

Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

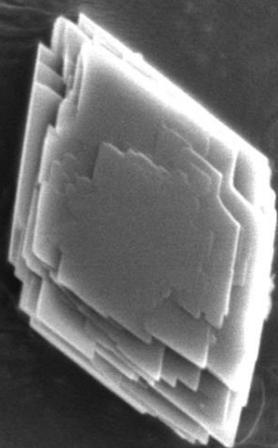
2023

часть 2



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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



СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на Факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии № 2	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	7
30 мая (вторник)	7
31 мая (среда)	9
01 июня (четверг)	11
Аннотации магистерских квалификационных работ	13
Ябланович А.	13
Лакиенко Г.П.	15
Султанова Я.В.	18
Валуева А.Д.	21
Ратовский В.Ю.	22
Дуань Ц.	26
Гусарова Е.А.	28
Моськин А.В.	33
Хуан Т.	36
Ли Ю.	38
Федоровский А.Г.	40
Иванов А.В.	42
Якимова Т.М.	45
Цзя Ч.	48
Ван Ч.	50
Ревенко А.О.	52
Чэнь Ц.	55
Го Ц.	57

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

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

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

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

Магистранты-выпускники 2023 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Российский университет дружбы народов, Санкт-Петербургский государственный университет, Тульский государственный университет, ООО «К-плюс», ООО «Нанозим», ООО «Современное вакуумное оборудование» и др. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Ариэльском университете (Израиль), Университете Корё (Южная Корея), Окинавском институте науки и технологий (Япония).

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 2013-2022 годы представлено в таблице ниже.

В 2023 году магистерские квалификационные работы будут защищать 35 выпускников магистратуры ФНМ МГУ, в т.ч. 10 студентов Совместного российско-китайского университета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и Пекинского политехнического института (МГУ-ППИ) в Шэньчжэне, проходящих включенное обучение на ФНМ. Общее число публикаций выпускников составляет 246, из них 53 статьи и 2 патента.

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

Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, электрохимии, химической технологии и новых материалов, химической энзимологии, аналитической химии химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, в Научно-исследовательском институте физико-химической биологии имени А.Н. Белозёрского МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Сколковском институте науки и технологий.

Оценивать работы будут две высококвалифицированные и объективные комиссии, возглавляемые доктором технических наук, академиком РАН Мешалкиным Валерием Павловичем и доктором химических наук, профессором РАН Кискиным Михаилом Александровичем. В состав Комиссий, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретари ГЭК – кандидат химических наук, ассистент кафедры наноматериалов ФНМ Семенова Анна Александровна и кандидат химических наук, старший преподаватель ФНМ Лунёв Алексей Михайлович.

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

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 2

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Мешалкин Валерий Павлович (председатель)	академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
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 общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
4	Васильев Роман Борисович	д.х.н., профессор, факультет наук о материалах МГУ; доцент, заведующий лабораторией химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
5	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
6	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
7	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
8	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
9	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, заместитель генерального директора по научной и инновационной работе ФИЦ Кольский научный центр РАН
10	Хейфец Людвиг Ишневич	д.ф.-м.н., профессор, в.н.с., кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
	Семенова Анна Александровна (секретарь)	к.х.н., ассистент кафедры наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

30 мая (вторник)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Ябланович Анастасия	Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанных фосфатов натрия и переходных металлов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Дрожжин Олег Андреевич; н.с. Захаркин Максим Валерьевич	к.х.н., н.с. Захарченко Татьяна Константиновна, лаборатория химических источников тока, ФИЦ ХФ РАН
11:50 – 12:35	Лакиенко Григорий Павлович	Гидротермальная карбонизация как способ получения неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Бобылева Зоя Владимировна; к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., н.с. Захарченко Татьяна Константиновна, лаборатория химических источников тока, ФИЦ ХФ РАН
12:35 – 13:20	Султанова Яна Владимировна	Влияние предварительной обработки биомассы на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Дрожжин Олег Андреевич; к.х.н., н.с. Бобылева Зоя Владимировна	к.х.н., н.с. Фатеев Сергей Анатольевич, лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Валуева Александра Денисовна	Катализаторы выделения кислорода в щелочной среде на основе соединений 3d-металлов	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Дрожжин Олег Андреевич, лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Ратовский Вадим Юрьевич	Эпитаксиальные пленки на основе гексагонального феррита лютеция: синтез из газовой фазы, структура, нелинейно-оптические и магнитооптические свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович; к.х.н., инж. Нигаард Рой Роевич	д.ф.-м.н., доц. Мурзина Татьяна Владимировна, лаборатория нелинейной оптики наноструктур и фотонных кристаллов, кафедра квантовой электроники, физический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Дуань Цзингун	Получение эpsilon-оксида железа(III) путём конверсии наночастиц гексаферрита М-типа	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Горбачев Евгений Андреевич	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич, лаборатория неорганических технологий, Отдел неорганических технологий, Курчатовский комплекс химических исследований (ИРЕА) НИЦ «Курчатовский институт»

31 мая (среда)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Гусарова Елизавета Александровна	Нековалентная самосборка ультратонких гибридных материалов на основе хромофоров и оксида графена для органической электроники	Лаборатория биоэлектрохимии, ИФХЭ РАН	д.х.н., в.н.с., проф. РАН Калинина Мария Александровна; д.х.н., в.н.с., проф. РАН Ширяев Андрей Альбертович	д.х.н., зав. лаб. Некрасов Александр Александрович, лаборатория электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах, ИФХЭ РАН
11:50 – 12:35	Моськин Артем Вячеславович	Исследование особенностей магнитного упорядочения в новых селенитах переходных металлов: $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$, $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$	Кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, физический факультет МГУ	к.ф.-м.н., н.с. Козлякова Екатерина Сергеевна	к.ф.-м.н. (PhD), доц. Карцев Алексей Иванович, кафедра физики, МГТУ им. Н.Э. Баумана
12:35 – 13:20	Хуан Тинхуэй	Изучение фазообразования в системе $Y_2O_3-SnO_2$ и исследование люминесценции твердых растворов на основе $Ln_xY_{2-x}Sn_2O_7$ ($Ln=Tb, Er, Tm, Yb$)	Лаборатории термического анализа и калориметрии, ИОНХ РАН	к.х.н., с.н.с. Рюмин Михаил Александрович; д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., н.с. Гайтко Ольга Максимовна, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Ли Юймао	Сульфаты алкиламмония как модификаторы гибридных йодоплюмбатов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., м.н.с. Удалова Наталья Николаевна	д.х.н., проф. Васильев Роман Борисович, кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ
14:35 – 15:20	Федоровский Артем Григорьевич	Разработка специализированных систем доставки терапевтических мРНК в клетки млекопитающих	Отдел взаимодействия вирусов с клеткой, НИИ ФХБ имени А.Н.Белозерского МГУ	к.б.н., зав. отд. Дмитриев Сергей Евгеньевич	к.х.н., с.н.с. Заборова Ольга Владимировна, НИЛ физико-химической механики твердых тел, кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Иванов Алексей Викторович	Новые электродные материалы на основе фосфатов ванадия для литий-ионных аккумуляторов	Центр энергетических наук и технологий (CEST), Сколковский институт науки и технологий	к.х.н., ст. преп. Федотов Станислав Сергеевич	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович, лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ

01 июня (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Якимова Тамара Михайловна	Получение биодоступных форм координационных соединений меди и изучение их противораковых и антибактериальных свойств	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Власова Ксения Юрьевна; д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна	к.б.н., асс. Семкина Алевтина Сергеевна, кафедра Медицинских нанобиотехнологий, РНИМУ им. Н.И. Пирогова
11:50 – 12:35	Цзя Чжуньюй	Материалы на основе гелей лактатов иттрия: легирование и люминесцентные свойства	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич; к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., доц. Шаталова Татьяна Борисовна, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Ван Чэньюань	Примеси прекурсоров в плёнках гибридных перовскитов $MA_xFA_{1-x}PbI_3$ и $Cs_xFA_{1-x}PbI_3$ ($MA = CH_3NH_3^+$, $FA = (NH_2)_2CH^+$): оптоэлектронные свойства и стабильность перовскитных солнечных элементов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., м.н.с. Белич Николай Андреевич; к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., н.с. Лиханов Максим Сергеевич, лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Ревенко Александр Олегович	Синтез и свойства композитов на основе наночастиц диоксида титана и металлических наночастиц для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович; м.н.с. Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна, НИЛ кинетических методов анализа, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Чэнь Цзянин	Синтез и оптические свойства тонких плёнок на основе перовскитных наночастиц со смешанным катионным и анионным составом	Лаборатория химии координационных полиядерных соединений, ИОНХ РАН	д.х.н, г.н.с., проф. Козюхин Сергей Александрович; к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич, лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
15:20 – 16:05	Го Цзыи	Стабильность перовскитных солнечных элементов с различными дырочно-проводящими слоями в условиях светового циклирования	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., н.с. Марченко Екатерина Игоревна	д.х.н., проф. Кнотько Александр Валерьевич, кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ
16:05 – 16:30	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанных фосфатов натрия и переходных металлов

Ябланович А.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А.; н.с. Захаркин М.В.

Увеличение количества используемой электроэнергии, а также увеличение доли энергии, вырабатываемой при помощи возобновляемых источников, влечет за собой повышение спроса на производство эффективных систем ее хранения. Одной из подобных систем являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), представляющие собой перспективную альтернативу широко используемым сегодня устройствам. Ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка материалов, в частности катодных, позволяющих производить аккумуляторы с заданными электрохимическими характеристиками.

Особый интерес среди известных на сегодняшний день классов катодных материалов привлекают полианионные соединения, в частности, смешанные фосфаты – соединения, содержащие в своей структуре и фосфатные (PO_4^{3-}), и пиррофосфатные ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) группы. Интерес к данным соединениям вызван относительно высокими значениями их рабочего потенциала, а также возможностью достижения больших значений удельных емкостей по сравнению с фосфатами и пиррофосфатами. Одним из возможных путей оптимизации электрохимических характеристик катодных материалов для НИА на основе смешанных фосфатов является получение твёрдых растворов на основе данных соединений путем замещения катиона переходного металла в структуре.

Целью данной работы является изучение возможности получения однофазных твёрдых растворов смешанных фосфатов состава $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), а также изучение влияния состава полученных соединений на электрохимические характеристики катодных материалов для НИА на их основе.

Синтез исследуемых соединений проводили двумя методами: методом золь-гель, а также путем твердофазного синтеза. В результате был получен ряд замещенных соединений состава $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы, получаемые твердофазным синтезом, характеризовались более высоким содержанием целевой фазы $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ по сравнению с золь-гель методом. В ряду полученных твёрдых растворов наблюдали изменения параметров элементарной ячейки, соответствующие закону Vegard. Было показано влияние длительности, температуры и атмосферы отжига на фазовый состав получаемых соединений. На основе синтезированных соединений были получены катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов. При исследовании полученных материалов методом гальваностатического заряда-разряда для ряда замещённых соединений наблюдали наличие дополнительной электрохимической активности в области потенциалов 3,6 – 4,1 В отн. Na^+/Na .

Таким образом, в работе была продемонстрирована возможность получения ряда твёрдых растворов $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0.15 - 2.75$) и показано влияние содержания марганца в твёрдом растворе на электрохимическую активность данного соединения.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/Anastasiia98/>):

1. Jablanovic Anastasiya D., Bekanova Marianna Z., Litmanovich Ekaterina A., Karpov Oleg N., Bugakov Miron A., Shandryuk George A., Ezhov Alexander A., Talroze Raisa V., Chernikova Elena V., *Monochelic Versus Telechelic Poly(Methyl Methacrylate) as a Matrix for Photoluminescent Nanocomposites with Quantum Dots* // **Molecules**, 2021, 24 (14), с. 4131, doi: <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26144131>.
2. Derikov Y.I., Yablanovich A.D., Litmanovich E.A., Amarantov S.V., Chernikova E.V., Kudryavtsev Y.V., *Stabilization of Gold Nanoparticles with Block Copolymers of Styrene and 4-Vinylpyridine Synthesized by Reversible Chain Transfer Polymerization* // **Polymer Science, Series B**, 2021, 63 (6) с. 882-893, doi: <http://dx.doi.org/10.1134/s1560090421060087>.
3. Bekanova M. Z., Neumolotov N. K., Jablanović A. D., Plutalova A. V., Chernikova E. V., Kudryavtsev Y. V., Thermal stability of RAFT-based poly (methyl methacrylate): A kinetic study of the dithiobenzoate and trithiocarbonate end-group effect// **Polymer Degradation and Stability**, 2019, 164, p. 18-27. doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.03.017>.
4. Ябланович А., Захаркин М.В., *Смешанные фосфаты натрия и переходных металлов как катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов*// **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2023**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
5. Ябланович А., Захаркин М.В., Морозова П.А., Федотов С.С., *Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе аналогов берлинской лазури*// **XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 14-18 ноября 2022, с. 206-207.
6. Jablanovic A., Zakharkin M. V., *Cathode materials for sodium-ion batteries based on sodium and transitional metal mixed phosphates* // **VII International Conference of Young Scientists (2022)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-22 ноября 2022 года, с. 56-57.
7. Ябланович А., Захаркин М.В., *Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе смешанных фосфатов натрия и переходных металлов*// **Электроактивные материалы и химические источники тока**, материалы и доклады. Москва, Россия, 30 мая – 5 июня 2022, с. 81.

Sodium and transition metal-based mixed phosphates as cathode materials for sodium-ion batteries

Jablanovic A.

Supervisors: PhD, Principal Research Scientist Drozhzhin O.A.; PhD, Research Scientist Zakharkin M.V.

An increasing demand for electricity, as well as an increase of the amount of energy generated by renewable sources, leads to necessity of the efficient energy storage systems production. Sodium-ion batteries (SIBs) present a promising candidate for this purpose. The key task in the commercialization of SIBs is the development of materials, in particular cathode materials, for production of batteries with desired electrochemical characteristics.

Polyanionic compounds present one of the most promising classes of cathode materials for SIBs. Among such systems, mixed phosphates are of particular interest. Mixed phosphates present a class of compounds with a framework composed of phosphate (PO_4^{3-}) and pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) groups linking cations of transition metals. The interest in these compounds is caused by relatively high values of their operating potential, as well as the possibility of achieving larger values of

specific capacity compared to phosphates and pyrophosphates. One possible way to optimize the electrochemical characteristics of mixed phosphate cathode materials for SIBs is through the creation of solid solutions based on these compounds, achieved by substituting transition metals.

The aim of this work is obtaining single-phase solid solutions of mixed phosphates with composition $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (where $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$), as well as study of the effect of composition on the electrochemical characteristics of cathode materials for SIBs.

Synthesis was carried out by two methods: the sol-gel method and solid-state method. As a result, a range of substituted compounds $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ was obtained. The samples obtained by solid-state synthesis were characterized by a higher content of the target phase $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ compared to the sol-gel method. In a range of obtained solid solutions, changes in the unit cell parameters corresponding to Vegard's law were observed. The effect of the duration, temperature and atmosphere of annealing on the phase composition of the resulting compounds was shown. Cathode materials for sodium-ion batteries were obtained on the basis of the synthesized compounds. The presence of additional electrochemical activity in the potential range of 3.6 – 4.1 V (vs Na^+/Na) was shown by the use of galvanostatic cycling for a number of substituted compounds.

Thus, the possibility of obtaining a range of solid solutions $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0.15 - 2.75$) has been demonstrated in the work and the effect of the manganese content in the solid solution on the electrochemical activity of this compound has been shown.

Гидротермальная карбонизация как способ получения неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов

Лакиенко Г.П.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А.; к.х.н., н.с. Бобылева З.В.

Потребность в системах накопления энергии растет с каждым годом, в роли таких систем могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Ключевая проблема при коммерциализации технологии состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА. Ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе неграфитизируемого “твердого” углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои.

Одним из способов получения неграфитизируемого углерода является гидротермальная карбонизация с последующим высокотемпературным отжигом. Она позволяет получать частицы размера ~ 1 мкм, а полученный материал отличается низкой удельной площадью поверхности (~ 1 м²), что должно положительно сказаться на электрохимических характеристиках материала. Также одной из особенностей является возможность варьирования параметров синтеза в широком диапазоне. Но как эти параметры гидротермального синтеза могут повлиять на электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода остается открытым вопросом. Целью данной работы является разработка синтетических подходов на основе гидротермальной карбонизации для получения неграфитизируемого углерода с улучшенными электрохимическими характеристиками.

В качестве источника углерода была выбрана глюкоза. Для достижения поставленной цели исследовали как параметры гидротермальной карбонизации могут повлиять на свойства неграфитизируемого углерода. Для этого варьировали концентрацию раствора глюкозы, температуру и продолжительность гидротермальной карбонизации. Второй стадией синтеза

был высокотемпературный отжиг в атмосфере аргона при 1300°C. Полученные образцы анализировали с помощью различных методов: ИК спектроскопии, элементного CHNOS-анализа, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной спектроскопии и гальваностатического циклирования.

Показано, что наилучшего результата, а именно кулоновской эффективности на первом цикле больше 90% и разрядной емкости в диапазоне 280–320 мАч/г удалось добиться при температуре > 200°C, продолжительности > 3 часов и высокой концентрации глюкозы (2,6 М) во время гидротермальной карбонизации. Прототипы НИА на основе неграфитизируемого углерода и катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ демонстрируют хорошие электрохимические характеристики: кулоновскую эффективность на первом цикле около 80% и разрядную емкость около 100 мАч/г, а также стабильную циклируемость (сохранение емкости 90% за 100 циклов).

Таким образом, наибольшее влияние на электрохимические свойства и морфологию неграфитизируемого углерода оказывает исходная концентрация раствора глюкозы. Более высокая концентрация позволяет уменьшить площадь поверхности материала, увеличить насыпную плотность и кулоновскую эффективность на первом цикле. Оптимальными условиями для синтеза неграфитизируемого углерода является поддержание температуры 200°C в течение 3 часов. Полученные образцы неграфитизируемого углерода обладают подходящими характеристиками для успешного применения в натрий-ионных аккумуляторах.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/Grigory25/>):

1. Bobyleva, Z.V., Drozhzhin, O.A., Alekseeva, A.M., Dosaev, K.A., Peters, G.S., Lakienko, G.P., Perfilyeva T.I., Sobolev N.A., Maslakov K.I., Savilov S.V., Abakumov A.M., Antipov, E.V. *Caramelization as a Key Stage for the Preparation of Monolithic Hard Carbon with Advanced Performance in Sodium-Ion Batteries* // **ACS Applied Energy Materials**, 2022, 6 (1), p. 181-190 doi: 10.1021/acsaem.2c02716.
2. Bobyleva, Z.V., Apostolova, M.O., Lakienko, G.P., Alekseeva, A.M., Drozhzhin, O.A., Antipov, E.V. *Features of the Synthesis of Functional Carbon Materials from Plant Carbohydrates* // **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 2022 57 (6), p. 871-875 doi: 10.1007/s10553-022-01320-8.
3. Lakienko, G. P., Bobyleva, Z. V., Apostolova, M. O., Sultanova, Y. V., Dyakonov, A. K., Zakharkin, M. V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov, E. V., *Sosnowski Hogweed-Based Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries*// **Batteries**, 2022, 8(10), p. 131, doi: **10.3390/batteries8100131**.
4. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Гидротермальная карбонизация как способ получения неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов*//, **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2023**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
5. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Gorshkov V.S., Drozhzhin O.A., *Influence of hydrothermal carbonization on hard carbon electrochemical performance in sodium-ion batteries*// **VII International Conference of Young Scientists (2022)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-22 ноября 2022 года.
6. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Gorshkov V.S., Drozhzhin O.A., *Influence of hydrothermal carbonization on hard carbon electrochemical performance in sodium-ion batteries*// **XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 14-18 ноября 2022 года, с. 125-126.
7. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В., *Синтез неграфитизируемого углерода с помощью гидротермальной карбонизации для натрий-ионных аккумуляторов*//

Школа молодых учёных "Электроактивные материалы и химические источники тока", сборник тезисов. Москва, Россия, 30 мая - 5 июня 2022 года, с. 53-54.

8. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В., *Синтез неграфитизируемого углерода с помощью гидротермальной карбонизации для натрий-ионных аккумуляторов*// **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2022**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022 года.
9. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В., *Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов*// **13-й Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 24-26 ноября 2021 года.
10. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., *Synthesis and functional properties of hard carbon-based composites for sodium-ion batteries*// **VII International Conference of Young Scientists (2022)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-16 ноября 2021 года.
11. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов*// **XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 20-24 сентября 2021 года.
12. Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., *Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для металл-ионных аккумуляторов* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2021**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021 года.
13. Лакиенко Г. П., Бобылёва З. В., Дрожжин О. А., *Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов* // **XVX конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии»**. Программа лекций и тезисы докладов, 13-15 ноября 2020 года, Звенигород. С. 38-39.
14. Лакиенко Г. П., Кочнев А. Р., *Синтез диминовых лигандов для координационных соединений Fe(ii), способных изменять спиновое состояние* // **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2019**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019 года

The synthesis of hard carbon anode material for sodium-ion batteries via hydrothermal carbonization

Lakienko G.P.

Supervisors: PhD, Principal Research Scientist Drozhzhin O.A.; PhD, Research Scientist Bobyleva Z.V.

The need for energy storage systems is growing every year, sodium-ion batteries (SIBs) can be used as such sources, which are a promising alternative to lithium-ion batteries (LIBs). The key problem in the commercialization of the technology is the search for electrode materials with satisfactory electrochemical characteristics. Graphite, an anode material in lithium-ion batteries, is not suitable for SIBs, since sodium ions do not intercalate into the interlayer space of graphite. For SIBs anodes, non-graphitizable hard carbon materials are used, the structure of which contains disordered graphene-like layers.

Hydrothermal carbonization followed by high-temperature annealing can be used for the synthesis of hard carbon anode materials. It allows to obtain hard carbon with small particle size (~1µm) and low specific surface area (~1 m²), which should have a positive effect on the electrochemical characteristics of the material. Also, one of the features is the possibility of varying

the synthesis parameters over a wide range. But the influence of the parameters of hydrothermal synthesis on the electrochemical characteristics of hard carbon remains an open question. The aim of this work is to develop synthetic approaches based on hydrothermal carbonization to obtain hard carbon with improved electrochemical characteristics.

Glucose was chosen as the carbon source. To achieve this goal, we investigated how the parameters of hydrothermal carbonization can affect the properties of hard carbon. For this, the concentration of glucose solution, temperature, and duration of hydrothermal carbonization were varied. The second stage of synthesis was high-temperature annealing in an inert atmosphere at 1300°C. The obtained samples were analyzed using various methods: FTIR spectroscopy, elemental CHNOS analysis, low temperature nitrogen adsorption, scanning electron spectroscopy, and galvanostatic cycling.

It was shown that the best result: the initial coulombic efficiency (ICE) is more than 90% and the discharge capacity in the range of 280–320 mAh/g was achieved at a temperature > 200 °C, duration > 3 hours and high glucose concentration of 2.6 M during hydrothermal carbonization. SIB's prototypes based on hard carbon and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials demonstrate good electrochemical characteristics: an ICE of about 80% and a discharge capacity of about 100 mAh/g, as well as good cycling stability (capacity retention of 90% for 100 cycles). Based on the data obtained, it can be concluded that the initial concentration of the glucose solution has the largest effect on the electrochemical properties and morphology of hard carbon. A higher concentration allows to reduce the surface area of the material, increase the tapped density and ICE. A temperature of 200°C and a duration of 3 hours is sufficient for hydrothermal carbonization to occur, and a further increase in these values does not lead to an improvement in the properties of the material. The obtained samples of hard carbon have suitable characteristics for successful application in sodium-ion batteries.

Влияние предварительной обработки биомассы на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов

Султанова Я.В.

Руководители: к.х.н., в.н.с., зав.лаб. Дрожжин О.А.; к.х.н., н.с. Бобылёва З.В.

Неграфитизируемый углерод является наиболее перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов. Материал отличается высокой ёмкостью и стабильной циклируемостью, простотой синтеза и широким выбором прекурсоров. Источником неграфитизируемого углерода может служить первичная биомасса (растения) и вторичная биомасса (побочные продукты и отходы производств). В настоящее время использование биоотходов в энергетических целях достаточно перспективно, так как оно способствует развитию экономики замкнутого цикла и является одним из решений устойчивого развития планеты.

Однако, углеродные материалы на основе биомассы демонстрируют подчас не удовлетворительные электрохимические характеристики по сравнению с материалами, полученными из чистых углеводов и полимеров. Для улучшения электрохимических свойств рассматривают различные синтетические подходы, в том числе осуществляют предобработку биомассы. Целью данной работы является исследование влияния предварительной обработки первичной и вторичной биомассы на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода.

В качестве источника углерода были выбраны борщевик Сосновского, биоотходы масложировой промышленности и микрокристаллическая целлюлоза в качестве «чистого» источника для сопоставления характеристик. В работе были рассмотрены методы

предварительной обработки исходного сырья на воздухе в разном температурном диапазоне с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре 1300°C. Кроме того, часть образцов была промыта раствором соляной кислоты для удаления неорганических примесей. Полученные образцы были проанализированы с помощью различных методов исследования: рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной сорбции-десорбции азота.

Материалы на основе целлюлозы показали удовлетворительные электрохимические характеристики (разрядная ёмкость 305 мАч/г и кулоновская эффективность выше 90%). Образцы неграфитизируемого углерода, синтезированные из борщевика Сосновского, демонстрировали значения разрядной ёмкости в диапазоне от 164 до 262 мАч/г. Наибольшую ёмкость продемонстрировал образец, полученный из борщевика с предварительной обработкой на воздухе и последующим отжигом. Среди образцов на основе подсолнечного жмыха наибольшую разрядную ёмкость продемонстрировал образец, полученный путём двухстадийного синтеза с температурой предварительной карбонизации 150°C и с последующим отжигом при 1300° (222 мАч/г). При повышении температуры предварительной обработки до 250°C у образцов неграфитизируемого углерода значительно снижалась ёмкость, вплоть до 9 мАч/г, что можно объяснить повышенным содержанием неорганических примесей в исходном сырье. Материалы на основе другого биоотхода масложировой промышленности, лузги, также продемонстрировали удовлетворительные электрохимические характеристики (248 мАч/г и кулоновскую эффективность 85%).

Было установлено, что предобработка сырья является необходимым шагом для получения неграфитизируемого углерода с хорошими электрохимическими характеристиками. В случае использования биомассы, такая предобработка должна включать промывку раствором кислоты. Было выявлено, что неорганические примеси вносят существенный вклад в электрохимические свойства материалов. Эти выводы важны для дальнейшего развития подходов использования биомассы в качестве источника углеродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Yana_Sultanova/):

1. Lakienko, G. P., Bobyleva, Z. V., Apostolova, M. O., Sultanova, Y. V., Dyakonov, A. K., Zakharkin, M. V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov, E. V., *Sosnowski Hogweed-Based Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries*// **Batteries**, 2022, 8(10), 131, doi: [10.3390/batteries8100131](https://doi.org/10.3390/batteries8100131).
2. Султанова Я.В., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Абакумов А.М., Антипов Е.В., *Твёрдый углерод на основе борщевика Сосновского для натрий-ионных аккумуляторов* // **XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков**, сборник тезисов. Нижний Новгород, Россия, 18-20 апреля 2023, с. 508.
3. Султанова Я.В., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Абакумов А.М., Антипов Е.В., *Неграфитизируемый углерод для натрий-ионных аккумуляторов, полученный из первичной и вторичной биомассы* //, **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2023 Секция Химия**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
4. Sultanova Y.V., Bobyleva Z.V., G.P. Lakienko, Drozhzhin O.A., *Examination of self-discharge phenomenon for hard carbon anode materials in sodium ion- batteries*// **XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 14-18 ноября 2022, с. 162-163.
5. Sultanova Y.V., Lobanov N.N., Artemyev A.A., Kritchenkov A.S., Khrustalev V.N., *Structural studies of chitosan and its composites with iron(II) hydroxide and sulfate*// **International Workshop on Chemical Crystallography and Structural Biology “The 3rd Struchkov Meeting”**, сборник тезисов. Москва, Россия, 15-19 ноября, с. 84-85.

Biomass pretreatment on the electrochemical properties of non-graphitizable carbon for sodium-ion batteries

Sultanova Y.V.

Supervisors: PhD, Principal Research Scientist Drozhzhin O.A.; PhD, Research Scientist Bobyleva Z.V.

Hard carbon (HC) is the most promising anode material for sodium-ion batteries. The material features high capacity and stable cycling, ease of synthesis, and a wide range of precursors. Primary biomass (plants) and secondary biomass (by-products and waste) can serve as a source of HC. The use of bio-waste for energy purposes is currently quite promising as it contributes to the development of a closed-cycle economy and is one of the solutions for sustainable development of our planet.

However, biomass-based carbon materials demonstrate unsatisfactory electrochemical characteristics in comparison with materials obtained from pure carbohydrates and polymers. To improve electrochemical properties, various synthetic approaches are being considered, including biomass pretreatment. The aim of this study is to investigate the influence of pretreatment of primary and secondary biomass on the electrochemical properties of HC.

The sources of carbon were Sosnowskiyi hogweed, bio-waste from the oil and fat industry, and microcrystalline cellulose as a "pure" source for comparison of characteristics. The study considered pre-treatment methods of the raw material in air at different temperature ranges, followed by annealing in an inert atmosphere at a temperature of 1300°C. In addition, some samples were washed with hydrochloric acid solution to remove inorganic impurities. The resulting samples were analyzed using various research methods, including X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, and low-temperature nitrogen sorption-desorption.

Cellulose-based materials have satisfactory electrochemical characteristics (discharge capacity 305 mAh/g and coulombic efficiency over 90%). Hard carbon samples synthesized from Sosnowskiyi hogweed demonstrated discharge capacity values ranging from 164 to 262 mAh/g. The sample with the highest capacity was obtained from common reed pretreated in air and subsequent annealing. Among the samples based on sunflower cake, the sample obtained by two-stage synthesis with a pre-carbonization temperature of 150°C and subsequent annealing at 1300°C demonstrated the highest discharge capacity (222 mAh/g). As the pre-treatment temperature increased to 250°C, the capacity of non-graphitizable carbon samples significantly decreased, down to 9 mAh/g, which can be explained by the increased content of inorganic impurities in the raw material. Materials based on another bio-waste from the oil and fat industry, husk, also demonstrated satisfactory electrochemical characteristics (248 mAh/g and coulombic efficiency 85%).

It was found that pre-treatment of the raw material is a necessary step for obtaining non-graphitizable carbon with good electrochemical characteristics. In the case of biomass, pre-treatment step should include a washing step with an acid solution. It was also found that inorganic impurities significantly affect the electrochemical properties of the materials. These findings are important for further development of approaches to using biomass as a source of carbon materials for sodium-ion batteries.

Катализаторы выделения кислорода в щелочной среде на основе соединений 3d-металлов

Валуева А.Д.

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

Использование щелочных электролитов в регенеративных топливных элементах позволяет использовать оксиды переходных металлов в качестве катализаторов электродных реакций вместо дорогостоящих традиционных катализаторов. Недавно было показано, что соединения, содержащие катионы 3d-металлов, проявляют каталитическую активность в реакциях восстановления кислорода (ORR) и выделения (OER) в щелочных средах.

Известно, что в процессе выделения кислорода активны оксиды со структурой перовскита, содержащие катионы конца 3-го ряда (такие как Fe, Co, Ni) в В-подрешетке. Целью нашей работы было исследование новых катализаторов реакции выделения кислорода на основе комплексных оксидов и оксофторидов 3d-металлов. $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{2.625-\delta}$ со структурой 314-фазы и $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}F_\delta$ со структурой перовскита были выбраны в качестве объектов исследования для изучения их каталитической активности в реакции выделения кислорода в щелочных средах.

Оксиды со структурой 314-фазы состава $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{2.625-\delta}$ ($x = 0-0,5$) были получены методом соосаждения оксалатов. Затем были синтезированы оксофториды $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}F_\delta$ ($x = 0-0,5$), с помощью фторирования исходных оксидов в запаянных медных ампулах, с использованием XeF_2 в качестве фторирующего агента. Результаты порошковой рентгеновской дифракции показали, что полученные оксиды $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{2.625-\delta}$ ($x = 0-0,5$) и оксофториды $Sr_{0.75}Y_{0.25}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}F_\delta$ ($x = 0-0,5$) являются однофазными. Было установлено, что оптимальные условия для окончательного отжига в случае $x = 0-0,4$ составляют $900^\circ C$ и 24 часа, а в случае образца $x = 0,5$ это $1100^\circ C$ и 6 часов. Однофазные оксофториды были получены путем отжига при $250^\circ C$ в течение 12 часов. По данным рентгеновской дифракции при фторировании параметры элементарной ячейки увеличивается, что косвенно указывает на встраивание анионов F в кристаллическую структуру, в кислород-дефицитные слои.

Методами ЛРСА и магнитометрии удалось подтвердить встраивание анионов F в анионную подрешетку на позиции кислородных вакансий во всей серии оксофторидов. По результатам СЭМ частицы как оксидов, так и оксофторидов спечены между собой. Их размер варьируется в пределах 500 нм – 1 мкм.

Изучение электрокаталитической активности показало, что как оксиды, так и оксофториды демонстрируют низкую стабильность в деаэрированном 1M NaOH при циклировании потенциала в диапазоне потенциалов 0,9-1,7В. Однако, оксофториды обладают более высокой активностью по сравнению с оксидами при равных значениях потенциалов. Добавление 1 ppm Fe в электролит привело к повышению активности всех исследованных образцов.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Valueva_AV/):

1. Валуева А.Д., Антипин Д.М., Истомин С.Я. *Синтез и исследование оксофторидов $SrFe_{1-x}Co_xO_{3-y}F_y$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2018. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm.
2. Валуева А.Д., Антипин Д.М., Истомин С.Я. *Синтез и исследование оксофторидов $SrFe_{1-x}Co_xO_2F$, $x=0,0, 0,4$ и $0,5$ со структурой перовскита* // **XVII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**. Программа

Catalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline media based on 3d-metal compounds

Valueva A.D.

Supervisor: PhD in Chemistry, Associate Professor Istomin S.Ya.

The use of alkaline electrolytes in regenerative fuel cells makes it possible to use transition metal oxides as catalysts for electrode reactions, instead of expensive traditional catalysts. It has recently been shown that compounds containing 3d metal cations exhibit catalytic activity in oxygen reduction (ORR) and evolution (OER) reactions in alkaline media.

In the process of the oxygen evolution, the oxides with a perovskite structure containing cations of the 3d series ending (such as Fe, Co, Ni) in the B-sublattice are known to be active. The aim of our work was to research the new catalysts for the oxygen evolution reaction based on complex oxides and oxofluorides of 3d-metals. $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.625-\delta}$ with 314-phase structure and $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.65-\delta}\text{F}_\gamma$ were selected as objects of this study to research their catalytic activity in the oxygen evolution reaction in alkaline media.

The oxides with 314-phase structure of the composition $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.625-\delta}$ ($x = 0, 0.5$) were obtained by co-deposition of oxalates. Then we were able to synthesize $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.65-\delta}\text{F}_\gamma$ oxofluorides ($x = 0, 0.5$) by performing fluorination in copper sealed ampoules using XeF_2 as fluorinating agent. Results of Powder X-ray diffraction showed that the resulting oxides $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2.625-\delta}$ ($x = 0, 0.5$) and oxofluorides $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}\text{F}_\gamma$ ($x = 0, 0.5$) are single-phased. The optimal conditions for final annealing in the case of the cobalt-containing sample were found to be 900°C and 24 hours. In case of the iron/cobalt-containing sample they were 1100°C and 6 hours. The single-phased oxofluorides were obtained by annealing at 250°C for 12 hours.

By the methods of EDX and magnetometry, it was possible to confirm the embedding of F⁻ anions into the anionic sublattice at the positions of oxygen vacancies in the entire series of oxofluorides. According to the SEM results, the particles of both oxides and oxofluorides are sintered together. Their size varies within 500 nm – 1 microns.

The study of electrocatalytic activity showed that both oxides and oxofluorides demonstrate low stability in deaerated 1M NaOH during cycling potential in the potential range of 0.9-1.7V (vs RHE). However, oxofluorides have higher activity compared to oxides at equal potentials. The addition of 1 ppm Fe to the electrolyte led to an increase in the activity of all the samples studied.

Эпитаксиальные пленки на основе гексагонального феррита лютетия: синтез из газовой фазы, структура, нелинейно-оптические и магнитооптические свойства

Ратовский В.Ю.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р.; к.х.н., инж. Нигаард Р.Р.

Гексагональный феррит лютетия (h-LuFeO_3) – термодинамически неустойчивая в автономном виде фаза, доступная в форме тонких пленок благодаря явлению эпитаксиальной стабилизации на структурно когерентных монокристаллических подложках.

Это соединение вызывает большой интерес за счет своих мультиферроидных свойств – одновременного наличия антиферромагнитного и сегнетоэлектрического упорядочений. Проблема заключается в том, что магнитные свойства h-LuFeO₃ проявляются лишь при низкой температуре, однако уже в нескольких работах по данному соединению была продемонстрирована его способность образовывать слоистые эпитаксиальные гетероструктуры с ферромагнитными фазами, что может послужить основой для создания композитных мультиферроиков с высоким коэффициентом магнитоэлектрической связи.

Таким образом, цель данной работы была сформулирована следующим образом: исследование особенностей роста эпитаксиальных пленок фазы h-LuFeO₃ и слоистых мультиферроидных композитов на ее основе, изучение их нелинейно-оптических и магнитооптических свойств.

Осаждение тонких пленок h-LuFeO₃ проводили при 900°C методом MOCVD низкого давления в установке с вертикальным горячестеночным реактором и с принципиально новым питающим устройством. Последнее основано на протяжке хлопчатобумажной нити через раствор прекурсоров и дальнейшем испарении впитанного нитью раствора в двух зонах: холодной зоне испарения растворителя и нагретой зоне испарения прекурсоров, откуда пары переносились потоком Ar в зону осаждения. В качестве прекурсоров были использованы хелатные комплексы Lu и Fe с дипивалоилметаном, растворителем служил толуол, кислород подавался в реактор отдельно. В качестве подложек использовали монокристаллические YSZ(111), YSZ(100) и Al₂O₃(001).

Тонкие пленки фазы h-LuFeO₃ разной толщины были исследованы методом генерации второй гармоники (ГВГ). На фигурах вращательной анизотропии пленок h-LuFeO₃ наблюдается наличие характерной для гексагональных ферритов двухлепестковой структуры при ненулевом угле падения света. При нормальном падении излучения наблюдается шестилепестковый вид вращательной анизотропии, что противоречит полярной пространственной группы *P6₃cm* фазы h-LuFeO₃. Такой сигнал при нормальном падении излучения может быть объяснен образованием на границе пленка/подложка напряженных слоев фазы h-LuFeO₃, принадлежащих к неполярной пространственной группе *P6₃/mmc*. В рамках работы также было показано, что такой механизм возникновения сигнала ГВГ зависит от природы выбранной подложки.

