является препаративная хроматография. Для этой цели используются различные типы сорбентов, с нанесенными на поверхность органическими экстрагентами. В настоящей работе исследованы свойства и новых типов сорбентов отечественного производства, и уже хорошо зарекомендовавших себя коммерчески доступных продуктов.

Целью данной работы является исследование новых экстракционно-хроматографических сорбентов для выделения редкоземельных элементов. Для выполнения данной цели были поставлены следующие задачи: Подготовка, облучение и растворение мишеней для получения требуемых изотопов, исследование сорбционных свойств ряда РЗЭ в статических и динамических условиях, разработка и апробация методики выделения неодима из облучённой мишени оксида церия, разработка и апробация методик выделения тербия на моделях мишенного раствора гадолиния и европия.

Объектами исследования являются четыре новых сорбента: два на основе 2-дифенилфосфорил-N,N-диоксиацетамида; два на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты. В каждой паре у одного из сорбентов носителем является сополимер стирола с дивинилбензолом (LPS), у второго – силикагель (ГС).

Исходя из рассчитанных в данной работе коэффициентов распределения Sc, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu на сорбентах на основе основе 2-дифенилфосфорил-N,N-диоксиацетамида при различных концентрациях азотной кислоты можно сделать вывод о возможности разделения иттриевой и цериевой подгрупп лантаноидов; разработанные методики позволяют эффективно выделять тербий из мишеней на основе гадолиния и европия, а также выделять неодим из мишеней на основе церия. Установлено, что свойства сорбентов на основе ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты подходят для использования при выделении изотопов из мишенного материала. Также выявлено, что его сорбционные свойства слабо меняются при изменении количества сорбируемого вещества.

Полученные в данной работе результаты достаточно полно описывают важнейшие свойства новых экстракционно-хроматографических сорбентов и могут быть использованы для разработки новых методик получения медицинских изотопов.

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

1. Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М., *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, кристаллическая структура и термическое поведение // XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии:*

- синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов» сборник тезисов, Красновидово, т. 1, с 266-267, Москва, 2022.
- Кендин М.П., Никифоров А.В., Цымбаренко Д.М., *Гетерометаллические координационные соединения на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, структура и термическое поведение* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022»**, ООО "МАКС Пресс", т. 39, с 335-335, Москва, 2022.
  - Kendin M., Nikiforov A., Svetogorov R, Degtyarenko P., Tsymbarenko D., *A 3d-coordination polymer assembled from copper propionate paddlewheels and potassium propionate 1d-polymeric rods possessing a temperature-driven single-crystal-to-single-crystal phase transition* // **Crystal Growth and Design**, 2021, 21(11) p. 6183–6194. doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637
  - Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Гребенюк Д. И., Гашигуллин Р. А., Кендин М. П., Николаева А. А., Никифоров А. В., Аносов А. А., Шевченко А. А. **КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ, ЦЗЭ И ЩЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ** // **Тезисы X национальной кристаллохимической конференции**, с. 378–378. Институт проблем химической физики РАН г. Черноголовка, 2021.
  - Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., **СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ S-БЛОКА** // **XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, XVIII Международная конференция Спектроскопия координационных соединений и V Молодежная школа-конференция Физико-химические методы в химии координационных соединений**, с. 272–272. ООО МЕСОЛ г. Москва, 2021.
  - Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных соединений на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021**, с. 393–393, г. Москва, 2021.
  - Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., *Трехмерные координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, структура и фазовые переходы* // **XX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью», Программа лекций и тезисы докладов участников**, с. 218–219. ООО Адмирал Принт Москва, 2021.
  - Никифоров А. В., Кендин М. П., Цымбаренко Д. М., *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных полимеров на основе пропионатов меди и металлов s-блока.* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020**, с. 42, Москва, 2020.
  - Никифоров А. В., Кендин М. П., Цымбаренко Д. М., *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока.* // **XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019 г. **Сборник тезисов**, с. 55–56. Москва, Россия, 2019.
  - Никифоров А. В., Кендин М. П., Цымбаренко Д. М., *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока.* // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2019**, с. 99, Москва, 2019.

# Study of the novel extraction chromatography sorbents for separation of rare earth elements

*Nikiforov A.V.*

Supervisors: Head of the Laboratory, PhD Aliev R.A., Junior researcher Furkina E.B.

Isotopes of rare earth elements are extensively utilized in the production of radioactive pharmaceuticals. Currently, isotopes of particular interest are –  $^{140}\text{Nd}$ , due to its attributes that make it a suitable candidate for both use in positron emission tomography and the creation of novel, actively evolving class of radioactive pharmaceuticals based on Auger electron sources. Additionally, several terbium isotopes hold significance due to their potential to alter the properties of medical drugs by selecting a specific isotope. One of the most prevalent techniques for purification selected radioisotopes from targets is preparative chromatography. However, recently, commonly used, well-researched sorbents such as "TRU Resin," "RE Resin," and "LN Resin" manufactured by Triskem, have become challenging to access. Employing analogues of these sorbents presents a promising alternative for isolating isotopes utilized in nuclear medicine. However, at present, the properties of sorbent analogs have not been investigated, which makes it impossible to develop methods for isotope separation using them.

The aim of this research is to explore new extraction chromatography materials for the separation of rare earth elements. In order to achieve this aim, the following objectives have been set: preparation, irradiation of target materials for production of the required isotopes, conducting static and dynamic sorption experiments, analysis of the obtained samples using gamma spectroscopy, as well as data processing.

The objects of study are four sorbents from Sorbent-Technology: two based on 2-diphenylphosphoryl-N,N-dioctylacetamide and two based on di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid. In each pair, one sorbent has a styrene-divinylbenzene copolymer (LPS) carrier, and the other has silica gel (HS) as the carrier.

