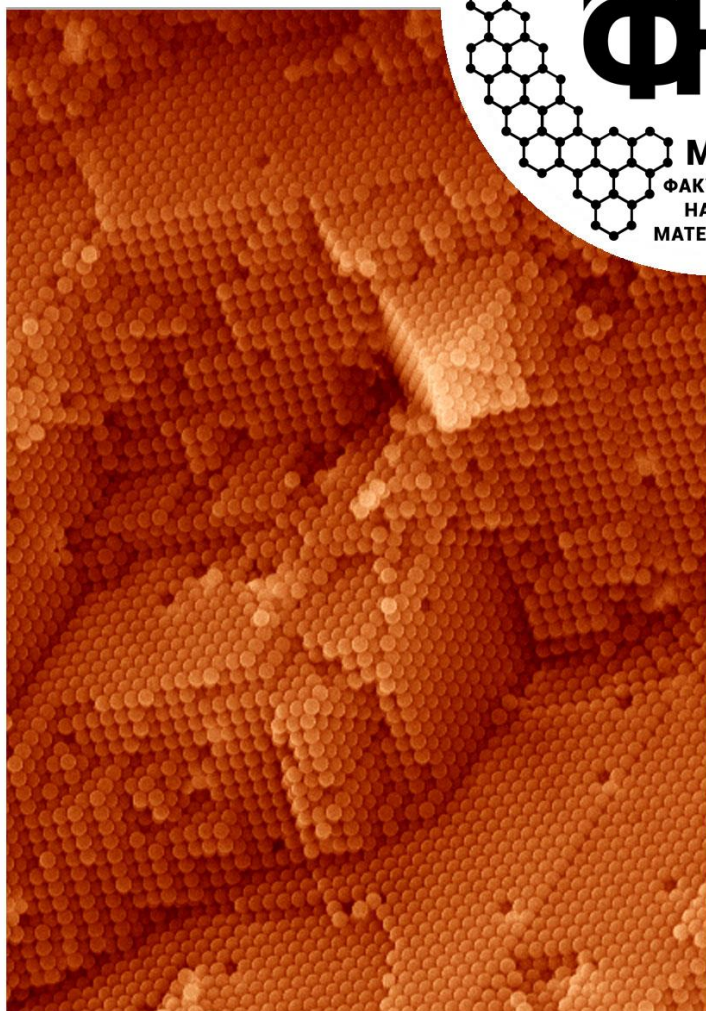


Материалы к  
защитам  
магистерских  
выпускных  
квалификационных  
работ  
**2020**



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.....	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ .....	8
2 июня (вторник) .....	8
3 июня (среда).....	10
4 июня (четверг) .....	11
5 июня (пятница) .....	13
Аннотации магистерских квалификационных работ .....	15
Сотничук С.В. ....	15
Кузенкова А.С.....	18
Асландуков А.Н.....	21
Кошелев Д.С. ....	25
Кульчу А.Н.....	29
Асландукова А.А. ....	31
Старостин Л.Ю. ....	35
Гурьянов К.Е.....	38
Чайкун К.В. ....	40
Мякишев Д.С. ....	43
Чудосай Ю. В.....	45
Попова Е.Ф.....	47
Кузовчиков С.В. ....	50
Каймонов М.Р. ....	52
Преображенский И.И. ....	55
Милькин П.А. ....	57
Гордеева Е.О. ....	61
Безуглов И.А. ....	65
Архипин А.С.....	66
Нестеров А.В .....	69
Колесников Е.А. ....	72
Садилов И.С.....	75

---

---

## О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения материалов» (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 2020 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, Институт проблем химической физики РАН, Объединенный институт высоких температур РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Группа Компаний «ПромТех Инжиниринг». Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Технологическом институте Карлсруэ (Германия), Политехническом институте Гренобля (Франция), Европейском синхротронном исследовательском центре (Франция), Институте физики твердого тела Латвийского университета (Латвия), Институте технологии университета Тарту (Эстония), Университете Авейро (Португалия), Институте Вейцмана (Израиль).

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 2013-2019 годы представлено в таблице.

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

В 2020 году магистерские квалификационные работы будут защищать 22 выпускника. Общее число их публикаций составляет 223, из них 50 статей и 4 патента на изобретение, в т.ч. 1 международный. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, радиохимии, электрохимии, аналитической химии, химической энзимологии химического факультета МГУ, на кафедрах наноматериалов, междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», Технологическом институте Карлсруэ.

В соответствии с Приказом Ректора Московского университета № 380 от 03 апреля 2020 г. и распоряжением № 81 от 06 апреля 2020 г. проведение Государственной итоговой аттестации обучающихся в 2020 году организуется с использованием дистанционных образовательных технологий.

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

# СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

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

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



# РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

2 июня (вторник)

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Сотничук Степан Владимирович	Получение сегментированных металлических нанонитей с тонкой ферромагнитной прослойкой для элементов сверхпроводящей микроэлектроники	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Лаборатория кинетики электродных процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Лысков Николай Викторович Лаборатория инженерии материалов для твердотельных устройств, Отдел функциональных материалов для химических источников энергии, Институт проблем химической физики РАН
11:50 – 12:35	Кузенкова Анастасия Сергеевна	Растворимость и физико-химические формы Pu(VI) в водных растворах с разной ионной силой	к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Ширяев Андрей Альбертович Лаборатория новых физико-химических проблем, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
12:35 – 13:20	Асландуков Андрей Николаевич	Синтез, строение и электролюминесценция разнолигандных комплексов европия с батофенантролином	к.х.н., с.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Ильичев Василий Александрович Лаборатория химии редкоземельных элементов, Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН



Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
13:20 – 14:05	Кошелев Даниил Сергеевич	Синтез, структура и люминесцентные свойства комплексов Cu(I) с новыми 2-пиридинфосфиновыми лигандами	к.х.н., с.н.с. Уточникова Валентина Владимировна; асп. 3 г/о Буш Ясмин (Busch Jasmin)	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Институт органической химии, Технологический институт Карлсруэ (Institute of Organic Chemistry, Karlsruhe Institute of Technology)	к.х.н., с.н.с. Критченков Илья Сергеевич Кафедра общей и неорганической химии, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет
14:05 – 14:50	Кульчу Александр Николаевич	Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединений со структурой, производной от AuCu <sub>3</sub> , в системах PЗМ–Mn–Ga	д.х.н., проф. Шевельков Андрей Владимирович; асп. 3 г/о Халания Роман Андреевич	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Турсина Анна Ильинична НИЛ физико-химического анализа, кафедра общей химии, химический факультет МГУ
14:50 – 15:35	Асландукова Алёна Алексеевна	Мессбауэровское исследование зарядового и спинового состояний зондовых атомов <sup>57</sup> Fe в слоистых никелатах La <sub>2</sub> (LiNi) <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub> , Ag <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub> и фосфиде марганца MnP	к.х.н., доцент Соболев Алексей Валерьевич	НИЛ ядерно-химического материаловедения, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Верченко Валерий Юрьевич Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

### 3 июня (среда)

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Старостин Леонид Юрьевич	Исследование комплексов лантаноидов и актиниодов с лигандами на основе амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты методами РСА и ЯМР	к.х.н., с.н.с. Борисова Наталия Евгеньевна	Лаборатория радиофармацевтических препаратов, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Уборский Дмитрий Вадимович НИЛ органического синтеза, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, химический факультет МГУ
11:45 – 12:30	Гурьянов Константин Евгеньевич	Фазовые отношения в бинарных и тройных теллуридах никеля в области близкой к $Ni_3Te_2$	к.х.н., доцент Чаркин Дмитрий Олегович	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Фишгойт Лариса Александровна НИЛ химии неорганических композиционных материалов, кафедра общей химии, химический факультет МГУ
12:30 – 13:15	Чайкун Ксения Викторовна	Сенсорные материалы на основе комплексов железа(III) для определения антиоксидантной активности	д.х.н., проф. Моросанова Елена Игоревна	Лаборатория концентрирования, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Васильев Роман Борисович Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ; Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
13:15 – 14:00	Мякишев Дмитрий Сергеевич	Формирование наночастиц $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в мезопористых матрицах	к.х.н., доцент Трусков Лев Артемович; асп. 2 г/о ФНМ, м.н.с. Горбачев Евгений Андреевич	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич Лаборатория неорганических технологий, Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"
14:00 – 14:45	Чудосай Юлия Викторовна	Синтез и характеристика бифункциональной платформы на основе наночастиц магнетит-золото для тераностики онкологических заболеваний	д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна; к.х.н., зав. лаб. Абакумов Максим Артемович	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, химический факультет МГУ; Лаборатория «Биомедицинские наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»	к.х.н., с.н.с. Панченко Павел Александрович Лаборатория фотоактивных супрамолекулярных систем, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

#### 4 июня (четверг)

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Попова Елена Федоровна	Синтез, структура и свойства новых высокотемпературных соединений $\text{Ln}_2(\text{Fe}/\text{Cr})\text{TaO}_7$ , где Ln= PЗЭ и Y	д.х.н., в.н.с. Егорышева Анна Владимировна; к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН	к.х.н., с.н.с. Рюмин Михаил Александрович Лаборатория термического анализа и калориметрии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:45 – 12:30	Кузовчиков Семен Валерьевич	Применение статистического подхода при построении термодинамических моделей сплавов, содержащих алюминий	д.т.н., в.н.с. Белов Глеб Витальевич	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.ф.-м.н., доцент, зав. лаб. Морозов Игорь Владимирович Лаборатория №1.6. - теплофизических баз данных (Термоцентр им. В.П. Глушко), Объединенный институт высоких температур РАН
12:30 – 13:15	Каймонов Максим Русланович	Остеокондуктивный композиционный материал в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ для регенерации костной ткани	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.т.н., доцент Макаров Алексей Владимирович Кафедра общей технологии силикатов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
13:15 – 14:00	Преображенский Илья Иванович	Гидрогели на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля, наполненные слоистыми фосфатами кальция, для регенерации костной ткани	к.х.н., доцент Путляев Валерий Иванович; асп. 2 г/о Тихонов Андрей Александрович	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ	к.ф.-м.н., доцент Карпушкин Евгений Александрович Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
14:00 – 14:45	Милькин Павел Алексеевич	Керамические биоккомпозиты в системе $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	к.х.н., доцент Путляев Валерий Иванович	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Кафедра междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ	к.т.н., н.с. Гольдберг Маргарита Александровна Лаборатория #20 Композиционных керамических материалов, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
14:45 – 15:30	Гордеева Елена Олеговна	Формирование многослойных структур на несущей основе из анодного оксида алюминия для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов	к.х.н., н.с. Росляков Илья Владимирович; к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Кочетова Надежда Александровна Кафедра физической и неорганической химии, Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

### 5 июня (пятница)

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Безуглов Илья Александрович	Твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида для литиевых аккумуляторов	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Кондратенко Михаил Сергеевич Кафедра физики полимеров и кристаллов, физический факультет МГУ
11:45 – 12:30	Архипин Анатолий Сергеевич	Термодинамическая модель экстракционной системы вода – азотная кислота – нитрат лантана – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – оксиллол	к.х.н., доцент Коваленко Никита Андреевич	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Петров Владимир Геннадиевич Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ
12:30 – 13:15	Нестеров Александр Владимирович	Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $H_2O-H_2SO_4-K_2SO_4-CaSO_4$	к.х.н., доцент Коваленко Никита Андреевич; к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., руководитель проектов дирекции по развитию Игумнов Сергей Николаевич, АО «ОХК «УРАЛХИМ»

<b>Время</b>	<b>ФИО магистранта</b>	<b>Название работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Рецензент</b>
13:15 – 14:00	Колесников Ефим Андреевич	Люминесцентные материалы на основе иодокупратов цезия	к.х.н., доцент Григорьева Анастасия Вадимовна	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., с.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
14:00 – 14:45	Садиков Илья Сергеевич	Мембранные материалы, обладающие сорбционной селективностью, на основе наночастиц с модифицированной поверхностью	к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ст. преп. Белоусов Юрий Александрович Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
15:00 – 15:30	Подведение итогов				

---

# АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

## Получение сегментированных металлических нанонитей с тонкой ферромагнитной прослойкой для элементов сверхпроводящей микроэлектроники

*Сотничук С.В.*

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Одной из проблем в области современной микроэлектроники является высокое тепловыделение в узлах полупроводниковых структур. Привлекательным подходом, позволяющим минимизировать данный эффект, является создание сверхпроводящих логических элементов, в основе которых лежат свойства слабых связей (джозефсоновских переходов). В данной работе предлагается создавать джозефсоновские переходы на основе единичных сегментированных металлических нанонитей, состоящих из участков нормального металла и тонких прослоек ферромагнетика. Такая геометрия является новой и, в сравнении с традиционными технологиями напыления, позволяет существенно минимизировать латеральные размеры сверхпроводящих структур.

Целью данной работы является разработка методики получения единичных сегментированных нанонитей с тонкой ферромагнитной прослойкой при помощи темплатного электроосаждения, пригодных для создания на их основе элементов сверхпроводящей микроэлектроники.

В качестве темплатов для получения нанонитей использованы пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА), синтезированные при помощи двухстадийного анодирования в 0,3 М  $H_2SO_4$  при 25 В и 0,3 М  $H_2C_2O_4$  при 40 В. Электроосаждение металлов (Au, Co, Au/Ni) осуществляли в потенциостатическом режиме из электролитов, содержащих ионы соответствующих металлов. Для получения сегментированных нанонитей Au/Ni использовали роботизированную электрохимическую установку. Извлечение нанонитей из матрицы АОА проводили в 1,25 М растворе NaOH с добавлением 4 г/л поливинилпирролидона. Токоподводящие Nb контакты к единичным нанонитям, высаженным на Si/SiO<sub>x</sub> подложку методом центрифугирования, были изготовлены с помощью электронной литографии и магнетронного напыления.

В ходе работы были синтезированы массивы однородных по размеру анизотропных наноструктур на основе Au, Co и Ni с диаметром 30-70 нм и длиной до 20 мкм. Использование роботизированной электрохимической установки позволило получить сегментированные нанонити с тонкой ферромагнитной прослойкой толщиной 10-30 нм и узким распределением сегментов по длинам. Выбранные условия электроосаждения приводят к формированию нанонитей с ярко выраженной текстурой, что свидетельствует об их преимущественно монокристаллической структуре. Добавление стабилизатора поливинилпирролидона в процессе селективного растворения матрицы ААО в растворе щелочи позволяет избежать агрегации нанонитей и получить длинные единичные нанонити, пригодные для транспортных измерений. Транспортные измерения были проведены при температуре 1,2 К. В случае Co нанонитей критический ток не наблюдался даже для длины слабой связи менее 200 нм. Напротив, для нанонитей Au диаметром 60 нм при уменьшении длины слабой связи от 550 до 180 нм значения критического тока увеличиваются в 10 раз: от 2 до 23 мкА. Критическая температура при



этом возрастает от 1,2 до 5 К. В присутствии сегмента Ni толщиной ~ 7 нм в структуре Nb/Au/Ni/Au/Nb критический ток составляет 0,85 мкА.

Разработанная методика открывает новые перспективы изготовления джозефсоновских переходов на основе как монометаллических, так и сегментированных нанонитей, которые могут быть использованы в сверхпроводящей квантовой электронике. Впервые сформированы SFS контакты на основе единичных нанонитей.

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

1. Сотничук С.В., Скрябина О.В., Столяров В.С., Напольский К.С. *Джозефсоновские контакты на основе единичных металлических нанонитей* // **LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 16-21 марта 2020, с. 124.
2. Елмакави А.Х., Сотничук С.В., Напольский К.С., Менцель Д., Мистонов А.А. *Магнитные свойства массивов сегментированных нанонитей с разной длиной ферромагнитных сегментов* // **LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 16-21 марта 2020, с. 82.
3. Дубицкий И.С., Яшина Е.Г., Елмакави А.Х., Сотничук С.В., Мистонов А.А. *Влияние взаимодействий и неоднородных состояний на магнитные свойства массива железных нанонитей* // **LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 16-21 марта 2020, с. 77-78.
4. Дубицкий И.С., Яшина Е.Г., Елмакави А.Х., Сотничук С.В., Мистонов А.А. *Исследование распределения намагниченности в сегментированных нанонитях никель-медь при помощи микромагнитного моделирования и SQUID-магнитометрии* // **LIII школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2019, с. 100.
5. Елмакави А.Х., Сотничук С.В., Напольский К.С., Менцель Д., Мистонов А.А. *Исследование магнитных свойств массивов нанонитей на основе железа методом FORC* // **LIII школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2019, с. 105.
6. Кобелев А.Д., Кушнир С.Е., Клименко А.А., Сотничук С.В., Напольский К.С. *Синтез сегментированных нанонитей с эффектом гигантского магнетосопротивления при помощи роботизированного темплатного электроосаждения* // **LIII школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2019, с. 120.
7. Сотничук С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С. *Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур* // **LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 12-17 марта 2018, с. 158.
8. Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S. et al. *Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects* // **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2017, 81, p. 327–332, doi: [10.1007/s10971-016-4254-2](https://doi.org/10.1007/s10971-016-4254-2)
9. Сотничук С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С. *Нанонити железа: получение, состав и функциональные свойства* // **IV международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (НСОПП-2017)**, сборник тезисов. Петрозаводск, Россия, 9-12 октября 2017, с. 50.
10. Сотничук С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С. *Электрокристаллизация железных наноструктур* // **XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-14 апреля 2017, с. 140.

11. Сотничук С.В., Напольский К.С., Киселева Т.Ю., Елисеев А.А., Сергеев И., Herlitschke M., Гончарова А.С. *Формирование нанонитей железа методом темплатного электроосаждения* // **LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 11-16 марта 2017, с. 146.
12. Сотничук С.В., Гончарова А.С. *Темплатное электроосаждение одномерных наноструктур железа* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Самара, Россия, 17-23 апреля 2016, с. 24.

## **Preparation of segmented metallic nanowires with a thin ferromagnetic layer for superconducting microelectronics components**

*Sotnichuk S.V.*

Supervisor: PhD in Chemistry, Principal Research Scientist Napolskii K.S.

One of the problems in modern microelectronics is the high heat release in the nodes of semiconductor structures. An attractive approach to minimize this effect is the creation of superconducting logic elements based on the properties of weak links (Josephson junctions). Here, we propose to create Josephson junctions based on multilayer metallic nanowires containing segments of normal metal and thin layers of ferromagnetic material. This geometry is novel and, compared with traditional sputtering techniques, can significantly minimize the lateral dimensions of superconducting structures.

The aim of this work is to apply a templated electrodeposition technique for producing segmented nanowires with a thin ferromagnetic layer as components of superconducting microelectronics.

Nanowires were fabricated via templated electrodeposition using anodic aluminium oxide (AAO) films as porous templates. The AAO films were formed by two-step anodization technique in 0.3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at constant voltages of 25 and 40 V, respectively. The electrodeposition of metals (Au, Co, Au/Ni) was carried out at room temperature under potentiostatic mode from an electrolyte containing corresponding metal ions. To obtain segmented Au/Ni nanowires, a robotic electrochemical setup was used. The extraction of nanowires from the AAO template was carried out in a 1.25 M NaOH solution with the addition of 4 g/L polyvinylpyrrolidone (PVP). Single nanowires were deposited on Si/SiO<sub>x</sub> substrates by spin-coating. Finally, Nb planar electrodes were fabricated to the individual nanowires using electron lithography and magnetron sputtering.

In this work, we obtain arrays of anisotropic nanowires based on Au, Co, and Ni with a diameter of 30–70 nm and a length of up to 20 μm. The use of a robotic electrochemical setup allows us to fabricate segmented nanowires with thin ferromagnetic layers, which have a thickness of 10-30 nm and narrow distribution of segments along the lengths. The selected electrodeposition conditions led to the formation of highly texturized nanowires, which indicates their predominantly single-crystal structure. The addition of PVP stabilizer during the selective dissolution of the AAO template in an alkali solution allows one to avoid aggregation of nanowires and to obtain long single nanowires suitable for transport measurements. In the case of Co nanowires, a critical current was not observed even for a weak link length of less than 200 nm. For Au monometallic nanowires with a diameter of 60 nm, a decrease in weak link length from 550 to 180 nm led to the increase in critical current values from 2 to 23 μA (at  $T = 1.2$  K). In the presence of a ~7 nm thick Ni segment in the Nb/Au/Ni/Au/Nb structure, a critical current was 0.85 μA.

The developed technique opens the door to multiple opportunities for the fabrication of Josephson junctions based on both monometallic and segmented nanowires, which can be used in superconducting quantum electronics. For the first time, SFS contacts based on single nanowires were made.

## **Растворимость и физико-химические формы Pu(VI) в водных растворах с разной ионной силой**

*Кузенкова А.С.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.

При создании надежных пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов (РАО) необходимо обеспечить их безопасность на сотни тысяч лет. Информация о растворимости и образовании различных физико-химических форм радионуклидов в водных растворах крайне важна для моделирования возможного загрязнения. Поскольку при захоронении РАО предполагается использование цементных материалов, их коррозия при поступлении воды может привести к образованию щелочных растворов с преобладанием в составе NaCl, CaCl<sub>2</sub> и MgCl<sub>2</sub> в ближней зоне хранилищ. В дальней зоне состав природных вод, в том числе наличие карбонат иона, может оказывать значительное влияние на формы радионуклидов. В условиях окружающей среды плутоний может присутствовать в четырёх степенях окисления: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) и Pu(VI), причём химическое поведение в каждой из них отличается. В литературе достаточно подробно изучена растворимость PuO<sub>2</sub>. Однако, до сих пор отсутствуют данные по растворимости плутония в других степенях окисления, особенно Pu(V) и Pu(VI).

Целью данной работы является определение физико-химических форм и растворимости Pu(VI) в водных растворах с разной ионной силой. Были поставлены следующие задачи: синтез твёрдых фаз состава Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O с последующей характеристикой их методами рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), термогравиметрии (ТГА) и спектрометрии рентгеновского поглощения (XANES, EXAFS); изучение процесса растворения полученных образцов в растворах NaCl (0,5М; 2,5М; 5М) и CaCl<sub>2</sub> (0,25М; 2М) с одновременной характеристикой как водной, так твердой фаз; термодинамическое описание полученных данных по растворимости; установление процессов, происходящих в растворах Pu(VI) с концентрацией 1·10<sup>-4</sup>М в диапазоне рН от 2 до 12; исследование физико-химических форм Pu(VI) в водных растворах и растворах 0,5М NaCl методом спектрофотометрии в видимом диапазоне.

Были синтезированы твёрдые фазы Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O и Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, составы которых были подтверждены методами, указанными выше. Растворимость Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O изучалась в растворах NaCl, где при помощи жидкостной экстракции и спектрофотометрии было выявлено, что при рН<sub>m</sub>>11 в процессе растворения стабилизируется PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> в растворе, при рН<sub>m</sub><11 – PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> (в случае 5М NaCl) либо олигомерные формы Pu(VI)-ОН (в растворах 0,5М и 2,5М NaCl). Растворимость Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O изучалась в растворах CaCl<sub>2</sub>. В 0,25М CaCl<sub>2</sub> при рН<sub>m</sub>>10,5 наблюдается присутствие в растворе PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>, в остальных случаях доминирующими физико-химическими формами являлись олигомеры Pu(VI)-ОН. При 10<рН<sub>m</sub><11,5 в случае Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O, и 8,5<рН<sub>m</sub><10 в случае Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O наблюдалось изменение фазового состава твёрдой фазы вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций. Было проведено термодинамическое моделирование полученных данных.

Поведение растворов Pu(VI) при pH 2 - 12 исследовалось с помощью спектрофотометрии и жидкостной экстракции. Было также установлено образование твёрдой фазы в системах, причем кинетика процесса зависит от pH. При pH > 6 количественное осаждение плутония происходит за ~100 дней, а при pH ≈ 2 плутоний в растворе стабилен в течение как минимум 350 дней. Характеризация образовавшейся твёрдой фазы была проведена с помощью РФА, XANES и EXAFS. При помощи спектрофотометрии в видимом диапазоне был проведён систематический анализ различных гидролизных форм Pu(VI) в широком диапазоне pH. Результаты подтвердили предположения об образовании нескольких димеров или тримеров в диапазоне 5 ≤ pH ≤ 13.

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

1. Kuzenkova A.S., Romanchuk A.Y., Trigub A.L., Maslakov K.I., Egorov A.V., Amidani L., Kittrell C., Kvashnina K.O., Tour J.M., Talyzin A.V., Kalmykov S.N. *New insights into the mechanism of graphene oxide and radionuclide interaction* // **Carbon**, 2020, 158, p. 291-302 doi: 10.1016/j.carbon.2019.10.003.
2. Romanchuk A.Y., Kuzenkova A.S., Slesarev A.S., Tour J.M., Kalmykov S.N. *Cs(I) and Sr(II) sorption onto graphene oxide* // **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 2016, 34(7), p. 594-602 doi: 10.1080/07366299.2016.1245067.
3. Романчук А.Ю., Кузенкова А.С., Маслаков К.И., Калмыков С.Н. *Выделение Am(III) из жидких радиоактивных отходов с использованием оксида графена* // **Вопросы радиационной безопасности**, 2015, 3, с. 77-82.
4. Kuzenkova A., Fellhauer D., Schild D., Gaona X., Romanchuk A., Rothe J., Kalmykov S., Altmaier M. *Solubility, speciation and solid phase formation of Pu(VI) in alkaline CaCl<sub>2</sub> and NaCl solutions* // **17<sup>th</sup> International Conference on Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere**, book of abstracts. Kyoto, Japan, September 15-20, 2019, p. 173-174.
5. Kuzenkova A., Fellhauer D., Schild D., Gaona X., Rothe J., Romanchuk A., Kalmykov S., Altmaier M. *Solubility, speciation and solid phase formation of Pu(VI) in alkaline CaCl<sub>2</sub> and NaCl solutions* // **ABC-Salt VI Workshop 2019**, book of abstracts. Karlsruhe, Germany, June 25-26, 2019, p. 54-55.
6. Кузенкова А.С. *Физико-химические формы Pu(VI) в водных и высокосолевым растворах* // **XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2019»**, секция «Химия», сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля, 2019, с. 741.
7. Кузенкова А.С., Калмыков С.Н., Романчук А.Ю. *Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов* // **IX Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 17-21 сентября, 2018, с. 409.
8. Кузенкова А.С. *Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов – 2018»**, электронный ресурс. Москва, Россия, 9-13 апреля, 2018.
9. Кузенкова А.С. *Сорбция Sr(II) и Cs(I) на оксиде графена* // **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Уфа, Россия, 23-28 апреля, 2017, с. 43.
10. Кузенкова А.С. *Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов* // **XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017»**, электронный ресурс. Москва, Россия, 10-14 апреля, 2017.
11. Кузенкова А.С. *Изучение сорбционных свойств оксида графена* // **XV Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии:**

- современные материалы для фотоники и оптоэлектроники», сборник тезисов. Звенигород, Россия, 18-20 ноября, 2016, с. 137.
12. Кузенкова А.С. *Изучение сорбционных свойств оксида графена* // **Седьмая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям**, сборник тезисов. Озёрск, Россия, 12-16 сентября, 2016, с. 59.
  13. Кузенкова А.С. *Сорбция Sr и Cs на оксиде графена* // **XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, электронный ресурс. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016.
  14. Кузенкова А.С. *Сорбционные свойства оксида графена в зависимости от температуры синтеза и метода очистки образца* // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2015, с. 156.
  15. Кузенкова А.С. *Влияние метода синтеза оксида графена на его сорбционные свойства* // **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, электронный ресурс. Москва, Россия, 13-17 апреля 2015.