Для получения гетероструктур с мультиферроидными свойствами на первом этапе было проведено осаждение гетероструктур с чередующимися слоями h-LuFeO₃ и оксида β-Fe₂O₃. Полученные гетероструктуры β-Fe₂O₃/h-LuFeO₃ затем отжигали при 900°C и pO₂ = 10⁻¹⁵ бар, которое обеспечивалось геттером Fe/FeO, находящемся при температуре 1000°C. При этом одновременно с образованием вюстита происходило его твердофазное взаимодействие с h-LuFeO₃: ионы Fe²⁺ диффундируют в толщу пленки h-LuFeO₃ с образованием фазы LuFe₂O₄ и структур (h-LuFeO₃)_m\(LuFe₂O₄)_n. С использованием методов ГВГ и магнитооптического эффекта Керра было продемонстрировано, что полученные таким образом образцы одновременно обладают сегнетоэлектрическим и ферромагнитным упорядочениями уже при комнатной температуре.

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

1. Nygaard, R. R., Markelova, M. N., Ratovskiy, V. Yu, Shurkina, A. S., Vasiliev, A. L., Kaul, A. R., *Unusual solid-state transformations in LuFe₂O₄ films during their synthesis via MOCVD with further reduction // Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 319, 123811.
2. Kaul, A. R., Nygaard, R. R., Ratovskiy, V. Y., Vasiliev, A. L., *TSF-MOCVD – a novel technique for chemical vapour deposition of oxide thin films and layered heterostructures // Condensed Matter and Interphases*, 2021, 23(3), p. 396-405.
3. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Исследование отжига пленок диоксида ванадия в атмосфере с контролируемым давлением кислорода // Международная*

- научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 994.
4. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Исследование отжига пленок диоксида ванадия в атмосфере с контролируемым давлением кислорода* // **XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, с. 394.
 5. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Шароваров Д.И., *Влияние отжига пленок диоксида ванадия в контролируемых pO_2 - T условиях на их микроструктуру и электрические свойства* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
 6. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Ю., *Синтез и структурные характеристики тонкопленочных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-13 апреля 2021, с. 1093.
 7. Ratovskiy V.Y., Nigaard R.R., Kaul A.R., *Synthesis, structure and properties of thin film multiferroic materials based on hexagonal lutetium ferrite* // **Book of Abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 6-10 сентября 2021, с. 461.
 8. Ратовский В.Ю., Кауль А.Р., Нигаард Р.Р., *Синтез, структура и свойства тонкопленочных мультиферроидных материалов на основе гексагонального феррита лютеция* // **XX Конференции молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12 - 14 ноября 2021, с. 136-137.
 9. Шуркина А.С., Маркелова М.Н., Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Кауль А.Р., *Получение эпитаксиальных тонких пленок мультиферроика $LuFe_2O_4$ с использованием МОСVD* // **Кузнецовские чтения в ИНХ СО РАН: Шестой семинар CVD**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 июля 2022, с. 55.
 10. Шуркина А.С., Маркелова М.Н., Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Кауль А.Р., *Получение эпитаксиальных тонких пленок мультиферроика $LuFe_2O_4$ с использованием МОСVD* // **Кузнецовские чтения в ИНХ СО РАН: Шестой семинар CVD**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 июля 2022, с. 55.
 11. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Шуркина А.С., Маркелова М.Н., Кауль А.Р., *МОСVD мультиферроидных тонких пленок и эпитаксиальных гетероструктур на основе $h-LuFeO_3$* // **Кузнецовские чтения в ИНХ СО РАН: Шестой семинар CVD**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 июля 2022, с. 54.
 12. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Кауль А.Р., *МОСVD мультиферроидных эпитаксиальных гетероструктур на основе гексагонального феррита лютеция* // **"XXXII МЕНДЕЛЕЕВСКАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 мая 2022, с. 93.
 13. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Ю., *Мультиферроидные эпитаксиальные гетероструктуры на основе $h-LuFeO_3$* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.
 14. Ратовский В.Ю., Нигаард Р.Р., Кауль А.Р., *Генерация второй гармоники и магнитооптические свойства мультиферроидных тонких пленок $h-LuFeO_3$ и $LuFe_2O_4$, полученных методом МОСVD* // **АПНХ-2022: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 173.

Epitaxial films based on hexagonal lutetium ferrite: gasphase synthesis, structure, nonlinear optical and magneto-optical properties

Ratovskii V.Yu.

Supervisors: Dr. habil., prof. Kaul A.R.; PhD, eng. Nygaard R.R.

Hexagonal lutetium ferrite (h-LuFeO₃) is a thermodynamically unstable phase, that can be deposited in the thin film form due to the epitaxial stabilization on structurally coherent single-crystal substrate phenomenon. This compound is of great interest due to its multiferroic properties - simultaneous presence of antiferromagnetic and ferroelectric orders. The problem is quite low transition temperature of h-LuFeO₃ magnetic properties. Several studies on this compound, however, have already demonstrated its ability to form layered epitaxial heterostructures with ferromagnetic phases, which can serve as the basis for creating composite multiferroics with a high magnetoelectric coupling coefficient.

Thus, the purpose of this work was formulated as follows: to study the features of epitaxial h-LuFeO₃ films growth and based on it multiferroic layered composites, investigation of their nonlinear optical and magneto-optical properties.

Low-pressure MOCVD setup with a vertical hot-wall reactor and a fundamentally new feeder system was used to deposition h-LuFeO₃ thin films at 900°C temperature. The new feeder system is based on pulling a cotton thread through a solution of precursors with further evaporation of the solution absorbed by the thread in two zones: a cold solvent evaporation zone and a heated precursor evaporation zone, from where the vapors were transferred in an Ar flow to the reactor zone. Chelate complexes of Lu and Fe with dipivaloylmethane were used as precursors, toluene served as a solvent, and oxygen was supplied to the reactor separately. Single-crystal YSZ(111), YSZ(100), and Al₂O₃(001) were used as substrates.

h-LuFeO₃ thin films of different thicknesses were deposited and studied by the method of second harmonic generation (SHG). The figures of rotational anisotropy of h-LuFeO₃ films show the presence of a two-fold pattern, that is characteristic of hexagonal ferrites at a nonzero angle of incidence of light. At normal incidence of radiation, a six-fold pattern of rotational anisotropy is observed, which contradicts the polar h-LuFeO₃ space group $P6_3cm$. Such a signal at normal incidence of radiation can be explained by the formation of strained layers of the h-LuFeO₃ phase at the film/substrate interface, which belong to the nonpolar space group $P6_3/mmc$. As part of the work, it was also shown that this SHG signal depends on the nature of the chosen substrate.

In order to obtain heterostructures with multiferroic properties the deposition of heterostructures with alternating layers of h-LuFeO₃ and β -Fe₂O₃ oxide was carried out. The resulting β -Fe₂O₃/h-LuFeO₃ heterostructures were then annealed at 900°C in the reductive atmosphere $pO_2 = 10^{-15}$ bar, which was provided by a Fe/FeO getter heated to the temperature of 1000°C. Simultaneously with the formation of wuestite, its solid-phase interaction with h-LuFeO₃ took place: Fe²⁺ ions diffuse into the bulk of the h-LuFeO₃ film with the formation of the LuFe₂O₄ and (h-LuFeO₃)_m(LuFe₂O₄)_n superlattices. Using the SHG and the magneto-optical Kerr effect methods, it was demonstrated that the obtained samples simultaneously possess ferroelectric and ferromagnetic orders at room temperature.

Получение эpsilon-оксида железа(III) путём конверсии наночастиц гексаферрита М-типа

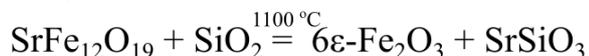
Дуань Ц.

Руководитель: к.х.н., инж. Горбачев Е.А.

В настоящее время наночастицы гексаферритов М-типа являются наиболее широко используемыми материалами для магнитной записи информации. На сегодняшний день продолжают исследования, направленные на уменьшение объема частиц с целью повышения плотности записи. При этом гексаферриты, по всей видимости, уже достигли своего предела, поскольку известные методы снижения их суперпарамагнитного диаметра ($D_{сп}$) исчерпаны. Поэтому в будущем возможен переход к более магнитотвердым материалам. Таким материалом может стать эpsilon-оксид железа (III) ($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), у которого $D_{сп}$ может быть снижен в несколько раз из-за существенно более высокой магнитной анизотропии, чем у гексаферритов М-типа. Это должно привести к значительному увеличению плотности записи.

Получение эpsilon-оксида железа (III) затруднено из-за его термодинамической метастабильности, а существующие методы синтеза экономически неэффективны для промышленного получения данной фазы. Таким образом, целью данной работы является разработать методику получения эpsilon-оксида железа (III) путем конверсии наночастиц гексаферрита М-типа. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: получение наночастиц гексаферрита стронция с требуемыми размерами и магнитными свойствами путем кристаллизации боратного стекла; диагностика наночастиц гексаферрита стронция; разработка методики покрытия наночастиц гексаферрита стронция диоксидом кремния путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС); изучение фазовых превращений в данной системе путем циклической термогравиметрии в градиентном магнитном поле; оптимизация условий отжига; подтверждение образования фазы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с помощью синхротронной рентгеновской дифракции, СКВИД-магнитометрии и термогравиметрии в градиентном магнитном поле.

В данной работе наночастицы гексаферрита покрывались диоксидом кремния, чтобы предотвратить агрегацию наночастиц и образование частиц с большим размером в процессе отжига. Затем проводили термическую обработку, во время которой стронций переходит в более кислую среду – матрицу диоксида кремния, при этом оксид железа рекристаллизуется в ϵ -фазу. Уравнение данной реакции может быть записано как:



Отжиги композитов гексаферрита с покрытием диоксида кремния при 910 – 1000 °С приводят к образованию смеси магнитных фаз $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и гексаферрита М-типа. Отжиг данного композита-прекурсора при 1100 °С в течение получаса приводит к формированию чистого $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Полученный образец характеризуется петлей магнитного гистерезиса со вторым перегибом при нулевом внешнем магнитном поле. Значение коэрцитивной силы составляет 7.4 кЭ, которое меньше типичного значения коэрцитивной силы $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Два этих фактора говорят о присутствии в образце доли $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в суперпарамагнитном состоянии.

Таким образом, в данной работе впервые был разработан подход получения эpsilon-оксида железа (III) путем конверсии наночастиц гексаферрита М-типа. Полученные результаты демонстрируют высокую перспективность использования данного процесса для переработки уже использованных наночастиц гексаферритов М-типа.

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

1. Trusov Lev A., Sleptsova Anastasia E., Duan Jingtong, Gorbachev Evgeny A., Kozlyakova Ekaterina S., Anokhin Evgeny O., Eliseev Artem A., Karpov Maxim A., Vasiliev Alexander V., Brylev Oleg A., Kazin Pavel E., *Glass-ceramic synthesis of Cr-substituted strontium hexaferrite nanoparticles with enhanced coercivity* // **Журнал Nanomaterials**, издательство MDPI (Basel, Switzerland), том 11, № 4, с. 924-934 DOI: 10.3390/nano11040924.
2. Jingtong Duan, Горбачев Е.А., Алябьева Л.Н., *Синтез эpsilon-оксида железа путём конверсии наночастиц гексаферрита М-типа* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023"**, Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
3. Jingtong Duan, Горбачев Е.А., Алябьева Л.Н., *Получение ϵ -Fe₂O₃ путём конверсии наночастиц гексаферрита М-типа* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Россия, Россия, 3-7 апреля 2023.
4. Trusov L., Sleptsova A., Gorbachev E., Duan J., Brylev O., Kazin P., *Stable magnetic fluids of chromium-substituted hexaferrite nanoparticles with enhanced coercivity* // **7th Nano Today Conference**, Guangzhou, Китай, 16-18 ноября 2021.
5. Sleptsova Anastasia, Duan Jingtong, Gorbachev Evgeny, Trusov Lev, *Stable Ferrofluids Based on Chromium-Substituted Hexaferrite Nanoparticles with Enhanced Coercivity* // **VIII Международный симпозиум "Химия и химическое образование"** Молодежная школа по радиоэкологии, Владивосток, Россия, 4-6 октября 2021.

Synthesis of epsilon iron oxide (III) via the conversion of M-type hexaferrite nanoparticles

Duan J.

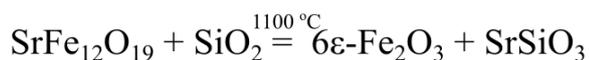
Supervisor: Ph.D. in Chemistry, engineer Gorbachev E.A.

Nowadays, M-type hexaferrite nanoparticles are the most widely used materials for magnetic recording. Currently, the research is ongoing to reduce the particle volume in order to increase the recording density. However, hexaferrites is likely to have already reached their limit, as known methods of reducing their superparamagnetic diameter (D_{sp}) have been exhausted. For this reason, a transition to more magnetically hard materials is possible in the future. This material can be epsilon iron oxide (III) (ϵ -Fe₂O₃), whose D_{sp} can be reduced several times due to a much higher magnetic anisotropy constant than that of M-type hexaferrites. This feature should lead to a significant increase in the recording density.

The synthesis of epsilon iron oxide (III) is difficult because of its thermodynamic metastability, and existing methods of synthesis are economically inefficient for the industrial production of this phase. Thus, the aim of this work was to develop a methodology for the obtaining epsilon iron oxide (III) by the conversion of M-type hexaferrite nanoparticles. In order to achieve this aim the following tasks were set: obtaining strontium hexaferrite nanoparticles with required size and magnetic properties by crystallization of borate glass; diagnosis of strontium hexaferrite nanoparticles; developing a methodology for a coating strontium hexaferrite nanoparticles with silicon dioxide by hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS); investigation of phase transformations in this system by cyclic thermogravimetry in a gradient magnetic field; optimization of annealing conditions; confirmation of ϵ -Fe₂O₃ phase formation by synchrotron X-ray diffraction, SQUID-magnetometry and thermogravimetry in gradient magnetic field.

In this work hexaferrite nanoparticles were coated with silicon dioxide to prevent nanoparticle aggregation and the formation of larger particle sizes during annealing. A heat

treatment was then carried out during which the strontium goes to a more acidic medium, the silica matrix, while the iron oxide recrystallized into the ϵ -phase. The chemical equation for this reaction can be written as:



Annealing of the SiO_2 -coated hexaferrite composites at 910 – 1000 °C results in a mixture of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and M-type hexaferrite magnetic phases. Annealing of this precursor composite at 1100 °C for half an hour leads to the formation of pure $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The resulting sample is characterized by a magnetic hysteresis loop with a second inflection at zero external magnetic field. The value of the coercivity is 7.4 kOe, which is less than the typical value of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$. These two factors indicate the presence of a superparamagnetic fraction of $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in the sample.

As a result, in this work an approach to synthesis of epsilon iron (III) oxide by a conversion of M-type hexaferrite nanoparticles has been established for the first time. The results demonstrate a high potential of this approach for the recycling of already used M-type hexaferrite nanoparticles.

Нековалентная самосборка ультратонких гибридных материалов на основе хромофоров и оксида графена для органической электроники

Гусарова Е.А.

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

В свете современных тенденций развития органической электроники большое количество исследований посвящено получению ультратонких гибридных материалов на основе графена (ОГ) и органических соединений, а также разработке электронных устройств на их основе. Особенностью таких гибридных систем является появление в материале синергетического эффекта, то есть неаддитивного усиления свойств. При этом по экономическим и экологическим соображениям целесообразно собирать гибридные материалы с различными функциональными свойствами на основе одного стартового набора компонентов.

В этой связи данная дипломная работа направлена на разработку комбинаторной стратегии получения ультратонких гибридных материалов на основе ОГ и органических соединений с помощью подходов нековалентной самосборки. Основной целью работы являлась разработка методик получения ультратонких гибридных покрытий путем эпитаксиальной сборки и сборки на межфазных границах, а также исследование влияния структуры органических молекул, способа их организации и химического окружения на физико-химические свойства конечного гибрида при интеграции в устройства органической электроники.

В ходе выполнения работы была разработана и оптимизирована методика получения функционально различных двумерных гибридов с использованием одного исходного набора компонентов, включающего ОГ, периленовый хромофор (СООН-ПДИ), диацетиленовое поверхностно-активное вещество (ПДК) и соли двухвалентных металлов (Ni(II), Co(II), Zn(II)). Компоненты были собраны с помощью водородных или координационных взаимодействий в слоистые покрытия толщиной 8-20 нм путем сочетания эпитаксиальной пошаговой сборки и самосборки компонентов на межфазных границах.

Полученные гибридные наноматериалы были интегрированы в электронные устройства с общей архитектурой ИТО/гибридный материал/2-TNATA/Al. Было показано, что в зависимости от состава, гибриды придают полученным устройствам различные

эксплуатационные характеристики. Сочетание оксида графена с фотоактивным полимером ПДК привело к снижению контактного сопротивления в монослое ОГ за счет "залечивания" дефектов-пустот между нанолитами оксида графена. Было продемонстрировано, что сочетание оксида графена с полимером ПДК в электронном устройстве обеспечивает появление фотоэлектрических свойств, в то время как добавление ионов металла превращает гибриды в эффективные дырочно-транспортные слои. С другой стороны, сочетание двух хромофоров (ПДК и СООН-ПДИ) в одном материале приводит к получению многофункционального нанoeлементa, который работает как нелинейный резистор, диод или фотодиод в зависимости от архитектуры устройства.

В заключение, разработанный комбинаторный подход к получению нанoeлементов на основе гибридных материалов может быть применен к различным органическим молекулам широкого класса, что открывает перспективы тонкого настраивания свойств электронных устройств.