In this paper, we present the distribution coefficients of Sc, Ce, Nd, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, and Lu on sorbents based on 2-diphenylphosphoryl-N,N-dioctylacetamide at different concentrations of nitric acid, as well as the distribution coefficients of Lu, Tm and Yb for sorbents based on di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid. We have also developed methods for isolating terbium and neodymium isotopes from targets based on gadolinium and cerium, respectively. It has been found that the sorbent based on di-(2-ethylhexyl)-phosphoric acid closely resembles "LN Resin" in terms of its properties, with only minor changes in its sorption characteristics when the amount of sorbed substance changes.

The results presented in this study provide a comprehensive description of the most significant characteristics of the novel extraction chromatographic sorbents, and can be utilized to develop new techniques for the production of medical isotopes.



# Взаимодействие водорода с магнитными материалами $R_2Fe_{17}$ (R - Dy, Gd , Lu)

Ёров Н.У.

Научные руководители: н.с. Аникина Е.Ю., д.х.н., профессор Вербецкий В.Н.

Цель работы: Исследование взаимодействия водорода с  $R_2Fe_{17}$  (R - Dy, Gd , Lu) и изучение термодинамики процессов абсорбции и десорбции водорода калориметрическим методом.

Исходные образцы  $Dy_2Fe_{17}$ ,  $Gd_2Fe_{17}$  и  $Lu_2Fe_{17}$  были получены путем электродуговой плавки стехиометрической смеси шихты 2-17, состоящей из индивидуальных металлов (степень чистоты выше 99,9%), в атмосфере чистого аргона (1,5 атм). Далее полученные образцы подвергали гомогенизирующему отжигу в вакуумной печи сопротивления при температуре 1150°C в течение 24 часов.

Рентгенофазовый анализ исходного  $Dy_2Fe_{17}$  и гидрида  $Dy_2Fe_{17}H_{4.0}$  проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV (излучение Co K $\alpha$ ) с графитовым монохроматором. Рентгенофазовый анализ исходного образца  $Dy_2Fe_{17}$  показал, что это однофазный материал с гексагональной структурой типа  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ), уточненные параметры элементарной решетки:  $a=8,3794(8)\text{Å}$ ,  $c=8,3372(3)\text{Å}$ ,  $c/a=0,995$ . Рентгенофазовый анализ гидрида показал, что в процессе гидрирования исходная структура соединения не изменилась, и произошло анизотропное расширение кристаллической решетки ( $a=8,5512\text{Å}$ ,  $c=8,3461\text{Å}$ ,  $c/a=0,976$ ).

Рентгенофазовый анализ  $Gd_2Fe_{17}$ , а также продуктов его взаимодействия с водородом проводили на дифрактометре ARLX'TRA с использованием излучения Cu-K $\alpha$ . На основании полученных данных РФА было установлено, что исходный образец  $Gd_2Fe_{17}$  является однофазным. Синтезированное интерметаллическое соединение имеет гексагональную структуру типа  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Параметры элементарной ячейки:  $a = 8,521(2)\text{Å}$ ,  $c = 8,164(1)\text{Å}$ ,  $c/a = 0,958$ ,  $V = 513,4\text{Å}^3$ . Рентгенофазовый анализ гидрида  $Gd_2Fe_{17}H_{4.4}$  показал, что в процессе взаимодействия  $Gd_2Fe_{17}$  с водородом структура исходного соединения не изменилась, она осталась гексагональной структурой типа  $Th_2Ni_{17}$ , с периодами решетки  $a = 8,517(3)\text{Å}$  и  $c = 8,338(2)\text{Å}$  и объемом решетки  $V = 523,8\text{Å}^3$ . Согласно полученным данным РФА гидрирование  $Gd_2Fe_{17}$  вызывает анизотропное расширение элементарной ячейки в базальной плоскости структуры ( $\Delta a/a = 0,047\%$ ,  $\Delta c/c = 2,13\%$ ,  $\Delta V/V = 2\%$ ).

Рентгенофазовый анализ исходного  $Lu_2Fe_{17}$  и гидрида  $Lu_2Fe_{17}H_{4.0}$  также проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV, в результате чего было установлено, что образцы являются однофазными с гексагональной структурой типа  $Th_2Ni_{17}$  (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Параметры элементарной ячейки:  $Lu_2Fe_{17}$  ( $a = 8,393(2)\text{Å}$ ,  $c = 8,274(1)\text{Å}$ ,  $c/a = 0,985$ ,  $V = 504\text{Å}^3$ ),  $Lu_2Fe_{17}H_{4.0}$  ( $a = 8,476(2)\text{Å}$ ,  $c = 8,309(1)\text{Å}$ ,  $c/a = 0,980$ ,  $V = 516\text{Å}^3$ ).

Образцы были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3 SEM (СЭМ), элементное картирование проводилось с помощью приставки EDX. Съёмка проводилась при HV=20 kW, WD=15 мм. С помощью анализа BSE (обратное рассеивание электронов) для всех полученных ИМС не удается обнаружить явного различия между фазами примесей. Таким образом, все синтезированные ИМС имеют однофазную структуру.

Вместе с приведенными выше результатами РФА можно сделать вывод, что в ходе данного исследования были синтезированы три ИМС с однофазным и равномерным распределением элементов.

Гидриды  $R_2Fe_{17}H_x$  были проанализированы методом распределения частиц по размерам с использованием лазерного анализатора размера частиц CILAS 1180 Liquid.

Образец  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.0}$  был проанализирован после 25 циклов гидрирования-дегидрирования, образец  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{H}_{4.4}$  был исследован после одного цикла гидрирования-дегидрирования.