## **Solubility and speciation of Pu(VI) in water solutions with different ionic strength**

*Kuzenkova A.S.*

Supervisor: Ph.D., Senior Scientist Romanchuk A.Yu.

It is necessary to ensure the safety of underground repositories for hundreds of thousands years for creating reliable sites for nuclear waste disposal. Information about solubility and speciation of radionuclides in aqueous solutions is extremely important for the modeling of possible contamination. Cement materials are supposed to be used for nuclear waste disposal, that is why its corrosion upon water intrusion can lead to the formation of alkaline solutions with a predominance of NaCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> in the near-field of repositories. The composition of environmental solutions with the presence of carbonate ions, can make a significant effect on the speciation of radionuclides in the far-field. Plutonium can exist in four oxidation states under environmental conditions: Pu(III), Pu(IV), Pu(V) and Pu(VI), and the chemical behavior of each of them is different. The solubility of PuO<sub>2</sub> has been studied in great depth in the literature. However, there are still no data on the solubility of plutonium in other oxidation states, especially for Pu(V) and Pu(VI).

The aim of this work is to determine the speciation and solubility of Pu(VI) in aqueous solutions with different ionic strengths. The following tasks were set: the synthesis of solid phases with the composition Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O and Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O followed by characterization by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TGA) and X-ray absorption spectrometry (XANES, EXAFS); studying of the solubility process of synthesized samples in NaCl solutions (0.5M; 2.5M; 5M) and CaCl<sub>2</sub> solutions (0.25M; 2M) with the characterization of both aqueous and solid phases; thermodynamic description of the obtained solubility data; the establishment of processes occurring in Pu(VI) solutions with a concentration of 1·10<sup>-4</sup>M in the pH range from 2 to 12; the study of the speciation of Pu(VI) in aqueous solutions and 0.5 M NaCl solutions by spectrophotometry in the visible range.

The solid phases Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O and Ca<sub>0,5</sub>PuO<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O were synthesized, their compositions were confirmed by the methods mentioned above. The solubility of Na<sub>2</sub>Pu<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2H<sub>2</sub>O was studied in NaCl solutions, where it was found with liquid extraction and

spectrophotometry that, at  $\text{pHm} > 11$ ,  $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  is the stable Pu(VI) speciation in solution during solubility process, and at  $\text{pHm} < 11$  -  $\text{PuO}_2(\text{OH})_3^-$  (in 5M NaCl) or oligomeric species Pu(VI)-OH (in 0.5M and 2.5M NaCl solutions) are stable during solubility process. The solubility of  $\text{Ca}_{0.5}\text{PuO}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was studied in  $\text{CaCl}_2$  solutions. In 0.25 M  $\text{CaCl}_2$  at  $\text{pHm} > 10.5$ , the presence of  $\text{PuO}_2(\text{OH})_4^{2-}$  in the solution was observed; in other cases, the dominant speciation were Pu(VI)-OH oligomers. Solid phase reformation was observed at  $10 < \text{pHm} < 11.5$  for  $\text{Na}_2\text{Pu}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $8.5 < \text{pHm} < 10$  for  $\text{Ca}_{0.5}\text{PuO}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  due to redox reactions. Thermodynamic modeling of the obtained data was carried out.

The behavior of Pu(VI) solutions at pH 2 - 12 was studied with spectrophotometry and liquid extraction. The formation of the solid phase in systems was also established, but the kinetics of the process depends on pH. It was found that at  $\text{pH} > 6$ , quantitative precipitation of plutonium occurs in  $\sim 100$  days, and at  $\text{pH} \approx 2$ , plutonium in solution is stable for at least 350 days. The characterization of the formed solid phases was carried out using XRD, XANES and EXAFS. It was made a systematic analysis of various hydrolysis species of Pu(VI) in a wide pH range with spectrophotometry in the visible range. The results confirmed the assumption of the formation of several dimers or trimers in the range of  $5 \leq \text{pH} \leq 13$ .

## Синтез, строение и электролюминесценция разнолигандных комплексов европия с батофенантролином

*Асландуков А.Н.*

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

В настоящее время стремительно развиваются органические светоизлучающие диоды (OLED). Для достижения высокой чистоты света в OLED необходимы материалы с узкими эмиссионными полосами, в связи с этим координационные соединения (КС) лантанидов с органическими лигандами являются перспективными эмиттерами для OLED. Характеристики конечного OLED-устройства, прежде всего, зависят от свойств эмиссионного материала: квантового выхода фотолюминесценции, времени жизни возбужденного состояния, подвижности носителей заряда, энергии граничных орбиталей и морфологии образуемых тонких пленок. Поэтому для потенциальных эмиттеров на основе КС лантанидов особенно актуальной задачей является выявление взаимосвязи состав – структура – физико-химические свойства – эффективность электролюминесценции.

В качестве объектов исследования выбраны разнолигандные комплексы европия с батофенантролином (Bphen), поскольку он эффективно сенсibiliзирует люминесценцию иона европия и может привести к росту подвижности электронов в активном слое OLED. В качестве анионных лигандов (L) выбирали соединения различных классов: ароматические и алифатические карбоновые кислоты,  $\beta$ -дикетоны (Рис. 1). **Целью данной работы** стало изучение влияния природы анионного лиганда в составе разнолигандных комплексов европия с батофенантролином на физико-химические свойства этих КС и, как результат, на характеристики OLED на их основе.

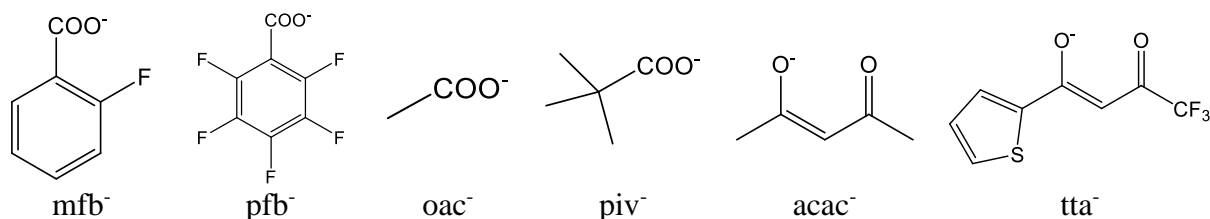


Рис. 1. Анионные лиганды, используемые в работе.

Порошки  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  ( $\text{L} = \text{mfb}^-, \text{pfb}^-, \text{oac}^-, \text{piv}^-, \text{tta}^-, \text{acac}^-$ ) были синтезированы и охарактеризованы по совокупности данных порошковой рентгеновской дифракции, термического анализа,  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. По данным рентгеноструктурного анализа все исследуемые карбоксилаты имеют димерное строение, а  $\beta$ -дикетонат  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  – мономерное. Все комплексы обладают интенсивной ионной люминесценцией европия, квантовый выход которой варьируется от 60 до 90%, за исключением  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$ , для которого он составляет 15% из-за наличия состояния с переносом заряда. Для всех  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  были определены времена жизни возбужденного состояния, величины подвижности носителей заряда, оценены энергии граничных орбиталей, изучена морфология их тонких плёнок.

Тестирование комплексов в OLED с одинаковыми гетероструктурами ITO/PEDOT:PSS/PolyTPD/ **$\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$** /OXD-7/LiF/Al, где эмиссионный слой наносили из раствора, показало, что яркость электролюминесценции диодов на основе  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  и  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Bphen})$  в несколько раз превосходит яркость диодов на основе карбоксилатов  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  ( $\text{L} = \text{mfb}^-, \text{pfb}^-, \text{oac}^-, \text{piv}^-$ ).

Анализ полученных данных показал, что из всех характеристик комплексов решающим фактором, влияющим на характеристики OLED, является время жизни возбужденного состояния  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$ , которое для  $\beta$ -дикетонатов  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  и  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Bphen})$  в 2-3 раза ниже, чем для алифатических и ароматических карбоксилатов.

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

1. Kozlov M.I., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A., Medved'ko A.V., Aleksandrov A.E., Grzibovskis R., Goloveshkin A.S., Lepnev L.S., Tameev A.R., Vembris A., Utochnikova V.V. *On the development of the new approach to the design of lanthanide-based materials for solution-processed OLEDs* // **Dalton Transactions**, 2019, 48 (46), p. 17298-17309, doi: 10.1039/C9DT03823J
2. Kolesnik I.V., Aslandukov A.N., Arkhipin A.S., Kozlov D.A., *Hydrothermal Synthesis of Layered Titanium Phosphate  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{H}(\text{PO}_4)[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4]_2$  and Its Potential Application in Cosmetics* // **Crystals**, 2019, 9 (7), p. 332, doi: 10.3390/cryst9070332
3. Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., *On the structure features of substituted lanthanide benzoates* // **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2019, 2019 (18), p. 2320-2332, doi: 10.1002/ejic.201801561
4. Aslandukov A.N., Utochnikova V.V., Goryachii D.O., Vashchenko A.A., Tsymbarenko D.M., Hoffmann M., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N.P., *The Development of the New Approach Toward Lanthanide-Based OLED Fabrication: New Host Materials for Tb-Based Emitters* // **Dalton Transactions**, 2018, 47 (45), p. 16350 - 16357, doi: 10.1039/C8DT02911C
5. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Lukasz M., Bushmarinov I.S., Vashchenko A.A., Kuzmina N.P., *Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection.* // **Organic Electronics**, 2017, 44, p. 85–93, doi: 10.1016/j.orgel.2017.01.026
6. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Zaitsev K.V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.V., Churakov A.V., Kuzmina N.P., *Highly luminescent, water-soluble lanthanide fluorobenzoates: Syntheses, structures and photophysics. part II: Luminescence enhancement by p-substituent variation* // **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2017, 2017 (1), p. 107–114, doi: 10.1002/ejic.201600843
7. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Латипов Е.В., Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Далингер А.И., Вембрис А., Петрашкевич М., Вацадзе С.З., Кузьмина Н.П., *Свето излучающий диод с эмиссионным слоем на основе соединений редкоземельных элементов* // **Международный патент № WO2018208186A1**, 24.04.2018



8. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Калякина А.С., Солодухин Н.Н., Асландуков А.Н., Bräse S., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные фторзамещенные ароматические карбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства, и органические светодиоды на их основе*// Патент РФ № 2657496, 10.07.2017.
9. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Латипов Е.В., Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Далингер А.И., Петрашкевич М., Вацадзе С.З., Кузьмина Н.П. *Способ получения эмиссионного слоя на основе соединений редкоземельных элементов и органический светоизлучающий диод*// Патент РФ № 2657497, 12.05.2017.
10. Козлов М.И., Асландуков А.Н., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Направленный дизайн комплексов европия и иттербия для OLED* // **Материалы Всероссийской конференции “VI Российский день редких земель”**, Новосибирск, Россия, 17-19 февраля 2020, с.53
11. Aslandukov A.N., Vashchenko A.A., Vembris A., Utochnikova V.V. Lanthanide aromatic carboxylates as red, green and blue emitters for solution-processed OLEDs // **5<sup>th</sup> International Fall School on Organic Electronics**, book of abstracts, Moscow Region, Russia, September 15-20, 2019, p-2
12. Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Новый подход к созданию OLED на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия* // **Материалы Всероссийской конференции “V Российский день редких земель”**, Нижний Новгород, Россия, 14-15 февраля 2019, с.3
13. Aslandukov A.N., Utochnikova V.V., Goryachii D.O., Vashchenko A.A. // *Lanthanide aromatic carboxylates as emitters for solution-processed OLEDs: new approach for host selection* // **4<sup>th</sup> International Fall School on Organic Electronics**, book of abstracts, Moscow, 2018 Moscow Region, Russia, September 16-20, 2018, p. 65
14. Асландуков А.Н. *Комплексы тербия в OLED: новый подход к выбору материала матрицы*// **Материалы IX научной конференции студентов молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018»**, 9-13 апреля 2018, с.384
15. Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Hoffmann M., Уточникова В.В. *Замещенные бензоаты европия и тербия в OLED*// **Материалы Всероссийской конференции “IV Российский день редких земель”**, 15-16 февраля 2018, ИХЭОС РАН, 2018.
16. Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Lanthanide aromatic carboxylates as emitters for OLEDs: New approach for host selection*// **Book of Abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds"**, Nizhny Novgorod, 2017, p. 158
17. Latipov E.V., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A., Utochnikova V.V. *The peculiarities of lanthanide aromatic carboxylate use in OLEDs*// **Book of Abstracts of MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop: Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, Moscow, 2017, p. 70
18. Асландуков А.Н. *Паразамещенные тетрафторбензоаты лантанидов: синтез, строение и люминесцентные свойства* // **Материалы XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, Уфа, 2017, с. 6
19. Асландуков А.Н. *Тетрафторбензоат европия для OLED: новый подход к выбору материала хоста* // **Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2017
20. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н. *Синтез и изучение люминесцентных характеристик координационных соединений лантанидов с модифицированной пентафторбензойной кислотой* // **Материалы XXIII Международной научной**

- конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016», 11-15 апреля 2016 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016
21. Асландуков А.Н. *Фото- и электролюминесцентные свойства 2,3,5,6-тетрафторбензоата европия*// XV Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники". Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 18-20 ноября 2016 г., с. 27-28.
  22. Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Kalyakina A.S., Zaitsev K.V., Utochikova V.V.. *Substituted tetrafluorobenzoic acids and luminescent lanthanide complexes based on them*// XVII International Krutyn Summer School 2015, book of abstracts, Poland, Warsaw, 2015, p. 37.
  23. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н., Калякина А.С., Зайцев К.В., Уточникова В.В. *Синтез и исследование люминесцентных свойств паразамещенных тетрафторбензоатов лантанидов*// XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 13-15 ноября 2015 г., с. 31-32.
  24. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н. *Синтез и изучение люминесцентных характеристик координационных соединений лантанидов с модифицированной пентафторбензойной кислотой*// Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015», 13-17 апреля 2015 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015.

## Synthesis, structure and electroluminescence of mixed-ligand europium complexes with bathophenanthroline

*Aslandukov A.N.*

Supervisor: DSc, senior scientist Utochnikova V.V.

Nowadays, organic light-emitting diode (OLED) technology is rapidly developing. To achieve high purity of light in OLEDs, materials with narrow emission bands are required, therefore, lanthanide coordination compounds (CCs) with organic ligands are promising materials as emitters for OLEDs. The characteristics of the final OLED device primarily depend on the properties of the emitter material such as photoluminescence quantum yield, lifetime of excited state, charge carrier mobility, energy of boundary orbitals, and the morphology of thin films. Therefore, for the potential emitters based on lanthanide CCs, the urgent task is to identify the relationship between composition – structure – physical-chemical properties – the electroluminescence efficiency.

The mixed-ligand europium complexes with bathophenanthroline (Bphen) were selected as objects of investigation, since bathophenanthroline effectively sensitizes the europium luminescence and may ensure electron mobility of OLED active layer. While compounds of different classes were selected as anionic ligands (L): aromatic and aliphatic carboxylic acids,  $\beta$ -diketones (Fig. 1). **The goal of this work** was to study the influence of the nature of the anionic ligand within the mixed-ligand europium complexes with bathophenanthroline on the physical-chemical properties of the complexes and, thus, characteristics of OLEDs based on them.

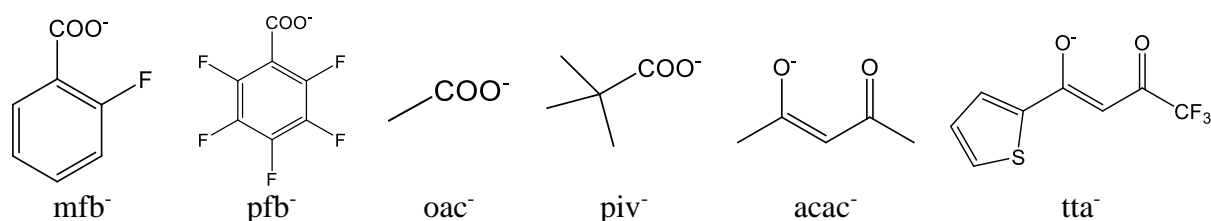


Fig. 1. Anionic ligands used in work.

The powders  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  ( $\text{L} = \text{mfb}^-, \text{pfb}^-, \text{oac}^-, \text{piv}^-, \text{tta}^-, \text{acac}^-$ ) were synthesized and characterized by the combination of PXRD, thermal analysis and  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy data. According to X-ray diffraction analysis, the studied carboxylates possess a dimeric structure, while  $\beta$ -diketonate  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  is a monomer. All the complexes demonstrate intensive europium luminescence with the quantum yield varying from 60 to 90%, with the exception of  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$ , for which  $\text{PLQY}=15\%$  due to the presence of the charge transfer state. The lifetimes of the excited state and the charge carrier mobilities were determined, the energies of the boundary orbitals were estimated, the morphology of thin films was studied for all  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$ .

All the complexes were tested in OLEDs with identical heterostructure ITO/PEDOT:PSS/PolyTPD/ $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$ /OXD-7/LiF/Al, where the emission layer was deposited from the solution. The luminance of the OLEDs based on  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  and  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Bphen})$  exceeded in several times that of the OLEDs based on carboxylates  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  ( $\text{L} = \text{mfb}^-, \text{pfb}^-, \text{oac}^-, \text{piv}^-$ ).

The analysis revealed that among the physical-chemical characteristics of the complexes the lifetime of the excited state of  $\text{Eu}(\text{L})_3(\text{Bphen})$  is the crucial factor affecting the OLED characteristics, which is 2-3 times lower for  $\beta$ -diketonates  $\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{Bphen})$  and  $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{Bphen})$  than for aromatic and aliphatic carboxylates.

## Синтез, структура и люминесцентные свойства комплексов Cu(I) с новыми 2-пиридинфосфиновыми лигандами

*Кошелев Д.С.*

Руководители: д.х.н., с.н.с. Уточникова В.В., асп. Буш Я.М.

На текущий момент разрабатываются различные подходы к увеличению эффективности органических светоизлучающих диодов (OLED) за счет использования энергии триплетных экситонов. Одним из наиболее перспективных является подход, основанный на эффекте термически активируемой замедленной флуоресценции (TADF). Как перспективные TADF люминофоры в литературе рассматриваются различные одно- и многоядерные галогениды меди(I) с фосфиновыми лигандами. Недавно был предложен подход к дизайну гетеролептических биядерных комплексов (КС) иодида меди, который заключается в независимом повышении растворимости и модифицировании энергии LUMO путём варьирования мостикового и вспомогательных лигандов (Рис.1).

Целью данной работы являлись синтез новых гетеролептических КС иодида Cu(I) (Рис. 1), оценка перспективности выбранных комплексов Cu(I) как электролюминесцентных материалов и изучение влияния мостикового лиганда на электролюминесцентные свойства этих комплексов.

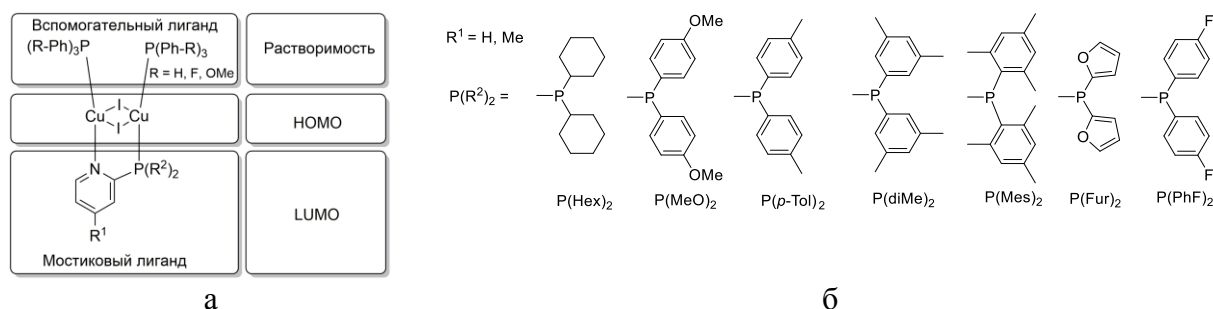


Рис. 1. а) Схема дизайна комплексов Cu(I) и б) использованные заместители.

Выбранный ряд мостиковых 2-(фосфин)пиридиновых лигандов (Рис.1) был синтезирован методами ароматического нуклеофильного замещения и замещения, катализируемого палладием (выход до 77%) и использован в синтезе КС йодидов Cu(I) с рядом производных трифенилфосфина (TPP) в качестве вспомогательных лигандов (выход до 99%). Все полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа, ЯМР, ИК и масс-спектрометрии. Структура некоторых комплексов была установлена методом РСтА по полученным монокристаллам.

Все полученные комплексы демонстрируют высокую интенсивность люминесценции в видимом диапазоне от 512 нм до 554 нм, положение максимума которой зависит от количества метильных групп в мостиковом лиганде; квантовые выходы фотолюминесценции достигли 90%. Высокая растворимость полученных биядерных комплексов в дихлорметане и диэтиловом эфире позволила получить тонкие пленки этих КС методом spin-coating. Тестирование полученных плёнок в качестве эмиссионных слоев в OLED позволило выявить наиболее перспективные материалы, которыми оказались **I** = [(MePyP(p-Tol)<sub>2</sub>)(TPP)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] и **II** = [(PyP(PhF)<sub>2</sub>)(TPP)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. Оптимизация гетероструктуры OLED позволила достичь яркости электролюминесценции 5900 Кд/м<sup>2</sup> для OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/CBP:TcTa(7:3):I (20 масс. %) /TPBi/LiF/Al.

Таким образом, замещённые гетеролептические КС Cu(I) перспективны для использования в OLED, и количество метильных фрагментов в мостиковом лиганде позволяет варьировать длину волны их люминесценции.

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

1. Utochnikova V.V., Grishko A.Y., Koshelev D.S., et al. *Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission”* // **Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd**, 2017. Vol. 74. P. 201 DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.052.
2. Utochnikova V.V., Koshelev D.S., Medvedko A.V., et al. *Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging* // **Opt. Mater. (Amst). North-Holland**, 2017. Vol. 74. P. 191 DOI: 10.1016/j.optmat.2017.05.038.
3. Koshelev D.S., Chikineva T.Y., Kozhevnikova (Khudoleeva) V.Y., et al. *On the design of new europium heteroaromatic carboxylates for OLED application* // **Dye. Pigment. Elsevier Ltd**, 2019. Vol. 170. P. 107604 DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.107604.
4. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В., и соавт. *Комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот для органических светодиодов (OLED)* // **Журнал неорганической химии**. 2021. Vol. 2. (Принята к публикации).
5. Busch J.M., Koshelev D.S., Vashchenko A.A., et al. *Unlimited Structural Design: para-substituted Diphenylphosphino-pyridine Bridged Cu(I) Complexes in Organic Light Emitting Diodes* // **Chem. Mater.** (Under review).

6. Koshelev D.S., Medvedko A.V., Utochnikova V.V. *The design of lanthanide heteroaromatic carboxylates for thermometry and OLED* // **Book of abstract 5th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2019)**, Soyuz Hotel, Moscow Region, Russia, September 15-20, 2019.
7. Medved'ko A.V., Tsel'nykh L.O., Koshelev D.S., Utochnikova V.V. *Perkin rearrangement in synthesis of esters of isomeric 2-carboxynaphthoxazoles as perspective lanthanide chelators* // **Book of abstract XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"**, Saint Petersburg, Russia, September 9-13, 2019.
8. Медведько А.В., Чикинева Т.Ю., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства однородно- и разно лигандных комплексов лантанидов с некоторыми гетероароматическими кислотами* // **Сборник тезисов XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии**, г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019.
9. Кошелев Д.С., Чикинева Т.Ю., Медведько А.В., Цымбаренко Д.М., Уточникова В.В. *Дизайн новых гетероароматических карбоксилатов европия для OLED* // **Сборник тезисов Всероссийской конференции "V Российский день редких земель"**, Нижний Новгород, Россия, 14-15 февраля 2019 г.
10. Koshelev D.S., Medvedko A.V., Utochnikova V.V. *Toward the design of lanthanide heteroaromatic carboxylates* // **Book of abstracts (4th International Fall School On Organic Electronics (IFSOE-2018))**, Moscow region, Russia, September 16-23, 2018.
11. Кошелев Д.С. *Дизайн новых гетероароматических кислот для получения растворимых комплексов лантанидов* // **Сборник тезисов XXVIII Менделеевской школы-конференции молодых ученых**. г. Новосибирск, Россия, 13-18 мая 2018 г., С. 36-36.
12. Кошелев Д.С. *Новые растворимые люминесцентные материалы на основе комплексов лантанидов с гетероароматическими кислотами* // **Сборник материалов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, г. Москва, Россия, 10-11 апреля 2018 г.
13. Кошелев Д.С., Уточникова В.В., Медведько А.В. *Люминесцирующие хорошо растворимые ароматические карбоксилаты лантанидов* // **Сборник тезисов XVI конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, г. Звенигород, 17-19 ноября 2017 г.
14. Koshelev D.S., Utochnikova V.V. *Multiphotonic emission in the complexes of lanthanids* // **Book of abstract of the 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry»**, 2-6 октября, 2017 г, Н.Новгород, Россия, С. 180.
15. Кошелев Д.С., Гришко А.Ю., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства биметаллических комплексов лантанидов* // **Сборник тезисов XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, 23-28 апреля 2017 г. г. Уфа, Россия, С.18.
16. Кошелев Д.С., Уточникова В.В., Медведько А.В. *Кумарилат европия для люминесцентной биовизуализации* // **Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»** 10-14 апреля 2017 г. МГУ, г. Москва, Россия.
17. Кошелев Д.С., Гришко А.Ю., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов и дибензоилметанатов лантанидов* // **Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 18-20 ноября 2016 г. г. Звенигород, С.69.