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

1. Gusarova, E. A., Zvyagina, A. I., Aleksandrov, A. E., Averin, A. A., Tameev, A. R., & Kalinina, M. A. (2023). Combinatorial non-covalent assembly of graphene oxide and chromophores into hybrid nanofilms for organic electronics//New Journal of Chemistry, 47(6), 2847-2857.
2. Gusarova, E. A., Zvyagina, A. I., Aleksandrov, A. E., Kuzmina, N. V., Shabatin, A. V., Averin, A. A., ... & Kalinina, M. A. (2022). Interfacial self-assembly of ultrathin polydiacetylene/graphene oxide nanocomposites: A new method for synergetic enhancement of surface charge transfer without doping// Colloid and Interface Science Communications, 46, 100575.
3. Звягина, А. И., Гусарова, Е. А., Аверин, А. А., & Калинина, М. А. (2021). Влияние строения производных перилена на их взаимодействие с монослоями восстановленного оксида графена// Журнал неорганической химии, 66(2), 282-290.
4. Zvyagina, A. I., Gusarova, E. A., Baranchikov, A. E., Averin, A. A., Ezhov, A. A., & Kalinina, M. A. (2019). Fabrication of uniform monolayers of graphene oxide on solid surface// Surface Innovations, 7(3–4), 210-218.
5. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Мешков И.Н., Калинина М.А.(2019) Монослои восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния// Сборник статей «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» выпуск VI посвященный 150-летию открытия Д.И. Менделеевым Периодической таблицы химических элементов, место издания ИФХЭ РАН Москва: ИФХЭ РАН, том 6, с. 29-34
6. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А., Комбинаторный подход к получению многофункциональных ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и органических соединений// XVII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «физикохимия - 2022», сборник тезисов. г. Москва, ИФХЭ РАН. Россия, 5-9 декабря 2022, с.56
7. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А., Комбинаторный подход к получению ультратонких гибридных материалов на основе оксида графена и хромофоров для органической электроники// Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов», сборник тезисов. Сириус, Сочи, 16-18 ноября, с.47.
8. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А., Комбинаторный подход к получению многофункциональных гибридных материалов на основе оксида графена и органических соединений// XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов», сборник тезисов. Дом отдыха

- МГУ "Красновидово", Можайский район, Московская область., Россия, 11-13 ноября 2022, с.44.
9. Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Aleksandrov A.E., Averin A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A., *Multipurpose strategy for fabrication of ultrathin hybrid films from graphene oxide and chromophores for organic electronics*// **The Sixth International Scientific Conference "Advances in Synthesis and Complexing**, book of abstracts. oscow, Russia, September 26-30, 2022, p. 108.
 10. Гусарова Е.А., *Ультратонкие гибридные материалы на основе оксида графена и производных полидиацетилена для фотовольтаических приложений*// **VII Всероссийский молодежный научный форум НАУКА БУДУЩЕГО – НАУКА МОЛОДЫХ**, сборник тезисов. Новосибирск, Россия, 23 – 26 августа 2022, с. 35.
 11. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А., *Ультратонкие композитные материалы на основе оксида графена и полидиацетилена для создания гибких фотовольтаических устройств*// **VIII Международная научно-практическая конференция "Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения"**, сборник тезисов. п. Эльбрус, Россия, 4-9 июля 2022, с.126.
 12. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Направленный перенос энергии и заряда в гибридных материалах на основе оксида графена и органических хромофоров*// **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2022"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 178.
 13. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Тамеев А.Р., Калинина М.А., *Самосборка ультратонких гибридов полидиацетилен/оксид графена на межфазной границе: новый метод синергетического усиления поверхностного переноса заряда без допирования*// **XVI Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ — 2021»**, сборник тезисов. г. Москва, ИФХЭ РАН, Россия, 46-10 декабря 2021, с.31.
 14. Гусарова Е.А., *Ультратонкие гибридные материалы на основе оксида графена и производных полидиацетилена для фотовольтаических приложений*//**Конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов»**, сборник тезисов. г. Сочи, Россия, 11-13 ноября 2021, с.64.
 15. Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Kuzmina N.V., Alexandrov A.E., Averin A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A., *Ultrathin hybrid surface coatings from graphene oxide and polydiacetylenes for fabricating organic photodiodes*//**7th International Fall School on Organic Electronics (IFSOE-2021)**, book of abstracts. Moscow, Russia, September 13-16, 2021, p. 41.
 16. Gusarova E.A., Zvyagina A.I., Kuzmina N.V., Alexandrov A.E., Averin A.A., Kalinina M.A., *Planar composite materials based on graphene oxide and polydiacetylene derivatives*//**MENDELEEV 2021, The XII International Conference on Chemistry for Young Scientists**, book of abstracts. St. Petersburg, Russia, September 6-10, 2021, p. 98.
 17. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Планарные композитные материалы на основе оксида графена и производных полидиацетилена*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. г. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с.244.
 18. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Ультратонкие электропроводящие покрытия на основе оксида графена и производных полидиацетилена*// **XV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН "Физикохимия-2020"**, сборник тезисов. г. Москва, ИФХЭ РАН, Россия, 4-11 декабря 2020, с.19.
 19. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Синтез и исследование ультратонких композитов на основе оксида графена и производных полидиацетилена*// **IX Межвузовская конференция-конкурс имени**

- члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина «Физическая химия – основа новых технологий и материалов», сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 18 ноября 2020, с.93.
20. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Александров А.Е., Аверин А.А., Калинина М.А., *Ультратонкие композиты на основе оксида графена и производных полидиациетилена*// XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с.69.
 21. Гусарова Е.А., Шаршеева А., Бутонова С.А., *ИК-возбуждаемые материалы на основе нанотрубок диоксида титана, допированные редкоземельными металлами*// Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1085.
 22. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Калинина М.А., *Покрывтия восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния органических красителей*// X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 6-10 апреля 2020, с. 36.
 23. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Аверин А.А., Мешков И.Н., Калинина М.А., *Исследование монослоев восстановленного оксида графена как субстрата для спектроскопии комбинационного рассеяния*// XIV Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2019», сборник тезисов. 2 – 6 декабря 2019 года Москва, ИФХЭ РАН, с.41.
 24. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Монослои восстановленного оксида графена как субстрат для спектроскопии комбинационного рассеяния*// VI Международная конференция "Супрамолекулярный системы на поверхности раздела", посвященная 150-летию открытия Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, сборник тезисов. пос. Агой, Туапсинский район Краснодарского края, Россия, 22-26 сентября 2019, с.28.
 25. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Single-layer surface coatings of graphene oxide*// XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, сборник тезисов. г. Санкт-Петербург, Россия, 9-13 сентября 2019, с.276.
 26. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Fabrication of Uniform Surface Coatings of Graphene Oxide on Solid Substrates*// 5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5), сборник тезисов. Москва, Россия, 24-28 июня 2019, с.174.
 27. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Self-Assembled Monolayers of Graphene Oxide on Solid Supports*// 17th European Student Colloid Conference, book of abstracts. Varna, Bulgaria, June 18-22, 2019, p.45.
 28. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Калинина М.А., *Получение однородных пленок оксида графена на кремниевых подложках*// Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», Москва, Россия, 11 апреля 2019, с.347.
 29. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., Аверин А.А., *Фотолуминесцентные свойства металлоорганических каркасов порфиринов цинка на темплатных слоях оксида графена* // ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, сборник тезисов. ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия, 4-6 декабря 2018, с.16.
 30. Мешков И.Н., Никольский М.С., Гусарова Е.А., Соколов М.Р., Нугманова А.Г., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Ширяев А.А., Калинина М.А., *Новые методы анализа кристаллических пористых высокоупорядоченных материалов* // ИНЭОС OPEN CUP 2018, сборник тезисов. Москва, Россия, 19-21 ноября 2018, с.48.
 31. Gusarova E.A., Averin A.A., Zvyagina A.I., Kalinina M.A., Shiryaev A.A. *Photoluminescent properties of metal-organic frameworks based on zinc porphyrinates on graphene oxide template*

layers // **State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN-2018)**, book of abstracts. Moscow, Russia, October 17-19, 2018, p.23.

32. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., Аверин А.А., *Фотолюминесцентные свойства металлоорганических каркасов на основе порфиринов цинка на твердых подложках* // **VII Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов**, сборник тезисов. г. Туапсе, Россия, 10-15 сентября 2018, с.34.
33. Гусарова Е.А., Звягина А.И., Ширяев А.А., Калинина М.А., *Изучение угловой зависимости и поляризации фотолюминесценции поверхностных металлоорганических комплексов на основе порфиринов цинка* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых ЛОМОНОСОВ – 2018**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10 апреля 2018, с. 214.
34. Савинов С.С., Гусарова Е.А., *Аналитические возможности дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в анализе руд и конкреций без кислотного вскрытия проб* // **Всероссийская научно-практическая конференция школьников по химии**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 25 марта 2017.

Noncovalent self-assembly of ultrathin hybrid materials based on chromophores and graphene oxide for organic electronics

Gusarova E.A.

Supervisors: Ph.D. in Chemistry, Prof. RAS Kalinina M.A.; Ph.D. in Chemistry, Prof. RAS Shiryaev A.A.

In light of modern trends in the development of organic electronics, a large number of studies are dedicated to obtaining ultrathin hybrid materials based on graphene (GO) and organic compounds, as well as developing electronic devices based on them. The peculiarity of such hybrid systems is the appearance of a synergistic effect in the material, that is, non-additive enhancement of properties. At the same time, for economic and environmental reasons, it is expedient to assemble hybrid materials with different functional properties based on one starting set of components.

In this regard, this thesis is aimed at developing a combinatorial strategy for obtaining ultrathin hybrid materials based on GO and organic compounds using non-covalent self-assembly approaches. The main goal of the work was to develop techniques for obtaining ultrathin hybrid coatings by epitaxial assembly and interfacial interface assembly, as well as to study the influence of the structure of organic molecules, the way they are organized and the chemical environment on the physical and chemical properties of the final hybrid when integrated into organic electronics devices.

During the work, a methodology was developed and optimized to obtain functionally different two-dimensional hybrids using a single initial set of components including GO, perylene chromophore (PDI-PA), diacetylene surfactant (PDA) and salts of divalent metals (Ni(II), Co(II), Zn(II)). The components were assembled by hydrogen or coordination interactions into 8-20 nm thick layered coatings by a combination of epitaxial step-by-step assembly and self-assembly of components at interfacial interfaces.

The resulting hybrid nanomaterials were integrated into electronic devices with a common ITO/hybrid material/2-TNATA/Al architecture. The hybrids were shown to impart different performance characteristics to the resulting devices depending on their composition. The combination of graphene oxide with the photoactive PDA polymer resulted in the reduction of the contact resistance in the GO monolayer due to the "healing" of the defects voids between the graphene oxide nanosheets. It was demonstrated that the combination of graphene oxide with the

PDA polymer in the electronic device provides the appearance of photovoltaic properties, while the addition of metal ions transforms the hybrid into effective hole-transport layers. On the other hand, the combination of two chromophores (PDA and PDI-PA) in one material leads to a multifunctional nanocell, which works as a nonlinear resistor, diode or photodiode, depending on the device architecture.

In conclusion, the developed combinatorial approach to obtaining nano-elements based on hybrid materials can be applied to various organic molecules of a wide class, which opens up prospects for fine-tuning the properties of electronic devices.

Исследование особенностей магнитного упорядочения в новых селенитах переходных металлов: $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$

Моськин А.В.

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

Низкоразмерные магнитные материалы привлекают внимание и теоретиков, и экспериментаторов. Теория Гуденафа-Канамори-Андерсона хорошо описывает суперобмен в простых системах, в которых магнитные катионы связаны между собой через один атом, при этом взаимодействиями через 2 или 3 промежуточных атома обычно пренебрегают при рассмотрении топологии магнитных взаимодействий. Однако существуют примеры значительного дальнего суперобмена через фосфатные или селенитные группировки, по значению сравнимые с суперобменом через кислород.

Таким образом цель нашей работы – установление особенностей магнитного упорядочения для новых селенитов переходных металлов: $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$, $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$. Для этого были поставлены задачи: получение образцов $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$ и $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$; измерение магнитных и термодинамических свойств; обработка результатов и сравнение с теоретически рассчитанными параметрами обменного взаимодействия.

$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ был получен при нагреве в запаянной ампуле SrSeO_3 и NiCl_2 до 750°C в течение 10 дней. Остальные образцы были получены гидротермальным методом синтеза при температурах $200\text{--}220^\circ\text{C}$ в течение 7 дней, используя в качестве прекурсоров A_xCO_3 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Ba}$), H_2SeO_3 , а также малахит для $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($+\text{HNO}_3$, $\text{pH} = 1$) для $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$. Образцы были охарактеризованы на порошковом дифрактометре STOE STADI P и монокристаллическом дифрактометре Xcalibur-S. Для измерений температурных и полевых зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости использовались PPMS-9T и MPMS-7T.

$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ испытывает антиферромагнитное упорядочение при $T_N = 6\text{ K}$, при $T > T_N$ $\chi(T)$ описывается моделью антиферромагнитных цепочек со спином 1 с параметром обменного взаимодействия $J/k_B = -9.97\text{ K}$. Из полевой зависимости были вычислены параметр взаимодействия $J/k_B = 9.02\text{ K}$ и параметры анизотропии $D/k_B = 4.86\text{ K}$, $E/k_B = 0.60\text{ K}$. Расчеты методом DFT определили параметр взаимодействия между цепочками $J'/k_B = 0.8\text{ K}$, что позволило поставить $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ в ещё не занятую область XY-антиферромагнетиков диаграммы Сакаи-Такахашаи.

$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ испытывает ферромагнитное упорядочение при $T_N = 21\text{ K}$. На полевой зависимости намагниченности при 2 K наблюдается плато на $1/3$ намагниченности, которое проявляется из-за значительного обменного взаимодействия между двумя позициями меди $J/k_B = -91.5\text{ K}$, приводящее к образованию структуры сетки из тримеров $\text{Cu}_2\text{-Cu}_1\text{-Cu}_2$ с антиферромагнитным упорядочением $\uparrow\downarrow\uparrow$.

$Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$ проявляет корреляционный максимум при 10 К, наблюдаемый как на восприимчивости, так и на теплоемкости, что соответствует антиферромагнитной низкоразмерной подсистеме. При $T_N = 5.6$ К происходит антиферромагнитное упорядочение, а на полевой зависимости намагниченности при $T < T_N$ наблюдается метамагнитный переход при поле в 3.6 Тл. В ходе расчетов методом DFT было установлено, что комбинация ферро и антиферромагнитных обменных взаимодействий приводит к цепочечным структурам Mn^{2+} и Mn^{3+} в данной системе.

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

1. Moskin Artem, Kozlyakova Ekaterina, Chung Seung Hwan, Koo Hyun-Joo, Whangbo Myung-Hwan, Vasiliev Alexander / *Successive Short- and Long-Range Magnetic Ordering in $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$ with Honeycomb Layers of Mn^{3+} Ions Alternating with Triangular Layers of Mn^{2+} Ions*, **Materials**, 2023, 16(7), 2685, <https://doi.org/10.3390/ma16072685>.
2. Moskin A.V., Kozlyakova E.S., Shvanskaya L.V., Chareev D.A., Koo Hyun-Joo, Whangbo Myung-Hwan, Vasiliev A.N. / *Highly anisotropic 1/3-magnetization plateau in a ferrimagnet $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$: topology of magnetic bonding necessary for magnetization plateau*, **Dalton Trans.**, 2023, 52, 118-127, <https://doi.org/10.1039/D2DT03517K>.
3. Kozlyakova E.S., Moskin A.V., Berdonosov P.S., Gapontsev V.V., Streltsov S.V., Uhlarz M., Spachmann S., ElGhandour A., Klingeler R., Vasiliev A.N. / *Quasi-1D XY antiferromagnet $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$ at Sakai-Takahashi phase diagram*, **Scientific Report**, 2021, 11(1), 1-8, <https://doi.org/10.1038/s41598-021-94390-3>.
4. Kozlyakova E.S., Denisova K.N., Eliseev A.A., Moskin A.V., Akhrorov A.Y., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Rahaman B., Das S., Saha-Dasgupta T., Lemmens P., Vasiliev A.N., Volkova O.S. / *Short-range and long-range magnetic order in $Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5Cl$* , **Phys. Rev. B**, 2020, 102, 214405, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.214405>.
5. Markina M.M., Berdonosov P.S., Vasilchikova T.M., Zakharov K.V., Murtazoev A.F., Dolgikh V.A., Moskin A.V., Glazkov V.N., Smirnov A.I., Vasiliev A.N. / *Static and resonant properties of decorated square kagome lattice compound $KCu_7(TeO_4)(SO_4)_5Cl$* , **ArXiv e-prints**, <https://doi.org/10.48550/arXiv.2212.11623>.
6. Моськин А.В., Козлякова Е.С., Шванская Л.В., Васильев А.Н. / *Синтез и изучение магнитной подсистемы $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$* , сборник тезисов XIX Конференции «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», страницы 204-206, 2022.
7. Моськин А.В., Козлякова Е.С., / *Синтез и исследование магнитной подсистемы сложного селенита $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$* , **Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022»**, с. 35.17.24, 2022.
8. Моськин А.В., Козлякова Е.С., Шванская Л.В., Чареев Д.А., Ку -Дж Вангбо Х.М.-Х, Васильев А.Н. / *Синтез и исследование медного ферримангнетика с плато 1/3 $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$* , Тезисы докладов XXI Всероссийской конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов», с. 222-223, 2022.
9. Моськин А.В., Козлякова Е.С. / *Синтез и исследование мультиферроика $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$* , Тезисы докладов XXI Всероссийской конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов», с. 220-221, 2022.
10. Kozlyakova E., Moskin A., Berdonosov P., Gapontsev V., Streltsov S., Skourski Y., Spachmann S., ElGhandour A., Klingeler R., Vasiliev A.N. / *Magnetic properties of $S = 1$ spin chain in $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$: XY-antiferromagnet at Sakai-Takahashi phase diagram*, **IV International Baltic Conference on Magnetism 2021 (IBCM-2021) Book of Abstracts**, p. 145, 2021.

11. Козлякова Е.С., Моськин А.В., Бердонос П.С., Муртазов А.Ф., Клингелер Р., Васильев А.Н. / *Рекордная гейзенберговская спиновая цепочка в $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$, аналоге минерала саррабусита*, **Сборник тезисов международной конференции молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика»**, с. 58-59, 2021.
12. Усвалиев А.Д., Моськин А., Дагаев Н.Д., Грибановский С.Л., Жигачев А.О., Головин Д.Ю., Легоцкий С.А., Веселов М.М., Власова К.Ю., Лапанькова А.В., Мирошников К.А., Белогурова Н.Г., Зайцева Е.А., Кабанов А.В., Мажуга А.Г., Головин Ю.И., Клячко Н.Л. / *Увеличение проницаемости внешней мембраны клеток *E.coli* с помощью магнитных наночастиц в присутствии низкочастотного переменного магнитного поля*, **Материалы международного форума «Биотехнология: состояние и перспективы развития»**, с. 90-91, 2020.
13. Моськин А.В., Козлякова Е.С., Денисова К.Н., Ахроров А.Ю., Бердонос П.С., Васильев А.Н., *Магнитные свойства нового ферримагнетика $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 42 6.
14. Моськин А.В., Козлякова Е.С., Бердонос П.С., Муртазов А.Ф., Васильев А.Н., *Гейзенберговская цепочка со спином 1/2 в саррабусите $Pb_5Cu(SeO_3)_4Cl_4$* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов, online, Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 200 7.
15. Kozlyakova E.S., Eliseev A.A., Moskin A.V., Akhrorov A.Y., Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Denisova K.N., Lemmens P., Rahaman B., Das S., Saha-Dasgupta T., Vasiliev A.N., Volkova O.S., *Short-Range and Long-Range Ferrimagnetic Order in $Fe(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5Cl$* // **ICPMMP 2020 : International Conference on Electronic and Magnetic Materials, Book of Abstracts**, Jerusalem, Israel, 26-27 November 2020, Vol. 14, No. 11.
16. Kozliakova E.S., Denisova K.N., Moskin A.V., Akhrorov A.Yu, Berdonosov P.S., Vasiliev A.N. / *Magnetic properties of novel ferrimagnetic alternating spin chain compound $Fe[(Te_{1.5}Se_{0.5})O_5]Cl$* , **Abstracts of VII Euro-Asian Symposium “Trends in Magnetism” (EASTMAG-2019)**, p. 316, 2019.
17. Чареев Д.А., Козлякова Е.С., Моськин А.В., *Способ синтеза альфа- и бета-кристаллических модификаций монокристаллического оксоселенида железа*, **Патент № 2784150**, 2022.

Magnetic ordering features in new transition metal selenites: $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$, $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$

Moskin A.V.

Supervisor: PhD, Researcher Kozlyakova E.S.

Low-dimensional magnetic materials attract the attention of both theorists and experimenters. The Goodenough-Kanamori-Anderson theory describes superexchange well in simple systems in which magnetic cations are interconnected through one atom, while interactions through 2 or 3 intermediate atoms are usually neglected when considering the topology of magnetic interactions. However, there are examples of significant long-range super-exchange through phosphate or selenite groupings, comparable in value to super-exchange through oxygen.