Изотермические отношения давление-состав P-C (P-давление водорода в системе, C =H/ИМС) и теплоты абсорбции и десорбции в системе  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}_2$  (R=Dy,Gd,Lu) были изучены при температурах 200 и 250°C и давлении водорода до 50 атмосфер. Для этого был использован приборный комплекс, состоящий из дифференциального теплопроводящего калориметра типа Тиана-Кальве ДАК-12, соединенного с вольюметрической установкой, служащей для измерения количества поглощенного или выделившегося в ходе реакции водорода. В качестве результатов мы получили зависимости  $P=f(C)$ ,  $\Delta H=f(C)$  и  $\Delta S=f(C)$  (C=H/  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ , P-равновесное давление водорода,  $\Delta H$ -изменение энтальпии,  $\Delta S$ - изменение энтропии). На изотермах P – C нет области плато. Наличие плато является характерной особенностью образования гидридов металлов и ИМС, и в данном случае мы имеем дело с образованием твердых растворов водорода в  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$ . Однако на графиках  $\Delta H=f(C)$  для  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$  для абсорбции и десорбции водорода мы можем выбрать области, где значения энтальпии остаются постоянными: так, например, для  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  при 200 °C это  $0,4 < C < 2,0$   $\Delta H_{\text{абс.}} = -80,50 \pm 0,96 \text{ кДж/моль H}_2$  и  $0,8 < C < 2,0$   $\Delta H_{\text{дес.}} = 80,49 \pm 1,32 \text{ кДж/моль H}_2$ . Дальнейшее внедрение водорода приводит к резкому уменьшению значений энтальпии по абсолютной величине, и для  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$  при 200 °C это  $0 < C < 1,0$   $\Delta H_{\text{абс.}} = -88,58 \pm 0,79 \text{ кДж/моль H}_2$  и  $1,0 < C < 1,9$   $\Delta H_{\text{абс.}} = -81,24 \pm 1,73 \text{ кДж/моль H}_2$  и  $1,6 < C < 1,0$   $\Delta H_{\text{дес.}} = 81,98 \pm 0,59 \text{ кДж/моль H}_2$ . Известно, что в гексагональной структуре типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  атомы водорода занимают два разных положения: три октаэдрических междоузлия [2R-6Fe] 9e и два тетраэдрических междоузлия 18g [2R-2Fe]. Атомы водорода сначала начинают заполнять октаэдрические промежутки 9e, а затем тетраэдрические 18g. Исходя из этого мы можем предположить, что две области с постоянными значениями энтальпии на кривой  $\Delta H=f(C)$  соответствуют заполнению сначала октаэдрических междоузлий 9e, а затем тетраэдрических 18g. Анализируя полученные данные по энтальпии поглощения водорода соединениями  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}$ , можно предположить, что введение водорода в октаэдрические междоузлия 9e происходит с различной энергией.

Мы определили из зависимости  $P=f(C)$  величины гистерезиса как потерю тепла в окружающую среду при циклировании (на  $\frac{1}{2} \text{H}_2$ ) в системах  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}_2$  и  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}_2$  при 200 и 250°C по уравнению  $w = \frac{1}{2} R \cdot T \cdot \ln P_{\text{абс.}} / P_{\text{дес.}}$ . Для системы  $\text{Gd}_2\text{Fe}_{17}\text{-H}_2$  при 200°C  $w = 834,2 \text{ Дж/моль } 1/2 \text{H}_2$  и при 250 °C  $w = 357,1 \text{ Дж/моль } 1/2 \text{H}_2$  и для  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$  при 200 °C  $w = 636,2 \text{ Дж/моль } 1/2 \text{H}_2$  и при 250 °C  $w = 357,1 \text{ Дж/моль } 1/2 \text{H}_2$ .

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

1. Ёров Н.У. Исследование взаимодействия водорода с  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  калориметрическим методом // XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022", МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, Москва.
2. Ёров Н.У. Исследование взаимодействия водорода с  $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$  калориметрическим методом // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2020", Москва, Россия, 20 ноября 2020.
3. Аникина Е.Ю., Вербецкий В.Н., Ёров Н.У., Терешина Ирина Семеновна. *Исследование взаимодействия водорода с  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  (R=Gd,Dy) методом калориметрии*// в сборнике **Тезисы Всероссийской конференции «VIII Российский день редких земель»**, место издания Нижний Новгород, Russia, 13-16 февраля 2024.
4. Аникина Елена Юрьевна, Вербецкий В.Н., Ёров Н. *Calve calorimetry and p-c isotherms: comparative analysis of thermodynamic data* // в сборнике **XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Book of abstracts**, место издания Казань, Россия, тезисы, с. 166-166.

5. Аникина Елена Юрьевна, Вербетский В.Н., Ёров Н. [\*Calorimetric study of hydrogen interaction with Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>\*](#) // в сборнике [\*\*XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Book of abstracts\*\*](#), место издания *Казань, Россия*, тезисы, с. 167-167.

## **Interaction of hydrogen with magnetic materials R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (R - Dy, Gd , Lu)**

*Yorov N.U.*

Supervisor: researcher E. Yu. Anikina, doctor of chemical sciences, professor V. N. Verbetsky

Purpose of the work: Study of the interaction of hydrogen with R<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (R - Dy, Gd , Lu) and the study of the thermodynamics of hydrogen absorption and desorption processes using the calorimetric method.

The initial samples of Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> were obtained by electric arc melting of a stoichiometric mixture of charge 2-17, consisting of individual metals (purity level above 99.9%), in an atmosphere of pure argon (1.5 atm). Next, the resulting samples were subjected to homogenizing annealing in a vacuum resistance furnace at a temperature of 1150°C for 24 hours.

X-ray phase analysis of the original Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and the hydride Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>4.0</sub> carried out on a diffractometer Rigaku Ultima IV (Cu radiation K $\alpha$ ) with a graphite monochromator. X-ray phase analysis of the original Dy<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> sample showed that it is a single-phase material with a hexagonal structure of the Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> type (space group P6<sub>3</sub>/mmc), refined parameters of the elementary lattice: a = 8.3794(8) Å, c = 8.3372(3)Å, c/a = 0.995. X-ray phase analysis of the hydride showed that during the hydrogenation process the initial structure of the compound did not change, and anisotropic expansion of the crystal lattice occurred (a = 8.5512Å, c = 8.3461Å, c/a = 0.976). X-ray phase analysis of Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, as well as the products of its interaction with hydrogen, was carried out on an ARLX'TRA diffractometer using Cu -K $\alpha$  radiation. Based on the obtained XRD data, it was established that the initial Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> sample is single-phase. The synthesized intermetallic compound has a hexagonal structure of the Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> type (space group P6<sub>3</sub>/mmc). Unit cell parameters: a = 8.521(2) Å, c = 8.164(1) Å, c/a = 0.958, V = 513.4 Å<sup>3</sup>. X-ray phase analysis of Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>4.4</sub> hydride showed that during the interaction of Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> with hydrogen, the structure of the original compound did not change; it remained a hexagonal structure of the Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> type, with lattice parameters a = 8.517(3) Å and c = 8.338(2) Å and lattice volume V = 523.8 Å<sup>3</sup>. According to the obtained XRD data, the hydrogenation of Gd<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> causes an anisotropic expansion of the unit cell in the basal plane of the structure (  $\Delta a/a = 0.047\%$ ,  $\Delta c/c = 2.13\%$ ,  $\Delta V/V = 2\%$ ).