18. Кошелев Д.С., Уточникова В.В. Влияние времени жизни возбужденного состояния лантанида на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава  $(Ln_xY_{1-x})_2(trph)_3 \cdot 4H_2O$  ( $Ln=Eu, Tb$ ) // **Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**. Секция: «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», г. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016 г.

## Synthesis, structure and luminescent properties of Cu(I) complexes with novel 2-(phosphino)pyridine ligands

*Koshelev D.S.*

Supervisors: D.Sc. Utochnikova V.V., PhD student Busch J.M.

Various approaches were developed to increase the efficiency of organic light-emitting diodes (OLEDs) by using the energy of triplet excitons. One of the most promising approaches is based on the effect of thermally activated delayed fluorescence (TADF). Various single- and multi-core copper halides with phosphine ligands are considered to be promising TADF luminophors in the literature. Thus, an approach to the design of heteroleptic copper binuclear iodides complexes (CC) has recently been proposed, which consists in independently increasing the solubility and modifying the LUMO energy by varying the bridging and ancillary ligands (Fig. 1a).

**The aim of this work** was to synthesize new heteroleptic CC of Cu(I) iodide (Fig. 1), to evaluate the prospects of selected Cu(I) complexes as electroluminescent materials, and to study the influence of the bridging ligand on the electroluminescent properties of these complexes.

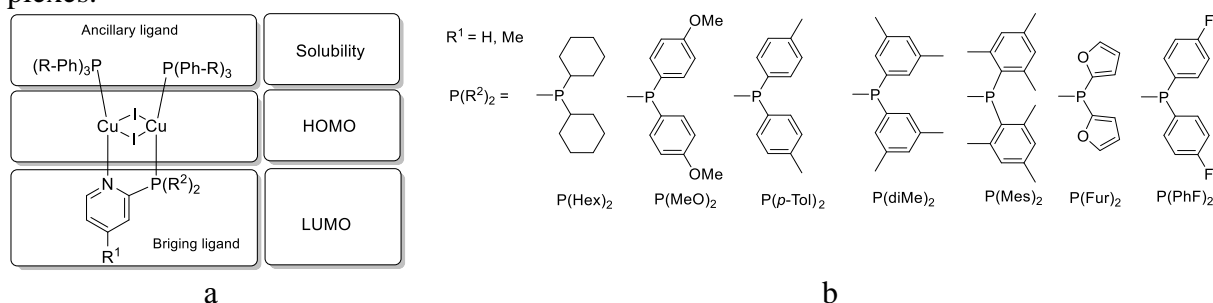


Fig. 1. a) The design of the Cu(I) complexes and b) used substituents.

A number of 2-(phosphino)pyridine bridging ligands were synthesized by aromatic nucleophilic substitution and palladium-catalyzed reactions with yields of up to 77%. The resulting bridging ligands were used in the synthesis of Cu(I) iodide complexes with a number of triphenylphosphine (TPP) derivatives as ancillary ligands (reaction yields of up to 99%). All the obtained compounds were characterized by NMR and IR spectroscopy, mass spectrometry and elemental analysis. The structure of some of the Cu(I) complexes was determined by the single crystal X-ray diffraction from the obtained single crystals.

All the obtained complexes demonstrated very high luminescence intensities in the visible range from 512 nm to 554 nm, depending on the number of the bridging ligand methyl groups. Photoluminescence quantum yields of up to 90% were reached, and the lifetimes were in the microsecond range. In addition, all binuclear complexes demonstrated high solubility in dichloromethane and diethyl ether, which enables using spin-coating to obtain thin films of these compounds. The obtained Cu(I) iodides were tested as emission layers in OLED devices. The most promising materials among the tested copper emitter materials were

**I** = [(MePyrP(p-Tol)<sub>2</sub>)(TPP)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>] and **II** = [(PyrP(PhF)<sub>2</sub>)(TPP)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]. By optimization of the OLED heterostructure the electroluminescence brightness of 5900 Cd/m<sup>2</sup> was achieved for the OLED-device with the following heterostructure: ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/CBP:TcTa (7:3):**I** (20 wt.%) /TPBi/LiF/Al.

Thus, the substituted heteroleptic Cu(I) iodide complexes are excellent emitters for the use in OLED devices, while the substituents like methyl groups in the bridging ligand on the phosphine moiety allows the variation of the wavelength of their emission.

## **Синтез, кристаллическая структура и магнитные свойства соединений со структурой, производной от AuCu<sub>3</sub>, в системах РЗМ – Mn – Ga**

*Кульчу А.Н.*

Руководители: д.х.н., проф. Шевельков А.В., асп. Халания Р.А.

Интерметаллиды, содержащие одновременно *4f*- и *3d*- металлы, представляют большой интерес благодаря своим необычным физическим свойствам. В настоящий момент активно исследуются тройные соединения типа R-T-Ga (R – РЗМ, T – переходной металл), так как многие фазы данного семейства отображают сильно коррелированное поведение электронов, что выражается в нетривиальных видах магнитного упорядочения, сверхпроводимости и гигантском магнетосопротивлении. Некоторые из них кристаллизуются в производных от AuCu<sub>3</sub> структурных типах: Y<sub>4</sub>PdGa<sub>12</sub>, CaTiO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Соединения RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (CaTiO<sub>3</sub>) и R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> (K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) остаются малоизученными, и до конца не выяснены взаимосвязь между их кристаллическими структурами и физическими свойствами.

Целью настоящей работы является синтез и исследование тройных соединений R-T-Ga, кристаллизующихся в структурных типах, производных от AuCu<sub>3</sub>, установление взаимосвязи между составом, кристаллической структурой и магнитными свойствами этих фаз. Для достижения цели были поставлены задачи разработки методики получения однофазных образцов RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> и R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> (R = Sm, Gd-Dy), установления области гомогенности полученных соединений, определения кристаллической структуры и исследование их магнитных свойств.

Целевые соединения получали в виде монокристаллов и порошков. Порошковые образцы были синтезированы по стандартной ампульной методике в результате нескольких последовательных недельных отжигов в интервале температур от 550 °C до 750 °C. Монокристаллы выращивали из расплава с избытком галлия в следующем температурном режиме: нагрев до 1000 °C, охлаждение до 600°C и закалка в воду. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноструктурного анализа, рентгеноспектрального микроанализа, измерениями магнитной восприимчивости, низкотемпературной намагниченности и теплоемкости.

В результате проведенных синтезов были получены фазы RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (R = Gd-Dy) и R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> (R = Sm, Gd, Tb), определены температурные интервалы их устойчивости и области гомогенности. Фазы RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (R = Tb, Dy) кристаллизуются в структурном типе CaTiO<sub>3</sub> (*Pm-3m*, Z = 1), где атомы РЗМ занимают позицию Ca (1*a*), атом Ga – позицию O (3*c*), и атомы Mn частично заселяют позицию Ti (1*b*). GdMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> представляет собой тетрагональное искажение кубической фазы на основе TbMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub>; подобное искажение наблюдается и в DyMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> при увеличении содержания Mn ( $x \geq 0,3$ ). Экспериментально показано, что TbMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> и DyMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> антиферромагнитно упорядочивают-



ся ниже  $T_N = 20$  К и 14,8 К соответственно. Также обнаружен еще один фазовый переход при 160 К и 110 К предположительно ферромагнитного происхождения.

Таким образом, детали кристаллической структуры  $RMn_xGa_3$  определяется содержанием Mn в фазе. При малом содержании Mn ( $x < 0,25$ ) образуются неупорядоченные фазы  $RMn_xGa_3$  ( $R = Tb, Dy$ ), кристаллизующиеся в структурном типе  $CaTiO_3$ , при дальнейшем увеличении Mn ( $x > 0,25$ ) могут образовываться фазы с тетрагональной структурой, что наблюдается для Gd и Dy, а при  $x = 0,5$  образуются сверхструктуры  $R_2MnGa_6$ . Также образование фаз  $RMn_xGa_3$  и  $R_2MnGa_6$  зависит от размеров атома РЗМ: с увеличением атомного радиуса РЗМ наблюдается склонность к формированию фаз  $R_2MnGa_6$ , и, наоборот, уменьшение атомного радиуса способствует образованию  $RMn_xGa_3$ .

<http://istina.msu.ru/profile/KulchuAN/>

## **Synthesis, crystal structure and magnetic properties of compounds with AuCu<sub>3</sub>-derived structures in RE – Mn – Ga**

*Kulchu A.N.*

Scientific advisors: Doctor of Chemical Sciences, Professor Shevelkov A.V., graduate student Khalaniya R.A.

Intermetallides containing *4f*- and *3d*- metals are attractive due to their unusual magnetic properties. Currently, ternary compounds in the RE – T – Ga systems have been actively researched, as many phases of this family display strongly correlated electron behavior: magnetic ordering, superconductivity, and giant magnetoresistance. Some of them crystallize in the AuCu<sub>3</sub>-derived structures: Y<sub>4</sub>PdGa<sub>12</sub>, CaTiO<sub>3</sub>, and K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Compounds  $RMn_xGa_3$  ( $CaTiO_3$ ) and  $R_2MnGa_6$  ( $K_2PtCl_6$ ) have not been studied intensively, and the relationships between their crystal structures and physical properties have not been established in detail.

The aim of this work is the synthesis and investigation of ternary compounds crystallized in the AuCu<sub>3</sub>-derived structures and establishing the relationships between their compositions, crystal structures, and magnetic properties. To achieve the goal, we have set the tasks of developing the synthesis of single-phase samples of  $RMn_xGa_3$  and  $R_2MnGa_6$  ( $R = Sm, Gd-Dy$ ) exploring their homogeneity and crystal structures and studying their magnetic properties.

The powder samples and single crystals of the compounds were synthesized. The synthesis of the powder samples was carried out according to a standard ampoule method as a result of several consecutive annealings from 550 °C till 750 °C. Single crystals were grown by the self-flux method with the excess of Ga under the following conditions: the ampoules were heated at 1000 °C, cooled to 600 °C, and then quenched into the water or slow cooled to the room temperature. The samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD), EDX analysis, measurements of magnetic susceptibility, and low-temperature magnetization and heat capacity.

As a result of the synthesis, the phases  $RMn_xGa_3$  ( $R = Gd-Dy$ ) and  $R_2MnGa_6$  ( $R = Sm, Gd, Tb$ ) were obtained, the temperatures of their stabilities and their homogeneity ranges were determined. Phases  $RMn_xGa_3$  ( $R=Tb, Dy$ ) crystallize in the  $CaTiO_3$  structure type ( $Pm-3m$ ,  $Z = 1$ ), where R atoms occupy the Ca position (*1a*), Ga atoms – O position (*3c*), and Mn atoms partly occupy Ti position (*1b*).  $GdMn_xGa_3$  is a tetragonal distortion of the cubic phase based on  $TbMn_xGa_3$ . The  $DyMn_xGa_3$  is the similar distortion when the Mn content  $x \geq 0.3$ .

TbMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> and DyMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> were set to order antiferromagnetically under the T<sub>N</sub> = 20 K and T<sub>N</sub> = 14.8 K, respectively. One more phase transition was detected at 160 K for Tb and 110 K for Dy. They are supposed to have the ferromagnetic nature.

The content of Mn in the phase directly affects the crystal structure of the RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> compounds. At the low content of Mn ( $x < 0.25$ ), the disordered RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> (R=Tb, Dy) phases are formed, which crystalize in the CaTiO<sub>3</sub> type, the further increase in Mn content ( $x > 0.25$ ) can lead to the formation of phases with a tetragonal structure and at  $x = 0.5$  the superstructure of R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> are formed. Also the size of R atoms influences the formation of RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> and R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub>; there is a tendency to form phases R<sub>2</sub>MnGa<sub>6</sub> with an increase of R atomic radius and, conversely, a decrease the R atomic radius contributes to the formation of RMn<sub>x</sub>Ga<sub>3</sub> phases.

## **Мессбауэровское исследование зарядового и спинового состояний зондовых атомов <sup>57</sup>Fe в слоистых никелатах La<sub>2</sub>(LiNi)<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>, Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub> и фосфиде марганца MnP**

*Асландукова А.А.*

Руководитель: к.х.н., доцент Соболев А.В.

Соединения переходных металлов с сильными электронными корреляциями привлекают интерес ученых, благодаря широкому спектру проявляемых ими физических свойств и возможных практических применений. Множество работ посвящено поиску корреляций между составом таких соединений, их кристаллической структурой, электронным состоянием атомов и проявляемыми физико-химическими свойствами. Зондовая мессбауэровская спектроскопия является одним из наиболее эффективных методов исследования локальной кристаллографической структуры, электронного и магнитного состояний, а также динамики изменения этих характеристик. Анализ параметров сверхтонких взаимодействий зондовых атомов позволяет изучать не только фундаментальные свойства, но и наблюдать взаимное влияние матрицы и зондов, что представляет интерес как для исследования самих матриц, с помощью зондов, так расширяет спектр состояний самих зондов в “чужеродных” матрицах.

В связи с этим, основной целью работы было сравнительное исследование закономерностей влияния матриц различной природы на электронное состояние примесных атомов <sup>57</sup>Fe, для выявления возможностей зондовой мессбауэровской спектроскопии при изучении электронных явлений в сильно коррелированных соединениях переходных металлов.

Для достижения поставленной цели в работе проводилось измерение мессбауэровских спектров ядер <sup>57</sup>Fe в перовскитоподобных слоистых оксидах никеля Ni<sup>3+</sup> - La<sub>2</sub>Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> и Ag<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>, и фосфиде марганца MnP, в которых наблюдается сильное взаимное влияние зарядовых и спиновых степеней свободы в их электронной подсистеме. Для интерпретации полученных спектров были использованы как различные варианты их обработки в рамках модельных и немодельных представлений, так и теоретические полуэмпирические расчеты параметров состояния зондовых атомов <sup>57</sup>Fe (спиновое состояние, параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП)).

По итогам проведенной работы для всех объектов исследования впервые были получены результаты, детально характеризующие электронное состояние зондовых атомов. Для перовскитоподобного никелата La<sub>2</sub>(Li<sub>0.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>)<sub>0.99</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.01</sub>O<sub>4</sub> впервые была показана стабилизация необычных состояний железа Fe<sup>4+</sup> и Fe<sup>3+</sup> (IS, S = 3/2), а также обнаружена динамика изменения спинового (Fe<sup>3+</sup>(HS) ↔ Fe<sup>3+</sup>(IS)) и зарядового (Fe<sup>3+</sup>(d<sup>5</sup>))

↔  $\text{Fe}^{4+}(\text{d}^4)$ ) состояний зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$ . Была доказана эффективность использования зондов  $^{57}\text{Fe}$  в качестве локальных источников информации о магнитной структуре слоистого никелата серебра  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  и фосфида марганца  $\text{MnP}$ . Показано, что параметры сверхтонких взаимодействий зондов чувствительны к характеру магнитного упорядочения в марганцевой подрешетке  $\text{MnP}$  и отражают особенности всех магнитных фазовых переходов, не влияя на них. Впервые методом зондовой мессбауэровской спектроскопии было исследовано поведение магнитных центров в доменных стенках. Кроме того, выявлена значительная анизотропия сверхтонкого магнитного поля и степень ангармонизма пространственно-модулированной магнитной структуры  $\text{MnP}$ .

Таким образом, было проведено детальное исследование влияния микроколичеств зондовых атомов  $^{57}\text{Fe}$  на функциональные характеристики соединений переходных металлов с сильными электронными корреляциями, результаты которого могут быть использованы в дальнейшем при применении зондовой мессбауэровской спектроскопии для изучения различных классов соединений, не содержащих в своем составе мессбауэровских нуклидов.

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

1. Sobolev A.V., Aslandukova A.A., Kozlyakova E.S., Kuznetsova E.S., Akhrorov A.Y., Berdonosov P.S., Glazkova I.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N., Presniakov I.A., *Magnetic hyperfine interactions in a sawtooth chain iron oxoselenite  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ : Experimental and theoretical investigation* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2020, 822, с. 153549-153572.
2. Асландукова А.А., Соболев А.В., Силкин И.Г., Морозов И.В., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., // *Зондовая мессбауэровская диагностика на ядрах  $^{57}\text{Fe}$  магнитных фазовых превращений в фосфида  $\text{MnP}$*  // **ЖЭТФ**, 2020, 157(6), с. 1026-1035.
3. Sobolev A.V., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Sergueev I., Chumakov A.I., Wei Y., Belik A.A., Presniakov I.A.,  *$^{61}\text{Ni}$  nuclear forward scattering study of magnetic hyperfine interactions in double perovskites  $\text{A}_2\text{NiMnO}_6$  ( $\text{A} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Tl}$ )* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2019, 123, с. 23628-23634.
4. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Zvereva E.A., Ovanesyan N.S., Markina M.M., Presniakov I.A., *Spin ordering and hyperfine interactions in langasite-like ferrite  $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ :  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer reinvestigation and ESR measurements* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2019, 797, с. 432-442.
5. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Belik A.A., Furubayashi T., Shvanskaya L.V., Dimitrova O.V., Presniakov I.A., *Magnetic hyperfine interactions in the mixed-valence compound  $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$  from mössbauer experiments* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2018, 122(34), с. 19767-19776.
6. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Pankratov D.A., Presniakov I.A., *Modulated magnetic structure of  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$  as seen by  $^{57}\text{Fe}$  mössbauer spectroscopy* // **Physical Review B**, 2018, 97(10), с. 104415-104424.
7. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Moskvina A.S., Gapochka A.M., Belik A.A., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Demazeau G., Presniakov I.A.,  *$^{57}\text{Fe}$  Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic  $3R\text{-AgFeO}_2$*  // **J. Phys. Condensed Matter**, 2017, 29(27), с. 275803-275832.
8. Akulenko A. A., Sobolev A. V., Belik A. A., Furubayashi T., Glazkova I. S., Presniakov I. A., *Magnetic hyperfine interactions in the mixed-valence compound  $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$  from mössbauer experiments* // **International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect**, book of abstracts. Dalian, China, September 1-6, 2019, p. 121,
9. Presniakov I.A., Sobolev A.V., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Belik A.A., *The spin fluctuations of  $^{57}\text{Fe}$  probe nuclei in two-dimensional oxides  $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$*

- and  $Ag_2Ni_{0.99}^{57}Fe_{0.01}O_2$  // **International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect**, book of abstracts. Dalian, China, September 1-6, 2019, p. 126.
10. Асландукова А.А., Соболев А.В., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., *Мессбауэровское исследование смешано-валентного фосфата железа  $Fe_3^{2+}Fe_4^{3+}(PO_4)_6$*  // XVIII Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева”, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 218–219.
  11. Силкин И.Г., Асландукова А.А., *Зондовая мессбауэровская диагностика на ядрах  $^{57}Fe$  магнитных фазовых превращений в фосфиде  $MnP$*  // XVIII Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева”, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 230–231.
  12. Олейниченко К.Н., Асландукова А.А., Соболев А.В., Белик А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование перовскитоподобного оксида  $La_2Li_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ , допированного зондовыми атомами  $^{57}Fe$*  // XVIII Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева”, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с.57–58.
  13. Акуленко А.А., *Мессбауэровское исследование оксоселенита  $Fe_2O(SeO_3)_2$*  // XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2019”, сборник тезисов - электронный ресурс. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.
  14. Sobolev A.V., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Sergeev I., Chumakov A.I., Belik A.A., Presniakov I.A.,  *$^{61}Ni$  nuclear resonance scattering study of magnetic hyperfine interactions in the  $A_2NiMnO_6$  ( $A = Sc, In, Tl$ ) and  $AgNiO_2$  nickelates* // XV **International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications**, book of abstracts. Russia, Sochi, 10-16 September, 2018, p. 126.
  15. Akulenko A.A., Sobolev A.V., Belik A.A., Furubayashi T., Glazkova I.S., Presniakov I.A., *Mössbauer study of  $Fe_3^{2+}Fe_4^{3+}(PO_4)_6$  mixed-valence phosphate* // XV **International Conference Mossbauer Spectroscopy and Applications**, book of abstracts. Russia, Sochi, 10-16 September, 2018, p. 135.
  16. Sobolev A.V., Belik A.A., Sergueev I., Chumakov A., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Presniakov I.A., *Local crystal and magnetic structures of  $R_2NiMnO_6$  ( $R = Sc, In, Tl$ ) double perovskites: a mössbauer study on the  $^{61}Ni$  and  $^{57}Fe$  nuclei* // **Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2018**, book of abstracts. Prague, Czech Republic, 25-28 June, 2015, p. 61.
  17. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Belik A.A., Furubayashi T., Presniakov I.A., *Magnetic structures of the  $Fe_3PO_7$  and  $Fe_3Fe_4(PO_4)_6$  investigated by  $^{57}Fe$  mössbauer spectroscopy* // **Mossbauer Spectroscopy in Materials Science 2018**, book of abstracts. Prague, Czech Republic, 25-28 June, 2015, p. 57.
  18. Акуленко А.А., *Мессбауэровское исследование ферросиликатов с пространственно-модулированными магнитными структурами* // XXV **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “ЛОМОНОСОВ-2018”**, сборник тезисов - электронный ресурс. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.
  19. Sobolev A.V., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Sergueev I., Chumakov A.I., Belik A.A., Presniakov I. A.,  *$^{61}Ni$  Nuclear resonance scattering study of magnetic hyperfine interactions in the double-perovskites  $A_2NiMnO_6$  ( $A = Sc, In, Tl$ )* // **International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME 2017**, book of abstracts. St.Petersburg, Russia, September 3–8, 2017, p. 151.

20. Akulenko A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Glazkova I.S., *Spatially modulated spin ordering in compounds with a langasite type crystal structure:  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer reinvestigation* // **International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME 2017**, book of abstracts. St.Petersburg, Russia, September 3–8, 2017, p. 105.
21. Акуленко А.А., Соколев А.В., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., Белик А.А., *Мессбауэровское исследование смешано-валентных ортофосфатов железа  $\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_6$  и  $\text{NaFe}_4^{2+}\text{Fe}_3^{3+}(\text{PO}_4)_6$*  // **XVI Конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям”**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 17-19 ноября 2017, с. 23-24.
22. Акуленко А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование ферросиликата  $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$*  // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “ЛОМОНОСОВ-2017”**, сборник тезисов - электронный ресурс. Москва, Россия, 10-14 апреля 2017.
23. Акуленко А.А., *Мессбауэровское исследование локальных кристаллической и магнитной структур оксофосфата железа(III)  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$*  // **XV Конференция молодых учёных “Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники”**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 18-20 ноября 2016, с. 25-26.
24. Акуленко А.А., Соколев А.В., Панкратов Д.А., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., *Мессбауэровское исследование локальных кристаллографической и магнитной структур оксофосфата железа (III)  $\text{Fe}_3\text{PO}_7$*  // **XIV Международная конференция Мессбауэровская спектроскопия и ее применения**, сборник тезисов. Казань, Россия, 28 сентября -1 октября 2016, с. 50.
25. Акуленко А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование двойных перовскитов  $\text{R}_2\text{NiMnO}_6$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Sc}$ ), допированных зондовыми атомами  $^{57}\text{Fe}$*  // **XIV Конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов”**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2015, с. 21-22.

## **Moessbauer diagnostics of charge and spin states of probe $^{57}\text{Fe}$ atoms within the layered nikilates $\text{La}_2(\text{LiNi})_{0.5}\text{O}_4$ , $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ and manganese phosphide $\text{MnP}$**

*Aslandukova A.A.*

Supervisor: Dr., Assoc. Prof. Sobolev A.V.

The transition metals compounds exhibiting strong electron correlations attract a high interest that mainly caused by variety of their physical properties and strong potential for various industrial applications. The correlations between the composition, crystal structure, and the electronic state of atoms in such compounds, as well as the physic-chemical properties are poorly understood up to now. A probe Mössbauer spectroscopy is one of the most effective methods to determine the local crystal structure, and electronic and magnetic states, as well as its dynamics. The analysis of the parameters of the hyperfine interactions of probe atoms allows us to study not only fundamental properties, but also to observe the mutual influence of the matrix and probes, which is useful for studying the matrices themselves using probes and expanding the variety of states of the probes both in “foreign” matrices.

For this reason, the main goal of the work was a comparative study of the regularity of the influence of various matrices on the electronic state of  $^{57}\text{Fe}$  impurity atoms in order to identify the possibilities of probe Mössbauer spectroscopy for the studying of electronic phenomena in strongly correlated transition metal compounds.

To achieve this goal, the layered perovskite-like nickel oxides  $\text{Ni}^{3+}$  ( $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$ ) and manganese phosphide  $\text{MnP}$ , which have a strong mutual influence of the charge and spin degrees of freedom in its electronic subsystem, were investigated by Mössbauer spectroscopy at  $^{57}\text{Fe}$  nuclear in a wide temperature range. To analyze the obtained spectra, we used various fitting procedures - model and non-model representations, as well as theoretical semi-empirical calculations of the parameters of  $^{57}\text{Fe}$  probe atoms (the spin state, the main parameters of the electric field gradient (EFG) tensor).