Thus, the purpose of our work is to study of magnetic ordering features for new transition metal selenites: $Sr_2Ni(SeO_3)_2Cl_2$, $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$ and $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$. For this purpose, the following tasks were set: synthesis of the samples $Cs_2Cu_3(SeO_3)_4 \cdot 2H_2O$, $Ba_2Mn_3(SeO_3)_6$ and

$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$; measurement of magnetic and thermodynamic properties; processing of results and comparison with theoretically calculated parameters of exchange interaction.

$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ was obtained by heating in a sealed ampoule of SrSeO_3 and NiCl_2 to 750°C for 10 days. The remaining samples were obtained by hydrothermal synthesis at temperatures of $200\text{--}220^\circ\text{C}$ for 7 days, using as precursors A_xCO_3 ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Ba}$), H_2SeO_3 , and malachite for $\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} (+\text{HNO}_3, \text{pH} = 1)$ for $\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$. The samples were characterized on a powder diffractometer STOE STADI P and a single crystal diffractometer Xcalibur-S. PPMS-9T and MPMS-7T were used to measure temperature and field dependences of magnetic susceptibility and heat capacity.

$\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ experiences antiferromagnetic ordering at $T_N = 6\text{ K}$, at $T > T_N$ $\chi(T)$ is described by the model of antiferromagnetic chains with spin 1 with the exchange interaction parameter $J/k_B = -9.97\text{ K}$. The interaction parameter $J/k_B = 9.02\text{ K}$ and the anisotropy parameters $D/k_B = 4.86\text{ K}$, $E/k_B = 0.60\text{ K}$ were calculated from the field dependence. DFT calculations determined the interaction parameter between the chains $J'/k_B = 0.8\text{ K}$, which made it possible to put $\text{Sr}_2\text{Ni}(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ in the not yet occupied region of XY antiferromagnets of the Sakai-Takahashi diagram.

$\text{Cs}_2\text{Cu}_3(\text{SeO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ experiences ferrimagnetic ordering at $T_N = 21\text{ K}$. On the field dependence of the magnetization at 2 K , a plateau of $1/3$ of the magnetization is observed, which manifests itself due to a significant exchange interaction between two copper positions $|J|/k_B = 91.5\text{ K}$, leading to the formation of a grid structure of Cu2-Cu1-Cu2 trimers with antiferromagnetic ordering $\uparrow\downarrow\uparrow$.

$\text{Ba}_2\text{Mn}_3(\text{SeO}_3)_6$ exhibits a correlation maximum at 10 K , observed on both susceptibility and heat capacity, which corresponds to an antiferromagnetic low-dimensional subsystem. At $T_N = 5.6\text{ K}$, antiferromagnetic ordering occurs, and on the field dependence of magnetization at $T < T_N$, a metamagnetic transition is observed at a field of 3.6 T . In the course of calculations by the DFT method, it was found that the combination of ferro and antiferromagnetic exchange interactions leads to Mn^{2+} and Mn^{3+} chain structures in this system.

Изучение фазообразования в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и исследование люминесценции твердых растворов на основе $\text{Ln}_x\text{Y}_{2-x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)

Хуан Т.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Рюмин М.А.; д.х.н., в.н.с. Уточникова В.В.

Станнаты редкоземельных элементов со структурой пироклора обладают высокой термической и химической стабильностью, ионной проводимостью, магнитными и каталитическими свойствами. Поэтому они могут найти применение в области термостойких покрытий, ионных проводников, катализаторов, флуоресцентных материалов и литиевых батарей и т. д. Станнат иттрия, как один представитель из группы станнатов редкоземельных элементов, недостаточно изучен; особенно его термические и термодинамические свойства. До сих пор фазовая диаграмма в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ не исследована. Люминесцентные материалы на основе станната иттрия также мало изучены.

Целью наших исследований является изучение фазообразования в системе $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, определение гомогенности станната иттрия, а также изучение люминесцентных свойств станната иттрия, легированного различными лантанидами ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$).

В данной работе станнат иттрия был получен методами твердофазного синтеза, осаждением из водного раствора, гидротермального и золь-гель синтеза. А соединения состава $\text{Ln}_x\text{Y}_{2-x}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln}=\text{Tb}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) были синтезированы методом осаждения. С

помощью фотолюминесцентного спектрометра исследованы люминесцентные свойства станната иттрия, легированного лантанидами. Кристаллическая структура, морфология и размер частиц были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной спектроскопии. Структурное превращение продукта изучали методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье.

Станнат иттрия со структурой пирохлора в виде однофазного продукта был успешно получен методами твердофазной реакции, гидротермального и осаждения, но однофазный станнат иттрия пока не был синтезирован золь-гель методом. Станнат иттрия обладает высокой термической стабильностью по данным термического анализа, но при нагревании выше 1000 °С происходит неизвестная эндотермическая реакция. Станнаты иттрия, синтезированные методом осаждения и твердофазной реакции, обладают хорошей кристаллическостью, а размер частиц станната иттрия, синтезированного гидротермальным методом, составляет от 40 нм до 100 нм. Все полученные станнаты иттрия, легированные ионами лантанидов, обладают люминесцентными свойствами. По спектрам люминесценции $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_x Sn_2O_7$, при увеличении концентрации легированных Er^{3+} и Yb^{3+} излучение образца меняется с преимущественно зеленого на преимущественно красный. Когда количество легирования Yb^{3+} превышает 6 мол. %, квантовый выход $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_x Sn_2O_7$ уменьшается.

При изучении фазообразования в системе $Y_2O_3 - SnO_2$ определено, что при 1400°C область гомогенности станната иттрия составляет 64-66.7 мол.% SnO_2 , область твердых растворов на основе оксида иттрия - 0-3 мол. % SnO_2 , а твердых растворов на основе диоксида олова не обнаружено. Наблюдаемо, что величина теплоемкости $Y_2Sn_2O_7$ увеличивается с увеличением температуры, а величина теплопроводности $Y_2Sn_2O_7$ уменьшается при увеличении температуры. Обнаружено, что интенсивность люминесценции $Y_{2-x}Tm_xSn_2O_7$ и $Y_{2-x}Tb_xSn_2O_7$, синтезированного методом осаждения, связана с концентрацией Tm^{3+}/Tb^{3+} при длине волны возбуждающего света 265 нм. Квантовый выход $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_x Sn_2O_7$ в качестве ап-конверсионного материала, не больше 0,2%.

Phase formation in the system $Y_2O_3-SnO_2$ and luminescence of solid solutions based on $Ln_xY_{2-x}Sn_2O_7$ (Ln=Tb, Er, Tm, Yb)

Huang T.

Supervisors: Ph.D. of Chemical Sciences, Researcher Ryumin M.A.; Doctor of Chemical Sciences, Leader of Researcher Utochnikova V.V.

Rare earth stannates with pyrochlore structure have high thermal and chemical stability, ionic conductivity, magnetic and catalytic properties. Therefore, they can find applications in the field of thermal-barrier coatings, ionic conductors, catalysts, fluorescent materials and lithium batteries, etc. Yttrium stannate, as one member of the group of rare earth stannates, has not been sufficiently studied; especially its thermal and thermodynamic properties. So far, there is no phase diagram in the $Y_2O_3 - SnO_2$ system. Luminescent materials based on yttrium stannate are also poorly studied.

The aim of our research is to study phase formation in the $Y_2O_3 - SnO_2$ system, determine the homogeneity of yttrium stannate, and study the luminescent properties of yttrium stannate doped with lanthanides (Ln=Tb, Er, Tm, Yb).

In this work, yttrium stannate was obtained by solid-phase synthesis, precipitation from an aqueous solution, hydrothermal and sol-gel synthesis. Compounds of composition $Ln_xY_{2-x}Sn_2O_7$ (Ln=Tb, Er, Tm, Yb) were synthesized by precipitation. The luminescent properties of yttrium stannate doped with lanthanides were studied using a photoluminescent spectrometer. The crystal

structure, morphology and particle size were characterized by X-ray phase analysis, thermogravimetric analysis, scanning electron microscope and energy dispersive spectroscopy. The structural transformation of the product was studied by Fourier transform infrared spectroscopy.

Yttrium stannate with the pyrochlore structure as a single-phase product has been successfully obtained by solid-phase reaction, hydrothermal and precipitation methods, but single-phase yttrium stannate has not yet been synthesized by the sol-gel method. Yttrium stannate has high thermal stability according to thermal analysis, but when heated above 1000 °C, an unknown endothermic reaction occurs. Yttrium stannate synthesized by precipitation and solid phase reaction has good crystallinity, and the particle size of yttrium stannate synthesized by hydrothermal method is 40 nm to 100 nm. All obtained yttrium stannates doped with lanthanide ions have luminescent properties. According to the luminescence spectra of $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_xSn_2O_7$, as the concentration of doped Er^{3+} and Yb^{3+} is increased, the emission of the sample changes from predominantly green to predominantly red. When the amount of Yb^{3+} doping exceeds 6 mol. %, the quantum yield of $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_xSn_2O_7$ decreases.

When studying phase formation in the $Y_2O_3 - SnO_2$ system, it was determined that at 1400°C the homogeneity region of yttrium stannate is 64-66.7 mol.% SnO_2 , the region of solid solutions based on yttrium oxide is 0-3 mol. % SnO_2 , and no solid solutions based on tin dioxide were found. It is observed that the heat capacity of $Y_2Sn_2O_7$ increases with increasing temperature, while the thermal conductivity of $Y_2Sn_2O_7$ decreases with increasing temperature. It has been found that the luminescence intensity of $Y_{2-x}Tm_xSn_2O_7$ and $Y_{2-x}Tb_xSn_2O_7$ synthesized by the deposition method is related to the Tm^{3+}/Tb^{3+} concentration at an exciting light wavelength of 265 nm. The quantum yield of $Y_{2-x}(Yb_{0.75}Er_{0.25})_xSn_2O_7$ as an up-conversion material is not more than 0.2%.

Сульфаты алкиламмония как модификаторы гибридных йодоплюмбатов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов

Ли Ю.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Удалова Н.Н.

Разработки в области перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) на основе гибридных галогеноплюмбатов в качестве светопоглощающего материала являются на сегодняшний день одним из перспективных направлений в материаловедении. Однако гибридные перовскиты и солнечные элементы на их основе обладают низкой стабильностью к факторам эксплуатации (свет, температура, влажность и кислород), что препятствует немедленному выводу ПСЭ на рынок.

Данное исследование посвящено решению проблемы низкой стабильности гибридных галогеноплюмбатов, которая обусловлена в том числе наличием дефектной поверхности и потерей легколетучих компонентов из светопоглощающего перовскитного слоя, инициируя необратимую деградацию перовскитов и ПСЭ на их основе. Для решения этой проблемы предлагается модифицировать дефектную поверхность и межзеренные границы перовскита сульфатами алкиламмония, которые способны одновременно пассивировать различные типы дефектов и формировать на поверхности перовскита тонкий барьерный слой $PbSO_4$, препятствующий потере и миграции компонентов.

В ходе работы обнаружено, что длина углеродной цепи катиона алкиламмония оказывает ключевое влияние на оптоэлектронные свойства и морфологию модифицированных плёнок перовскита, а также на фототермическую стабильность ПСЭ. С увеличением длины углеродной цепи катиона $R-NH_3^+$ в ряду $CH_3NH_3^+$ (МА), $C_4H_9NH_3^+$ (ВА) и $C_{18}H_{35}NH_3^+$ (ОЛА) заметно снижается доля безызлучательной рекомбинации в плёнках перовскита, а

морфология пассивирующего слоя становится более сплошной без образования примесных частиц. Поверхностная модификация перовскита сульфатом OLA_2SO_4 также способствует росту среднего времени жизни носителей заряда в плёнках и увеличению фотостабильности ПСЭ по сравнению с контрольными образцами и с образцами, пассивированными сульфатом BA_2SO_4 . При этом сульфатный слой немного снижает проводимость интерфейса перовскит/дырочно-проводящий слой, уменьшая КПД устройств на 2–4% относительно контрольных образцов. В свою очередь, объёмная пассивация 0.5% OLA_2SO_4 и BA_2SO_4 не приводит к сильному изменению КПД ПСЭ.

Анализ фототермической стабильности ПСЭ в условиях непрерывного облучения белым светом и нагрева при 65-85°C показал, что поверхностная модификация OLA_2SO_4 позволяет увеличить стабильность устройств, в то время как BA_2SO_4 приводит к заметному её снижению относительно контрольных образцов. В случае объёмной модификации, наоборот, именно BA_2SO_4 позволяет повысить фототермическую стабильность ПСЭ, а сульфат олеиламмония не оказывает заметного воздействия.

Таким образом, в работе было обнаружено, что более длинноцепочечные катионы алкиламмония (напр. олеиламмоний) позволяют сформировать сплошной защитный слой на поверхности перовскита и повысить итоговую стабильность ПСЭ в случае поверхностной пассивации плёнок перовскита. В случае же объёмной модификации более перспективными являются катионы алкиламмония с меньшей длиной цепи (напр. бутиламмоний), повышая фототермическую стабильность ПСЭ.

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

1. Petrov Andrey A., Marchenko Ekaterina I., Fateev Sergey A., Li Yumao, Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B. *Solvate phases crystallizing from hybrid halide perovskite solutions: chemical classification and structural relations* // **Mendeleev Communications**, Elsevier BV (Netherlands), том 32, № 3, с. 311-314.
2. Marchenko Ekaterina I., Fateev Sergey A., Li Yumao, Eremin Nikolay N., Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B. *Theoretical assessment of metal ions doping of hybrid lead bromide perovskites* // **Mendeleev Communications**, Elsevier BV, том 32, № 4, с. 514-516.
3. Petrov Andrey A., Fateev Sergey A., Khrustalev Victor N., Yumao Li, Dorovatovskii Pavel V., Zubavichus Yan V., Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B. *Formamidinium Haloplumbate Intermediates: The Missing Link in a Chain of Hybrid Perovskites Crystallization* // **Chemistry of Materials**, American Chemical Society, том 32, № 18, с. 7739-7745.
4. Ли Юймао, Петров А.А., Марченко Е.И., Тарасов А.Б. *Исследование кристаллизации гибридных перовскитов различного состава и кристаллохимический анализ промежуточных фаз* // **Международная конференции молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика»: сборник тезисов**, Москва, тезисы, с. 62-62.

Alkylammonium sulfates as modifiers of hybrid iodoplumbates for the stability enhancement of perovskite solar cells

Li Y.

Supervisor: Ph.D., Junior researcher Udalova N.N.

Developments in the field of perovskite solar cells (PSCs) based on hybrid haloplumbates as a light-absorbing material are currently one of the promising directions in materials science. However, hybrid perovskites and solar cells based on them have low stability to operational factors

(light, temperature, humidity, and oxygen), preventing the immediate introduction of PSCs to the market.

This study is devoted to solving the problem of low stability of hybrid haloplumbates, which originates, among other things, from the presence of defective surface and the loss of volatile components from the light-absorbing perovskite layer, initiating irreversible degradation of perovskites and PSCs based on them. To solve this problem, it is proposed to modify the defective surface and grain boundaries of perovskites with alkylammonium sulfates, which are capable to simultaneously passivate various types of defects and form a thin barrier layer of PbSO_4 on the perovskite surface, preventing the loss and migration of components.

In this work, we found that the carbon chain length of the alkylammonium cation provides a key impact on the optoelectronic properties and morphology of modified perovskite films, as well as on the photothermal stability of PSCs. With an increase of the R-NH_3^+ cation carbon chain length in the series CH_3NH_3^+ (MA), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3^+$ (BA), and $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NH}_3^+$ (OLA), the proportion of nonradiative recombination in perovskite films decreases markedly, and the morphology of the passivating layer becomes more continuous without the formation of impurity particles. Surface modification of perovskite with OLA_2SO_4 also provides the increase of the average charge carrier lifetimes in perovskite films and the photostability improvement of the PSCs compared to control samples and samples passivated with BA_2SO_4 . At the same time, the sulfate layer slightly reduces the conductivity of the perovskite/hole-transporting layer interface, reducing the efficiency of devices by 2-4% compared to control samples. In its turn, the bulk passivation of 0.5% OLA_2SO_4 and BA_2SO_4 doesn't lead to a noticeable efficiency change of PSCs.

Analysis of the photothermal stability of PSCs under continuous white light irradiation and heating at 65-85°C showed that the surface modification of OLA_2SO_4 makes it possible to increase the stability of the devices, while BA_2SO_4 leads to a noticeable decrease comparing to the control samples. In the case of bulk modification, specifically BA_2SO_4 allows to increase the photothermal stability of the PSCs, while oleylammonium sulfate doesn't provide any effect.

Summing up, it was found that longer-chain alkylammonium cations (e.g. oleylammonium) allow to form a compact protective layer on the perovskite surface and to increase the stability of PSCs in the case of surface passivation. In the case of bulk modification, alkylammonium cations with shorter chain length are more promising (e.g. butylammonium) for the improvement of the photothermal stability of PSCs.

Разработка специализированных систем доставки мРНК в клетки млекопитающих

Федоровский А.Г.

Руководитель: к.б.н., зав.отд. Дмитриев С.Е.

Широкое применение терапевтических белков в клинике ограничено высокой стоимостью их синтеза и очистки, а также сложностью доставки в клетки организма. Альтернативой может быть использование нуклеиновых кислот, ДНК или РНК, кодирующих эти белки. Применение ДНК сопряжено с рядом принципиальных проблем, таких как необходимость доставить ее в ядро (и, как следствие, невозможность получить продукт в неделящихся клетках), высокая вероятность появления aberrантных продуктов и опасность случайного встраивания в произвольное место генома. Этих недостатков удастся избежать при использовании матричных РНК (мРНК), применение которых в терапии в настоящее время развивается бурными темпами.

Наиболее часто используемым способом мРНК-трансфекции (введения мРНК в эукариотические клетки) является использование липосомных наночастиц на основе положительно заряженных катионных липидов, электростатически связывающих фосфатный

остов мРНК. В сочетании с нейтрально заряженными вспомогательными липидами образуются устойчивые наночастицы, способные доставить мРНК в клетки. Эффективность трансфекции, определяемая количеством синтезируемого клеткой целевого белка и долей трансфицированных клеток, в первую очередь зависит от химической природы катионного липида и состава используемых для трансфекции смесей липидов. Для терапевтического применения на животных и человеке важны также механизм и скорость доставки мРНК в клетки: предпочтение имеет эндоцитоз-опосредованная доставка, в то время как, например, очень эффективные, но быстро сливающиеся с мембраной “фьюжн-липиды” плохо подходят для *in vivo*, т.к. мРНК остаётся в очень ограниченном количестве клеток в месте введения.

В настоящей работе исследована серия разработанных группой М.А.Маслова (МИТХТ) катионных липидов 2X3, 2X7 и 2S3 близкого химического строения, а также их смесей со вспомогательным электронейтральным липидом DOPE. Эффективность трансфекции оценивали по активности фермента люциферазы, закодированной в доставляемых мРНК, а также по количеству клеток, обладающих флуоресценцией при трансфекции мРНК, кодирующей зелёный флуоресцентный белок. В качестве клеточной модели использовали культивируемые клетки линий НЕК293Т (эмбриональная почка человека), HeLa (рак шейки матки человека) и DC2.4 (дендритные клетки мыши).