X-ray phase analysis of the initial Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> and Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>4.0</sub> hydride was also carried out using a diffractometer Rigaku Ultima IV, as a result of which it was established that the samples are single-phase with a hexagonal structure of the Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub> type (space group P6<sub>3</sub>/mmc). Unit cell parameters: Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (a = 8.393(2) Å, c = 8.274(1) Å, c/a = 0.985, V = 504 Å<sup>3</sup>), Lu<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>H<sub>4.0</sub> (a = 8.476(2) Å, c = 8.309(1) Å, c/a = 0.980, V = 516 Å<sup>3</sup>).

Samples were examined using a Tescan scanning electron microscope Vega 3 SEM, elemental mapping was carried out using the EDX attachment. The survey was carried out at HV=20 kW, WD=15 mm. Using BSE (back scattering electron) analysis for all obtained IMC, no clear difference between the impurity phases can be detected. Thus, all synthesized IMC have a single-phase structure.

Together with the above XRF results, it can be concluded that in this study, three IMC with a single-phase and uniform distribution of elements were synthesized.

$R_2Fe_{17}H_x$  hydrides were analyzed by particle size distribution using a CILAS 1180 Liquid laser particle size analyzer. The  $Dy_2Fe_{17}H_{4.0}$  sample was analyzed after 25 hydrogenation-dehydrogenation cycles, the  $Gd_2Fe_{17}H_{4.4}$  sample was analyzed after one hydrogenation-dehydrogenation cycle.

Isothermal pressure-composition relationships  $P - C$  ( $P$  - pressure of hydrogen in the system,  $C = H/IMC$ ) and heats of absorption and desorption in the system  $R_2Fe_{17} - H_2$  ( $R = Dy, Gd, Lu$ ) were studied at temperatures of 200 and 250°C and hydrogen pressure up to 50 atmospheres. For this purpose, an instrument complex was used, consisting of a Tiana -Calvé DAK-12 differential heat-conducting calorimeter connected to a volumetric installation used to measure the amount of hydrogen absorbed or released during the reaction. As results, we obtained the dependences  $P=f(C)$ ,  $\Delta H=f(C)$  and  $\Delta S=f(C)$  ( $C= H/ R_2Fe_{17}$ ,  $P$  - is the equilibrium pressure of hydrogen,  $\Delta H$ - is the change in enthalpy,  $\Delta S$  is the change entropy). There is no plateau region on the  $P-C$  isotherms.. The presence of a plateau is a characteristic feature of the formation of metal hydrides and IMCs, and in this case we are dealing with the formation of solid solutions of hydrogen in  $R_2Fe_{17}$ . However, on the graphs  $\Delta H=f(C)$  for  $Dy_2Fe_{17}$  and  $Gd_2Fe_{17}$  for the absorption and desorption of hydrogen, we can select areas where the enthalpy values remain constant: for example, for  $Dy_2Fe_{17}$  at 200°C it is  $0,4 < C < 2,0$ .  $\Delta H_{abs} = -80,50 \pm 0,96$  kJ/mol $H_2$  and  $0,8 < C < 2,0$   $\Delta H_{des} = 80,49 \pm 1,32$  kJ/mol $H_2$ . Further introduction of hydrogen leads to a sharp decrease in enthalpy values in absolute value, and for  $Gd_2Fe_{17}$  at 200°C it is  $0 < C < 1,0$ .  $\Delta H_{abs} = -88,58 \pm 0,79$  kJ/mol $H_2$  and  $1,0 < C < 1,9$ .  $\Delta H_{abs} = -81,24 \pm 1,73$  kJ/mol $H_2$  and  $1,6 < C < 1,0$ .  $\Delta H_{des} = 81,98 \pm 0,59$  kJ/mol $H_2$ . It is known that in a hexagonal structure of the  $Th_2Ni_{17}$  type, hydrogen atoms occupy two different positions: three octahedral interstices [2R-6Fe] 9e and two tetrahedral interstices 18g [2R-2Fe]. Hydrogen atoms first begin to fill the octahedral spaces 9e, and then the tetrahedral spaces 18g. Based on this, we can assume that two regions with constant enthalpy values on the curve  $\Delta H=f(C)$  correspond to the filling of first octahedral interstices 9e, and then tetrahedral 18g. Analyzing the data obtained on the enthalpy of hydrogen absorption by the compounds  $Dy_2Fe_{17}$  and  $Gd_2Fe_{17}$ , it can be assumed that the introduction of hydrogen into the octahedral interstices 9e occurs with different energies.

We determined from the dependence  $P=f(C)$  the hysteresis value as heat loss to the environment during cycling (by  $\frac{1}{2} H_2$ ) in systems  $Gd_2Fe_{17}-H_2$  and  $Dy_2Fe_{17}-H_2$  at 200 and 250°C according to the equation  $w = \frac{1}{2} R \cdot T \cdot \ln P_{abs} / P_{dec}$ . [6]. For the  $Gd_2Fe_{17}-H_2$  system at 200°C  $w = 834.2$  J/mol $1/2H_2$  and at 250°C  $w = 357.1$  J/mol $1/2H_2$  and for  $Dy_2Fe_{17}$  at 200°C  $w = 636.2$  J/mol $1/2H_2$  and at 250°C  $w = 357.1$  J/mol $1/2H_2$ .