The electronic state of probe atoms was obtained in details for the first time as a result for all compounds under study. In the perovskite-like nickelate  $\text{La}_2(\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4$  the stabilization of the unusual electronic states of iron  $\text{Fe}^{4+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  (IS,  $S = 3/2$ ) was shown, as well as dynamics of change of the spin ( $\text{Fe}^{3+}(\text{HS}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{IS})$ ) and charge ( $\text{Fe}^{3+}(\text{d}^5) \leftrightarrow \text{Fe}^{4+}(\text{d}^4)$ ) states for  $^{57}\text{Fe}$  probe atoms. The efficiency of using  $^{57}\text{Fe}$  probes as local sources of information of the features of the magnetic structure of layered silver nickelate  $\text{Ag}_2\text{NiO}_2$  and manganese phosphide  $\text{MnP}$  was proved. It was shown that the hyperfine parameters of probe atoms are sensitive to the nature of magnetic ordering in the manganese sublattice of  $\text{MnP}$  and reflect the features of all magnetic phase transitions without affecting them. The behavior of magnetic centers in domain walls first-ever was investigated by probe Mössbauer spectroscopy. In addition, significant anisotropy of the hyperfine magnetic field and the degree of anharmonicity of the spatially modulated magnetic structure of  $\text{MnP}$  were obtained.

Thus, a detailed study of the effect of microquantities of  $^{57}\text{Fe}$  probe atoms on the functional characteristics of transition metal compounds with strong electronic correlations was performed, and the results can be used later in probe Mössbauer investigations of various classes of compounds that do not contain Mössbauer nuclides.

## Исследование комплексов лантаноидов и актинилов с лигандами на основе амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты методами РСА и ЯМР

*Старостин Л.Ю.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Борисова Н.Е.

Диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты (**1**) (Рис. 1) представляют интерес для экстракции минорных актинидов из высокорadioактивных отходов, а их комплексы с лантаноидами являются перспективными люминесцентными материалами.

Целью работы является исследование комплексов шестивалентных актинидов и лантаноидов с данными лигандами методами РСА и ЯМР-спектроскопии.

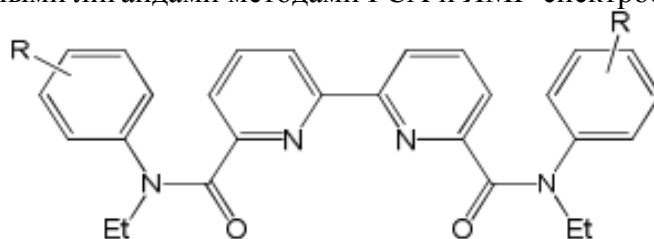


Рис.1. Лиганд строения 1 R: 2-F (a), H (b), 4-Et (c), 4-F (d).

Взаимодействием  $\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_2$  с диамидами **1a** или **1c** в ацетонитриле синтезируются комплексы U, Np, Pu. По данным РСА в структуре всех комплексов присутствует катион  $[\text{AnO}_2\text{LNO}_3]^+$ , анионом выступает  $[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  в комплексах U(VI) и Np(VI) и  $(\text{ClO}_4)^-$  в комплексе Pu(VI). Ионы актинидов во всех комплексах находятся в гексагонально-бипирамидальном окружении. При увеличении атомного номера длина связи An-N увеличивается, а длина связи An-O уменьшается. Для нептуния может также образовываться смешанно-валентный комплекс, содержащий Np(V) и Np(VI), с катион-катионным взаимодействием между металлами.

Для комплексов  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  с лигандом **1b** и комплекса Np(V) с лигандами **1c** и **1d** изучены спектры  $^1\text{H}$ -ЯМР в температурном диапазоне 280-313 К с целью исследования влияния парамагнитных ионов металлов. В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  наблюдается небольшое уширение и смещение сигналов протонов пиримидиной и N-этильной групп в область сильного поля по сравнению с комплексами  $\text{Lu}^{3+}$ . В спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР комплексов  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Pr}^{3+}$  наблюдается небольшое уширение и смещение сигналов в слабое поле по сравнению с комплексом  $\text{Lu}^{3+}$ , величина смещения у комплекса  $\text{Pr}^{3+}$  больше, чем у комплекса  $\text{Nd}^{3+}$ . В спектрах  $\text{Tb}^{3+}$  наблюдается значительное смещение в область слабого поля и уширение сигналов всех протонов, кроме протонов бензольного кольца анилидного фрагмента. Зависимость лантанид-индуцированного сдвига (ЛИС) протонов от обратной температуры в комплексах  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  линейна, для протонов комплекса  $\text{Pr}^{3+}$  наблюдается скачок при 292 К. Наибольшая температурная чувствительность протонов достигает 0.04 м.д./К для комплекса  $\text{Pr}^{3+}$ .

В ходе данной работы синтезированы и исследованы методом РСА комплексы шестивалентных актинидов. Для комплексов Np получен трехядерный смешанно-валентный комплекс Np(V)-Np(VI)-Np(V). Строение комплексов Np(V) в растворе исследовано методом ЯМР. Для комплексов лантаноидов исследованы ЛИС, в том числе и их зависимость от температуры. Полученные результаты позволяют улучшить понимание процессов, происходящих в экстракционных системах на основе диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

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

1. Старостин Л.Ю., Борисова Н.Е., Федосеев А.М., Соколова М.Н. *Исследование комплексов лантаноидов и актинидов с лигандами на основе амидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты методами РСА, ИК и ЯМР*// XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2019», 2 – 6 декабря, <http://conf.phyche.ac.ru/images/materials-cys-phch-2019.pdf>
2. Старостин Л.Ю. *Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами N,N',O,O'- типа методами ЯМР и ИК*//Международный научный форум «Ломоносов-2018» секция "Инновации в химии", 9-13 апреля, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113461030/>
3. Старостин Л.Ю. *Получение компонентов композита «аэрогель/вискеры» на основе оксидов ванадия и исследование их физико - химических свойств*// Материалы молодежного международного научного форума «Ломоносов-2014», 7-11 апреля 2013 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2013, С.105, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2014/section\\_29\\_2737.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm)
4. Старостин Л.Ю., Балахонов С.В. *Синтез аэрогелей  $\text{VO}_x$  и создание катодов на их основе для литий-ионных аккумуляторов*// Материалы молодежного международного научного форума «Ломоносов-2013», 8-13 апреля 2013 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2013, С.128, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2013/structure\\_30\\_2340.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm)

# Study of complexes of ligands based on amides of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid with lanthanides and actinides by XRD and NMR-spectroscopy

*Starostin L. Yu.*

Supervisor: PhD in Chemistry, senior scientist Borisova N.E.

Diamides of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid (**1**) (Fig. 1) are interesting compounds for an extraction of minor actinides from highly radioactive waste. In addition, their complexes with lanthanides are promising luminescent materials.

The main goal of this work is to study the complexes of actinides(VI) and lanthanides(III) with these ligands by X-ray diffraction and NMR spectroscopy.

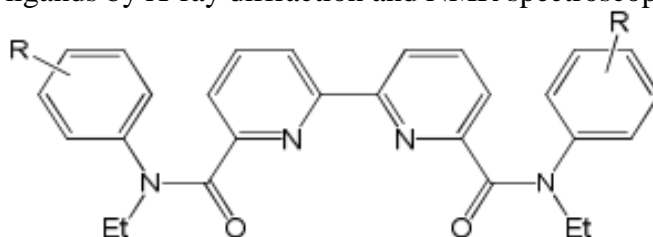


Fig.1. Ligands **1** R: 2-F (a), H (b), 4-Et (c), 4-F (d).

Complexes of U(VI), Np(VI), and Pu(VI) with diamides **1a** are obtained in acetonitrile. According to X-ray diffraction data the structure of all complexes contains a  $[\text{AnO}_2\text{LNO}_3]^+$  cation,  $[\text{AnO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$  acts as an anion in the U(VI) and Np(VI) complexes and  $(\text{ClO}_4)^-$  in the Pu(VI) complex. Actinide ions in all complexes are in a hexagonal-bipyramidal arrangement. With the increasing atomic number An-N bond length increases and An-O bond length decreases. For neptunium also was obtained a mixed-valence complex containing Np(V) and Np(VI) with cation-cationic interaction between metals.

In order to study the effect of paramagnetic metal ions the  $^1\text{H}$ -NMR spectra were recorded and analyzed in the temperature range 280–313 K for  $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , and  $\text{Tb}^{3+}$  complexes with ligand **1b** and Np(V) complexes with ligands **1c** and **1d**. On  $^1\text{H}$  NMR spectra of the  $\text{Eu}^{3+}$  complex an upfield shift with slight broadening of the protons of the pyridyl and N-ethyl groups is observed in comparison with the  $\text{Lu}^{3+}$  complexes. On  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the  $\text{Nd}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{3+}$  complexes a downfield shift of signals is observed together with slight broadening. The shift value for  $\text{Pr}^{3+}$  complex is greater than for  $\text{Nd}^{3+}$  ones. On spectra of  $\text{Tb}^{3+}$  a significant downfield shift and a broadening of the signals of all protons are observed except for the protons of benzene ring in anilide fragment. The dependence of the lanthanide-induced shift (LIS) of protons on a reciprocal temperature in the  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  complexes is linear; for protons of the  $\text{Pr}^{3+}$  complex a jump is observed at 292 K. The highest temperature sensitivity of LISs reaches 0.04 ppm for the  $\text{Pr}^{3+}$  complex.

Hexavalent actinide complexes were synthesized and studied by X-ray diffraction. For Np complexes a trinuclear mixed-valent complex Np(V)-Np(VI)-Np(V) was obtained. Structures of Np(V) complexes in solution was studied by NMR-spectroscopy. For lanthanide complexes LISs were studied including their temperature dependence. These results allow us to improve our understanding of the processes in extraction systems based on 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides.



# Фазовые отношения в бинарных и тройных теллуридах никеля в области близкой к $\text{Ni}_3\text{Te}_2$

Гурьянов К.Е.

Руководитель: к.х.н., доцент Чаркин Д.О.

Соединения, в состав которых входят фрагменты, содержащие связь между *d*- и *p*-элементами, привлекают внимание исследователей в течение многих десятилетий в связи с уникальностью как структурной химии, так и проявляемых свойств. Среди этого многочисленного и интенсивно развиваемого класса наибольшее внимание в течение длительного времени привлекают соединения со слоистыми кристаллическими структурами. Считается, что именно эти слои ответственны за проявления сверхпроводящих, полупроводниковых, термоэлектрических и др. свойств. Примечательно, что слоистые халькогениды и пниктиды железа изучены достаточно подробно, в то время как данные по аналогичным соединениям никеля до сих пор не точны и противоречивы.

В настоящей работе изучены теллуриды никеля со структурой, производной от  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , а также твердые растворы замещения на их основе.

Получение объемных образцов проводили с использованием двухстадийного отжига спрессованных таблеток, помещенных в откачанные кварцевые апмулы (отжиг при  $650^\circ\text{C}$ ) в течение 55 часов с промежуточным перетирированием между отжигами. Монокристаллы выращивали с использованием флюсовой методики. В качестве флюса использовали эвтектическую смесь  $\text{NaCl-CsCl}$  (35 мол.%  $\text{NaCl}$ ). Смесь реагентов с флюсом (1:10 массовое соотношение) нагревали до  $850^\circ\text{C}$  с плато при  $650^\circ\text{C}$  (54ч./6ч.), выдерживали в течении 110 часов и медленно охлаждали до комнатной температуры -  $700^\circ\text{C}$  (48 ч.),  $350^\circ\text{C}$  (24 ч.). Флюс отмывали дистиллированной водой 3,4 раза. В смеси наблюдали небольшие кристаллы золотистого цвета.

Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции и монокристалльного эксперимента, металл дефицитный  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$  кристаллизуется в упорядоченной тетрагональной ячейке ( $P-4m2$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 7.5563(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0706(1)\text{\AA}$ . В интервале  $130 - 350^\circ\text{C}$  элементарная ячейка – модулированная орторомбическая ( $Pm\bar{m}n(0b0)00s$ ) с параметрами ячейки  $a = 3.8058(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.7829(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0576(1)\text{\AA}$  и  $\mathbf{q} = (0, 0.4100(5), 0)$ . От  $350^\circ\text{C}$  до  $800^\circ\text{C}$  структура представляет собой разупорядоченную тетрагональную ( $P4/nmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 3.8598(2)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0163\text{\AA}$ . В этом промежутке наблюдается сжатие вдоль оси *c*. Выше  $800^\circ\text{C}$  происходит переход в кубическую симметрию ( $Fm-3m$ ) - элементарная ячейка представляет собой дефектный по металлу вариант структуры  $\text{Li}_3\text{Bi}$ . Соединение является металлом и проявляет температурно независимый парамагнетизм Паули. Соединение с большим содержанием никеля  $\text{Ni}_{3+x}\text{Te}_2$  кристаллизуется в моноклинной ячейке ( $P2_1/m$ ) с параметрами ячейки  $a = 7.5479(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.7990(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0983(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.196(1)^\circ$ ; высокотемпературные формы аналогичны  $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ .

Частичное замещение никеля на кобальт или железо в образцах  $\text{Ni}_{3-y}(\text{Fe},\text{Co})_y\text{Te}_2$  приводит к стабилизации при комнатной температуре орторомбической модулированной структуры. Увеличение количества вводимого железа стабилизирует высокотемпературную тетрагональную фазу начиная с  $y = 0.7$ . При дальнейшем замещении образуется ромбоэдрическая фаза с собственной кристаллической структурой.

Таким образом в ходе текущей работы были уточнены данные о кристаллических структурах  $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ , а также исследована система  $(\text{Ni},\text{Co})_{3\pm x}\text{Te}_2$ .

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

1. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам* // **Программа и тезисы IX Национальной кристаллохимической конференции**, Суздаль, 2018, <https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
2. Charkin D.O., Plokhikh I.V., Gurianov K.E., Verchenko V.Yu, Kazakov S.M. *Investigation of the substitution at the anionic positions BaT<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (T = Fe, Ni) superconductors*. // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2017, V. 62, №8, P. 1026-1031. Doi: 10.1134/s0036023617080058;
3. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и BaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, 2017, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/index\\_2.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/index_2.htm)
4. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и BaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, Суздаль, 2016, <http://conferences.icp.ac.ru/NCCC2016/files/ThesisNCCC2016.pdf>
5. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> и BaNi<sub>2</sub>As<sub>2</sub> как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, 2016 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_11\\_8607.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8607.htm)
6. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск твердых растворов замещения на основе BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»** Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 2015, <http://docplayer.ru/58676927-Perspektivnye-metody-sinteza-veshchestv-i-materialov.html>
7. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых сверхпроводящих материалов в семействе арсенидов железа* // **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2015/data/index\\_2.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/index_2.htm)

## Phase relations in binary and ternary nickel tellurides in the region close to Ni<sub>3</sub>Te<sub>2</sub>

*Gurianov K.E.*

Supervisor: Ph.D., assoc. prof. Charkin D.O.

Compounds containing fragments with p-, d- elements bonds between have attracted the attention of researches for many decades due to their unique as structural chemistry as proper-

ties. Within this numerous and intensively developing class, layered compounds attract the most attention of researchers. It is believed that these layers are responsible for superconducting, semiconducting, thermoelectric and other properties manifestation. Notable that layered iron chalcogenides and pnictides have been studied sufficiently while similar nickel compounds were investigated partially and controversially.

In this paper we have studied nickel tellurides with  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  structure type and solid solutions via substitution based on them.

Bulk samples were obtained by using two stages annealing of pressed tablets in evacuated silica tubes at the temperature  $650^\circ\text{C}$  for 55 hours. Samples were re-grounded, re-pelletized and re-annealed at the same conditions. Single crystal of nickel tellurides were obtained by using flux method. The mixture of  $\text{NaCl}$ - $\text{CsCl}$  (35 mol.% -  $\text{NaCl}$ ) was used as flux. The mixture of reagents and flux (1:10 weight ratio) was heated to  $850^\circ\text{C}$  with plateau at  $650^\circ\text{C}$  (54h./6h.), annealed for 110h. and slowly cooled to room temperature -  $700^\circ\text{C}$  (48h.),  $350^\circ\text{C}$  (24h.). The flux was cleaned with distilled water 3-4 times. Small golden crystals were observed in mixture.

According to the x-ray powder diffraction and single crystal data metal deficient  $\text{Ni}_{2.9}\text{Te}_2$  crystallize in ordered tetragonal unit cell ( $P-4m2$ ) with  $a = 7.5563(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0706(1)\text{\AA}$  parameters. In the range of  $130^\circ\text{C}$  to  $350^\circ\text{C}$  - orthorhombic modulated structure ( $\text{Pmmn}(0b0)00s$ ) with  $a = 3.8058(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.7829(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0576(1)\text{\AA}$  и  $q = 0.4100(5)$  parameters. Between  $350^\circ\text{C}$  and  $800^\circ\text{C}$  crystal structure exists as disordered tetragonal ( $P4/nmm$ ) with  $a = 3.8598(2)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0163\text{\AA}$  parameters. In this interval negative thermal expansion along c-axis are observed. Above  $800^\circ\text{C}$  structure transforms into cubic ( $\text{Fm}-3m$ ) - metal deficient  $\text{Li}_3\text{Bi}$  structure type. The compound is a metal and exhibits temperature-independent Pauli paramagnetism. Nickel rich sample  $\text{Ni}_{3+x}\text{Te}_2$  crystallize in monoclinic unit cell with  $a = 7.5479(1)\text{\AA}$ ,  $b = 3.7990(1)\text{\AA}$ ,  $c = 6.0983(1)\text{\AA}$ ,  $\beta = 91.196(1)^\circ$  parameters; high temperature forms are the same as for  $\text{Ni}_{2.9}\text{Te}_2$ .

Slightly doping with cobalt or iron in  $\text{Ni}_{3-y}(\text{Fe},\text{Co}_y)\text{Te}_2$  leads to room-temperature stabilization of the orthorhombic modulated structure. Increasing the iron content stabilizes the high-temperature tetragonal form at  $y = 0.7$ . Further substitution leads to formation of a rhombohedral phase crystallizing in its own structure type.

To summarize, we reinvestigated the structural transition in  $\text{Ni}_{3\pm x}\text{Te}_2$ , the system  $(\text{Ni},\text{Co})_{3\pm x}\text{Te}_2$  was studied for the first time.

## **Сенсорные материалы на основе комплексов железа(III) для определения антиоксидантной активности**

*Чайкун К.В.*

Руководитель: д.х.н., проф. Моросанова Е.И.

Широкое применение антиоксидантов в лекарственной и пищевой промышленности требует постоянного контроля их содержания, для чего необходимы простые, экспрессные методы, позволяющие проводить определение в том числе и во внелaborаторных условиях. Разработка новых сенсорных материалов является одним из подходов к решению этой задачи. Одна из широко используемых групп методов определения антиоксидантов основана на их восстановительных свойствах. Для определения используются комплексы переходных металлов (железо, медь) с органическими лигандами (трипиридилтриазин, 1,10-фенантролин), которые изменяют цвет при изменении степени окисления металла. Распространенность и удобство таких методов привлекает

большой интерес к иммобилизации комплексов железа(III) для получения сенсорных материалов для определения антиоксидантной активности.

Цель работы — разработка новых сенсорных материалов для определения антиоксидантной активности на основе изучения различных способов иммобилизации комплексов железа(III) с органическими аналитическими реагентами и выбора условий взаимодействия этих материалов с антиоксидантами.

В качестве матрицы для иммобилизации комплексов выбраны: поливиниловые пленки, бумага и кремний-титановые ксерогели. Лигандами в комплексах выступали трипиридилтриазин и 1,10-фенантролин. Поливиниловые плёнки получали из смеси комплекса железа (III) с раствором поливинилового спирта (ПВС), с последующим распределением по микропланшету и высушиванием. Бумагу получали насыщением раствором ПВС с комплексом железа (III) с последующим высушиванием. Кремниевый и кремний-титановые ксерогели, допированные железом (III), синтезировали по золь-гель методике, разработанной ранее в лаборатории.

Свойства пленок изучены спектрофотометрически. Характеристики бумаги описаны спектроскопией диффузного отражения и цветовой моделью RGB. Структурные характеристики ксерогелей определены инфракрасной спектроскопией, методом низкотемпературной адсорбции азота и спектрофотометрией. С увеличением содержания титана уменьшается площадь поверхности и средний диаметр пор; а также улучшается удерживание железа (III) и адсорбция 1,10-фенантролина.

С использованием пирокатехина в качестве модельного антиоксиданта установлена способность комплексов железа(III), иммобилизованных в матрицы, к восстановлению с проявлением контрастной окраски. На основе варьирования экспериментальных параметров (время, pH, концентрации компонентов) выбраны условия проведения анализа для каждого из материалов.

Установлена возможность использования модифицированных комплексом железа(III) с 1,10-фенантролином поливиниловых пленок, бумаги и кремний-титановых ксерогелей в качестве сенсорных материалов для определения антиоксидантов. Лучшая чувствительность и время хранения наблюдаются для ксерогелей на основе смешанных оксидов кремния и титана. С использованием полученных материалов установлены характеристики спектрофотометрического определения антиоксидантов. Испытаны методики определения антиоксидантов в синтетической сыворотке крови с применением поливиниловых пленок, в чае, сокосодержащем «Глинтвейне» с использованием кремний-титановых ксерогелей, в качестве аналитов использованы пирокатехин, цистеин. Результаты свидетельствуют о хорошей правильности методик спектрофотометрического определения антиоксидантов.

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

1. Моросанова М.А., Чайкун К.В., Моросанова Е.И. *Кремний-титановые ксерогели, допированные железом(III), для определения антиоксидантов*// **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 2019, т. 4, с. 289–289.

# Sensor materials based on iron(III) complexes for antioxidant capacity determination

*Chaykun K.V.*

Supervisor: Dr Sci, Prof. E.I. Morosanova

The widespread antioxidants usage in the pharmaceutical and food industries demands monitoring of their content. This requires simple, express methods that allow the determination to be executed even in out-of-laboratory conditions. The development of new sensor materials is one of the approaches to solving this problem. One of the widely used groups of methods for antioxidants determining is based on their reducing properties. The total antioxidant capacity determination can be based on colored metal (copper, iron) complexes formation in solution after the reduction of metal by antioxidants in the presence of organic ligand (1,10-phenanthroline, tripyridyltriazine). The popularity and convenience of these methods attract great interest in the iron(III) complexes immobilization to create sensory materials for determining antioxidant activity.

The aim of this work is to develop new sensor materials for determining antioxidant activity based on the various methods study of iron(III) complexes immobilization with organic analytical reagents and the choice of conditions for interaction of these materials with antioxidants.

As a matrix for the complexes' immobilization selected: polyvinyl films, paper and silica-titania xerogels. The ligands in the complexes were tripyridyltriazine and 1,10-phenanthroline. Polyvinyl films were obtained from iron (III) complex's mixture with solution of polyvinyl alcohol (PVA), distributed on a microplate and dried. Paper was obtained by saturation with PVA solution with iron (III) complex, dried. Iron(III) doped silica and silica-titania xerogel have been synthesized using sol-gel technology.

The properties of the films were studied spectrophotometrically. The paper was described by diffuse reflection spectroscopy and the RGB color model. Xerogels textural characteristics were determined using infrared spectroscopy, low-temperature nitrogen adsorption and spectrophotometry. With increase of titanium content surface area and average pore diameter decreased; iron (III) retention and the sorption capacity of 1,10-phenanthroline increased.

The possibility of iron(II)-1,10-phenanthroline colored complexes formation, immobilized in the materials, in the presence of antioxidants has been demonstrated. Parameter spectrophotometric antioxidant determination using the developed sensor materials have been estimated.

The possibility of using polyvinyl films, paper and silica-titania xerogels modified by the iron(III) complex with 1,10-phenanthroline as sensor materials for the antioxidants determination has been established. The best sensitivity and storage time are observed for xerogels based on mixed silica and titania oxides. Methods for antioxidants determining have been tested in synthetic blood serum using PVA films, in tea, juice-containing "Glintwein" using silica-titania xerogels, catechol and cysteine were used as analytes. The results indicate that this spectrophotometric determination methods of antioxidants are well-established.

# Формирование наночастиц $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ в мезопористых матрицах

*Мякишев Д.С.*

Руководители: к.х.н., м.н.с. доц. Трусов Л.А.; м.н.с., асп. 2 г/о ФНМ Горбачев Е.А.

Магнитотвердые ферриты обладают востребованными магнитными характеристиками, высокой термической и химической стабильностью, а также низкой себестоимостью, благодаря чему они находят широкое применение в промышленности в качестве материалов для постоянных магнитов, высокочастотных устройств и сред для магнитной записи. К магнитотвердым ферритам относятся гексаферриты М-типа ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$   $M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) и эILON оксид железа ( $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Эpsilon оксид железа примечателен своей высокой коэрцитивной силой порядка 20 кЭ при размерах кристаллитов всего в несколько десятков нанометров. За счет этого он интересен как материал для сред для магнитной записи с высокой плотностью и надежностью, для создания высокочастотных устройств, а также магнитотвердых зондов для магнитно-силовой микроскопии. Однако, из-за сложного немасштабируемого метода синтеза эpsilon оксид железа до сих пор не находит применения в промышленности. Для этого необходим метод, не требующий использования дорогостоящих и вредных реагентов и позволяющий получать целевую фазу с большим выходом и минимальным содержанием альфа или гамма оксида в качестве примеси.

Таким образом, данная работа посвящена изучению формирования наночастиц эpsilon оксида железа в мезопористых матрицах тугоплавких оксидов, а также исследованию свойств наночастиц оксида железа. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1) синтез ксерогелей на основе  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом гидролиза алкоксидов кремния и алюминия в присутствии соли железа; 2) термообработка ксерогелей в интервале температур 1000...1300 °С с различными временами выдержки; 3) изучение фазового состава образцов и морфологии частиц; 4) исследование магнитных свойств наночастиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и спектров ферромагнитного резонанса в зависимости от размера частиц.

Для крупнотоннажного производства было предложено оптимизировать методику синтеза на основе золь-гель метода, позволяющего получать наночастицы  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с высоким процентным содержанием в системе  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Суть данного метода заключается в гидролизе TEOS в кислой водной среде нитрата железа и спирта, а также последующем удалении внешней матрицы диоксида кремния в щелочной среде.

В результате было показано следующее. 1) Согласно термическому и рентгенофазовому анализу гамма оксид железа непрерывно формируется в матрице  $\text{SiO}_2$ , начиная с 300 °С. 2) Содержание фазы  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  обращается в нуль при ~1250 °С при кратковременном отжиге. 3) Образец наночастиц эpsilon оксида железа, полученный при ступенчатом отжиге на 22 ч до 1250 °С имеет коэрцитивную силу  $H_c = 20$  кЭ; намагниченность насыщения  $M_s = 15$  эме/г; размер частиц  $d = 40$  нм. 4) Согласно полнопрофильному анализу по методу Ритвельда, выход синтезируемого вещества составляет 99% в количестве 1 г на 5 г отожженного стекла. 5) Варьирование размера частиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не приводит к изменению частоты резонансного поглощения, которая составляет 165 ГГц. 6) Увеличение температуры отжига в диапазоне 1100...1250 °С приводит к росту частиц эpsilon оксида железа с 10 до 40 нм.