В результате экспериментов по трансфекции найдены оптимальные параметры получения липидных наночастиц: N/P=10, липид:DOPE=1:3, инкубация в Opti-MEM. Обнаружена существенная задержка выхода продукта трансляции трансфицированных мРНК (от 1.5 до 10 ч), которая свидетельствует об эндоцитоз-опосредованном механизме доставки мРНК изучаемыми липидами. На трёх клеточных линиях наибольший выход продукта показали липиды 2X3 и 2X7 (при этом 2X7 обеспечивает максимальную эффективность при более медленной динамике), а 2S3 показал низкую эффективность. Разработан удобный протокол с использованием пурамицина для количественной оценки доли трансфицированных клеток методом проточной флуориметрии. Из изучаемых липидов 2X3 обеспечивает наибольшую долю (65%) трансфицированных клеток через 12 ч после трансфекции, что близко к значению для эффективного “фьюжн-липида” GenJect-U (75%).

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

1. A. M. Vorobei, A. G. Fedorovskiy, M. O. Kostenko, Ya. I. Zuev, O. O. Parenago, *Micronization of Levofloxacin Hydrochloride by the Supercritical Antisolvent Precipitation Method from Single-Phase and Two-Phase CO₂-Acetone Mixtures* // **Russian Journal of Physical Chemistry B**, 2022, 16 (8), с. 1416–1421.
2. А. Г. Федоровский, Д. М. Макарова, П. А. Пучков, М. А. Маслов, С. Е. Дмитриев, *Тестирование новых липидных реагентов для доставки мРНК в клетки млекопитающих с помощью непрерывного мониторинга активности люциферазы* // **СТУДЕНЧЕСКИЙ БИОХИМИЧЕСКИЙ ФОРУМ - 2023. Материалы III межвузовской студенческой конференции. Том I. Отв. редактор А.Г. Катруха. Сост. Е.П. Альтшулер.**, Москва, Россия, 12-13 марта 2023 г., с. 76-77.

Specialized systems for the delivery of therapeutic mRNAs to mammalian cells

Fedorovskiy A.G.

Supervisor: PhD, Head of Department Dmitriev S.E.

Broad application of therapeutic proteins is limited by the high cost of their synthesis and purification as well as (complications) in delivery. A viable alternative is using nucleic acids, RNA

or DNA, that encode the protein of interest. Using DNA is associated with a number of fundamental flaws, such as the necessity to deliver it to the nucleus (making it impossible to use in cells that don't divide), a high probability of getting aberrant products and risk of the DNA integrating into the genome. These flaws can be mitigated by using matrix RNAs (mRNAs), which currently undergo rapid development as therapeutic agents.

The most common way to transfect cells with mRNA is using lipid nanoparticles based on cationic lipids which electrostatically bind the phosphate backbone of the mRNA. Combining with neutrally charged helper lipids yields stable nanoparticles able to deliver mRNA to the cells. The efficiency of transfection, defined as the amount of the target protein synthesized by the cells and the percentage of transfected cells, primarily depends on the chemical nature of the cationic lipids and the composition of lipoplexes used for transfection. The mechanism and rate of delivery of mRNA into cells should be taken into consideration when using LNPs on animals and humans: endocytosis-mediated delivery is preferred compared to very effective fusogenic lipids which however aren't suitable for *in vivo* applications due to the mRNA staying in a limited area surrounding the place of administration.

In the current work a series of lipids of similar chemical structure developed by M.A.Maslov et al. (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies) named 2X3, 2X7 and 2S3, are studied, along with their mixtures with the helper lipid DOPE in different formulations. The efficiency of transfection was evaluated using the luciferase assay, using beetle luciferase-coding mRNA and measuring the activity of luciferase chemiluminescence, along with transfecting the cells with green fluorescent protein-coding mRNA and measuring the percentage of luminescent cells. Cultures of cell lines HEK293T (human embryonic kidney), HeLa (human cervical cancer) and DC2.4 (mouse dendritic cells) were used as models for studying transfection.

Using the data from the luciferase assays the optimal parameters for producing lipid nanoparticles for mRNA transfection using the studied lipids were found: N/P=10, lipid:DOPE=1:3, incubation in Opti-MEM. A significant delay (1.5 to 10 h) in the synthesis of the product of the delivered mRNA was found, allowing us to assume the endocytosis-mediated mechanism of mRNA delivery using the studied lipid nanoparticles. Among the lipids studied on three different cell lines, the highest yield of the product was obtained while transfecting with 2X3 and 2X7 (2X7 showing the greatest efficiency while having slower dynamics), whereas 2S3 showed low efficiency. A convenient protocol that uses puromycin was developed for quantitative evaluation of the percentage of transfected cells using flow cytometry. Among the studied lipids 2X3 leads to the greatest percentage of transfected cells (65%) at 12 h post transfection, being close to the value shown by the fusogenic lipid GenJect-U (75%).

Новые электродные материалы на основе фосфатов ванадия для литий-ионных аккумуляторов

Иванов А.В.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Федотов С.С.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются неотъемлемой частью портативной электроники благодаря высокой плотности энергии и длительному сроку службы. Разработка более совершенных электродных материалов для ЛИА может позволить значительно улучшить характеристики мощности, стабильности и безопасности существующих устройств.

После успешной истории коммерциализации LiFePO_4 оксоанионные соединения стали крайне привлекательным классом для поиска новых энергоемких и стабильных материалов для ЛИА. Недавно было предложено семейство соединений со структурным типом калий титанил-фосфата (КТФ), описываемых общей формулой AMPO_4X ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}$;

M = V, Ti; X = O, F), отлично проявившее себя в качестве мощных и высоковольтных катодов для металл-ионных аккумуляторов. В частности, было показано, что извлечение ионов калия из КТР-KVPO₄F приводит к образованию стабильного каркаса K_xVPO₄F (x ~ 0,15), способного к обратимой (де)интеркаляции ионов Li, Na и K при высоких потенциалах. Данный факт создает весомые предпосылки стабилизации состава LiVPO₄F в структуре КТР. Целью данной работы является синтез и исследование нового электродного материала LiVPO₄F со структурой титанил-фосфата калия.

В данной работе было предложено два способа синтеза КТР-LiVPO₄F на основе реакций химического и электрохимического ионного обмена. Двухстадийная химическая методика включает подготовку прекурсора NH₄VPO₄F в гидротермальных условиях и последующую твердофазную реакцию с легкоплавкой солью лития. Для исследования электрохимических свойств материала были получены композиты КТР-LiVPO₄F/C путем отжига с полиакрилонитрилом. В основе альтернативной методики лежит синтез КТР-NaVPO₄F/C с дальнейшей деинтеркаляцией катионов Na⁺ и последующим литированием.

В результате оптимизации параметров химического синтеза удалось добиться получения однофазных образцов нового соединения КТР-LiVPO₄F. Его кристаллическая структура была впервые уточнена методом Ритвельда с использованием данных синхротронной рентгеновской дифракции. Полноту реакции ионного обмена подтверждали с помощью ИК спектроскопии. В то же время, электрохимическая методика не позволяет осуществить ионный обмен количественно и приводит к образованию состава Li_{1-x}Na_xVPO₄F (x ~ 0.15). Электрохимическую активность полученных материалов тестировали в гальваностатическом режиме с использованием металлического лития в качестве анода. В области высоких потенциалов оба материала продемонстрировали обратимую (де)интеркаляцию ионов лития при среднем напряжении около 4.0 В (отн. Li⁺/Li), однако, несколько удивительно, что КТР-Li_{1-x}Na_xVPO₄F/C обладал гораздо большей удельной емкостью (115 мАч·г⁻¹ в сравнении с 70 мАч·г⁻¹ для КТР-LiVPO₄F/C при скорости заряда-разряда C/10). Причины, объясняющие данный факт, были предложены на основе данных компьютерного моделирования с использованием ТФП. КТР-LiVPO₄F также продемонстрировал электрохимическую активность в низковольтной области при среднем напряжении ~1.8 В и емкостью ~130 мАч·г⁻¹ (C/10).

Таким образом, был впервые получен новый КТР-LiVPO₄F и исследованы его электрохимические характеристики. Данная работа вносит существенный вклад в расширение представлений о возможностях направленного дизайна электродных материалов с заданными кристаллической структурой и химическим составом, что, в свою очередь, позволяет проводить целевую модификацию мощностных и емкостных характеристик соединений со структурой КТР.

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

1. Samarin, A.Sh., Ivanov A.V., Fedotov S.S., *Review of vanadium and phosphorus solution chemistry: towards efficient sodium-ion batteries recycling* // **Clean Technologies**, 2023, 5.
2. Самарин А.Ш., Иванов А.В., Федотов С.С. *Метод переработки материалов металл-ионных аккумуляторов на основе соединений ванадия и титана*// **Патент РФ № 2792869**, 28.03.2023.
3. Ivanov, A. V., Tatarenko, A. Yu., Gorodetsky, A. A., Makarevich, O. N., Navarro-Cia, M., Makarevich, A. M., Kaul, A.R., Eliseev A.A., Boytsova, O. V. *Fabrication of epitaxial W-doped VO₂ nanostructured films for terahertz modulation using the solvothermal process* // **ACS Applied Nano Materials**, 2021, 4 (10), p. 10592-10600 doi: 10.1021/acsanm.1c02081.
4. Ivanov A.V., Makarevich O.N., Boytsova O.V., Tsybarenko D.M., Eliseev A.A., Amelichev V.A., Makarevich A M. *Citrate-assisted hydrothermal synthesis of vanadium dioxide textured films with metal-insulator transition and infrared thermochromic properties* // **Ceramics International**, 2020, 46 (12), p. 19919-19927 doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.058.

5. Makarevich A.M., Makarevich, O.N., Ivanov, A.V., Sharovarov, D.I., Eliseev, A.A., Amelichev, V.A., Boytsova O.V., Gorodetsky A.A., Navarro-Cía M., Kaul, A.R. *Hydrothermal epitaxy growth of self-organized vanadium dioxide 3D structures with metal–insulator transition and THz transmission switch properties* // **CrystEngComm**, 2020, 22 (15), p. 2612-2620 doi: 10.1039/C9CE01894H.
6. Makarevich, O.N., Ivanov, A.V., Gavrilov, A.I., Makarevich, A.M., Boytsova, O.V. *Effect of r-Al₂O₃ single-crystal substrate on growth of Ti_{1-x}V_xO₂ particles under hydrothermal conditions* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2020, 65, p. 299-304 doi: 10.1134/S0036023620030080.

New vanadium phosphates-based electrode materials for lithium-ion batteries

Ivanov A.V.

Supervisor: Assistant Professor, Dr. Fedotov S.S.

Lithium-ion batteries (LIBs) are an essential part of portable electronics due to their high energy density and long-term cycling life. The development of advanced LIBs electrode materials can significantly improve their power, stability, and safety characteristics.

After the successful commercialization of LiFePO₄, polyanionic compounds have become an extremely attractive class for the search for new high-energy density and stable materials for LIBs. Recently, a family of compounds with the potassium titanyl phosphate (KTP) structure type described by the general formula AMPO₄X (A = Na, K; M = V, Ti; X = O, F) has been proposed, which has proved to be excellent as powerful and high-voltage cathodes for metal-ion batteries. In particular, it was shown that the extraction of potassium ions from KTP-KVPO₄F leads to the formation of a stable framework K_xVPO₄F (x ~ 0.15) capable of reversible (de)intercalation of Li, Na, and K ions at high potentials. This fact creates significant prerequisites for the stabilization of the LiVPO₄F composition in the KTP structure. The aim of this work is the synthesis and study a new electrode material LiVPO₄F with the potassium titanyl phosphate structure.

In this work, we proposed two methods for the synthesis of KTP-LiVPO₄F based on chemical and electrochemical ion exchange reactions. The two-stage chemical procedure includes preparation of the NH₄VPO₄F precursor under hydrothermal conditions and subsequent solid-phase reaction with a low-melting lithium salt. To study the electrochemical properties of the material, KTP-LiVPO₄F/C composites were obtained by annealing with polyacrylonitrile. The alternative technique is based on the synthesis of KTP-NaVPO₄F/C with further deintercalation of Na⁺ cations and subsequent lithiation.

As a result of optimizing the parameters of chemical synthesis, it was possible to obtain single-phase samples of the new compound KTP-LiVPO₄F. Its crystal structure was refined by the Rietveld method using synchrotron X-ray diffraction data. The completeness of the ion exchange reaction was confirmed by FTIR-spectroscopy. At the same time, the electrochemical technique does not allow quantitative ion exchange and leads to the formation of the composition Li_{1-x}Na_xVPO₄F (x ~ 0.15). The electrochemical activity of the obtained materials was tested in the galvanostatic mode using metallic lithium as anode. At high potentials, both materials showed reversible (de)intercalation of Li⁺ at an average voltage of about 4.0 V (vs. Li⁺/Li), however, it is somewhat surprising that KTP-Li_{1-x}Na_xVPO₄F/C had a much higher specific capacity (115 mAh·g⁻¹ compared to 70 mAh·g⁻¹ for KTP-LiVPO₄F/C at C/10 charge-discharge rate). The reasons explaining this fact were proposed on the basis of computer simulation data using DFT. KTP-LiVPO₄F also demonstrated electrochemical activity in the low-voltage region at an average voltage of ~1.8 V and a capacity of ~130 mAh·g⁻¹ (C/10).

Thus, a new electrode material $KTP-LiVPO_4F$ was obtained for the first time and its electrochemical characteristics were studied. This work makes a significant contribution to the expansion of knowledge about the possibilities of the directed design of electrode materials with the desired crystal structure and composition, which makes it possible to carry out targeted modification of the power and capacitance characteristics of the KTP-structured compounds.

Получение биодоступных форм координационных соединений меди и изучение их противораковых и антибактериальных свойств

Якимова Т.М.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Власова К.Ю.; д.х.н., проф. Клячко Н.Л.

Комплексы органических лигандов с металлами представляют собой один из наиболее перспективных классов соединений в онкотерапии. Исследования последних нескольких лет показывают, что координационные соединения меди особенно перспективны в качестве противоопухолевых терапевтических средств в силу сочетания высокой эффективности и сравнительно низких побочных эффектов. Многие комплексы меди характеризуются гидрофобностью и, как следствие, низкой биодоступностью, что значительно усложняет их практическое применение. К таким комплексам относится Cu_2Im , противоопухолевый препарат, представляющий собой координационное соединение меди на основе 2-алкилтиоимидазолана, обладающее также антибактериальным действием. Одним из способов улучшения параметров растворимости и биодоступности гидрофобных активных молекул является их инкапсуляция в наноконтейнеры для доставки лекарств. Наиболее изученной и используемой системой доставки биологически активных веществ являются липосомы.

Цель данной работы – получение биодоступной формы координационных соединений меди, а также *in vitro* изучение их антибактериальных и противораковых свойств.

Для инкапсуляции медных комплексов в липосомы был разработан подход, реализующийся путем введения смеси органических растворителей в раствор соли меди. Липосомы получали из дипальмитоилфосфатидилхолина (DPPC), холестерина (Chol) и ПЭГ-дистеароилфосфоэтаноламина (DSPE-PEG(2000)) в соотношении DPPC:Chol:DSPE-PEG(2000) 55:40:5. Разработанная методика позволяет получить суспензию, устойчивую к агрегации и седиментации, эффективность загрузки Cu_2Im составила $1.22 \pm 0.02\%$ по мольному отношению комплекса к липидам. В процессе оптимизации методики было показано влияние ионной силы раствора меди и содержания холестерина в липидной мембране на эффективность загрузки. Схожие по структуре медные комплексы 61k и 72k были успешно загружены в липосомы по данной методике со сравнимой эффективностью загрузки. Исследование цитотоксичности показало, что инкапсуляция медных соединений в липосомы повышает их биодоступность, что доказывает целесообразность предложенного подхода.

Для липосомальной формы соединения 72k, показавшего наибольшую эффективность загрузки $1.75 \pm 0.03\%$, было подробнее изучено накопление в клетках и определен механизм цитотоксичности – апоптоз. Тестирование на клеточных сфероиды MCF7 и привитых мышам опухолях B16 показало, что липосомальная форма эффективно доставляет препарат внутрь клеточных образований на глубину до 100 μm , а накопление в опухоли наблюдается до 1000 μm .

Было показано, что медный комплекс Cu_2Im обладает антибактериальным действием, усиливающимся в 7 раз при инкапсуляции препарата в липосомы. Такое свойство открывает перспективы для осуществления совместной терапии – тестирование на зараженных *E. coli*

клетках MCF7 показало подавление роста как бактерий, так и животных клеток; аналогичный эффект наблюдается на линии меланомы В16. Инкапсуляция препарата в полимерные матрицы была опробована для демонстрации возможной терапии с использованием твердого носителя лекарственного вещества.

Публикации студентки: (http://istina.msu.ru/profile/Yakimova_Tamara/):

1. Konopatsky A, Teplyakova T, Sheremetyev V, Yakimova T, Boychenko O, Kozik M, Shtansky D, Prokoshkin S., *Surface Modification of Biomedical Ti-18Zr-15Nb Alloy by Atomic Layer Deposition and Ag Nanoparticles Decoration* // **Journal of Functional Biomaterials**, 2023, 14(5):249. doi: 10.3390/jfb14050249.
2. Vlasova K.Yu., Ostroverkhov P.V., Vedenyapina D.G., Yakimova T.M., Trusova A.B., Lomakina G.Y., Vodopyanov S.S., Grin M.A., Klyachko N.L., Chekhonin V.P., Abakumov M.A., *Liposomal form of 2,4-dinitrophenol lipophilic derivatives as a promising therapeutic agent for ATP synthesis inhibition* // **Nanomaterials**, 2022, 12, 2162, doi: 10.3390/nano12132162.
3. Yakimova T.M., Vlasova K.Yu., Bublely A.A., Krasnovskaya O.O., Klyachko N.L., *Encapsulation of antitumor copper coordination compounds into liposomes* // **Public Health and Toxicology**, 2021, doi: 10.18332/pht/142071.
4. Ivashkov O.V., Yakimova T.M., Evtushenko E.G., Gelissen A.P., Plamper F.A., Richtering W., Yaroslavov A.A., *On the mechanism of payload release from liposomes bound to temperature-sensitive microgel particles* // **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2019, 570, p. 396-402 doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.02.069.
5. Yakimova T.M., Vlasova K.Yu., Krasnovskaya O.O., Klyachko N.L. *Encapsulation of antitumor copper complex into liposomes* // **Biotechnology: State of the art & perspectives**, book of abstracts. Moscow, Russia, 2020, p. 190-191.
6. ЯКИМОВА Т.М., Власова К.Ю., Бублей А.А., Красновская О.О., Клячко Н.Л., *Изучение стабильности противоопухолевого координационного соединения меди, загруженного в липосомы* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 11-22 апреля 2022, с. 972.
7. ЯКИМОВА Т.М., Власова К.Ю., Красновская О.О., Клячко Н.Л., *Получение липосомальной формы противоопухолевого координационного соединения меди* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 1215.
8. ЯКИМОВА Т.М., Власова К.Ю., Красновская О.О., Клячко Н.Л., *Получение липосомальной формы противоопухолевого препарата "Медатион"* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 1610.
9. Yakimova T.M., Ivashkov O.V., Evtushenko E.G., Plamper F.A., Richtering W., Yaroslavov A.A. *The influence of media and liposome composition on liposome-microgel complex formation and stability* // **XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019"**, book of abstracts. Saint Petersburg, September 9-13, 2019, p. 209.
10. ЯКИМОВА Т.М., Ивашков О.В., Ярославов А.А., *Получение комплексов положительно заряженных микрогелей с малыми анионными липосомами, содержащими магнитные наночастицы* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 8-12 апреля 2019, с. 241.