# Гидродехлорирование диклофенака на палладийсодержащих катализаторах

Хачатрян Э.Г.

Руководитель: д.х.н., проф. Локтева Е.С.

Распространенный противовоспалительный препарат диклофенак содержит в молекуле два атома хлора и поэтому, попадая в окружающую среду, с трудом поддается биодegradации. Наиболее привлекательным способом утилизации диклофенака в сточных водах является гидродехлорирование (ГДХ), поскольку токсичность продукта ГДХ значительно ниже. Основной проблемой при реализации процесса каталитического ГДХ является создание эффективных каталитических систем.

Именно поэтому целью следующей работы стал синтез Pd катализаторов, нанесенных на упорядоченные мезопористые носители: SBA-15 не модифицированный и модифицированный  $ZrO_2$  двумя способами – добавлением в ходе синтеза и пост-синтетической пропиткой, а также модификация катализаторов оксидами железа; сравнение их физико-химических и каталитических свойств в ГДХ диклофенака. Для этого были сформулированы задачи: синтез SBA-15, Zr-SBA-15,  $ZrO_2$ /SBA-15, нанесение на них Pd и Fe, определение их физико-химических свойств (текстура, морфология, окислительное состояние компонентов в объеме и на поверхности, структура).

Изучение текстуры (адсорбция  $N_2$ ), структуры (РФА, ПЭМ-ЭДА), морфологии (СЭМ-ЭДА), состояния палладия на поверхности (РФЭС, ИК ДО спектроскопия адсорбированного СО) и в объеме (ТПВ) позволило достичь поставленной цели.

Методами низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ доказана упорядоченная мезопористая структура синтезированных в работе материалов. Были получены катализаторы, содержащие палладий и оксиды железа. Методом РФЭС и каталитическими испытаниями было показано, что для всех исследуемых систем восстановление при комнатной температуре столь же эффективно, как и высокотемпературное. Модификация носителей оксидами железа и введением циркония на стадии осаждения диоксида кремния препятствует уходу палладия с поверхности в объем катализаторов (по данным РФЭС), способствует повышению дисперсности палладия (по данным ПЭМ) и за счет этого облегчает адсорбцию и активацию реагентов (диклофенак и водород). В результате эффективность катализаторов повышается.

Вывод: разработаны системы палладиевых катализаторов, способствующие эффективному удалению диклофенака из водных растворов, не требующие высокотемпературного восстановления, что позволяет снизить затраты на подведение тепла и экологическую нагрузку для проведения реакции.

**Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/599588661/>):**

1. Хачатрян Э. Г. *Формы и биодоступность радионуклидов в Полесском радиационно-экологическом заповеднике // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция Химия, сборник тезисов.* Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, с. 857–857.
2. Хачатрян Э. Г., Полякова Т. Р., Япаскерт В. О., Власова И. Э. *Поиск и анализ горячих частиц в почвах и растениях северного следа Чернобыльской аварии (Масаны, Полесский государственный радиационно-экологический заповедник, Беларусь) // Международная научная конференция «Радиобиология и экологическая безопасность — 2023», сборник тезисов.* Гомель, Беларусь, 25-26 мая 2023, с. 295–299.
3. Khachatryan E. G., Lokteva E. S., Pesotsky M. D., Maksimov S. V. *Catalytic hydrodechlorination of diclofenac on Pd/SBA-15 and PdFe/SBA-15 catalysts // II International scientific conference «Catalysis for a sustainable world», book of abstracts.* Moscow, Russia, 12-15 December 2023, p. 186–187.

# Hydrodechlorination of diclofenac on palladium-containing catalysts

*Khachatryan E.G.*

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Professor Lokteva E.S.

The common anti-inflammatory drug diclofenac contains two chlorine atoms in its molecule and therefore, once in the environment, is difficult to biodegrade. The most attractive way to utilize diclofenac in wastewater is hydrodechlorination (HDC) because the toxicity of the HDC product is much lower. The main problem in the realization of catalytic HDC process is the creation of efficient catalytic systems.

That is why the aim of the following work was the synthesis of Pd catalysts deposited on ordered mesoporous carriers: SBA-15 unmodified and modified with ZrO<sub>2</sub> by two methods - addition during synthesis and post-synthetic impregnation, as well as modification of catalysts with iron oxides; comparison of their physicochemical and catalytic properties in diclofenac HDC. For this purpose, the following tasks were formulated: synthesis of SBA-15, Zr-SBA-15, ZrO<sub>2</sub>/SBA-15, deposition of Pd and Fe on them, determination of their physicochemical properties (texture, morphology, oxidation state of components in the volume and on the surface, structure).

The study of texture (N<sub>2</sub> adsorption), structure (XRD, TEM-EDX), morphology (SEM-EDX), palladium oxidation state on the surface (XPS, DRIFT study of adsorbed CO) and in the volume (TPR-H<sub>2</sub>) allowed us to achieve the set goal.

The ordered mesoporous structure of the materials synthesized in this work was proved by low-temperature nitrogen adsorption and TEM methods. Catalysts containing palladium and iron oxides were obtained. By the XPS method and catalytic tests it was shown that for all investigated systems the reduction at room temperature is as effective as high-temperature reduction. Modification of supports with iron oxides and addition of zirconium at the stage of silicon dioxide deposition prevents palladium from leaving the surface into the volume of catalysts (according to XPS data), contributes to the increase of palladium dispersibility (according to SEM data) and due to this facilitates adsorption and activation of reagents (diclofenac and hydrogen). As a result, the efficiency of the catalysts is improved.

Conclusion: palladium catalyst systems have been developed that promote the efficient removal of diclofenac from aqueous solutions and do not require high-temperature reduction, thus reducing the cost of heat supply and environmental impact to carry out the reaction.