Таким образом, на основе силикатного золь-гель метода была разработана методика получения наночастиц  $\epsilon$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с магнитными свойствами, близкими к максимальным для данной фазы.

## Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/sw1max/>):

1. Мякишев Д.С., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Трусов Л.А., Казин П.Е. *Синтез обменно-связанных магнитных нанокмозитов  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018, с. 82-83.
2. Мякишев Д.С., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Трусов Л.А. *Оптимизация синтеза наночастиц  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 184.

## Formation of $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in mesoporous matrices

*Miakishev D.S.*

**Supervisors:** PhD, junior reseacher, Assoc. Prof. Trusov L.A; junior researcher, PhD student Gorbachev E.A.

Hard magnetic ferrites have demanded magnetic characteristics, high thermal and chemical stability, as well as low cost, so they are widely used in industry as materials for permanent magnets, high-frequency devices and media for magnetic recording. Hard ferrites include M-type hexaferrites (SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> M = Pb, Ba, Sr) and epsilon iron oxide ( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Epsilon iron oxide is notable for its high coercivity of about 20 kOe for the crystallite size of only a few tens of nanometers. Due to this, it is interesting as a material for media for magnetic recording with high density and reliability, for creating high-frequency devices, as well as hard magnetic probes for magnetic force microscopy. However, due to the complex non-scalable synthesis method, epsilon iron oxide is still not used in industry. This requires a method that does not require the use of expensive and dangerous reagents and allows to obtain the target phase with a high yield and a minimum content of alpha or gamma oxide as an impurity.

Thus, this work is devoted to the study of the formation of epsilon iron oxide nanoparticles in mesoporous matrices of refractory oxides, as well as to the study of the properties of iron oxide nanoparticles. To achieve this goal, the following tasks were set: 1) synthesis of xerogels based on SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the hydrolysis of silicon and aluminum alkoxides in the presence of an iron salt; 2) heat treatment of xerogels in the temperature range 1000...1300 °C with various annealing times; 3) study of the phase composition of the samples and particle morphology; 4) study of the magnetic properties of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and the spectra of ferromagnetic resonance depending on the particle size.

For large-scale production, it was proposed to optimize the synthesis technique based on the sol-gel method, which allows one to obtain  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with a high percentage in the  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> system. The essence of this method is the hydrolysis of TEOS in an acidic aqueous medium of iron nitrate and alcohol, as well as the subsequent removal of the external matrix of silicon dioxide in an alkaline medium.

As a result, the following were shown. 1) According to thermal and X-ray phase analysis, gamma iron oxide is continuously formed in the SiO<sub>2</sub> matrix, starting from 300 °C. 2) The content of the  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase vanishes at ~ 1250 °C upon short-term annealing. 3) A sample of epsilon iron oxide nanoparticles obtained by step annealing for 22 hours to 1250 °C has a coercivity H<sub>C</sub> = 20 kOe; saturation magnetization M<sub>S</sub> = 15 emu/g; particle size d = 40

nm. 4) According to the full-profile analysis by the Rietveld method, the yield of the synthesized substance was 99% in an amount of 1 g per 5 g of annealed glass. 5) Variation of the particle size of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> does not change the resonance absorption frequency which is 165 GHz. 6) Increasing the annealing temperature in the range of 1100...1250 °C leads to an increase in the epsilon iron oxide particles from 10 to 40 nm.

Thus, based on the silicate sol-gel method, technique to obtain  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles was developed with magnetic properties close to the maximum for this phase.

## **Синтез и характеристика бифункциональной платформы на основе наночастиц магнетит-золото для тераностики онкологических заболеваний**

*Чудосай Ю. В.*

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н. Л., к.х.н., зав.лаб. Абакумов М. А.

Одним из наиболее интересных объектов с точки зрения применения в биомедицине являются гибридные структуры на основе магнитных наночастиц (НЧ) и НЧ благородных металлов (в том числе, золота), которые дают возможность одновременного введения двух типов лигандов на поверхность НЧ для их нескольких вариантов дальнейшего использования: адресной доставки (комбинацию магнитной гипертермии и магнитно-резонансной томографии с фототермальной терапией) или для фотодинамической терапии рака (ФДТ) (комбинация фотосенсибилизатора (ФС) для терапии и флуорофора (ФФ) для детекции платформы). Синтез обеих бифункциональных платформ является перспективным направлением и вызывает интерес у ученых.

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлись синтез и исследование НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au со структурой «гантель» как бифункциональной платформы для доставки лекарств и для ФДТ онкологических заболеваний.

В результате разложения пентакарбонила железа в дифениловом эфире в присутствии тетрахлоораурата водорода были синтезированы гибридные НЧ магнетит-золото размером Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 10,8±1,5 нм и Au 4,4±0,8 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии), стабилизированные олеиновой кислотой. Согласно результатам рентгенофазового анализа, синтезированные НЧ имеют кристаллическую структуру типа «шпинель» с периодом решетки 0,8387 нм (промежуточное значение между магнетитом и маггемитом). По результатам измерения магнитных свойств, НЧ обладали намагниченностью насыщения 62 Ам<sup>2</sup>·кг (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-1</sup> и коэрцитивной силой 13 Э. Далее НЧ были модифицированы биосовместимым амфифильным полимером (Pluronic F127) для эффективного перевода водную фазу за счет его гидрофильной части, а также создания гидрофобных «карманов» для последующей загрузки лекарства и для загрузки ФС.

Для первой платформы использовался коммерческий противоопухолевый препарат доксорубин (DOX), загрузка которого составила 12,68%. Кроме того, было синтезировано низкомолекулярное серосодержащее производное PSMA вектора для дальнейшей шивки с НЧ золота в составе гибридных структур. В дальнейшем НЧ магнетит-золото, несущие на поверхности как противоопухолевый препарат, так и векторные молекулы (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au/DOX/PSMA), будут исследованы *in vitro* на клетках аденокарциномы предстательной железы человека с точки зрения возможности адресной доставки лекарства за счет специфичности к PSMA-вектору, а также для визуализации опухолевых клеток методом магнитно-резонансной томографии.



Для синтеза второй платформы была исследована серия ФС на основе хлорина и ФФ на основе нафталимида для использования в качестве компонентов бифункциональной платформы для ФДТ. Поскольку два различных окрашенных вещества (ФС и ФФ) необходимо совместить в одной системе, в качестве «связующего звена» были использованы синтезированные НЧ  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  со структурой «гантель». Синтезированное дисульфидное производное 4-стирилнафталимида (соединение **3**) было охарактеризовано с помощью ЯМР спектроскопии, которая подтвердила наличие ФФ. Оценены и исследованы спектральные характеристики ФФ (поглощение и флуоресценция, хлороформ,  $C=2.2 \cdot 10^{-6}$  моль/л). Также был рассчитан квантовый выход флуоресценции синтезированного ФФ (**3**), который составил 5%, в дальнейшем это значение было использовано при расчетах эффективности переноса энергии. Расчет эффективности переноса энергии был подсчитан для выбора самого эффективного из серии ФС (OVF670, OVF671, OVF673, OVF674). Минимальный перенос энергии, говорящий о максимально используемой энергии для образования активной формы кислорода (АФК), был зафиксирован у OVF674 ( $2.23 \cdot 10^{13}$ ), при этом критический радиус Ферстера составил 15 Å. Для конечного выбора FRET-пары был подсчитан методом химической ловушки квантовый выход генерации синглетного кислорода, который составлял у OVF674 0.62 (максимальное значение среди всех ФС). Из проведенного исследования был сделан вывод, что оптимальной для модификации наночастиц является FRET-пара ФФ и ФС (OVF674). Далее был проведен синтез второй бифункциональной платформы -  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ/ФС}$  и исследованы гидродинамический размер (304 нм) и  $\zeta$ -потенциал (-40 мВ). В дальнейшем планируется завершить характеристику  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au/ФФ/ФС}$  и провести испытания *in vitro* на клетках.

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

1. Веселов М.М., Коломоец Н.И., Блинова А.Р., Ефремова М.В., Чудосай Ю.В., Прусов А.Н., Жигачев А.О., Головин Ю.И., Клячко Н.Л., *Управление биокатализом пары  $\alpha$ -химотрипсин-ингибитор Бирка-Баумана, иммобилизованных на гибридных наночастицах магнетит-золото, с помощью негреющего низкочастотного магнитного поля.* // **Вестник Московского Университета, Серия 2: Химия.** 2020, Том 61, №3.

## **Synthesis and characterization of a bifunctional platform based on magnetite-gold nanoparticles for theranostics of cancer**

*Chudosai I.V.*

**Supervisors:** Ph.D., prof. Klyachko N. L., Ph.D., Head of Laboratory Abakumov M. A.

Recently hybrid structures based on magnetic nanoparticles (NPs) and NPs of noble metals (including gold) raised a lot of interest due to, possibility to simultaneously use two types of ligands on the surface of NPs. For example a combination of magnetic hyperthermia and magnetic resonance imaging with photothermal therapy or for photodynamic therapy (PDT) (a combination of a photosensitizer (PS) for fluorophore (FP) therapy for platform detection). Synthesis of bifunctional platforms is an interesting direction and is of interest to scientists.

According to this aimof, this work was synthesis and study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au NPs with a structural “dumbbell” as a bifunctional platform for drug delivery and for PDT of oncological diseases.

As a result of the decomposition of iron pentacarbonyl in diphenyl ethers in the presence of hydrogen tetrachlorourates, hybrid magnetite-gold NPs with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> size of 10.8 ± 1.5 nm and Au 4.4 ± 0.8 nm (according to transmission electron microscopy) stabilized with oleic acid were synthesized. According to the results of x-ray phase analysis, the synthesized nanoparticles have a “spinel” type crystal structure with a lattice period of 0.8387 nm (an intermediate value between magnetite and maghemite). According to the results of measuring the magnetic properties, the NPs had a saturation magnetization of 62 Am<sup>2</sup> · kg (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-1</sup> and a coercive force of 13 Oe. Further, the NPs were modified with a biocompatible amphiphilic polymer (Pluronic F127) for efficiently transfer to the aqueous phase, as well as to create hydrophobic “pockets” for loading drugs and for loading PS.

In addition, a loading capacity of 12.68% of commercial antitumor drug, doxorubicin (DOX) was obtained. Also low molecular weight sulfur-containing derivative of PSMA was synthesized. In addition, magnetite-gold, DOX loaded and PSMA conjugated (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au / DOX / PSMA) will be tested in vitro on human prostate adenocarcinoma cells in terms of the possibility of drug delivery at the expense of specificity for PSMA -vector, as well as for visualization of tumor cells by magnetic resonance imaging.

To study the second platform, a series of PS based on chlorin and FP were developed for use as components of a bifunctional platform for PDT. These two different colored substances (PS and FP) must be compatible in one system, in which synthesizing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au NPs with a dumbbell structure were used. The synthesized disulfide derivative of 4-styrylnaphthalimide (compound **3**) was characterized by NMR spectroscopy, which confirmed the presence of FF. Estimated and studied spectral characteristics of the FP were defined (absorption and fluorescence, chloroform, C = 2.2 · 10<sup>-6</sup> mol / l). Also fluorescence efficiency for FP (**3**) was equal to 5%. The calculation of the energy transfer efficiency was carried out from the PS series (OVF670, OVF671, OVF673, OVF674). The minimum transferred energy, which was recorded at OVF674 was equal to 2.23 × 10<sup>13</sup>, while the critical radius of Foerster was 15 Å. For the final choice, the FRET pairs were determined using the method of catching the quantum yield of singlet oxygen generation, which was 0.62 for OVF674 (the maximum value among all PSs). From the studies, it was concluded that the optimal PS for FRET pair with FP is PS OVF674. Next, a second bifunctional platform was synthesized - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au / FP / PS and with hydrodynamic size (304 nm) and ζ-potential (-40 mV). In the future, it is planned to complete the characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au / FP / PS and to conduct in vitro tests on cells.

## **Синтез, структура и свойства новых высокотемпературных соединений Ln<sub>2</sub>(Fe/Cr)TaO<sub>7</sub>, где Ln=PЗЭ и Y**

*Попова Е.Ф.*

Руководители: д.х.н., в.н.с. Егорышева А.В., к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> – новое соединение с пироклороподобной структурой, которое по своим функциональным характеристикам превосходит хорошо известный материал для термобарьерных покрытий стабилизированный иттрием оксид циркония, YSZ. Механические свойства Sm<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub> изучены достаточно хорошо, однако, в остальном это соединение, как и соединения ряда Ln<sub>2</sub>FeTaO<sub>7</sub>, следует отнести к малоизученным.

Целью данной работы является поиск, разработка методов синтеза, исследование физико-химических и термодинамических свойств сложных танталатов РЗЭ с общей формулой  $\text{Ln}_2(\text{Fe/Cr})\text{TaO}_7$ .

В ходе работы нами была разработана новая методика получения  $\text{Ln}_2(\text{Fe/Cr})\text{TaO}_7$  с помощью метода соосаждения с последующим отжигом. Методами ДТА/ТГ, РФА и РЭМ изучено влияние условий синтеза на фазовый состав и микроструктуру соединений. Исследованы температурные зависимости теплоемкости, магнитные свойства и структурные особенности полученных образцов.

В результате проведенного исследования нами было показано, что пирохлороподобные соединения  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  реализуются в широком ряду лантаноидов ( $\text{Ln} = \text{Pr}-\text{Yb}$ , включая  $\text{Y}$ ). Соединения с  $\text{Ln}=\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Yb}$  синтезированы впервые. Показано, что синтез пирохлороподобной фазы протекает через образование нанокристаллической метастабильной фазы флюорита, которая необратимо переходит в пирохлороподобную фазу при увеличении времени или температуры кристаллизации. Установлено, что все соединения ряда  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$  имеют гексагональную структуру (пр. гр.  $R-3$ ), в том числе и фаза  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ , относимая ранее к пр. гр.  $C2/c$ . На примере  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ , установлено, что температурные зависимости теплоемкости не имеют особенностей вплоть до температуры 1300 К, за исключение области 2-25 К, в которой обнаружена аномалия. Рассчитаны термодинамические функции  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ ,  $\text{Ln}=\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$  в диапазоне 15-1300 К. Исследование магнитных свойств  $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$  и  $\text{Y}_2\text{FeTaO}_7$  показало, что соединения являются парамагнетиками, в которых присутствуют антиферромагнитные взаимодействия ближнего порядка, а при низких температурах наблюдается переход в состояние спинового стекла.

Впервые, показано существование ранее неизвестных фаз  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  в системе  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ , ( $\text{Ln} = \text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Y}$ ). В отличие от  $\text{Ln}_2\text{FeTaO}_7$ , они имеют кубическую структуру типа пирохлора, пр. гр.  $Fd-3m$ . Установлено, что магнитные свойства  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  определяются ферромагнитными (ФМ) взаимодействиями  $\text{Cr}^{3+}$  подрешетки, для которой характерно наличие ФМ перехода в области 150 К. Ниже этого перехода возможно проявление магнитоупругих эффектов, в частности, отрицательного коэффициента теплового расширения (КТР), как в случае  $\text{Y}_2\text{CrTaO}_7$ . Внесение в решетку пирохлора магнитного РЗ катиона (наряду с хромом) приводит к конкуренции АФМ и ФМ взаимодействий двух подрешеток, что существенно меняет магнитное поведение пирохлоров. При этом вероятность деформации решетки, связанной со спонтанной намагниченностью в области ФМ перехода, а также появление отрицательного КТР снижается. Определены значения теплоемкости соединений  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  в интервале 300 - 1300 К. Показано отсутствие полиморфных переходов в  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  вплоть до 1450°C.

Таким образом, в результате проделанной работы разработаны новые синтетические подходы, проведено комплексное исследование физико-химических, структурных, магнитных и термодинамических свойств впервые синтезированных и малоизученных оксидов на основе танталатов РЗЭ.

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

1. Егорышева А.В., Попова Е.Ф., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Гайтко О.М., Светогоров Р.Д., *Сложные танталаты РЗЭ с пирохлороподобной структурой: синтез, структура и термические свойства* // **Журнал неорганической химии**, 2019, Т. 64, № 11, с. 1154–1165. DOI: 10.1134/S0044457X19110059.
2. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Kiryankin D.I., Popova E.F., Svetogorov R.D, *Unusual magnetic properties and thermal expansion in chromium pyrochlores  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$ ,  $\text{Ln} = \text{Y}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$*  // **Magnetism and Magnetic Materials** (отправлена в печать)

3. Егорышева А.В., Попова Е.Ф., Светогоров Р.Д., *Синтез и структура сложных оксидов  $Ln_2FeTaO_7$*  // XVI Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, сборник аннотаций, Москва, Россия, 2-5 декабря 2019, с. 131.
4. Попова Е.Ф., Веселова В.О., Гайтко О.М., Егорышева А.В., *Синтез и термические свойства новых сложных танталатов РЗЭ* // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, сборник тезисов докладов, Москва, Россия, 9–12 апреля 2019, с.204-205.
5. Попова Е.Ф., Веселова В.О., Гайтко О.М., Егорышева А.В., *Разработка методики синтеза сложного оксида  $Y_2FeTaO_7$*  // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия», сборник тезисов, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 427.

## Synthesis, structure and properties of new high-temperature compounds $Ln_2(Fe/Cr)TaO_7$ , Ln = REE and Y

*Popova E.F.*

Supervisors: D.Sc., leading researcher Egorysheva A.V., Ph.D., senior researcher Baranchikov A.E.

$Sm_2FeTaO_7$  is a new compound with pyrochlore-like structure, which by its functional characteristics exceeds the well-known material for thermal barrier coatings yttrium-stabilized zirconium, YSZ. The mechanical properties of  $Sm_2FeTaO_7$  have been studied quite well, but in other respects this compound, as well as the compounds of the  $Ln_2FeTaO_7$  series, should be considered as poorly studied.

The purpose of this work is to search for, develop synthesis methods, and study of the physicochemical and thermodynamic properties of complex REE tantalates with the general formula  $Ln_2(Fe/Cr)TaO_7$ .

In the course of the work we developed a new synthesis method for  $Ln_2(Fe/Cr)TaO_7$  using the co-precipitation followed by annealing. The influence of synthesis conditions on the phase composition and microstructure of compounds was studied using DTA/TG, XRD and SEM methods. Temperature dependences of heat capacity, magnetic properties and structural features of the obtained samples were investigated.

As a result of our research, it was shown that pyrochlore-like compounds  $Ln_2FeTaO_7$  exist for the wide range of lanthanides (Ln = Pr-Yb, including Y). The compounds with Ln=Pr, Nd, Er, Yb were synthesized for the first time. It was shown that the synthesis of a pyrochlore-like phase involves the formation of nanocrystalline metastable fluorite phase, which irreversibly transforming into the pyrochlore-like phase with an increase in the time or temperature of crystallization. It was found that all compounds of  $Ln_2FeTaO_7$  series have hexagonal structure (space group  $R-3$ ), including  $Sm_2FeTaO_7$  phase, previously referred to space group  $C2/c$ . It was established for  $Ln_2FeTaO_7$ , Ln=Sm, Gd, Y, that the temperature dependences of heat capacity were shown to be featureless up to 1300 K except for the range 2-25 K, where the anomaly was discovered. The thermodynamic functions for  $Ln_2FeTaO_7$ , Ln=Sm, Gd, Y were calculated in the range of 15-1300 K. The magnetic properties study showed that  $Sm_2FeTaO_7$  and  $Y_2FeTaO_7$  compounds are paramagnets with short-range antiferromagnetic interactions and exhibit a spin glass transition at low temperatures.

For the first time the existence of previously unknown  $Ln_2CrTaO_7$  phases in the  $Ln_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $Ta_2O_5$ , (Ln = Sm, Gd, Y) system was shown. In contrast to  $Ln_2FeTaO_7$ ,  $Ln_2CrTaO_7$  compounds have a cubic structure of pyrochlore, space group  $Fd-3m$ . It was found, that the magnetic properties of  $Ln_2CrTaO_7$  are determined by the ferromagnetic (FM)

interactions of the  $\text{Cr}^{3+}$  sublattice, which is characterized by the presence of FM transition in the 150 K region. Below this transition, magnetoelastic effects may occur, in particular, a negative coefficient of thermal expansion (CTE), as in the case of  $\text{Y}_2\text{CrTaO}_7$ . The adding of a magnetic lanthanide cation into the pyrochlore lattice (along with chromium) gives rise to competition of AFM and FM interactions of the two sublattices, which significantly changes the magnetic behavior of pyrochlores. At the same time, the probability of lattice deformation associated with spontaneous magnetization in the FM transition region, as well as the appearance of negative CTE, is reduced. The heat capacity values of  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  compounds were determined in the temperature region of 300 - 1300 K. The absence of polymorphic transitions in  $\text{Ln}_2\text{CrTaO}_7$  up to 1450°C was shown.

Thus, as a result of this work, new synthesis approaches were developed and the comprehensive study of physicochemical, structural, magnetic and thermodynamic properties of the novel and poorly studied oxides based on rare-earth tantalates were carried out.

## **Применение статистического подхода при построении термодинамических моделей сплавов, содержащих алюминий**

*Кузовчиков С.В.*

Руководитель: д.т.н., в.н.с. Белов Г.В.

Принятие обоснованных решений при проектировании производственных процессов невозможно реализовать без информации о термодинамических свойствах исследуемых материалов, которые включают в себя сведения о фазовых равновесиях и термохимических свойствах. Для описания уже имеющихся экспериментальных данных, а также для получения адекватных предсказаний свойств прибегают к построению термодинамических моделей. Предсказательная способность различных моделей в значительной степени зависит от качества исходных данных, в частности, от их статистической согласованности, поэтому для успешного применения моделей необходим анализ погрешности моделирования.

Конечным результатом термодинамического моделирования является получение аналитического выражения и набора параметров, описывающих энергии Гиббса фаз способом, не противоречащим данным эксперимента. Исследование погрешности таким образом заключается в исследовании вероятностных распределений параметров и рассчитываемых с помощью них величин, в данном случае границы фазовых полей и данные термохимического эксперимента. В данной работе в качестве объекта исследования были выбраны системы Al – Si и Al – Co.

Традиционно оценки погрешности полученных параметров рассчитываются на основании ковариационных матриц, получаемых в результате нелинейной регрессии по методу наименьших квадратов. К сожалению, при анализе и обработке приводимой в литературе информации зачастую бывает сложно оценить степень ее достоверности, поэтому многое зависит от субъективной точки зрения эксперта. Для того, чтобы помочь эксперту в этой ситуации было предложено использовать Байесовский подход к получению оценок параметров. Численная реализация Байесовского метода была основана на методе Монте-Карло с использованием цепей Маркова.

В ходе данной работы был проведен обзор опубликованных экспериментальных данных и имеющихся термодинамических моделей, относящихся к системам Al – Si и Al – Co. На основании собранных данных были получены оценки вероятностных распределений параметров, на основе которых были рассчитаны более оптимальные значения параметров, а также их доверительные интервалы.

Таким образом, данная работа показывает, что статистические методы, использующие теорему Байеса могут быть эффективно использованы для оценки погрешности моделирования сплавов в системах, содержащих Al. Полученные распределения вероятностей могут быть использованы для оценки степени доверия к экспериментальным данным, а также уже существующим термодинамическим описаниям исследованных систем.

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

1. Косова Д. А., Провоторов Д. И., Кузовчиков С. В., Успенская И. А., *Термоаналитическое исследование фазовых превращений метансульфонатов магния и кальция* // **Журнал неорганической химии**, 2020, 65 (5), с. 1–7.
2. Kosova D. A., Kliueva A. A., Kuzovchikov S. V., Uspenskaya I. A., *Phase equilibria in binary systems urea - ammonium methanesulfonate and water - ammonium methanesulfonate* // **Summer School and Workshop in Calorimetry 2016**, Lyon, 2016, p. 3–3.
3. Косова Д. А., Кузовчиков С. В., Дружинина А. И., Тифлова Л. А., Монаенкова А. С., *Термодинамические и термохимические свойства гексагидрата сульфата аммония магния  $(NH_4)_2Mg(SO_4)_2(H_2O)_6$*  // **Конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016)**, Санкт-Петербург, 2016, с. 277–281.
4. Кузовчиков С. В., Косова Д. А., Дзубан А. В., *Синтез и термоаналитические исследования гексагидрата сульфата аммония-магния* // **XIV Конференция молодых ученых Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов**, Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, МГУ имени М.В.Ломоносова г. Москва, 2015, с. 126–127.
5. Кузовчиков С. В., Максимов А. И., *Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах  $H_2O - LiCl$  и  $H_2O - Li_2SO_4$*  // **Материалы IX научной конференции молодых ученых Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018**, ISBN 978-5-00122-266-8, Издательство Перо г.Москва, 2018, с. 926–926.

## **Statistical approach for thermodynamic assessment of aluminum containing alloys**

*Kuzovchikov S.V.*

Supervisor: Dr. Sci. (Eng.), Leading researcher Belov G.V.

Decision - making in the design of production processes is impossible without knowledge of thermodynamic properties of materials, which include data about phase equilibria and thermochemical properties. Assessment of thermodynamic models is being used in order to describe the existing experimental data, as well as to obtain reliable predictions. The quality of predictions depends of quality of initial data sets, particularly it depends of statistical consistency of the data, so the successful application of thermodynamics models requires an uncertainty quantification.

The final result of thermodynamic modelling is to obtain an analytical expression and a set of parameters describing the Gibbs energy of phases in a way that does not contradict the experimental data. Uncertainty quantification therefore consists of parameter errors obtaining and analysis of propagating of this error to calculated values. In this work, the Al – Si and Al – Co systems were chosen as the object of thermodynamics uncertainty quantification.

Traditionally, parameter errors are obtained from covariance matrices coming from nonlinear least squares regression. Unfortunately, approach requires data analysis mostly dependent on researchers' subjective decisions. In order to help with accomplishing this task Bayesian statistical methods were proposed for use in this work, numerically implemented using Markov Chains Monte-Carlo method.