Bioavailable forms of copper coordination compounds and their anticancer and antibacterial activity

Iakimova T.M.

Supervisors: Dr. Vlasova K.Yu.; Prof. Dr. Klyachko N.L.

Organometallic complexes are one of the most promising types of anticancer drugs. Studies of the last few years show that copper coordination compounds are particularly promising as antitumor therapeutic agents due to the combination of high effectivity and comparatively low side effects. Many copper complexes are characterized by hydrophobicity and a low level of bioavailability, which significantly complicates their practical use. Such complexes include a coordination compound of copper based on 2-alkylthioimidazolone – Cu₂Im, a promising antitumor drug, additionally possessing antibacterial properties. One of the ways to improve the parameters of solubility and bioavailability of hydrophobic active molecules is their encapsulation into nanocontainers for drug delivery. One of the most studied and widely used system for the delivery of biologically active substances are liposomes.

The purpose of this work is to obtain a bioavailable form of copper coordination compounds, as well as conduct *in vitro* study of their antibacterial and anticancer properties.

We have developed an approach for copper complex encapsulation into liposomes, which is performed via injection of organic solvents mixture into copper salt solution. Liposomes were prepared from dipalmitoyl phosphatidylcholine (DPPC), cholesterol (Chol) and PEG-distearoyl phosphoethanolamine (DSPE-PEG(2000)) in the ratio DPPC:Chol:DSPE-PEG(2000) 55:40:5. This new approach allowed us to obtain a suspension resistant to aggregation and sedimentation for up to two weeks, the loading efficiency was 1.22% (molar ratio of the complex to lipids). Ionic strength of copper solution and cholesterol content in lipid membrane affected the loading capacity. The developed technique has been successfully applied to obtain liposomal forms of similar copper coordination compounds based on 2-thioxoimidazolone – 61k and 72k – with comparable numbers of loading efficiency. The cytotoxicity investigation showed that liposomal formulation possess greater cytotoxicity due to increased bioavailability, which proves the expediency of the proposed approach.

For the liposomal form of compound 72k, which showed the highest loading efficiency of 1.75±0.03 %, we studied accumulation in cells and the mechanism of cytotoxicity, which appeared to be apoptosis. Experiments on MCF7 cell spheroids and B16 tumors inoculated to mice showed that the liposomal form effectively delivers the drug inside cell formations to a depth of up to 100 µm, and accumulation in the tumor is observed up to 1000 µm.

It has been shown that Cu₂Im possess an antibacterial effect, which is increased by 7 times when the drug is encapsulated in liposomes. This property opens up prospects for the implementation of joint therapy – investigation of toxicity effect on *E. coli*-infected MCF7 cells showed suppression of the growth of both bacteria and animal cells; a similar effect is observed on B16 melanoma line.

Encapsulation of the drug in polymer matrixes was performed to demonstrate possible therapy with a solid carrier of drug substances.

Материалы на основе гелей лактатов иттрия: легирование и люминесцентные свойства

Цзя Ч.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Япрынцев А.Д.; к.х.н., асс. Росляков И.В.

Гели, образованные сеткой нановолокон, очень редки для неорганических соединений. К настоящему времени в литературе известны только гели на основе волокон оксогидроксида ванадия, фосфата церия (IV) и гидроксолактата иттрия. Механизм образования таких гелей малоизучен, предполагается, что важную роль в нем играет полимеризация соответствующих комплексов металлов. Получаемые волокнистые структуры перспективны для создания сорбционных, каталитических, мембранных и сенсорных материалов. Из гелей, образованных сеткой волокон, получают ксерогели и аэрогели с рекордно низкими значениями плотности (до 1 мг/см^3) и рекордно высокими значениями пористости (>99 %) материала.

Гидроксосоединения иттрия интересны возможностью легирования другими лантанидами для получения сенсорных материалов. Так, легирование слоистого гидроксида иттрия катионами тербия приводит к люминесценции соединения в видимой области спектра, что используют как аналитический сигнал для определения соединений Cr(IV) в водных растворах с пределом обнаружения до 10^{-6} М. Легирование слоистого гидроксида иттрия катионами Ce^{3+} позволило создать на основе полученного соединения переключаемый датчик окислительно-восстановительного потенциала.

Целью данной работы стала разработка методик синтеза и исследование люминесцентных свойств гидроксолактата иттрия, легированного катионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} . Для достижения цели были выполнены следующие задачи: 1. Проведение гомогенного гидролиза катионов Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} и Ce^{3+} в присутствии L-молочной кислоты. 2. Сушка продуктов гидролиза на воздухе и в сверхкритическом CO_2 . 3. Проведения взаимодействия полученных ксерогелей и аэрогелей с водными растворами и парами карбоновых кислот. 4. Анализ состава, структуры и свойств полученных материалов методами РФА, РСМА, РЭМ, ТА, низкотемпературной адсорбции азота, СНН-анализа, ИК и люминесцентной спектроскопии.

Показано, что индивидуальные гидроксолактаты Y, Dy и Tb обладают нановолокнистой морфологией и схожей структурой. В случае синтеза в присутствии Eu^{3+} были получены наиболее крупные нитевидные частицы гидроксолактатов РЗЭ. Синтез в присутствии только Ce^{3+} приводил к образованию частиц CeO_2 . Гидролиз хлорида иттрия в присутствии L-молочной кислоты и катионов Ce^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} или Tb^{3+} (до 15 ат. %) не приводит к значительным изменениям состава, структуры и морфологии гидроксолактата иттрия, что указывает на образование твердых растворов. Для легированных лактатов иттрия реальное соотношение катионов близко к номинальному, показано равномерное распределение легированных катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} по индивидуальным волокнам гидроксолактата иттрия.

Установлено, что водные растворы солей карбоновых кислот (бензойной, фталевой, изофталевой и терефталевой) сенсбилизируют люминесценцию катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} в составе ксерогелей легированного гидроксолактатов иттрия. Интенсивность люминесценции катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} возрастает с концентрацией водного раствора определяемой соли, показывая максимальную чувствительность по отношению к изменению содержания терефталат-аниона в растворе. Для ксерогелей гидроксолактата иттрия, солегированного катионами Eu^{3+} и Tb^{3+} , показано изменение цветовых координат люминесценции как функции катионного состава гидроксолактатов, а также концентрации и природы детектируемого бензолкарбоксилата. Показана возможность люминесцентного

детектирования паров уксусной кислоты с помощью аэрогеля гидроксолактата иттрия, легированного Eu^{3+} .

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/Jia_Zhongyu/):

1. Цзя Ч., Япрынцева А.Д., *Материалы на основе гелей лактатов иттрия: легирование и люминесцентные свойства* // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов. Москва, 3-7 апреля 2023, с. 119.
2. Цзя Ч., Япрынцева А.Д., *Синтез и люминесцентные свойства легированного гидроксолактата иттрия* // XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии», сборник тезисов. Красновидово, 11-13 ноября 2022, с. 181-182.
3. Yapryntsev A.D., Golikova M.V., Jia Z., Silvestrova A.A., Baranchikov A.E., Kopitsa G.P., Churakov A.V., Ivanov V.K., *A new insight into rare-earth lactates: synthesis and functional properties* // Сборник тезисов шестой Международной научной конференции «Успехи синтеза и комплексообразования = Advances in synthesis and complexing». Москва, 26–30 сентября 2022, с. 312.
4. Козлова Т.О., Цзя Ч., Япрынцева А.Д., Биричевская К.В., *Гидротермальный синтез ортофосфатов церия в присутствии фторид-анионов* // XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", тезисы докладов. Иваново, 20-24 сентября 2021, с. 177.

Materials based on yttrium lactate gels: doping and luminescent properties

Jia Zh.

Supervisors: Ph.D., senior research scientist Yapryntsev A.D.; Ph.D., assistant Roslyakov I.V.

Gels formed by a network of nanofibers are very rare for inorganic compounds. To date, only gels based on fibers of vanadium oxohydroxide, cerium(IV) phosphate, and yttrium hydroxylactate are known in the literature. The mechanism of formation of such gels is poorly understood; it is assumed that an important role is played polymerization of the corresponding metal complexes. The resulting fibrous structures are promising for the creation of sorption, catalytic, membrane, and sensor materials. From gels formed by a network of inorganic fibers, xerogels and aerogels are obtained with record low density values (up to 1 mg/cm^3) and record high porosity values (>99%) of the material.

Yttrium hydroxycompounds are of interest because of the possibility of doping with other lanthanides to obtain sensor materials. Thus, doping of layered yttrium hydroxide with Tb^{3+} leads to the appearance of intense luminescence in the compound, which is used as an analytical signal for the determination of Cr(IV) compounds in aqueous solutions with a detection limit up to 10^{-6} M. Doping of layered yttrium hydroxide with Ce^{3+} cations is used to create a solid state “on/off” luminescence reduction-oxidation sensor.

The aim of this work was to develop synthetic method and to study of the luminescent properties of yttrium hydroxylactate doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ce^{3+} cations. To achieve the goal, the following tasks were performed: 1. Carrying out homogeneous hydrolysis of Y^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , and Ce^{3+} cations in the presence of L-lactic acid. 2. Drying of hydrolysis products in air and in supercritical CO_2 . 3. Carrying out the interaction of the obtained xerogels and aerogels with aqueous solutions and vapors of carboxylic acid. 4. Analysis of the composition, structure, and

properties of the obtained materials by XRD, EDX, SEM, TA, low-temperature nitrogen adsorption, CHN-analysis, IR and luminescence spectroscopy.

The individual Y, Dy, and Tb hydroxylactates were shown to possess nanofiber morphology and similar structure. In the case of synthesis in the presence of Eu^{3+} , the largest fibrous particles of hydroxylactates were obtained. The synthesis in the presence of only Ce^{3+} resulted in the formation of CeO_2 particles. Yttrium chloride hydrolysis of in the presence of L-lactic acid and Ce^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} or Tb^{3+} cations (up to 15 at. %) does not lead to significant changes in the composition, structure and morphology of yttrium hydroxylactate, which indicates the formation of hydroxylactate solid solutions. For doped yttrium lactate, the real cation ratio is close to the nominal ratio; uniform distribution of doped Eu^{3+} and Tb^{3+} cations over individual codoped yttrium hydroxylactate fibers has been shown.

It was found that aqueous solutions of carboxylic acids salt (benzoic, phthalic, isophthalic and terephthalic acid salts) sensitize the Eu^{3+} and Tb^{3+} luminescence in the doped yttrium hydroxylactate xerogels. The Eu^{3+} and Tb^{3+} luminescence intensity increases with the salt concentration, showing maximum sensitivity with respect to changes in the terephthalate anion content in solution. For xerogels of Eu^{3+} and Tb^{3+} -codoped yttrium hydroxylactate, the change in luminescence color coordinates as a function of hydroxylactate cation composition as well as the concentration and nature of detected benzene carboxylate have been shown. The possibility of luminescence detection of acetic acid vapor using Eu^{3+} -doped yttrium hydroxylactate aerogel was demonstrated.

Примеси прекурсоров в плёнках гибридных перовскитов $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_x\text{FA}_{1-x}\text{PbI}_3$ ($\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{FA} = (\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$): оптоэлектронные свойства и стабильность перовскитных солнечных элементов

Ван Ч.

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

Одной из наиболее динамично развивающихся ветвей фотовольтаики в настоящее время являются солнечные элементы на основе плёнок гибридных перовскитов состава ABX_3 , ($\text{A} = \text{MA}^+$, FA^+ , Cs^+ ; $\text{B} = \text{Sn}^{2+}$, Pb^{2+} ; $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) – "перовскитные солнечные элементы" (ПСЭ). В зависимости от особенностей процедуры синтеза плёнки перовскита, в материале, как правило, присутствуют примеси прекурсоров, например PbI_2 и MAI . При этом, литературные данные, посвящённые влиянию отклонения состава плёнки перовскита от стехиометричного, противоречивы: в различных работах КПД и стабильность перовскитных солнечных элементов могут быть улучшены как с помощью внедрения примеси PbI_2 в плёнку, так и с помощью удаления данной примеси.

Цель данной работы – определение влияния примесей иодидов (MAI , FAI , CsI) и PbI_2 в плёнках гибридных перовскитов на их оптоэлектронные свойства и стабильность солнечных элементов на их основе. В частности, были поставлены следующие задачи: 1) Получить плёнки $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ и $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ с заданным избытком органических или неорганических иодидов в диапазоне 0.5-10 мол. %; 2) Установить влияние избытка и недостатка PbI_2 в смеси прекурсоров на состав, морфологию и люминесцентные свойства плёнок; 3) Изготовить образцы ПСЭ с использованием таких плёнок, определить приборные характеристики устройств; 4) Протестировать операционную стабильность образцов ПСЭ при длительном облучении и нагревании, выявить диапазон составов, для которого достигается наилучшая стабильность КПД устройств.

Морфология, фазовый состав образцов плёнок были исследованы с помощью растровой электронной микроскопии, сканирующей зондовой микроскопии и рентгенофазового анализа. Для характеристики люминесцентных свойств и оценки динамики фотодегradации плёнок использовалась фотолюминесцентная спектроскопия. С помощью растворных подходов и вакуумного термического напыления были получены прототипы перовскитных солнечных элементов с "n-i-p" и "p-i-n" архитектурой: "FTO / TiO₂ / SnO₂ / Перовскит / Spiro-OMeTAD / Au" и "ITO / PTAА / АУДАИ / Перовскит / C₆₀ / ВСР / Cu". Приборные характеристики устройств были определены с помощью вольтамперометрии при облучении симулятором солнечного облучения, операционная стабильность определялась при помощи отслеживания точки максимальной мощности устройств при постоянном облучении.

Для ПСЭ с "n-i-p" архитектурой установлено, что 2.5-10 мол.% избыток соли АХ (МАI, FАI) приводит к уменьшению КПД до значений <5% в сравнении с контрольными образцами (КПД около 15%), предположительно, за счёт взаимодействия слоя перовскита с продуктами химической реакции между АХ и компонентами дырочно-транспортного слоя. Для перовскита состава Cs_{0.15}FA_{0.85}PbI₃ наилучшей фотостабильностью как для индивидуальных плёнок, так и для прототипов ПСЭ обладают стехиометричные образцы предположительно, из-за меньшей концентрации дефектов в плёнке перовскита, что подтверждается данными фотолюминесцентной спектроскопии. При этом, для перовскита состава MA_{0.25}FA_{0.75}PbI₃ избыток PbI₂ около 2.5%, способствует повышению начального КПД элементов и улучшению операционной стабильности образцов с "n-i-p" и "p-i-n" архитектурой: образцы с оптимальным количеством примеси PbI₂ для наиболее стабильной p-i-n архитектуры сохраняют начальный КПД около 15% в течение более чем 500 ч непрерывного облучения.

Публикации студента (http://istina.msu.ru/profile/Wang_Chengyuan/):

1. Tutantsev A.S., Udalova N.N., Fateev, S.A., Petrov A.A., Wang Chengyuan et al., *New Pigeonholing Approach for Selection of Solvents Relevant to Lead Halide Perovskite Processing* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2020, 124, 20. P. 11117–11123. doi: 10.1021/acs.jpcc.0c03661.
2. Ван Чэньюань, *Исследование стабильности гибридных перовскитов по отношению к химическим факторам воздействия* // **XXX Менделеевская конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2020, с. 20 [Электронное издание].
3. Ван Чэньюань, *Исследование стабильности гибридных перовскитов по отношению к химическим факторам воздействия* // **Тезисы курсовых работ Университета МГУ-ППИ в Шэньчжэне**, сборник тезисов. Шэньчжэнь, Китай, 2019, с. 61-62.

Precursor additives in hybrid perovskite films MA_xFA_{1-x}PbI₃ and Cs_xFA_{1-x}PbI₃ (MA = CH₃NH₃⁺, FA = (NH₂)₂CH⁺): optoelectronic properties and stability of perovskite solar cells

Wang Ch.

Supervisors: Ph.D., Jr. Researcher Belich N.A.; Ph.D., Head of lab. Tarasov A.B.

One of the most dynamically developing branches of photovoltaics at present are solar cells based on thin-films of hybrid perovskites of composition ABX₃, (A = MA⁺, FA⁺, Cs⁺; B = Sn²⁺, Pb²⁺; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻) – "perovskite solar cells" (PSC). Depending on the specifics of the perovskite film synthesis procedure, the material usually contains precursor impurities, such as PbI₂ and MAI.

At the same time, the literature data on the influence of the deviation of the perovskite film composition from the stoichiometric one is contradictory: in various studies, the efficiency and stability of perovskite solar cells can be improved both by introducing a PbI_2 impurity into the film, and by removing this impurity.

The purpose of this work is to determine the effect of iodide impurities (MAI, FAI, CsI) and PbI_2 in hybrid perovskite films on their optoelectronic properties and stability of solar cells based on them. In particular, the following tasks were set: 1) Obtain $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$ and $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$ films with a given excess of organic or inorganic iodides in the range of 0.5–10 mol.%; 2) Determine the effect of excess and deficiency of PbI_2 in the mixture of precursors on the composition, morphology and luminescent properties of the films; 3) To make PSC samples using such films, to determine the instrumental characteristics of the devices; 4) Test the operational stability of PSC samples under prolonged illumination and heating, to identify the range of compositions for which the best stability of device efficiency is achieved.

The morphology and phase composition of the film samples were studied using scanning electron microscopy, scanning probe microscopy, and X-ray phase analysis. To characterize the luminescent properties and evaluate the dynamics of photodegradation of the films, photoluminescent spectroscopy was used. Using solution approaches and vacuum thermal evaporation, samples of PSCs with "n-i-p" and "p-i-n" architectures were obtained: "FTO / TiO_2 / SnO_2 / Perovskite / Spiro-OMeTAD / Au" and "ITO / PTAA / AUDAI / Perovskite / C_{60} / BCP / Cu". The instrumental performance of the devices was determined using voltammetry under exposure to a solar simulator, and operational stability was determined by maximum power point tracking under constant illumination.

For PSC with "n-i-p" architecture, it was found that 2.5-10 mol.% excess salt AX (MAI, FAI) leads to a decrease in efficiency to <5% compared to control samples (efficiency about 15%), presumably due to the interaction of perovskite layer with the products of the chemical reaction between the AX and the components of the hole-transport layer. For perovskite composition $\text{Cs}_{0.15}\text{FA}_{0.85}\text{PbI}_3$, stoichiometric samples have the best photostability both for individual films and for PSC samples, presumably due to the lower concentration of defects in the perovskite film, which is confirmed by photoluminescence spectroscopy data. At the same time, for perovskite composition $\text{MA}_{0.25}\text{FA}_{0.75}\text{PbI}_3$, an excess of PbI_2 of about 2.5% contributes to an increase in the initial efficiency of elements and an improvement in the operational stability of both samples with "n-i-p" and "p-i-n" architecture: samples with the optimal amount of PbI_2 impurity for the most stable "p-i-n" architecture retain the initial efficiency about 15% for more than 500 hours of continuous exposure.

Синтез и свойства композитов на основе наночастиц диоксида титана и металлических наночастиц для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Ревенко А.О.