## **Керамика, тонкие пленки и гетероструктуры на основе твердых растворов хромита меди(I)**

*Йылмазэр Б.*

Руководитель: к.х.н., доц. Корсаков И.Е.

Прозрачные проводящие оксиды (TCO, transparent conducting oxide) — это материалы с высокой оптической прозрачностью и электропроводностью которые применяются в виде тонких пленочных покрытий в прозрачных дисплеях, тачскрин мониторах мобильных телефонов, плоских телевизоров, солнечных батареях. Освоение разработан TCO имеют проводимость электронного типа n, главным образом материалы ITO и FTO (indium tin oxide и fluor tin oxide). Пленки TCO с дырочную проводимостью типа p менее разработаны и широко используются, чем пленки TCO n-типа, из-за более низкой подвижности дырок. Тем не менее, TCO p-типа очень важны для прозрачных p-n и p-i-n диодов. Эта область получила

значительное развитие после того, как в 1997 году Х. Кавазоэ и др. обнаружили, что со структурой делафоссита  $\text{CuAlO}_2$  демонстрирует впечатляющую проводимость p-типа и оптическую прозрачность в видимом свете. Необычная подвижность дырок в  $\text{CuAlO}_2$  была обусловлена большой гибридизацией кислородных орбиталей с  $3d^{10}$ -электронами в закрытой оболочке  $\text{Cu}^{1+}$ , что привело к дисперсной валентной полосе. Это открытие послужило стимулом для изучения различных материалов на основе  $\text{Cu}^{1+}$ , например  $\text{CuCrO}_2$ .

Целью данной работы является изучение свойств твердых растворов на основе  $\text{CuCrO}_2$  и получение гетероструктур для дальнейшего изучения возможностей чувствительности материала в качестве сенсора.

В экспериментальной работе высокотемпературные синтезы твердых керамических растворов  $\text{CuCr}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$  из реагентов  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  с различным содержанием хрома и магния проводились при  $1150^\circ\text{C}$  в течение 2-68 часов. Тонкие пленки  $\text{CuCr}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$  осаждены методом МОСVD в атмосфере  $\text{Ar}$  при  $700\text{-}800^\circ\text{C}$  в течение 20-50 минут на стеклянные, никелевые и монокристаллические YSZ (111) подложки. Условия синтеза были обоснованы. Фазы синтезированной керамики были определены методом рентгеновской дифракции, пики проиндексированы, а параметры решетки рассчитаны. Была проведена электронная микроскопия образцов. Сопротивление материалов измерено с помощью импедансной спектроскопии и метода четырехточечного зонда. Оптические свойства измерены с помощью спектров диффузного отражения.

Для синтеза гетероструктур используется покрытие  $\text{ZnO}$ . Зародышевые слои  $\text{ZnO}$  распыляются на поверхности стеклянных и никелевых подложек, а также на поверхности пленок хромита меди с помощью аэрозольного генератора. Слой наностолбичного  $\text{ZnO}$  покрывается с помощью гидротермального синтеза при  $105^\circ\text{C}$  в течение 1,5 часов. Синтезированные гетероструктуры изучены с помощью электрических и оптических измерений.

Получены однофазные твердые растворы  $\text{CuCr}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$  и  $\text{CuCr}_{0.92}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_2$  с низкими значениями сопротивления 252 Ом и 368 Ом, соответственно. Тонкие пленки с одинаковыми химическими формулами успешно осаждаются. Успешно нанесены покрытия  $\text{ZnO}$  с вертикальной наностолбичной структурой с диаметром 50-100 нм и высотой столбиков 0,5-1,5 мкм. Успешно синтезированы гетероструктуры  $\text{ZnO}/\text{CuCrO}_2$ .

В заключение мы пришли к выводу, что  $\text{CuCrO}_2$  является перспективным материалом в качестве прозрачного проводящего оксида p-типа, а гетероструктуры с оксидом цинка вполне достижимы и нуждаются в дальнейшем исследовании.

## **Ceramics, thin films and heterostructures based on copper(I) chromite solid solutions**

*Yilmazer B.*

Supervisor: Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor Korsakov I.E.

Transparent conducting oxides (TCOs) are materials with high optical transparency and electrical conductivity that are used in the form of thin film coatings in transparent displays, touchscreen monitors of mobile phones, flat-panel TVs, and solar panels. Most developed TCO has n-type electronic conductivity, the main example being the materials ITO and FTO (indium tin oxide and fluor tin oxide). P-type TCO films are less developed and widely used than n-type TCO films due to lower hole mobility and complex structures that easily form multiphases and for which they are more difficult to fabricate. However, p-type TCOs are crucial for transparent p-n and p-i-n diodes. The field gained significant development after H. Kawazoe et.al found that delafossite



CuAlO<sub>2</sub> showed encouraging p-type conductivity and optical transparency in visible light at 1997. The unusual hole mobility of CuAlO<sub>2</sub> was due to the large hybridization of oxygen orbitals with 3d<sup>10</sup> electrons in the closed Cu<sup>1+</sup> shell, leading to a dispersive valence band. This discovery motivated the study of various Cu<sup>1+</sup>-based materials such as CuCrO<sub>2</sub>.

The goal of this work is to study properties of CuCrO<sub>2</sub> solid solutions and synthesize heterostructures to further explore the capabilities of the material as a sensor.

In experimental work, high-temperature syntheses of CuCr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>2</sub> ceramic solid solutions from reactants Cu<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO with different chromium deficiency and different magnesium content were carried out at 1150°C for 2-68 hours. Thin films of CuCr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>2</sub> are deposited using method MOCVD at Ar atmosphere at 700-800°C for 20-50 minutes on glass, nickel and monocrystal YSZ (111) substrates. The synthesis conditions were justified. The phases of the synthesized ceramics were determined by X-ray diffraction, peaks are indexed and lattice parameters are calculated. Electron microscopy of the samples was carried out. Resistivity of materials are measured with impedance spectroscopy and four-point probe technique. Optical properties are measured using diffusion reflectance spectra.