In the course of this work, published experimental data and available thermodynamic models related to the Al – Si and Al – Co systems were reviewed. Based on the collected data, estimates of probability distributions of parameters were obtained, which gave optimal parameter values estimates, as well as their confidence intervals.

Thus, this work shows that Bayesian statistical methods effectively used for error estimation of thermodynamic modelling of Al containing alloys. The obtained probability distributions can be used to estimate the degree of confidence in experimental data, as well as existing thermodynamic descriptions of the studied systems.

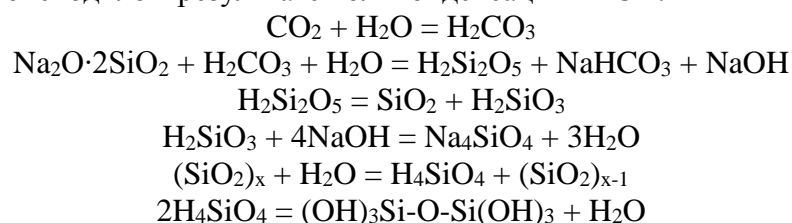
## **Остеокондуктивный композиционный материал в системе Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> для регенерации костной ткани**

*Каймонов М.Р.*

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

Медицинское неорганическое материаловедение рассматривает создание и совершенствование биоактивных материалов, содержащих в своем составе наряду с фосфатами кальция (гидроксиапатит, трикальцийфосфат и пирофосфат кальция) иные остеоиндуктивные фазы. В качестве альтернативных остеоиндуктивных фаз могут выступать аморфные или кристаллические фазы в системе Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Известные методы получения материалов в этой системе, предполагающие варку и гомогенизацию стекла или проведение золь-гель синтеза, экономически затратны и многостадийны. Применение водного раствора силиката натрия Na<sub>2</sub>O•nSiO<sub>2</sub> (ВРСН) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) в системе Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> позволяет устранить эти недостатки.

Целью данной работы являлось получение биосовместимого керамического материала в системе Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> с заданным фазовым составом, включающим натрий кальциевый силикат Na<sub>6</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> и β-ренанит β-NaCaPO<sub>4</sub>, предназначенного для использования в медицине. Для получения такого материала использовали синтетические ФК (гидроксиапатит Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, трикальцийфосфат Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, пирофосфат кальция Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) и ВРСН Na<sub>2</sub>O•2.87SiO<sub>2</sub>. Предварительно исследованный ВРСН Na<sub>2</sub>O•2.87SiO<sub>2</sub> был использован в качестве связующего при пластическом формовании прекерамических заготовок из высококонцентрированных суспензий (ВКС), включавших синтетические ФК. Керамику в системе Na<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub>–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> получали обжигом сформованных образцов, представляющих собой цементный камень. Твердение образцов после формования происходило в результате поликонденсации ВРСН:



Количество исходных реагентов рассчитывали так, чтобы мольное содержание оксидов  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  было максимально приближено к мольному содержанию данных оксидов в стекле марки Bioglass 45S5 (24.3%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 26.9%  $\text{CaO}$ ; 46.2%  $\text{SiO}_2$ ; 2.6%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Корректировку состава исходной порошковой смеси проводили, добавляя оксид кальция  $\text{CaO}$  и карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Простые 3-х мерные геометрические фигуры были получены из ВКС, включавших ФК и ВРСН с использованием послойного экструзионного ручного формования. Данные РФА для образцов после формования, твердения и сушки свидетельствуют об отсутствии взаимодействия ФК с водным раствором силиката натрия на данных стадиях.

Керамические материалы после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  включали натрий кальциевый силикат  $\text{Na}_6\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$  и  $\beta$ -ренанит  $\beta\text{-NaCaPO}_4$ . Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при  $1000^\circ\text{C}$  составила  $0.76 - 0.78 \text{ г/см}^3$ , а прочность на сжатие  $2.5 - 3.5 \text{ МПа}$ .

Исследованные ВКС могут быть рекомендованы для формования пористых имплантатов заданной архитектуры с использованием экструзионной 3D-печати. Предложенный в настоящей работе подход позволяет достигать заданного фазового состава композиционных биосовместимых керамических материалов в системе  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

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

1. Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., Преображенский И.И., *Кальцийфосфатный порошок для получения композиционной биоке-рамики* // **Материаловедение**, 2020, 3, с. 39-44.
2. Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., *Керамические материалы на основе фосфатов и силикатов кальция для медицинских применений, полученные пластическим экструзионным формованием* // **V Всероссийский научный семинар «Междисциплинарные проблемы аддитивных технологий»**, сборник тезисов. Томск, Россия, 5-6 декабря 2019, с. 35-35.
3. Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., *Керамические материалы в оксидной системе  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  для медицинского применения* // **XVIII Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 105-106.
4. Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., *Композиты на основе неорганических полимеров, наполненные кальций-фосфатными материалами* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, с. 226-226.
5. Каймонов М.Р., Преображенский И.И., *Свойства кальцийфосфатного порошка, синтезированного из лактата кальция и гидрофосфата аммония* // **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 19-19.



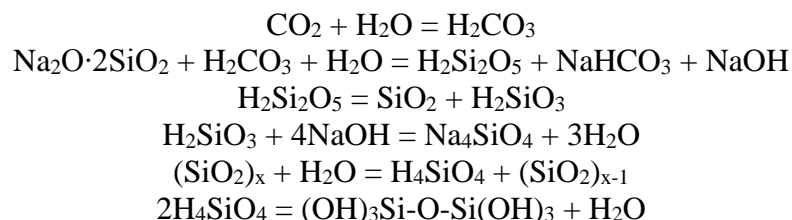
# Osteoconductive composite material in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system for bone tissue regeneration

*Kaimonov M.R.*

Supervisor: PhD in Engineering sciences, Senior Researcher Safronova T.V.

Medical inorganic materials science considers the creation and improvement of bioactive materials containing, in addition to calcium phosphates (hydroxyapatite, tricalcium phosphate and calcium pyrophosphate) other osteoinductive phases. Amorphous or crystalline phases of the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system can act as alternative osteoinductive phases. Known methods for obtaining materials in this system, which include melting and homogenization of glass or using sol-gel technique, are economically costly and multi-stage. The use of an aqueous solution of sodium silicate Na<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub> as a binder in the creation of biocompatible ceramic materials based on powders of synthetic calcium phosphates (CP) in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system allows to eliminate these disadvantages.

The aim of this work was to obtain a biocompatible ceramic material with a given phase composition in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system, including sodium calcium silicate Na<sub>6</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub> and β-renanite β-NaCaPO<sub>4</sub> intended for use in medicine. Synthetic calcium phosphates (hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, tricalcium phosphate Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, calcium pyrophosphate Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) and the aqueous solution of sodium silicate Na<sub>2</sub>O·2.87SiO<sub>2</sub> were used to obtain such a material. The preliminary studied the aqueous solution of sodium silicate Na<sub>2</sub>O·2.87SiO<sub>2</sub> was used as a binder in the plastic molding of pre-ceramic preforms from highly concentrated suspensions (HCS), containing synthetic CP. Ceramics in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system were obtained by firing of molded samples, which were a cement stone. The hardening of the samples after molding occurred as a result of polycondensation the aqueous solution of sodium silicate:



The amount of initial reagents was calculated to ensure the molar content of oxides Na<sub>2</sub>O, CaO, SiO<sub>2</sub>, and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as close as possible to molar content of these oxides in the Bioglass 45S5 (24.3% Na<sub>2</sub>O; 26.9% CaO; 46.2% SiO<sub>2</sub>; 2.6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). The composition of the initial powder mixture was adjusted by adding calcium oxide CaO and sodium carbonate Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Simple 3-dimensional geometrical figures were obtained from HCS, which consist of CP and the aqueous solution of sodium silicate, using layer-by-layer extrusion manual molding. The interaction of CP with the aqueous solution of sodium silicate was not observed for the samples after molding, hardening and drying according to the XRD data.

Ceramic materials after firing at 1000°C consisted of sodium calcium silicate Na<sub>6</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>, and β-renanite β-NaCaPO<sub>4</sub>. The geometric density of materials for all samples after firing at 1000°C was 0.76 – 0.78 g/cm<sup>3</sup>, and the compressive strength was 2.5 – 3.5 MPa.

The studied HCS can be recommended for molding of porous implants of a given architecture using extrusion 3D printing. The approach proposed in current work allows one to achieve a given phase composition of composite biocompatible ceramic materials in the Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system.

# **Гидрогели на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля, наполненные слоистыми фосфатами кальция, для регенерации костной ткани**

*Преображенский И.И.*

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., аспирант 2 г.о. Тихонов А.А.

Создание костных биоматериалов является важной задачей, вследствие не найденного на данный момент идеального костнозамещающего материала. Перспективным направлением является создание новых композиционных биоматериалов, обладающих упругими свойствами и армированных порошками фосфатов кальция, для лечения дефектов костной ткани, которые были бы способны к большим обратимым деформациям. Гидрогели могут быть использованы для создания биоматериалов для лечения дефектов костной ткани из-за их биоактивных и упругих свойств. При использовании 3D печати возможно создание материала со сложной архитектурой, что является важным для обеспечения индивидуального подхода к лечению и обеспечения osteoconductive свойств.

Целью данной работы явилась разработка osteoconductive композиционных материалов на основе наполненных слоистыми фосфатами кальция гидрогелей для их персонализированного использования при реконструкции костной ткани. Основными задачами являлись синтез фосфатов кальция (октакальциевого фосфата ОКФ, брушита,  $\alpha$ -трикальцийфосфата  $\alpha$ -ТКФ) в определенных условиях; апробирование различных способов равномерного наполнения гидрогелей фосфатами кальция, в том числе наполнение готовыми частицами и синтез внутри геля; определение состава фотосуспензии (тип и концентрация фотоинициатора, степень разбавления мономера, степень наполнения порошком) и основных параметров стереолитографической трехмерной печати (глубина и критическая энергия полимеризации) для получения макропористых osteoconductive биокондитов гидрогель/фосфат кальция; исследование процесса набухания и вязкоупругих свойств наполненных и ненаполненных гидрогелей; исследование резорбции макропористых композитов.

В данной работе исследовались гидрогели на основе производных полиэтиленгликоля, а именно на основе метакрилата (PEGMA) и диакрилата (PEGDA) полиэтиленгликоля. Исходные суспензии готовились на основе водных растворов мономера или смеси мономеров, фотоинициатора Irgacure<sup>®</sup>819, фосфатов кальция (синтезированных ОКФ, брушита или  $\alpha$ -ТКФ). Процесс фотополимеризации проводили в УФ-лампе и на 3D-принтере Ember (Autodesk, США).

Было показано, что варьирование количества фотоинициатора, степени наполнения гелей порошками фосфатов кальция, а также гранулометрии используемого фосфата кальция позволяет контролировать степень набухания гидрогелей и их композитов в широких пределах. При введении наполнителя наблюдается меньшая сшивка между молекулами из-за подавления полимеризации мономеров, что ведет к большей гибкости за счёт увеличения длины структурных звеньев. Показана возможность синтеза ОКФ и брушита внутри гидрогелей при наполнении частицами  $\alpha$ -ТКФ. При увеличении доли PEGMA в составе гидрогелей происходит увеличение биодеградации, что обеспечивает возможность контролирования скорости и степени биодеградации и корректирования стабильных к растворению гидрогелей PEGDA.

Разработанный биокондитный материал перспективен в использовании в регенеративной медицине за счёт возможности контролирования набухания, резорбции и механических свойств путём изменения состава исходной фотосуспензии и возможности использования 3D-печати для персонализированного подхода в лечении пациентов.

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

1. Преображенский И.И., Тихонов А.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Набухание акрилатных гидрогелей, наполненных брушитом и октакальциевым фосфатом*// **Известия АН. Серия химическая** - (в печати).
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Преображенский И.И., Русаков М.К., Фомина А.А., Волченкова В.А. *Марганец-содержащие кальцийфосфатные материалы: синтез и свойства*// **Неорганические материалы** - (в печати).
3. М. Р. Каймонов, Т. В. Сафронова, Я. Ю. Филиппов, Шаталова Т.Б., Преображенский И.И. *Кальцийфосфатный порошок для получения композиционной биокерамики* // **Материаловедение** — 2020. — № 3. — С. 39–44.
4. Преображенский И. И., Путляев В. И., Тихонов А. А. *Исследование свойств биоматериалов на основе гидрогелей из акрилатных производных полиэтиленгликоля* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**. Сборник тезисов в 6 томах. — Т. 2 из Т. 2б. *Химия и технология материалов*. — Оргкомитет XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии Санкт-Петербург, 2019. — С. 388–388.
5. Преображенский И. И. *Изучение гидрогелей на основе акрилатных производных полиэтиленгликоля* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2019** — Т. 1 из Электронный ресурс (DVD-ROM). ISBN 978-5-317-06100-5. — Москва: Москва, 2019. — С. 116–116.
6. Преображенский И. И., Фадеева И.В., Фомин А.С., Давыдова Г.А. *Биокерамика из марганец-содержащих трикальцийфосфатов* // **Тезисы XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**. — ООО "Адмирал принт" Москва, 2019. — С. 143–144.
7. Преображенский И.И. *Синтез и исследование свойств композитов на основе фосфатных связок* // **Успехи в химии и химической технологии**: сб. науч. тр. Том XXXII, № 2 (198). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 140 с.
8. Каймонов М. Р., Преображенский И.И. *Свойства кальцийфосфатного порошка, синтезированного из лактата кальция и гидрофосфата аммония* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2019** — Т. 37 из Электронный ресурс (DVD-ROM). ISBN 978-5-317-06100-5. — Москва: Москва, 2019. — С. 19–19.

## Acrylate derivatives of polyethylene glycol hydrogels, filled with layered calcium phosphates, for bone tissue regeneration

*Preobrazhensky I. I.*

Scientific advisors: Ph.D., Assoc.Prof. Putlayev V.I., Tikhonov A. A.

The creation of bone biomaterials is an important task, because the ideal bone replacement material has not been found at the moment. A promising way is the creation of new composite biomaterials with elastic properties which could be reinforced with calcium phosphate powders for the treatment of bone defects. Such biocomposites could be capable of large reversible deformations. Hydrogels can be used to create biomaterials for the treatment of bone defects due to their bioactive and elastic properties and similarity to the organic con-

stituent of native bone tissue. By using 3D printing, it is possible to create a material with a complex architecture, which is important for ensuring osteoconductive properties and providing an individual approach to treatment.

The aim of this work was to develop osteoconductive composite materials based on hydrogels filled with calcium phosphates for their personalized use in bone reconstruction. The main tasks were the synthesis of calcium phosphates (octacalcium phosphate OCP, brushite,  $\alpha$ -tricalcium phosphate  $\alpha$ -TCP) under certain conditions; testing the ways of uniform filling of hydrogels by calcium phosphates, including filling with synthesized particles and synthesis inside the gel; determination of the composition of the photosuspension (type and concentration of the photoinitiator, the degree of dilution of the monomer, powder filling fraction) and the main parameters of stereolithographic three-dimensional printing (depth and critical energy of polymerization) for obtaining macroporous osteoconductive biocomposites hydrogel/calcium phosphate; research of the swelling process of filled and unfilled hydrogels; study of the resorption of macroporous matrixes.

In this work, hydrogels based on polyethylene glycol derivatives, namely on the basis of polyethylene glycol methacrylate (PEGMA) and diacrylate (PEGDA), were studied. Initial suspensions were prepared on the basis of aqueous solutions of monomer or a mixture of monomers, photoinitiator Irgacure®819, and calcium phosphates (synthesized OCP, brushite, or  $\alpha$ -TCP). The photopolymerization process was performed in a UV-lamp and an Ember 3D printer (Autodesk, USA).

It was shown that varying the amount of photoinitiator, the filling fraction of gels with calcium phosphate powders, and the granulometry of the calcium phosphate powders allow controlling the degree of swelling of hydrogels and their composites within a wide range. When the filler is introduced, there is less cross-linking between the monomer molecules due to the suppression of monomer polymerization, which leads to greater flexibility due to the increase in the length of the polymerized units. The possibility of brushite and OCP synthesis inside hydrogels volume was shown by hydrolysis of  $\alpha$ -TCP particles/hydrogel composites. Increasing of the PEGMA fraction in the initial composition led to the growth of the biodegradation rate of composites based on biostable PEGDA.

The developed biocomposite material has a high potential for the use in regenerative medicine due to the ability to control swelling, resorption and mechanical properties by changing the composition of the initial photosuspension and the possibility of using 3D printing for a personalized approach in the treatment of patients.

## **Керамические биокompозиты в системе $MgNaPO_4 - Mg_3(PO_4)_2$**

*Милькин П.А.*

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

Быстрый рост численности населения приводит к увеличению потребностей в биоматериалах, предназначенных для регенерации и замены мягких и твёрдых тканей, в том числе, костной. Для последней биосовместимые керамические материалы, в частности, на основе фосфатов магния, обладают серьезными перспективами практического применения. Создание таких материалов позволит сохранить и улучшить качество жизни пациента, сократить срок его восстановления.

Прогресс в области остеопластических материалов видится в разработке пористой керамики, которая, в идеальном случае, должна быть каркасом (скаффолдом) для различных клеток и веществ с биологической активностью, секретируемых в окружающие ткани с контролируемой скоростью, а также обладать биосовместимостью, ре-

зорбируемостью, остеокондуктивностью, достаточной прочностью в течение всего времени функционирования. В настоящее время для регенерации костной ткани используют керамику на основе гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) и трикальциевого фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ). Однако уровень и скорость их резорбции не удовлетворяют современным требованиям регенеративного подхода лечения, увеличивая риск повторного повреждения. Использование магниевых фосфатов в системе  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  подразумевает большую растворимость материала в сравнении с ГА и ТКФ. Большая энтальпия гидратации иона  $\text{Mg}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$ , перекрывает его вклад в увеличение энергии кристаллической решётки. Кроме того, магний способен смещать процессы ремоделирования костной ткани в сторону остеосинтеза.

Таким образом, целью данной работы является разработка магниесодержащих керамических материалов для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью по сравнению с ГА и  $\beta$ -ТКФ, на основе фосфатов магния и натрия в бинарной системе  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Для достижения цели были поставлены задачи определения условий синтеза ортофосфата магния  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и двойных фосфатов магния и натрия -  $\text{MgNaPO}_4$  и  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ ; установления фазовых отношений в двойной системе  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; определения условий изготовления плотной керамики на основе  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ , её прочностных характеристик, а также получения оценки резорбируемости подобных материалов.

По результатам данной работы скорректированы фазовые отношения в двойной системе  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; установлены условия получения изготовления плотной керамики на основе  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  и оценены прочностные характеристики этих керамических материалов; впервые проведены теоретические (на основе различных термодинамических моделей) и экспериментальные оценки растворимости (резорбируемости) керамических материалов на основе  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ . Предложенные в работе керамические материалы обладают большей резорбируемостью в сравнении с традиционно используемыми ГА и ТКФ; фазовые превращения в указанных фосфатах либо отсутствуют, либо обладают малым объёмным эффектом, что благоприятно сказывается на механических характеристиках материала. Исследованные в работе материалы можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве кандидатов новых магниесодержащих биоконструктивных материалов для реконструкции костной ткани.

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

1. Orlov N.K., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Garshev A.V., Milkin P.A., *Composite Bioceramics Engineering Based on Analysis of Phase Equilibria in the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - $\text{CaNaPO}_4$ - $\text{CaKPO}_4$  System* // **Inorganic Materials**, 2019, 55 (5), p. 516-523 doi: 10.1134/S0020168519050157.
2. Orlov N.K., Evdokimov P.V., Milkin P.A., Garshev A.V., Putlayev V.I., Grebenev V.V., Günster J., *Phase equilibria in  $\text{CaNaPO}_4$ - $\text{CaKPO}_4$  system and their influence on formation of bioceramics based on mixed Ca-K-Na phosphates* // **Journal of the European Ceramic Society**, 2019, 39 (16), p. 5410-5422 doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.044
3. Орлов Н.К., Киселёва А.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Реакционное спекание биокерамики на основе замещённых фосфатов кальция  $\text{CaMPO}_4$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ )* // **Перспективные материалы**, 2019, 12, с. 52-63 doi: 10.30791/1028-978X-2019-12-52-63
4. Orlov N.K., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Klimashina E.S., Milkin P.A., *Resorption of  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $M = \text{Na}, \text{K}$ ) Calcium Phosphate Bioceramics in Model Solutions* // **Inorganic Materials**, 2018; doi: 10.1134/S0020168518050096
5. Милькин П.А., Орлов Н.К., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Изучение особенностей спекания биокерамики на основе  $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_{2x}(\text{PO}_4)_2$*  // **XVIII Конферен-**

- ция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева", сборник тезисов, Звенигород, Россия, 2019
6. Orlov N., Milkin P., Günster J., Putlayev V., Evdokimov P., *Sintering of Sodium and Potassium TCP based Ceramic for Bone Grafting Application // XVI CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, book of abstracts, Torino, Italy, 2019
  7. Tikhonova S., Evdokimov P., Milkin P., Zuev D., Putlayev V., *Ultra-porous bioceramic materials with predefined architecture for bone tissue engineering // XVI CONFERENCE AND EXHIBITION OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, book of abstracts, Torino, Italy, 2019
  8. Tikhonova S., Evdokimov P., Putlayev V., Zuev D., Milkin P., *Bioceramic materials with multimodal porosity obtained by means of stereolithographic 3D printing // Young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM 2019)*, book of abstracts, Universite de Mons - Mons, Belgium, 2019
  9. Милькин П.А., *Электроискровое спекание тройный фосфатов кальция и щелочных металлов  $Ca_{3-x}(K_yNa_{1-y})_2x(PO_4)_2$  // Тезисы XXVI Международной студенческой конференции «Ломоносов»*, сборник тезисов, Москва, Россия, 2019
  10. Orlov N., Milkin P., Günster J., Putlayev V., Evdokimov P., *Field-assisted sintering of 3D printed ceramic scaffolds for bioimplantation based on substituted calcium phosphate // Young Ceramists Additive Manufacturing Forum (yCAM 2019)*, book of abstracts, Universite de Mons - Mons, Belgium, 2019
  11. Orlov N., Milkin P., Evdokimov P., Putlayev V., Günster J., Nicolaidis D., *Bioceramics from  $Ca_3(PO_4)_2$  -  $CaKPO_4$  -  $CaNaPO_4$  system for bone replacement and grafting // Biomaterials and Novel Technologies for Healthcare, 2nd International Biennial Conference BioMaH*, book of abstracts, Frascati (Rome), 2018
  12. Милькин П.А., Орлов Н.К., Евдокимов П.В., Путляев В.И., *Фосфатная биокерамика в системе  $Ca_3(PO_4)_2 - CaNaPO_4 - CaKPO_4$  // XVII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы"*, сборник тезисов, Звенигород, Россия, 2018
  13. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Орлов Н.К., Зуев Д.М., Кузина М.А., Милькин П.А., *Резорбируемые керамические композиты в системе  $Ca_3(PO_4)_2 - CaNaPO_4 - CaKPO_4$  // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018): материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета (8-11 октября 2018 г.), серия ISBN 978-5-4446-1166-1*, сборник тезисов, Воронеж, 2018
  14. Orlov N., Evdokimov P., Milkin P., Putlayev V., *Bone implants based on  $CaK_xNa_{1-x}PO_4$  with complex architecture // Young Ceramists Additive Manufacturing Forum*, book of abstracts, Padova, Italy, 2018
  15. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Орлов Н.К., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Тихонов А.А., Милькин П.А., *Остеокондуктивная биокерамика в системе  $Ca_3(PO_4)_2 - CaNaPO_4 - CaKPO_4$  // Всероссийское совещание "Биоматериалы в медицине"*, сборник тезисов, 18 декабря 2017
  16. Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Зуев Д.М., Путляев В.И., Милькин П.А., *Остеоиндуктивные композиты полимер (ПЛА, ПКЛ)/ $Ca_3(PO_4)_2$  с улучшенными свойствами // XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Школа молодых ученых «Материалы для электрохимической энергетики»*, сборник тезисов, Звенигород, Россия, 2017

17. Милькин П.А., *CaK<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> как материал для биорезорбируемой керамики // Тезисы XXIV Международной студенческой конференции «Ломоносов», сборник тезисов, Москва, Россия, 2017*
18. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Гаршев А.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *3D-печать резорбируемой остеокондуктивной биокерамики на основе порошков Ca<sub>3-x</sub>Mg<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи, сборник тезисов, 22-25 ноября 2016*
19. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *Макропористая биокерамика с различной морфологической архитектурой // Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий, Материалы конференции, сборник тезисов, 2016*
20. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *Формование остеокондуктивной кальцийфосфатной керамики методами 3d-печати // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах, сборник тезисов, 2016*
21. Orlov N.K., Milkin P.A., Evdokimov P.V., Putlyayev V.I., *Thermal Analysis Study of Phase Transformation in the CaNaPO<sub>4</sub>-CaKPO<sub>4</sub> System // Abstracts of XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC), book of abstracts, Saint Petersburg, Russia, 2016*
22. Милькин П.А.. *Фазовые равновесия в квазибинарном разрезе CaNaPO<sub>4</sub> - CaKPO<sub>4</sub> // Тезисы XXIII Международной студенческой конференции «Ломоносов», сборник тезисов, Москва, Россия, 2016*
23. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А.. *Фазовые равновесия в системе CaNaPO<sub>4</sub> - CaKPO<sub>4</sub> // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”, статья в сборнике, 2015*

## Ceramic biocomposites in MgNaPO<sub>4</sub> – Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> system

*Milkin P.A.*

Supervisor: Ph.D., Assoc.Prof. Putlyayev V.I.

The rapid growth of the population leads to an increase in the need for biomaterials intended for the regeneration and replacement of soft and hard tissues, including bone. Currently, biocompatible ceramic materials, in particular, based on magnesium phosphates, have considerable perspectives for practical application. The creation of such materials will help to maintain and improve the quality of life of the patient and reduce the period of his recovery.