To synthesize heterostructures, ZnO coating is used. Seeding layers of ZnO are sprayed on the surface of glass and nickel substrates, and the surfaces of copper chromite films using an aerosol generator. Layer of nanocolumnar ZnO is coated using hydrothermal synthesis at 105°C for 1.5 hours. Synthesized heterostructures are studied with electrical and optical measurements.

Single phase solid solutions CuCr<sub>0.97</sub>Mg<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> and CuCr<sub>0.92</sub>Mg<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> with low resistivity values of 252ohm and 368 ohm, respectively, were obtained. Thin films with same chemical formulas are successfully deposited. ZnO coatings with vertical nanocolumnar structure with 50100 nm diameter and column heights of 0.5-1.5 μm are successfully coated. Heterostructures of ZnO/CuCrO<sub>2</sub> are successfully synthesized.

In conclusion, we achieved that CuCrO<sub>2</sub> is a promising material as transparent conductive p-type oxide and heterostructures with zinc oxide are achievable and should be further researched.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПАКТИЗАТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ ГЕТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ АНАЛОГОВ ИСКРОВЫМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ**

*Каримова М.О.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Сулова Е.В.

Компактизация методом искрового плазменного спекания (ИПС), представляющее собой электростимулированное спекание веществ или материалов при высоких давлениях и температурах, описана для самого широкого круга углеродных наноматериалов (УНМ). В зависимости от условий ИПС (Т и Р), природы УНМ и наличия катализатора в системе происходят различные процессы: образование новых С-С связей между частицами УНМ или же фазовые переходы одного аллотропа углерода в другие. Например, малослойные графитовые фрагменты (МГФ) при ИП-спекании превращаются в частицы с луковичной углеродной структурой (ЛУС).

Цель представленной работы заключается в разработке методов синтеза частиц ЛУС и впервые гетерозамещенных атомами N-, P-, Si-ЛУС при ИП-спекании частиц МГФ и N-, P-, Si-МГФ; выявление механизма превращения МГФ в ЛУС; определении стандартных удельных энтальпий горения  $\Delta_{гор}H^{\circ}_{298}$  и образования  $\Delta_{обр}H^{\circ}_{298}$  с помощью бомбовой калориметрии.

Образцы МГФ, N- и Si-МГФ получали пиролитическим разложением гексана, ацетонитрила и 25 об. % раствора  $\text{SiMe}_4$  в гексане соответственно при 900 °С в присутствии темплата MgO. P-МГФ впервые получали при пиролизе раствора 1 масс. %  $\text{PPh}_3$  в толуоле. Состав, структура и свойства всех материалов подтверждены методами термогравиметрии (ТГ), рамановской спектроскопии, рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), низкотемпературной адсорбцией азота. Частицы МГФ и их гетерозамещенные аналоги, согласно данным РЭМ и ПЭМ, повторяли форму темплата MgO и содержали 7-15 графеновых слоев, сложенные в стопки. По данным РФЭС, содержание атомов N, P и Si в составе N-МГФ, P-МГФ и Si-МГФ составило 10.0, 0.1 и 8.1 ат. %. Значения удельной площади поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  для МГФ, N-МГФ и Si-МГФ составило 1237, 330 и 897 м<sup>2</sup>/г соответственно, а на изотермах адсорбции во всех случаях наблюдалась петля гистерезиса, свидетельствующая о мезопористости образцов. ИПС осуществляли при температуре 1100 °С и давлении 30 МПа. При этих условиях частицы МГФ и N-МГФ частично превращались в луковичные углеродные структуры (ЛУС) и N-ЛУС и графеноподобные образования. При ИП-спекании Si-МГФ изменения морфологии, согласно данным ПЭМ, обнаружить не удалось. Согласно данным РФЭС, содержание гетероатомов в составе N-, P-, Si-МГФ уменьшалось вследствие элиминирования при перекристаллизации.

Изменение внутренней энергии  $\Delta U$  системы оценено с помощью первого закона термодинамики, в результате чего показано, что наибольшую роль играет подведенное к системам Джоулево тепло, а усадка образцов способствует лишь компактизации. Дополнительно проведены эксперименты по обработке МГФ и N-, P-, Si-МГФ плазмой без нагревания и внешнего давления и установлено, что именно плазма играет ключевую роль в фазовом превращении МГФ в ЛУС. Стандартная удельная энтальпия горения и образования определены методом бомбовой калориметрии. Значения  $\Delta_{\text{гор}}H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta_{\text{обр}}H^{\circ}_{298}$  положительны, что свидетельствует о термодинамической метастабильности всех полученных материалов и их энергетической избыточности по сравнению с графитом.

**Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/530758766/publications/>):**

1. Каримова М. О., Зоирова З.О., Сулова Е. В. Синтез и исследование поверхностно-модифицированных наночастиц со структурой типа ядро-оболочка  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ -АПТЭС // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2023** / — С. 463–463.
2. Каримова М. О., Зоирова З. О., Сулова Е. В. Синтез и исследование наночастиц со структурой типа ядро-оболочка  $\text{Ln}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$  в качестве контрастов для энергочувствительной компьютерной томографии // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии:** — Т. 1— 2023. — С. 33–33.
3. Каримова М. О., Сулова Е. В. Получение компактизатов малослойных графитовых фрагментов и их гетерозамещенных аналогов искровым плазменным спеканием // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2024** / С.

# The synthesis of agglomerates from few-layer graphite fragments and their heterosubstituted analogs by spark plasma sintering

*Karimova M.O.*

Supervisor: PhD in Chemistry, Senior Researcher Suslova E.V.

Compaction by spark plasma sintering (SPS), which is the electrically stimulated sintering of substances or materials at high pressures and temperatures, has been described for a wide range of carbon nanomaterials (CNMs). Depending on the SPS conditions (T and P), the nature of the CNM and the presence of a catalyst in the system, various processes occur: the formation of new C-C bonds between CNM particles or phase transitions of one carbon allotrope to others. For example, few-layer graphite fragments (GNFs) are transformed into particles with an onion carbon structure (OLC) during SP- sintering.

The purpose of the presented work is to develop methods for the synthesis of S particles and, for the first time, heterosubstituted N-, P-, Si-OLC atoms during SP- sintering of GNF and N-, P-, Si-GNF particles; identification of the mechanism of transformation of GNF into OLC; determination of standard specific enthalpies of combustion  $\Delta_{\text{hor.}}H^{\circ}_{298}$  and formation  $\Delta_{\text{form.}}H^{\circ}_{298}$  using bomb calorimetry.

Samples of GNF, N- and Si-GNF were obtained by pyrolytic decomposition of hexane, acetonitrile and 25 vol. % solution of SiMe<sub>4</sub> in hexane, respectively, at 900 °C in the presence of an MgO template. P-GNF was first obtained by pyrolysis of a solution of 1 wt. % PPh<sub>3</sub> in toluene. The composition, structure and properties of all materials were confirmed by thermogravimetry (TG), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), and low-temperature nitrogen adsorption. GNF particles and their heterosubstituted analogues, according to SEM and TEM data, repeated the shape of the MgO template and contained 7-15 graphene layers stacked. According to XPS data, the content of N, P, and Si atoms in the composition of N-GNF, P-GNF, and Si-GNF was 10.0, 0.1, and 8.1 at. %. The values of the specific surface area  $S_{\text{BET}}$  for GNF, N-GNF and Si-GNF were 1237, 330 and 897 m<sup>2</sup>/g, respectively, and in all cases a hysteresis loop was observed on the adsorption isotherms, indicating the mesoporosity of the samples. SPS was carried out at a temperature of 1100 °C and a pressure of 30 MPa. Under these conditions, the GNF and N-GNF particles were partially converted into onion-shaped carbon structures (OLC) and N-OLC and graphene-like formations. During SP - sintering of Si-GNF, no changes in morphology, according to TEM data, could be detected. According to XPS data, the content of heteroatoms in the composition of N-, P-, and Si-GNF decreased due to elimination during recrystallization.

The change in the internal energy  $\Delta U$  of the system was assessed using the first law of thermodynamics, the results of which showed that the Joule heat supplied to the systems plays the greatest role, and the shrinkage of the samples only contributes to compaction. Additionally, experiments were carried out on the treatment of GNF and N-, P-, Si-GNF with plasma without heating and external pressure and it was established that it is plasma that plays a key role in the phase transformation of GNF into OLC. The standard specific enthalpy of combustion and formation was determined by bomb calorimetry. The values of  $\Delta_{\text{hor.}}H^{\circ}_{298}$  and  $\Delta_{\text{form.}}H^{\circ}_{298}$  are positive, which indicates the thermochemical metastability of all obtained materials and their energy redundancy compared to graphite.

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of 20 horizontal dotted lines providing space for handwritten notes.



## Электронная версия брошюры

часть 1



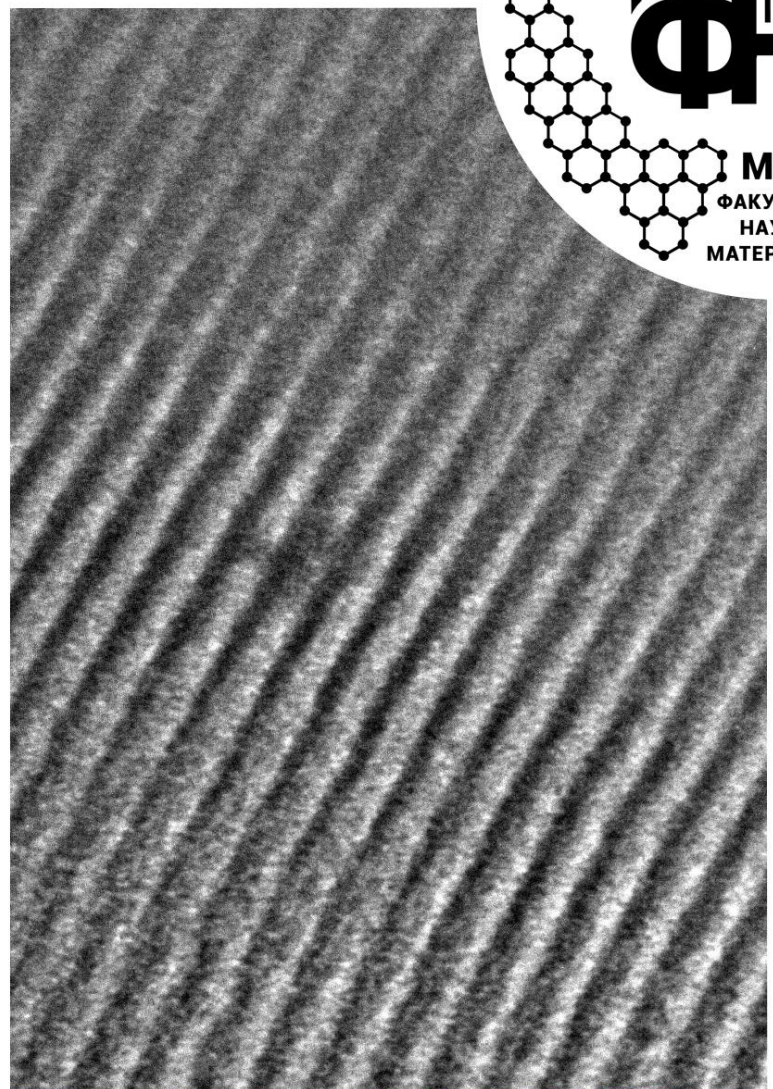
часть 2



*На обложке представлено ПЭМ-изображение палладиевого катализатора, нанесенного на упорядоченный мезопористый носитель SBA-15 (Pd/SBA-15). Автор – выпускница магистратуры ФНМ МГУ 2024 Хачатрян Эвелина Григорьевна.*



МГУ  
ФАКУЛЬТЕТ  
НАУК О  
МАТЕРИАЛАХ



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