Advance in the field of osteoplastic materials is supposed to be in the development of porous ceramics, which, ideally, should serve as a scaffold for various cells and substances with biological activity, secreted into the surrounding tissues at a controlled rate, as well as have biocompatibility, resorption, osteoconductivity, and sufficient strength throughout the entire time of performance. Currently, ceramics based on hydroxyapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (HA) and tricalcium phosphate Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (TCP) are used for bone regeneration. However, the level and velocity of their resorption do not meet the contemporary requirements of the regenerative treatment approach, increasing the risk of re-injury. The use of magnesium phosphates in the MgNaPO<sub>4</sub> – Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> system implies a greater solubility of the material in comparison with HA and TCP. The greater enthalpy of hydration of the Mg<sup>2+</sup> ion compared to Ca<sup>2+</sup>

overlaps its contribution to the increase in the energy of the crystal lattice. Furthermore, magnesium is able to shift the processes of bone tissue remodeling towards osteosynthesis.

Thus, the aim of this work is to develop magnesium-containing ceramic materials for osteoplasty that have greater resorption compared to HA and  $\beta$ -TCP, based on magnesium and sodium phosphates in the binary system  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ .

To achieve this aim, the tasks were set to determine the conditions for the synthesis of magnesium orthophosphate  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  and double phosphates of magnesium and sodium -  $\text{MgNaPO}_4$  and  $\text{Mg}_4\text{Na}(\text{PO}_4)_3$ ; to establish phase relations in the double system  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ; to determine the conditions for the fabrication of dense ceramics based on  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ , its strength characteristics, as well as to estimate the resorption of such materials.

According to the results of this work, the phase relations in the double system  $\text{MgNaPO}_4 - \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  were adjusted. The conditions for dense ceramics fabrication based on  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  were established and the strength characteristics of these ceramic materials were evaluated. For the first time, theoretical (based on various thermodynamic models) and experimental estimations of the solubility (resorption) of ceramic materials based on  $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  were realized. The ceramic materials proposed in this paper have a higher resorption capacity in comparison with the traditionally used HA and TCP; phase transformations in these phosphates are either absent or have a small volume effect, which favorably affects the mechanical characteristics of the ceramics. The materials studied in this paper can be recommended for further research as candidates for new magnesium-containing biocomposites for bone reconstruction.

## **Формирование многослойных структур на несущей основе из анодного оксида алюминия для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов**

*Гордеева Е.О.*

Руководители: к.х.н., н.с. Росляков И.В., к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Одной из ключевых технологий, которая в ближайшем будущем может стать доминирующей на рынке стационарных электрогенераторов, является технология твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для повышения экономической привлекательности ТОТЭ, которые в настоящее время, как правило, функционируют при 800 – 1000 °С, необходимо снижение рабочих температур до среднетемпературного диапазона (500 - 700 °С). С понижением рабочей температуры значительно увеличивается омическое сопротивление твердого электролита, вследствие чего эффективность работы ТОТЭ снижается. Одним из способов решения данной проблемы является уменьшение толщины слоя твердого электролита от текущего значения ~ 300 мкм до уровня менее 10 мкм. Применение материалов микронной толщины может быть реализовано путем перехода от традиционной электролит-поддерживающей конструкции ТОТЭ, на поверхности которой формируют электроды, к многослойным структурам катод/электролит/анод на поверхности пористой несущей основы. Материал несущей основы должен обеспечивать одновременно достаточную механическую прочность системы с сохранением высокой газопроницаемости, а также возможность формирования газоплотных многослойных структур на её поверхности. Перспективным кандидатом для апробации данного подхода является анодный оксид алюминия (АОА) благодаря наличию прямых каналов, которые могут быть использованы для доставки топлива к одному из электродов топливной ячейки, высокой термической стабильности пористой



структуры и близости коэффициента термического расширения с соответствующей величиной для традиционных материалов ТОТЭ.

Целью данной работы является разработка основ создания нового класса ТОТЭ на несущей основе из АОА, пригодных к эффективной работе в условиях средних температур (500 - 700 °С).

Пористую несущую основу формировали методом анодирования алюминия в 0,1 М Н<sub>3</sub>Р<sub>0</sub> при 195 В. Последующий многостадийный отжиг приводит к кристаллизации АОА в фазу корунда и позволяет получить материал, пористая структура которого устойчива при 1400 °С. Диаметр пор АОА равен 346 ± 53 нм, пористость ~ 40%, проницаемость по азоту 1163 ± 45 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч). На поверхность АОА с помощью магнетронного напыления наносили слой платины толщиной 0,5 ± 0,1 мкм, выступающий в качестве электрода.

В качестве твёрдого электролита в работе использовали диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ). Суспензию YSZ наносили на поверхность АОА методом центрифугирования по двухстадийной программе (500 об./мин. в течение 5 секунд, 3000 об./мин. в течение 60 секунд). Согласно данным дилатометрии, спекание YSZ толщиной 4,8 ± 0,2 мкм на поверхности АОА происходит при температурах выше 1200 °С. Оптимальные условия рекристаллизации YSZ включают отжиг многослойных структур по двухстадийной методике при температурах 1400/1200 °С. Показано, что термическая обработка приводит к спеканию слоя YSZ (усадка ~ 40%) и формированию керамических покрытий со средним размером кристаллитов ~ 1 мкм. Проводимость YSZ при температурах 600 - 900 °С составляет 1·10<sup>-3</sup> - 4·10<sup>-2</sup> См/см и попадает в диапазон значений, характерных для толстых слоёв твердого электролита YSZ.

Таким образом, апробированные подходы позволяют получать ТОТЭ на несущей основе из АОА и имеют большие перспективы для дальнейшего практического использования.

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

1. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Лысков Н.В., Напольский К.С. *Формирование электрохимических многослойных структур на несущей основе из анодного оксида алюминия для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов* // **LIV школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, Санкт-Петербург, Россия, 2020.
2. Лысков Н.В., Галин М.З., Пуха В.Е., Росляков И.В., Гордеева Е.О., Напольский К.С. *Разработка методов формирования тонкоплёночных покрытий твёрдого электролита YSZ на пористых подложках из анодного оксида алюминия* // **Конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики»**, Санкт-Петербург, Россия, 2019.
3. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. *Aluminium anodizing in selenic acid: electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes* // **1st International Young Scientist Forum (IYSF2019)**, Зальцбург, Австрия, 2019.
4. Gordeeva E.O., Roslyakov I.V., Napolskii K.S. *Aluminium anodizing in selenic acid: electrochemical behaviour, porous structure, and ordering regimes* // **Electrochimica Acta**, 2019, V. 307, P. 13-19.
5. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Садыков А.И., Сучкова Т.А., Петухов Д.И., Шаталова Т.Б., Напольский К.С. *Эффективность формирования пористых оксидных плёнок при анодном окислении алюминия* // **Электрохимия**, 2018, Т. 54 (№11), с. 999-1009.
6. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Анодное окисление алюминия в различных электролитах: закономерности формирования упорядоченной пористой структуры* // **XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ - 2018»**, Москва, Россия, 2018.

7. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах* // **ЛП школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, Санкт-Петербург, Россия, 2018.
8. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Анодное окисление алюминия в различных электролитах: Роль электродных процессов* // **Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов»** памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Москва, Россия, 2017.
9. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Формирование пористых пленок анодного оксида алюминия в растворе селеновой кислоты* // **IV международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия»**, Петрозаводск, Россия, 2017.
10. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. *Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina* // **Electrochimica Acta**, 2017, V. 241, P. 362-369.
11. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Контроль упорядочения структуры анодного оксида алюминия* // **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Уфа, Россия, 2017.
12. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Роль кинетики электродных процессов в упорядочении структуры анодного оксида алюминия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2017»**, Москва, Россия, 2017.
13. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Упорядочение структуры анодного оксида алюминия в различных электролитах* // **XV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Звенигород, Россия, 2016.
14. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Закономерности упорядочения структуры пористых оксидных плёнок на поверхности алюминия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2016»**, Москва, Россия, 2016.
15. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Электрохимические аспекты формирования упорядоченной системы пор в пленках анодного оксида алюминия* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, Россия, 2016.
16. Росляков И.В., Гордеева Е.О., Напольский К.С. *Электрохимические аспекты упорядочения структуры анодного оксида алюминия* // **XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Звенигород, Россия, 2015.

# **Fabrication of multilayer structures on anodic alumina supports for intermediate-temperature solid oxide fuel cells**

*Gordeeva E.O.*

Supervisors: PhD in Chemistry, Research Scientist Roslyakov I.V.,  
PhD in Chemistry, Principal Research Scientist Napolskii K.S.

One of the key technologies that may dominate the market of stationary power generators soon is the solid-oxide fuel cells (SOFC). SOFC usually operate at 800 – 1000 °C. To increase their commercial value, it is necessary to decrease in the operating temperature to the intermediate range (500 – 700 °C). With a decrease in the operating temperature, the ohmic resistance of the solid electrolyte increases significantly, which reduces the efficiency of the SOFC. One way to solve this problem is to decrease the thickness of the solid electrolyte layer from the actual value of ~ 300 microns to less than 10 microns. This approach can be realized by changing from the traditional electrolyte-supported SOFC design, on which the electrodes are formed, to the multilayer structures of the cathode/electrolyte/anode on the surface of the porous support. The support material's obligatory properties are as follows: high mechanical strength, high gas permeability, and low enough surface roughness, which allows one to deposit a gas-tight thin layer on the support surface. A promising candidate for this approach is anodic aluminium oxide (AAO). AAO possesses high thermal stability, the thermal expansion coefficient that close to the corresponding value for traditional SOFC materials, and straight cylindrical channels that can be used for fuel delivery.

The aim of the present work is development of a new class of SOFC on the AAO supports, suitable for effective operation at the intermediate temperature range (500 – 700 °C).

The porous supports were formed by aluminum anodizing in 0.1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> at 195 V. To obtain supports with stable porous structure at 1400 °C, AAO films were treated using multi-stage annealing. After crystallization, corundum AAO supports with pore diameter of 346 ± 53 nm, the porosity of ~ 40%, nitrogen permeability of 1163 ± 45 m<sup>3</sup> / (m<sup>2</sup>·atm·h) were obtained. Then a platinum layer of 0.5 ± 0.1 microns thick, acting as an electrode, was deposited to the AAO surface using magnetron sputtering.

Yttria-stabilized zirconia (YSZ) was used as a solid electrolyte. YSZ suspension was spin-coated on the AAO support using a two-stage technique (500 rpm for 5 seconds, 3000 rpm for 60 seconds). According to dilatometry, the sintering of the YSZ layer with a thickness of

4.8 ± 0.2 microns on the AAO support occurred at temperatures above 1200 °C. Optimal conditions for YSZ recrystallization included two-stage annealing of multilayer structures at temperatures of 1400/1200 °C. It was shown that the thermal treatment leads to the sintering of the YSZ layer (shrinkage of ~ 40%) and the formation of ceramic coatings with an average size of crystallites of ~ 1 micron. The conductivity of YSZ at temperatures of 600 – 900 °C was 1·10<sup>-3</sup> – 4·10<sup>-2</sup> S/cm. This range of conductivity is typical for thick layers of YSZ solid electrolyte.

Summarizing, the proposed approach allows one to obtain SOFC on the AAO supports and have great prospects for the future thin-film SOFC development.

# Твердые полимерные электролиты на основе полиэтиленоксида для литиевых аккумуляторов

*Безуглов И.А.*

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

Металлический литий в качестве отрицательного электрода для литиевых аккумуляторов открывает большие возможности в улучшении энергетических характеристик химических источников тока, так как обладает наибольшей теоретически возможной удельной емкостью. Однако, его использование в традиционных литий-ионных аккумуляторах на данный момент невозможно в виду его высокой реакционной способности и морфологической нестабильности в процессе электроосаждения. Большой интерес в решении этой проблемы представляет использование твердых полимерных электролитов (ТПЭ), главным образом представленных электролитами на основе полиэтиленоксида (ПЭО). Хотя простейшие ТПЭ на основе ПЭО имеют недостаточную ионную проводимость для обеспечения высоких энергетических характеристик, существует множество способов ее повышения. Одним из таких способов является использование смесей ПЭО с другими полимерами.

Цель данной работы состоит в получении смесового ТПЭ, обладающего улучшенными характеристиками по сравнению с индивидуальным ПЭО. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: установить концентрационную и температурную зависимости проводимости, определить какие параметры ТПЭ изменяются при варьировании состава и как это влияет на проводимость, оптимизировать состав электролита.

ТПЭ состава ПЭО:поливинилидендифторид (ПВДФ) в диапазоне концентраций ПВДФ 10 – 40 % с использованием бис-трифторметилсульфонилимида лития (LiTFSI) в соотношении ЭО:Li = 3, 6, 8, 10, 20 были получены методами горячего прессования и формования из раствора пропиленкарбоната. При помощи спектроскопии электрохимического импеданса были измерены ионная проводимость и числа переноса по  $\text{Li}^+$ . Методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии определены температуры стеклования и степень кристалличности образцов.

Увеличение концентрации ПВДФ приводит к снижению кристалличности, заметному при использовании поляризационной оптической микроскопии, но фактически снижает число переносчиков заряда. Однако, добавка ПВДФ позволяет растворить в электролите дополнительное количество соли, что приводит к увеличению проводимости.

В работе было показано, что возможно улучшить проводимость ТПЭ на основе ПЭО при его использовании в смеси с ПВДФ. Полученные ТПЭ усиливают диссоциацию соли при сохранении механической стабильности.

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

# **Poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes for lithium batteries**

*Bezuglov I.A.*

Supervisor: Ph.D, leading researcher, Itkis D.M.

Metal lithium as a negative electrode for lithium batteries provides great opportunities for improving energy characteristics of chemical power sources due to its highest theoretical capacity. However, nowadays its application in conventional lithium-ion batteries is hindered by its high reactivity and tendency to develop morphological instability during electrodeposition. In this case using solid polymer electrolytes (SPE) based on poly(ethylene oxide) (PEO) would be of great interest. Although the simplest PEO-based SPEs have insufficient ionic conductivity to provide high energy characteristics, there are many ways to enhance it. A possible approach is to utilize PEO blends with other polymers.

Purpose of this work is to synthesize blend SPE with improved characteristics compared to an individual PEO. The goals are to investigate influence of another polymer introduction, examine concentration and temperature dependence of conductivity, optimize SPE composition.

PEO: polyvinylidene fluoride (PVDF) SPEs with PVDF content in range 10 – 40 % and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) salt with EO:Li ratio = 3, 6, 8, 10, 20 were prepared using hot-press and propylene carbonate solution casting technique. Ionic conductivity and  $\text{Li}^+$  transference numbers were evaluated using electrochemical impedance spectroscopy. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry were employed to determine glass transition and crystallinity.

PVDF content enlargement leads to crystallinity decrease proved by polarized optical microscopy but drop down charge-carriers amount. However, PVDF introduction allows extra salt dissolution which leads to conductivity enhancement.

In this work refinement possibility of PEO-based SPE was shown. Resulted SPEs improve salt dissociation ability simultaneously with mechanical strength retention.

# **Термодинамическая модель экстракционной системы вода – азотная кислота – нитрат лантана – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол**

*Архитин А.С.*

Руководитель: к.х.н., доц. Коваленко Н.А.

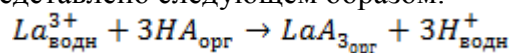
В настоящий момент редкоземельные элементы (РЗЭ) используются во многих отраслях. Эффективный способ разделения РЗЭ – жидкофазная экстракция. Одним из этапов разработки технологии является построение термодинамической модели экстракционной системы. Для этого необходимы экспериментальные данные о фазовых равновесиях. Однако, данные, представленные в литературе, дают лишь весьма ограниченные знания о коэффициентах распределения лантана в экстракционных системах с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК). Таким образом, построение термодинамической модели без проведения дополнительных экспериментов невозможно.

Целью настоящей работы является построение термодинамической модели экстракционной системы вода – азотная кислота – нитрат лантана –

ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1) провести экстракционные опыты в исследуемой системе; 2) построить термодинамическую модель (eGLCM) исследуемой системы и определить термодинамическую константу экстракционного равновесия.

Экспериментальная работа включала в себя экстракционные опыты и анализ равновесных жидких фаз. На первом этапе в делительной воронке смешивали исходную водную ( $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) и исходную органическую (Д2ЭГФК + о-ксилол) фазы. Смесь перемешивалась на шейкере в течении часа и термостатировалась при 25 °С в течение 48 часов. После этого фазы разделяли. На втором этапе работы проводили определение составов исходных и равновесных фаз. Содержание лантана в водных растворах определяли с помощью ИСП-МС метода. Количественную реэкстракцию La в водный раствор с последующим использованием ИСП-МС метода проводили для определения лантана в органических растворах. Азотную кислоту в водных растворах определяли с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования. Также были измерены плотности всех исходных и равновесных водных и органических фаз.

В связи с крайне низкой взаимной растворимостью воды/азотной кислоты и Д2ЭГФК/о-ксилола, термодинамические свойства равновесных фазы можно описывать независимо друг от друга. Водная фаза состоит из воды, азотной кислоты и нитрата лантана, а органическая фаза – из Д2ЭГФК (НА), о-ксилола и ди-(2-этилгексил)фосфата лантана ( $\text{LaA}_3$ ). В исследуемой области составов ( $c(\text{HNO}_3) < 1 \text{ M}$ ) экстракционное превращение может быть представлено следующим образом:



В результате экспериментальной работы были проведены экстракционные опыты в исследуемой системе, определены исходные составы, содержание лантана в равновесных фазах, содержание азотной кислоты в водных фазах, а также измерены плотности всех исследуемых растворов. На основании этих данных была построена обобщенная модель локального состава (eGLCM) экстракционной системы, а также рассчитана термодинамическая константа экстракционного равновесия.

Таким образом, были изучены жидкофазные равновесия в исследуемой системе и сделан вывод: экстракционные равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат лантана – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – о-ксилол в области составов ( $c(\text{HNO}_3) < 1 \text{ M}$ ) могут быть описаны с помощью информации о термодинамических моделях водной и органической фаз, а также константы равновесия реакции перехода лантана из водной в органическую фазу за счет образования ди-(2-этилгексил)фосфата лантана.

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

1. Kolesnik I.V., Aslandukov A.N., Arkhipin A.S., Kozlov D.A. *Hydrothermal Synthesis of Layered Titanium Phosphate  $\text{Ti}_2\text{O}_2\text{H}(\text{PO}_4)[(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4]_2$  and Its Potential Application in Cosmetics* // **Crystals**, 2019, 9 (7), p. 332-342, doi: 10.3390/cryst9070332.
2. Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S., Arkhipin A.S., Kovalenko N.A. *Thermodynamic Properties of Ternary Solutions in the Water–Nitric Acid–Rare Earth Nitrate (Pr, Nd, Sm) Systems at 298.15 K* // **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2016, 69 (7), p. 3295-3302, doi: 10.1021/acs.jced.6b00357.
3. Kovalenko N.A., Kurdakova S.V., Arkhipin A.S., Maksimov A.I., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic Modeling and Experimental Investigations in the System Formed by Water, Nitric Acid, Neodymium Nitrate, o-Xylene and D2EHFA* // **XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019)**, Saint Petersburg, Russia, June 19-23, 2019, p. 315.
4. Архипин А.С. *Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат* // **Матери-**

алы IX научной конференции молодых ученых «Иновации в химии: достижения и перспективы – 2018», Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.

5. Dement'ev P.D., Arkhipin A.S., Kovalenko N.A. *LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA IN THE  $H_2O - HNO_3 - (C_4H_9O)_3PO - Nd(NO_3)_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3$  SYSTEM* // **XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)**, Akademgorodok, Novosibirsk, Russia, June 26-30, 2017, p. 371.
6. Kovalenko N.A., Maksimov A.I., Arkhipin A.S., Voronin G.F. *Thermodynamic modeling and experimental investigations in the  $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$  system* // **CALPHAD XLVI**, Saint-Malo, France, June 11-16, 2017, p. 211.
7. Kovalenko N.A., Maksimov A.I., Moiseev A.E., Zhilin M.A., Arkhipin A.S., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic Approach to the Separation of Rare Earth Elements* // **14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD 2016)**, Porto, Portugal, May 22-26, 2016, p. 17.
8. Архипин А.С. *Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат европия (III) – трибутилфосфат* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, Москва, Россия, 11-15 апреля 2016.

## **Thermodynamic model of the water – nitric acid – lanthanum nitrate – di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid – o-xylene extraction system**

*Arkhipin A.S.*

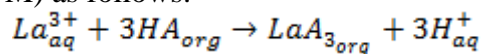
Supervisor: Ph. D., Associate Professor Kovalenko N.A.

Today rare earth elements (REEs) are used in many industries. Liquid-liquid extraction is an effective method for the separation of REEs. One of the stages of technology development is the construction of a thermodynamic model of the extraction system. This requires experimental data about phase equilibria. However, available publications give only very limited knowledge about the distribution coefficients of lanthanum in extraction systems with di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). Thus, it is impossible to construct a thermodynamic model without conducting additional experiments.

The aim of this work is to construct a thermodynamic model of the water – nitric acid – lanthanum nitrate – di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid – o-xylene extraction system. To achieve this goal, the following tasks were set: 1) to conduct extraction experiments in the investigated system; 2) to construct a thermodynamic model (eGLCM) of the investigated system and to determine the thermodynamic constant of the extraction equilibrium.

The experimental study included the extraction experiments and the analysis of the equilibrium liquid phases. At the first stage, the initial water ( $H_2O + HNO_3 + La(NO_3)_3$ ) and the initial organic (D2EHPA + o xylene) phases were mixed in a separating funnel. The mixture was stirred on a shaker for an hour and was thermostated at 25 °C for 48 hours. After that, the equilibrium phases were separated. At the second stage of this study, the compositions of the initial and equilibrium phases were determined. The content of lanthanum in the aqueous solutions was determined by ICP-MS method. For determination of La in the organic phases, multistage reextraction was used with further analysis by ICP-MS method. The content of nitric acid in aqueous solutions was determined by potentiometric acid-base titration. The densities of all initial and equilibrium water and organic phases were also measured.

The thermodynamic properties of equilibrium phases may be described independently from each other, due to the extremely low mutual solubility of water/nitric acid and D2EHPA/o-xylene. The aqueous phase consists of water, nitric acid and lanthanum nitrate, the organic phase consists of D2EHPA (HA), o-xylene and di-(2-ethylhexyl) phosphate of lanthanum (LaA<sub>3</sub>). The extraction transformation may be represented in the studied area of compositions (c(HNO<sub>3</sub>) < 1 M) as follows:



The extraction experiments were conducted in the investigated system, the initial compositions, the content of lanthanum in the equilibrium phases, the content of nitric acid in the water phases were determined and the densities of all the studied solutions were measured, as a result of the experimental work. Based on these data, a generalized local composition model (eGLCM) of the extraction system was constructed, and the thermodynamic constant of the extraction equilibrium was calculated.

Thus, liquid-phase equilibria in the investigated system were studied and the conclusion was made: the extraction equilibria in the water – nitric acid – lanthanum nitrate – di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid – o-xylene system in the composition range (c(HNO<sub>3</sub>) < 1 M) may be described using the information about thermodynamic models of the aqueous and organic phases and the equilibrium constant of the lanthanum transition reaction from the aqueous to the organic phase due to the formation of di-(2-ethylhexyl) phosphate of lanthanum.

## **Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>**

*Нестеров А.В*

Руководители: к.х.н., доцент Коваленко Н.А., к.х.н., н.с. Белова Е.В.

При производстве 1 т фосфорной кислоты из апатитов путём вскрытия серной кислотой в качестве побочного продукта образуется 3.6–6.2 т фосфогипса, основными компонентами которого являются гипс, полугидрат или безводный сульфат кальция, захватывающие при осаждении большое количество примесей. Большинство современных способов переработки фосфогипса являются нерентабельными. Поэтому в России ежегодно в отвалах накапливается около 15 млн тонн фосфогипса. В лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ проводятся исследования, направленные на разработку новой технологии переработки фосфогипса, которая основана на проведении при определенных условиях превращения фосфогипса в сингенит (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·CaSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), за счет чего примеси оказываются в растворе, а полученные кристаллы можно отделить. Превращение обратно из сингенита в гипс может осуществляться в присутствии серной кислоты. Полученный таким образом гипс уже имеет более высокую чистоту. Проблему выбора оптимальных условий, при которых эти процессы реализуются, возможно решить путем построения термодинамической модели многокомпонентной системы которая помимо воды, серной кислоты, сульфатов калия и кальция включает в себя соединения, содержащиеся в исходном сырье. В качестве объекта исследования в данной работе была выбрана система H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub>.

Цель настоящей работы – описать равновесия жидкость-пар и жидкость-кристаллическая фаза в системе H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – CaSO<sub>4</sub>. Для достижения поставленной цели в ходе работы были сформулированы следующие задачи: 1) сбор и критический анализ литературных данных о термодинамических свойствах фаз и фазо-



вых равновесиях в системе  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  и в ее бинарных и тройных подсистемах, 2) выбор термодинамической модели для описания свойств фаз и 3) расчет её параметров.

Для описания равновесий жидкость–пар и жидкость–кристаллическая фаза в настоящей работе была выбрана модель Питцера–Симмонсона–Клегга. К достоинствам этой модели можно отнести её гибкость, применимость к широкому кругу объектов и то, что в качестве концентрационной шкалы в ней используется мольная доля, что позволяет описывать свойства растворов в широком концентрационном интервале – от бесконечно разбавленного раствора до насыщенного. При оптимизации параметров была использована программная реализация модели Питцера–Симмонсона–Клегга, созданная в лаборатории химической термодинамики в программной среде MATLAB. Нахождение параметров модели проводилось методом наименьших квадратов, который заключается в минимизации суммы квадратов разности отклонений между экспериментальными и рассчитанными с помощью модели величинами.

В данной работе было показано, что имеющиеся в литературе параметры модели Питцера–Симмонсона–Клегга для бинарных подсистем применимы для описания фазовых равновесий жидкость–пар и жидкость–твёрдое. По литературным данным о фазовых равновесиях в системе  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  была проверена корректность модели, построенной в настоящей работе при термодинамическом моделировании систем меньшей размерности.

Введение параметров тройных взаимодействий позволяет описывать и предсказывать фазовые равновесия в тройных подсистемах в широком концентрационном и температурном диапазонах. Для надежного описания термодинамических свойств растворов в системе  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  и проверки предсказательной способности модели необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

### Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/alexnest87/>):

1. Polyakov A.Yu, Nesterov A.V., Goldt A.E., Zubuyuk V., Dolgova T., Yadgarov L., Vinsic B., Fedyanin A.A., Tenne R., Goodilin E.A. *Optical properties of multilayer films of nanocomposites based on  $WS_2$  nanotubes decorated with gold nanoparticles*// **Journal of Physics: Conference Series**, V.643, №1, DOI: 10.1088/1742-6596/643/1/012046
2. Нестеров А.В., Поляков А.Ю. *Синтез и исследование оптических свойств плёнок композитного наноматериала на основе нанотрубок  $WS_2$  и наночастиц золота*// **Тезисы докладов на Международном молодежном научном форуме Ломоносов-2015**. Макс Пресс Москва, 2015.
3. Polyakov A.Yu, Nesterov A.V., Goldt A.E., Lebedev V.A., Tenne R., Goodilin E.A. *Synthesis and study of ordering in thin films of nanocomposites based on  $WS_2$  nanotubes and gold nanoparticles*// **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”**. V. 2. Интерконтакт Наука Москва, 2015. P. 556–559.
4. Нестеров А.В., Дзубан А.В. *Термодинамические свойства растворов в системе  $H_2O - HNO_3 - Ca(NO_3)_2 - Pr(NO_3)_3$* // **Материалы VII научной конференции молодых ученых “Инновации в химии: достижения и перспективы – 2016”**, 11–15 апреля 2016, Издательство “Перо” Москва, 2016, С. 682.
5. Dzuban A.V., Nesterov A.V. *Thermodynamic properties of mixed solutions of rare earths and calcium nitrates*// **29th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT-2017)**, Bucharest, Romania, 18-21 May 2017, Book of Abstracts. 2017. P. 256.
6. Dzuban A.V., Nesterov A.V. *Thermodynamic properties of ternary aqueous solutions in the system  $H_2O - HNO_3 - Ca(NO_3)_2 - Nd(NO_3)_3$* // **Abstracts of the XXI International**

**Conference on Chemical Thermodynamics in Russia** (RCCT-2017, June 26-30, Academgorodok, Novosibirsk). NIIC SB RAS Novosibirsk, 2017. P. 235.

7. Нестеров А.В. Дзубан А.В. *Термодинамические свойства растворов в системе  $H_2O-Ca(NO_3)_2-Nd(NO_3)_3$* // **Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы–2017»**, 10–14 апреля 2017, Издательство Перо Москва, 2017.
8. Нестеров А.В. *Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима*// **Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы–2018»**, 9–13 апреля 2018, Издательство Перо Москва, 2018, С. 933.

## **Thermodynamic properties and phase equilibria in the $H_2O-H_2SO_4-K_2SO_4-CaSO_4$ system**

*Nesterov A. V.*

Supervisor: PhD, Assistant Prof. Kovalenko N.A., PhD, R. Belova E.V.

Leaching of apatites with sulfuric acid yields phosphoric acid, as well as a by-product - phosphogypsum, 3.6-6.2 tons of which is produced per 1 ton of the acid. The by-product consists mostly of gypsum, hemihydrate or anhydrous calcium sulfate. Being precipitated, these substances capture a large amount of impurities. Most of the modern methods of phosphogypsum processing are unprofitable. Therefore, about 15 million tons of phosphogypsum produced in Russia are added to stacks annually. A new technology for phosphogypsum processing is developed in the laboratory of chemical thermodynamics of the Faculty of Chemistry of Lomonosov Moscow State University. The technology is based on a conversion of phosphogypsum to syngenite ( $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ ) under certain conditions. This phase transition makes it possible to separate obtained crystals from solution which concentrates the impurities. Conversion from syngenite back to gypsum can be performed in a presence of sulfuric acid. Gypsum obtained by such a method has already a higher purity. The optimizing conditions for these processes is a problem, which can be solved by using a thermodynamic model of a multicomponent system. This system should consist of water, sulfuric acid, potassium and calcium sulfates and some other components presented in the raw material. The  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  system was selected as an object of a study in this work.

The aim of this work was to describe vapor–liquid and solid–liquid equilibria in the  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  system. The following tasks were set to achieve the goal: 1) to collect and assess literature data on the thermodynamic properties of phases and phase equilibria in the  $H_2O - H_2SO_4 - K_2SO_4 - CaSO_4$  system and its binary and ternary subsystems, 2) to choose a thermodynamic model to describe the phase properties and 3) to parameterize the model.

The Pitzer–Simonson–Clegg model was applied in this work to describe vapor–liquid and solid–liquid equilibria. The advantages of the model are flexibility and applicability to a wide range of objects. Moreover, the molar fraction being used as a concentration scale, it is possible to describe the properties of solutions in a wide concentration range – from an infinitely dilute solution to a saturated one. A software created in the laboratory of chemical thermodynamics and based on the MATLAB environment was used to apply Pitzer–Simonson–Clegg model for parameters optimization. The model parameters were fitted by the least squares method. The objective of the method is to minimize a sum of squares of a difference between the deviations of the experimental and calculated values obtained by the model.

In this work it was demonstrated that the parameters of the Pitzer–Simonson–Clegg model for binary subsystems available in the literature were applicable for the description of vapor–liquid and solid–liquid equilibria. The literature data on phase equilibria in the  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  system were used to check the correctness of the constructed model of the current work for thermodynamic modeling of lower dimensionality systems.

The ternary interactions parameters were added to the model in order to describe and predict phase equilibria in ternary subsystems in a wide concentration and temperature ranges. It is necessary to perform some extra experiments for reliable description of the thermodynamic properties of solutions in the  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$  system and a verification of predictive ability of the model.

## **Люминесцентные материалы на основе иодокупратов цезия**

*Колесников Е.А.*

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

Данная работа направлена на изучение оптических и, в частности, люминесцентных свойств иодокупратов цезия. В предыдущее десятилетие в роли материала для солнечных ячеек получили развитие свинецсодержащие галогениды со структурой перовскита. К 2020 году эффективность фотоэлементов на основе сложных иодидов свинца с перовскитоподобной структурой достигла 25,2 %, что сопоставимо с кремниевыми аналогами. В то же время сами перовскитоподобные иодиды и бромиды свинца подвержены деградации под действием солнечного света и атмосферы, а также содержат токсичный элемент - Рb. Это одна из причин актуальности исследования оптических и транспортных свойств других прямозонных полупроводниковых соединений из числа галогенидов, в теории, способных заменить соединения свинца. В 2018 году опубликованы исследования фотолюминесценции иодокупрата цезия  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ , демонстрирующего высокий квантовый выход (более 90 %). Таким образом, несмотря на то, что иодокупраты цезия неперспективны в роли светопоглощающего компонента фотоэлементов, они актуальны для оптоэлектронных устройств. В то же время, природа фотолюминесцентных процессов в этих материалах остается дискуссионной.

В данной работе исследовалась возможность изовалентного замещения Cs и Cu в иодокупратах цезия на аналоги большего ионного радиуса, а также влияние такого замещения на структурные и оптические свойства фаз. Это может позволить пролить свет на природу фотолюминесцентных процессов в иодокупратах. В числе задач работы - разработка способов получения нелегированных и замещенных иодокупратов цезия  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  и  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$  в формах порошка, ориентированной и неориентированной пленки, а также монокристаллов с целью анализа влияния анизотропии на люминесцентные свойства. Проведены исследования фазовых равновесий в тройных системах  $\text{CsI} - \text{CuI} - \text{AgI}$  и  $\text{CsI} - \text{A}^1\text{I} - \text{CuI}$ , где  $\text{A}^1$  - органический катион: метиламмоний -  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , формамидиний -  $\text{H}_2\text{NCHNH}_2^+$ .

В синтезе иодокупратов применены растворные (рост кристаллов, удаление растворителя) и твердофазные методы синтеза (синтез в ампуле при нагревании, механохимический метод синтеза). Элементный анализ состава изучался с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Исследование фазового состава проводилось с помощью рентгенофазового анализа. Оптические характеристики изучались спектроскопией диффузного отражения и фотолюминесцентной спектроскопией. Пленки иодокупратов анализировались оптической и сканирующей электронной микроскопией.

Были получены порошки, кристаллы и пленки иодокупратов. Показано, что наблюдаемые эффекты анизотропии иодокупратов цезия не оказывают заметного влияния на фотолюминесцентные свойства.

В тройной системе CsI – CuI – AgI установлены линии квазибинарных разрезов и оценены области существования твердых растворов. Установлена взаимосвязь вида спектров фотолюминесценции иодокупратов цезия от степени замещения серебром и органическими катионами.

Показано, что положение полос фотолюминесценции изменяется в иодокупратах лишь при замещении катиона меди, при этом замена цезия на более крупный катион не приводит к заметным сдвигам. Таким образом, причина фотолюминесценции связана с цепями полиэдров Cu(Ag)-I и их вкладом в зонную структуру. Интенсивная фотолюминесценция иодокупратов может происходить из самолокализации экситонов, связанных с этими цепями.

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

1. Rajabzoda S.S., Eremina E.A., Sinitsyna O.V., Maslakov K.I., Sidorov A.V., Kaplin A.V., Kolesnikov E.A., Savilov S.V., Grigorieva A.V., *Efficient solvothermal reduction of coarsescale graphene oxide // Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2020, 140(5), 109259, doi 10.1016/j.jpss.2019.109259
2. Dustov, M., Golovina, D.I., Polyakov, A.Y., Goldt, A.E., Eliseev, A.A., Kolesnikov E.A., Sukhorukova, I.V., Shtansky, D.V., Grünert, W., Grigorieva, A.V. *Silver Eco-Solvent Ink for Reactive Printing of Polychromatic SERS and SPR Substrates // Sensors*, 2018, 18 (2), p. 521-532 doi:10.3390/s18020521
3. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Кнотько А.В., Шевельков А.В. *Пленки иодокупратов (I) цезия // XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», тезисы докладов, Звенигород, Россия, 22-24 ноября, 2019, с. 114.*
4. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. *Films of Cs<sub>1+x</sub>CuI<sub>3+x</sub> (x=0, 2) // Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРПИС-2019)*, book of abstracts, Moscow, October 14-15, 2019, p. 27.
5. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Shevelkov A.V., *Optical and luminescent properties of cesium –copperiodide thin films // 5th International Fall School on Organic Electronics*, book of abstracts, Moscow region, Russia, September 15-20, 2019, p. 93.
6. Колесников Е.А., *Свойства и синтез пленок CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub> // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2019"*, сборник тезисов, г. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.
7. Колесников Е.А., *Оптические и люминесцентные свойства составов в тройной системе CsI-CuI-AgI // VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные материалы и высокочистые вещества», сборник тезисов, г. Суздаль, Россия, 1-5 октября, 2018.*
8. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Shevelkov A.V., *Optical and luminescent properties of copper and silver cesium iodides // 4th International Fall School on Organic Electronics*, book of abstracts, Moscow region, Russia, September 16-20, 2018, p. 84.
9. Колесников Е.А. *Оптические и люминесцентные свойства составов в тройной системе CsI-CuI-AgI // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2018"*, 9-13 апреля, 2018, Москва, Россия.
10. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Шевельков А.В. *Синтез и исследование оптических свойств Cs<sub>x</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>2+x</sub>(x=1, 3)// XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных ис-*

- следований к современным технологиям», тезисы докладов, 17-19 ноября, 2017, Звенигород, Россия, С. 70-71.
11. Колесников Е.А. *Синтез и исследование свойств фазы CsCu<sub>2</sub>I<sub>3</sub>* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017.
  12. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение плёнок ZnO для применения в солнечной энергетике*// **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**, сборник материалов, 22-25 ноября, 2016, Москва, Россия, с. 240-241.
  13. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. *Obtaining of the thin layers of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> and ZnO for application in solar power engineering* // **3rd International Fall School on Organic Electronics**, book of abstracts, 18-23 September, 2016, Moscow Region, Russia, p. 81.
  14. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение тонких композитных пленок CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/ZnO и CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> для применения в фотовольтаических устройствах* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016.
  15. Колесников Е.А., Белич Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение тонких композитных пленок CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> для применения в солнечной энергетике* // **XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, Звенигород, Россия 12-15 ноября, 2015.
  16. Kolesnikov E.A., Belich N.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. *Synthesis of CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite films for application in solar power engineering* // **2nd International Fall School on Organic Electronics**, Moscow Region, Russia, 20-25 September, 2015, p. 80.
  17. Колесников Е.А. *Получение тонких композитных пленок CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> для применения в солнечной энергетике* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, сборник тезисов, М.: МАКС Пресс, 2015.

## Luminescent materials based on cesium iodocuprates

*Kolesnikov E.A.*

Supervisor: Dr., associate Prof. Grigorieva A.V.

This work is focused on investigation of optical and luminescent properties of cesium copper iodides. Lead-containing halide perovskites have been widely investigated in the last decade for application in solar cells. Efficiency of solar cells based on halide perovskites have reached 25.2 % in 2020. This value matches efficiency of silicon solar cells which are widespread nowadays. However, halide perovskites are inclined to decomposition due to sunlight and atmosphere. Moreover, lead is considered to be highly toxic component. All this makes research of optical and conductive properties of other complex halides still promising and important. New complex halides as semiconductors with direct band should replace lead-based compounds in photovoltaic and optoelectronic devices. Recently, cesium iodocuprate Cs<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>I<sub>5</sub> demonstrated photoluminescent EQE of over 90%. Though iodocuprates cannot be efficient light-harvesters in solar cells, they have a room for optoelectronic applications. At the same time, origin of photoluminescent processes in iodocuprates is still under discussion.

Opportunities of the isovalent Cs and Cu substitution in iodocuprates were investigated. Dopants had larger ionic radius than lattice ions for the red shift the maximum in luminescence spectra. The evolution of structural and optical properties could reveal the nature of photoluminescent processes. A number of reliable ways of synthesis have to be found for non-substituted and substituted caesium iodocuprates, namely,  $\text{CsCu}_2\text{I}_3$  and  $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ . Powder, oriented and non-oriented films and single crystals were established for anisotropy analysis. Also research of phase equilibria in ternary systems of  $\text{CsI} - \text{CuI} - \text{AgI}$  and  $\text{CsI} - \text{A}^{\text{I}} - \text{CuI}$  ( $\text{A}^{\text{I}}$  is organic cation: methylammonium -  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ , or formamidinium -  $\text{H}_2\text{NCHNH}_2^+$ ) was provided.

Solution-processed (crystal growth, co – precipitation with solution removal by evaporation) and solid – state methods (ampoule synthesis, mechanochemical synthesis) were applied. Elemental analysis was carried out by EDX spectroscopy. Phase composition was determined using XRD. Films of iodocuprates were studied by scanning electron and optical microscopy. Optical characteristics were measured by diffuse reflectance spectroscopy and photoluminescence spectroscopy.

Eventually, powders, crystals and films of iodocuprates were obtained. It was demonstrated that the observed anisotropy effect in cesium iodocuprate films do not influence significantly on photoluminescent properties of the materials. In the ternary system of  $\text{CsI} - \text{CuI} - \text{AgI}$  the number of cross-sections were established as quasi-binary systems. The ranges of substitution solid solutions were assessed. Also, dependence of the photoluminescence spectra on the substitution range  $x$  (by silver or organic cation) was described.

It was demonstrated that replacement of cesium to organic cation did not lead to significant differences in photoluminescence. At the same time, analysis of the photoluminescence bands positions demonstrated the red shift of the PL maximum shift in case of copper substitution. Therefore, the origin of photoluminescence is related to copper (silver) – iodine polyhedral chains and their input to the band structure. The reason of the intense photoluminescence could emerge in self – trapped excitons connected with them.

## **Мембранные материалы, обладающие сорбционной селективностью, на основе наноллистов с модифицированной поверхностью**

*Садиков И.С.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Петухов Д.И.

В последние годы наблюдается огромный интерес к использованию 2D материалов для создания мембран были использованы наноллисты оксида графена, дихалькогенидов переходных металлов и многие другие двумерные материалы. Основной механизм газоразделения в таких мембранах – молекулярно-ситовой, то есть степень разделения определяется разницей кинетических диаметров молекул газа, в результате чего реализуется диффузионная селективность. Однако в литературе практически не освещена возможность использования мембран на основе слоистых двумерных соединений, обладающих сорбционной селективностью, которые могут быть использованы для ряда практических важных задач мембранного газоразделения, в частности – выделения углекислого газа и разделения углеводов.

Основной целью данной работы было создание композиционных мембран на основе наноллистов  $\text{CdTe}$  с привитым слоем олеиновой кислоты, обладающих сорбционной селективностью, для эффективного удаления конденсируемых углеводов и исследование возможности создания переключаемых мембран на основе таких систем.

Для достижения данной цели были получены композиционные мембраны на основе модифицированных наноллистов CdTe и пористых подложек анодного оксида алюминия (АОА). Для данных мембран были измерены газопроницаемость и газоселективность. Кроме того, проведено изучение процессов изменения проницаемости таких мембран под действием лазерного излучения.

В качестве пористой подложки для формирования мембран использовался анодный оксид алюминия. Раствор наноллистов CdTe в толуоле концентрацией 0,36 г/л был нанесен методом центрифугирования на пористую подложку, частота вращения 1800 об/мин.

В ходе работы были исследована микроструктура и сорбционные характеристики наноллистов CdTe. Средний латеральный размер частиц составляет 260 нм, при толщине листа в 3,4 нм, толщина привитого слоя составляет 2,1 нм, при плотности прививки – 5 нм<sup>2</sup>. Была продемонстрирована высокая сорбционная емкость данных частиц по отношению к тяжелым углеводородам, при абсолютном давлении в 2,37 атм в атмосфере CH<sub>4</sub> и n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> сорбируется 8,12 и 304 мл (н.у.)/г (олеиновой кислоты) соответственно, что объясняется капиллярной конденсацией n-бутана в межслоевом пространстве. Это позволяет предположить высокую проницаемость композиционных мембран CdTe/АОА по отношению к тяжелым углеводородам, действительно, проницаемость мембран CdTe/АОА достигает 4,91 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) по n-бутану, и составляет 0,197 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·атм·ч) по метану, что дает идеальную селективность в паре n-C<sub>4</sub>/C<sub>1</sub> равную 28,5, реальная селективность для смеси метан-бутан составляет 16,6. Под действием лазерного излучения происходит увеличение проницаемости для постоянных газов (до 65% для метана под действием λ=405 нм) и снижение проницаемости для конденсирующихся газов (до 15% для бутана под действием λ=405 нм).

Наноллисты CdTe, модифицированные олеиновой кислотой и демонстрирующие сорбционную селективность были успешно использованы для создания мембран, обладающих сорбционной селективностью по отношению к тяжелым углеводородам. Основным механизмом массопереноса в таких мембранах является механизм растворения газа в слое олеиновой кислоты и его последующая диффузия. Кроме того, было обнаружено оптически индуцированное изменение проницаемости таких мембран под действием лазерного излучения за счет локального разогрева.

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

1. Petukhov D.I., Sadilov I.S., Vasiliev R.B., Kozina L.D., Eliseev A.A., *Labyrinthine transport of hydrocarbons through the grafted laminar CdTe nanosheet membranes* // **Journal of Materials Chemistry A**, 2019, 6, 21684-21692, doi: 10.1039/C9TA07370A.
2. Sadilov I.S., Petukhov D.I., Eliseev A.A., *Enhancing gas separation efficiency by surface functionalization of nanoporous membranes* // **Separation and Purification Technology**, 2019, 221, p. 74-82, doi: 10.1016/j.seppur.2019.03.078.
3. Садиллов И.С., Петухов Д.И., Елисеев А.А., *Двумерные мембраны на основе наноллистов CdTe с поверхностью, модифицированной олеиновой кислотой, для разделения углеводородов* // **Всероссийская конференция с международным участием “Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева”**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 149-150.
4. Садиллов И.С., Петухов Д.И., Елисеев А.А., *Мембранные материалы на основе наноллистов CdTe с поверхностью, модифицированной олеиновой кислотой, для разделения углеводородов* // **Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»**, сборник тезисов Том II. Москва, Россия, 30 октября – 1 ноября 2019, с. 271-274.

5. Садиллов И.С., Петухов Д.И., Лукашин А.В., Елисеев А.А., *Способ увеличения селективности нанопористых мембран для извлечения конденсируемых компонентов из газовых смесей и модифицированная мембрана, полученная данным способом* // Патент РФ № 2696445, 01.08.2019.
6. Садиллов И.С. *Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость* // **XXVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 13-18 мая 2018, с. 58
7. Садиллов И.С. *Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018, с. 120.
8. Садиллов И.С. Петухов Д.И. *Модификация мембран анодного оксида алюминия, алкилфосфоновыми кислотами и полидиметилсилоксаном с целью увеличения их селективности по отношению к углеводородам* // **IV школа-семинар «наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» НСОПП-2017**, сборник тезисов. Петрозаводск, Россия, 9-12 октября 2017, с. 49.
9. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилфосфоновыми кислотами* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-14 апреля 2017, с. 125.
10. Садиллов И.С., Петухов Д.И. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами* // **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, 18-20 ноября 2016, с. 107.
11. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Самара, Россия, 17-23 апреля 2016, с. 54.
12. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами* // **XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016, с. 115.
13. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами* // **XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-17 апреля 2015, с. 83.



# Membrane materials with sorption selectivity based on nanosheets with modified surface

*Sadilov I.S.*

Supervisor: Ph. D, s.r.s. Petukhov D.I.

A huge rise of interest to utilization of different 2D materials, such as graphene oxide nanosheets, transition metal dichalcogenides etc. for membrane preparation was observed during past 5 years. The main mechanism of gas transport in such structures is molecular-sieving means that separation efficiency is governed by the difference in the kinetic diameters of the gas molecules. This transport mechanism defines a diffusion selectivity of membranes. At the same time, many membrane gas separation processes, such as removing carbon dioxide or heavy hydrocarbons away from natural and technological mixtures requires membranes with sorption type selectivity. But to this date, the topic of utilization 2D materials for preparation membranes with sorption type selectivity is poorly covered in the literature.

The main aim of this work was preparation composite membranes based on CdTe nanosheets with grafted layer of oleic acid demonstrating sorption selectivity for effective removal of condensable hydrocarbons and to study the possibility of preparation switchable membranes based on such system. To achieve this aim, composite membranes based on modified CdTe nanosheets and porous anodic alumina (AAO) support were obtained. For these membranes, gas permeance and gas selectivity were measured. In addition, we studied the processes of changing the membranes permeance under laser irradiation.

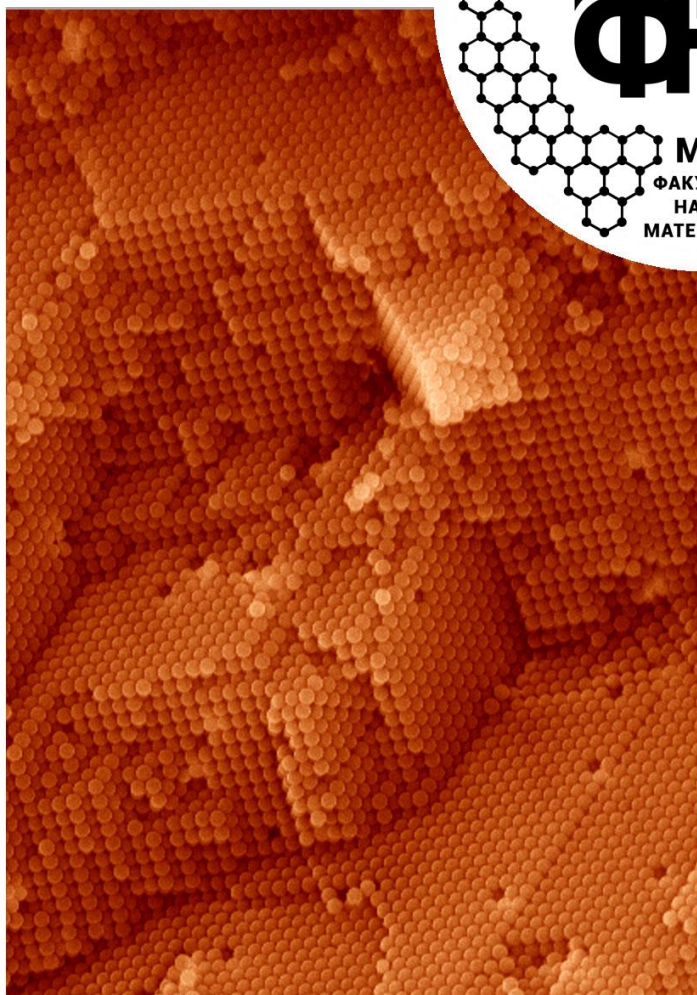
Anodic alumina was used as a porous support for membranes formation. Selective layer of CdTe nanosheets was prepared by spin coating technique from toluene solution with concentration of 0.36 g/L at 1800 rpm.

In the course of work, the microstructure and sorption characteristics of CdTe nanosheets were studied. Mean lateral particle size is 260 nm and the sheet thickness of 3.4 nm. The thickness of the grafted layer is 2.1 nm with a grafting density of 5 nm<sup>-2</sup>. The high sorption capacity of these particles towards heavy hydrocarbons was demonstrated, at an absolute pressure 2,37 atm sorption capacities are equal to 8.12 and 304 ml(STP)/g(oleic acid) for CH<sub>4</sub> and n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, respectively. High sorption capacity of n-butane can be explained due to capillary condensation in the interstitial space. This allows to suggest a high permeance of composite membranes CdTe/AAO toward heavy hydrocarbons, indeed, the permeance of CdTe/AAO membranes achieve 4.91 m<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>·atm·h) for n-butane and about 0.197 m<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>·atm·h) for methane, which results in an ideal selectivity value of 28.5 for n-C<sub>4</sub>/C<sub>1</sub> pair, the real selectivity for the butane-methane mixture is 16.6. Under laser irradiation we observe an increasing permanent gases permeance (up to 65% for methane under λ=405 nm) and suppress condensable gases permeance (up to 15% for butane under λ=405 nm), which determined switching of membrane permeance under electromagnetic field stimuli.

CdTe nanosheets modified with oleic acid and demonstrating sorption selectivity have been successfully used for preparation membranes with sorption selectivity towards heavy hydrocarbons. The main mechanism of mass transport in such membranes is the mechanism gas sorption in the oleic acid layer and its subsequent molecule diffusion. In addition, the effect of optically induced changes in the permeance of such membranes under the laser irradiation was found.

## ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.



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