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

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР-спектроскопия) используется в реализации экспрессного метода детектирования органических молекул в низких концентрациях. Условия возникновения ГКР выполнены в системах, для которых наблюдается эффект поверхностного плазмонного резонанса в металлических наночастицах, таких как серебро и золото, находящихся на расстоянии до нескольких нанометров. Для воспроизводимого количественного анализа молекул методом ГКР-спектроскопии требуется получение подложек с равномерно распределёнными по поверхности металлическими

наночастицами. Одним из перспективных способов формирования равномерно распределённого ансамбля наночастиц является подход, при котором двумерные частицы полупроводника используются в качестве подслоя при формировании наноструктур на подложках. В качестве таких планарных структур возможно использование наноллистов TiO_2 , которые характеризуются не только большими латеральными размерами, но и высокой кристалличностью, большими значениями удельной площади поверхности и проявляют фотокаталитическую активность (ФКА). За счет высокой ФКА наноллисты TiO_2 перспективны для создания многоразовых подложек для ГКР-спектроскопии, так как под действием УФ-излучения возможна полная минерализация органических аналитов. В то же время перенос заряда на контакте наночастиц металлов и частиц полупроводника может способствовать реализации условий коллективного возбуждения поверхностного плазменного резонанса в более широком интервале расстояний между наночастиц металлов.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики получения подложек на основе наноллистов диоксида титана и наночастиц золота и серебра, а также исследование возможностей использования полученных подложек в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Наноллисты TiO_2 были получены в ходе расслоения титаната цезия, обработкой в растворе HCl при $\text{pH}=1$, а затем в растворе гидроксида тетрабутиламмония. С помощью теоретического моделирования методом функционала плотности, был предложен механизм расслоения титаната цезия, реализуемый в используемых условиях. С помощью методов рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано влияние температуры отжига наноллистов диоксида титана на фазовый состав и свойства планарной поверхности двумерных частиц.

В ходе работы были предложены и оптимизированы методы нанесения наночастиц золота и серебра на поверхность наноллистов диоксида титана. Показано, что восстановление раствора AgNO_3 с помощью NaBH_4 приводит к формированию наночастиц серебра размером 7-11 нм, равномерно покрывающих поверхность наноллистов TiO_2 . Нанесение золотых наночастиц проводилось методом магнетронного напыления с последующим отжигом в атмосфере H_2 при 550°C в течение 5-15 минут. При этом на поверхности подложек формируются наночастицы золота размерами 10-40 нм. Полученные подложки были использованы для регистрации молекул с использованием ГКР-спектроскопии, было показано достижение коэффициента усиления $1,9 \cdot 10^5$ по площади поверхности подложки что позволило детектировать аналит с концентрацией 10^{-7} М. За счет фотокаталитического восстановления кислорода до пероксида водорода на подложках (наночастицы $\text{Au;Ag}/(\text{наноллисты } \text{TiO}_2)$) показана возможность детектировать аналиты, такие как 3,3',5,5'-тетраметилбензидин, используемый в иммуноферментном анализе, – не активный в случае использования в ГКР-спектроскопии поверхностей не содержащих подслоя диоксида титана. В ходе работы нами показана возможность многократного использования полученных композитных структур (наночастицы $\text{Au;Ag}/(\text{наноллисты } \text{TiO}_2)/\text{стекло}$) за счет очистки поверхности структур от аналита воздействием УФ-облучения. Такая очистка поверхности реализуется с восстановлением значений коэффициентов усиления и воспроизводимости ГКР-сигнала по поверхности структур.

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

1. Kozlov D.A., Artamonov K.A., Revenko A.O., Khazova K.M., Chumakov R.G., Garshev A.V. *Effect of the Graphitic Carbon Nitride Synthesis Atmosphere on Its Activity in the Photocatalytic Generation of Hydrogen Peroxide* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2022, 67(5):715–720, doi: 10.1134/S0036023622050102.
2. Ревенко А.О., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Синтез и свойства композитов на основе наноллистов диоксида титана и наночастиц серебра для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния* // **XIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ**

УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ, сборник тезисов, Москва, Россия, 4-7 апреля, 2023, с. 60.

3. Ревенко А.О., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Использование наноллистов диоксида титана в качестве подложек для ГКР-спектроскопии // VI Международная школа молодых ученых “Нелинейная фотоника”*, сборник тезисов, Новосибирск, Россия, 15-19 августа, 2022, с. 22.
4. Ревенко А.О. *Синтез композитов на основе наноллистов диоксида титана, модифицированного металлическими наночастицами Au и Ag и их использование в ГКР-спектроскопии // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022*, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-22 апреля, 2022, с. 465.
5. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Получение пероксида водорода в ходе фотокатализа в присутствии материалов на основе брукита // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020*, сборник тезисов, Москва, Россия, 12-13 апреля, 2021, с. 471.
6. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование композитных фотокатализаторов на основе слоистых диоксида титана и графена // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020*, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020, с. 121.
7. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств брукита, модифицированного наночастицами Au и Ag // Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2019*, сборник тезисов, Москва, Россия, 8-12 апреля, 2019, с. 50.
8. Ревенко А.О., Козлов Д.А. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств брукита, модифицированного наночастицами Au и Ag // XXIX Менделеевская конференция молодых ученых*, сборник тезисов, Иваново, Россия, 22-27 апреля, 2019, с. 17.
9. Ревенко А.О., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств нанокompозитов в системе $Ag/Ag_3PO_4/TiO_2$ // IX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ*, сборник тезисов, Москва, Россия, 9-12 апреля, 2019, с. 206.
10. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Garshev A.V., Revenko A.O., Polyakov A.Yu. *STEM-EELS measurements of the surface plasmon resonance on the gold nanoparticles in the Au/TiO_2 and Au/WS_2 composites // VI International Scientific Conference State-of-the-Art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (STRANN '18)*, book of abstracts. Moscow, Russia, October 17-19, 2018, p. 220.

Synthesis and properties of composites based on titanium dioxide nanosheets and metal nanoparticles for application in surface-enhanced Raman spectroscopy

Revenko A.O.

Supervisors: PhD, Associate Professor Garshev A.V.; junior researcher Kozlov D.A.

Surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) is used in realization of an express method for detecting organic molecules in low concentrations. The SERS are arisen in systems for which the effect of surface plasmon resonance is observed in metal nanoparticles, such as silver and gold, located at a distance of up to several nanometers. Reproducible quantitative analysis of molecules by SERS requires obtaining substrates with metal nanoparticles uniformly distributed over the

surface. One of the promising ways to form a uniformly distributed ensemble of nanoparticles is an approach in which two-dimensional semiconductor particles are used as a sublayer in the formation of nanostructures on substrates. As such planar structures, it is possible to use titania nanosheets, which are characterized by not only large lateral dimensions, but also high crystallinity, large values of specific surface area, and exhibit photocatalytic activity. Due to the high photocatalytic activity, TiO₂ nanosheets are promising for creating reusable substrates for SERS analysis, since complete mineralization of organic analytes is possible under UV irradiation. At the same time, charge transfer at the contact of metal nanoparticles and semiconductor particles can contribute to collective excitation of surface plasmon resonance in a wider range of distances between metal nanoparticles.

Thus, the goal of this work is to develop a technique for obtaining substrates based on titania nanosheets and either gold or silver nanoparticles, as well as to study the possibilities of the obtained substrates application in SERS.

Titania nanosheets were obtained during the delamination of cesium titanate first by treatment in HCl solution at pH = 1, and then in tetrabutylammonium hydroxide solution. With the help of theoretical modeling by the density functional theory, a mechanism of cesium titanate delamination was proposed. Using the methods of X-ray phase analysis and X-ray photoelectron spectroscopy, the effect of the annealing temperature of titania nanoparticles on the phase composition and properties of the planar surface of two-dimensional particles was shown.

In the course of the work, methods for gold and silver nanoparticles deposition to the surface of titania nanosheets were proposed and optimized. It is shown that the reduction of AgNO₃ solution using NaBH₄ leads to the formation of silver nanoparticles with a size of 7-11 nm, uniformly covering the surface of TiO₂ nanosheets. Gold nanoparticles were deposited by magnetron sputtering followed by annealing in H₂ atmosphere at 550 °C for 5-15 minutes. During the process, gold nanoparticles with sizes of 10-40 nm are formed on the surface of the substrates. The obtained substrates were used to register molecules using SERS, it was shown that an enhancement factor of $1.9 \cdot 10^5$ was achieved over the surface area of the substrate, which made it possible to detect an analyte with a concentration of 10^{-7} M. By photocatalytic reduction of oxygen to hydrogen peroxide on the (Au;Ag nanoparticles)/(TiO₂ nanosheets) substrates it is shown that it is possible to detect analytes such as 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine, which is used in enzyme immunoassay and is not active when detected by SERS substrates that do not contain a sublayer of titania. We have shown the possibility of repeated use of the obtained composite structures (Au;Ag nanoparticles)/(TiO₂ nanosheets)/glass by cleaning the surface of the structures from the analyte by UV irradiation. Such surface cleaning is realized with the restoration of the values of the enhancement factor and reproducibility of the SERS signal over the surface of the structures.

Синтез и оптические свойства тонких плёнок на основе перовскитных наночастиц со смешанным катионным и анионным составом

Чэнь Ц.

Руководители: д.х.н., проф. Козюхин С.А.; к.х.н., зав.лаб. Тарасов А.Б.

В последние годы перовскитные материалы CsPbX₃ (X=Cl, Br, I) вызывают значительный интерес исследователей благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая поглощающая способность (значения коэффициента поглощения $\sim 10^5$ моль⁻¹), и рекордные значения квантовой эффективности ($\sim 90\%$). Такие материалы могут быть использованы в качестве светопоглощающих слоев в солнечных батареях, светодиодах и других оптоэлектронных устройствах.

Целью данной работы является получение тонких пленок со структурой перовскита состава CsPbBr_3 , легированных наночастицами (НЧ) со структурой перовскита составов CsPb: MnX_3 ($X = \text{Cl, Br}$), а также исследование их оптических свойств. Предполагается, что пассивация поверхности перовскита наночастицами позволит повысить эффективность и оптоэлектронных устройств, а также замедлит процесс деградации материала.

Для достижения поставленных задач были получены тонкие пленки состава CsPbBr_3 методом спин-коатинга. Раствор PbBr_2 наносили на вращающуюся подложку для обеспечения равномерного слоя прекурсора, затем образцы отжигали при 100°C в течение часа. После на вращающуюся подложку с PbBr_2 наносили раствор CsBr , и далее образцы отжигали при 250°C в течение пяти минут. Слой прекурсора CsBr наносили несколько раз до полного протекания реакции между слоем PbBr_2 и раствором CsBr . Затем на полученные тонкие пленки наносили коллоидные растворы НЧ составов CsPb: MnX_3 ($X = \text{Cl, Br}$), образцы отжигали в течение десяти минут при 100°C .

В данной работе были подобраны оптимальные концентрации растворов PbBr_2 и CsBr , которые составили 12 моль/л и 2,8 моль/л соответственно. Морфология поверхности тонких пленок, а также их толщина были оценены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Поверхность образцов состоит из зерен, характер образования зерен меняется, в зависимости от концентрации исходных веществ, а также легирования тонких пленок НЧ, значение толщины образцов оценивается в 500-800 нм. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) были установлены структуры синтезированных пленок, наблюдались изменения рефлексов на дифрактограммах при легировании образцов НЧ, что свидетельствует о наличии катионно-анионного обмена между НЧ и поверхностью тонкой пленки, и подтверждается изменением оптических свойств образцов. Оптические свойства образцов были изучены методами электронной спектроскопии и флуоресцентного анализа. На спектрах электронного поглощения тонких пленок состава CsPbBr_3 полоса, соответствующая краю поглощения, находится на 510 нм, при легировании образцов наночастицами наблюдается сдвиг краевой полосы поглощения, зависящий от состава легирующих образцов. Тонкие пленки CsPbBr_3 проявляют люминесцентные свойства, спектр люминесценции данных образцов состоит из трех максимумов на 480, 510, 550 нм. При легировании образцов НЧ, интенсивность люминесценции образцов резко возрастает, при этом положение и количество полос эмиссии меняется в зависимости от состава легирующих наночастиц.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о взаимодействии поверхности тонких пленок и наночастиц между собой, которое носит катионно-анионный характер. Легирование тонких пленок наночастицами оказывает значительное влияние на оптические свойства образцов, в частности приводит к значительному усилению фотолюминесценции модифицированных образцов.

Synthesis and optical properties of thin films based on perovskite nanoparticles with a mixed cationic and anionic composition

Chen J.

Supervisors: Dr.Sci. (Phys.Chemistry) Kozyukhin S.A.; Ph.D., Head of laboratory Tarasov A.B.

In recent years, perovskite materials, such as CsPbX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$), have garnered significant research interest due to their unique physical and chemical properties. These include high absorption capacity (absorption coefficient values $\sim 10^5 \text{ mol}^{-1}$), record quantum efficiency values ($\sim 90\%$) and so on. Such materials can be employed as light-absorbing layers in solar cells, LEDs, and other optoelectronic devices.

The objective of this study is to produce thin films of CsPbBr₃ perovskite structure doped with nanoparticles (NPs) of CsPb: MnX₃ (X = Cl, Br) perovskite structure and investigate their optical properties. It is hypothesized that nanoparticle passivation of the perovskite surface will enhance optoelectronic device efficiency and slow down material degradation.

To accomplish these goals, CsPbBr₃ thin films were fabricated using the spin-coating method. A PbBr₂ solution was applied to a spinning substrate to create a uniform precursor layer, followed by annealing at 100°C for one hour. Subsequently, a CsBr solution was applied to the rotating substrate with PbBr₂, and the samples were annealed at 250°C for five minutes. The CsBr precursor layer was applied multiple times until the reaction between the PbBr₂ layer and CsBr solution was complete. Then, colloidal solutions of CsPb: MnX₃ (X = Cl, Br) nanoparticle compositions were applied to the thin films, and the samples were annealed for ten minutes at 100°C.

In this study, optimal concentrations of PbBr₂ and CsBr solutions were determined to be 12 mol/L and 2.8 mol/L, respectively. The thin films' surface morphology and thickness were assessed using a scanning electron microscope (SEM). The sample surfaces comprise grains, with grain formation characteristics varying based on initial substance concentration and thin film doping with nanoparticles. The samples' thickness is estimated to be 500-800 nm. X-ray phase analysis (XRF) revealed the structures of the synthesized films, with changes in diffractogram reflexes observed when samples were doped with nanoparticles. This suggests cation-anion exchange between the nanoparticles and the thin film surface, corroborated by alterations in the samples' optical properties.

The optical properties of the samples were examined using electron spectrometry and fluorescence analysis. In the electronic absorption spectra of CsPbBr₃ thin films, the absorption edge band is situated at 510 nm. When doped with nanoparticles, the absorption edge band shifts depending on the doping sample composition. CsPbBr₃ thin films exhibit luminescent properties, with the luminescence spectrum consisting of three maxima at 480, 510, and 550 nm. Upon doping with nanoparticles, the luminescence intensity increases significantly, with the position and number of emission bands varying based on the doping nanoparticle composition.

The findings indicate that the thin film surfaces and nanoparticles interact via cationic-anionic mechanisms. Doping thin films with nanoparticles greatly impacts their optical properties, specifically causing a substantial increase in photoluminescence for the modified samples.

Стабильность перовскитных солнечных элементов с различными дырочно-проводящими слоями в условиях светового циклирования

Го Ц.

Руководитель: к.х.н., н.с. Марченко Е.И.

Гибридные галогениды свинца со структурой перовскита с общей формулой ABX₃ (A=CH₃NH₃⁺, CH(NH₂)₂⁺, X=Cl, Br, I) зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для солнечных батарей нового поколения благодаря таким свойствам, как интенсивное поглощение света, большая длина пробега электронов и дырок, а также низкая стоимость и возможность получения растворными методами. Несмотря на достигнутые высокие показатели КПД устройств перовскитных солнечных элементов (ПСЭ) на сегодняшний день всё ещё остаются нерешенные вопросы касательно их фотостабильности. Процессы деградации устройств ПСЭ связаны с различными обратимыми и необратимыми процессами, проходящими в разных слоях устройства. В частности, миграция ионов металлов-допантов, содержащихся в дырочно-проводящих слоях, в другие функциональные слои устройства приводит к деградации солнечных элементов.

В связи с этим, основной целью данной работы является подбор подходящих дырочно-проводящих материалов для ПСЭ, которые будут стабильны в условиях светового циклирования устройств. Для достижения основной цели в рамках настоящей работы необходимо было решить следующие задачи, составившие основную научную новизну работы: провести сравнительную характеристику свойств проводимости материалов, потенциально применимых в качестве дырочно-проводящих слоев в перовскитных солнечных элементах; провести сборку и сравнительную характеристику перовскитных солнечных элементов с различными перспективными дырочно-проводящими слоями и архитектурами устройств; исследовать фотостабильность полученных устройств солнечных элементов при различных условиях эксплуатации.

Для характеристики устройств солнечных элементов в работе измерялись их вольт-амперные характеристики и оптические методы характеристики светопоглощающих слоёв.

В результате проделанной работы исследованы свойства проводимости различных материалов в качестве р-проводников для ПСЭ, проведено сравнение фотостабильности устройств солнечных элементов с различными р-проводниками в условиях светового циклирования.

В работе показано, что в условиях светового циклирования элементы с р-проводником Spiro-OMeTAD (легированным Li^+) нестабильны, однако, КПД таких элементов восстанавливается до исходных значений при выдерживании устройств на разомкнутой цепи в темноте. Такой процесс обратим, значения КПД устройств не коррелируют с положением и интенсивностью пика перовскита по спектрам ФЛ, следовательно, деградация устройств в процессе облучения солнечным светом не связана со слоем перовскита и, возможно, связана с деградацией слоя р-проводника. Для солнечных элементов с нелегированными р-проводниками в условиях светового циклирования зависимости изменения КПД от времени другие.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/395420700/>):

1. Го Цзыи, Фатеев С.А., Тарасов А.Б., *Синтез органо-неорганических галогенплюмбатов с перовскитоподобной структурой соьвоотермальным и раствор-расплавным методом // Международная конференция молодых ученых "Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика"*, сборник тезисов. Москва, Россия, 2021, с. 46-47.

Stability of perovskite solar cells with various hole-transport layers under light cycling conditions

Guo Z.

Supervisor: Ph.D. in chemistry, researcher Marchenko E.I.

The general formula ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}^{3+}$, $\text{CH}(\text{NH}_2)^{2+}$, $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^-) for hybrid lead halide perovskites have been reminded as next generation of new materials for solar cells due to their unique properties such as intensive light absorption, long lifetime of charge carriers, solvent method preparation and low cost. Despite the achieved high Power Conversion Efficiency (PCE) of perovskite solar cells (PSC), their photoinstability is one of the most important unresolved problems. The degradation of PSCs is associated with various reversible and irreversible physical process in different layers of the device. In particular, the migration of dopant metal ions contained in the hole-conducting layers to other functional layers leads to degradation of PSCs.

Therefore, the main goal of this work is to search suitable hole-transporting materials (HTM) for PSC which will be stable under the light cycling conditions. In order to achieve the

main goal, which constituted the main scientific novelty, certain tasks are as follows: comparative analysis of the electrical conductivity of materials that may be used as hole-conducting layers in PSCs, the assembly and comparative characterisation of PSCs with different HTM or architectures, the study of the photostability of the PSCs under different operating conditions.

In order to characterise PSCs, the work measured their volt-ampere characteristics and optical methods to test the light-absorbing layers.

As a result of this work the conductivity properties of various p-type semiconductor materials for PSCs were investigated, the photostability of PSCs with different p-conductors under light cycles was compared.

The results shows that cells with p-conductor Spiro-OMeTAD (Li^+ -doped) are unstable in light soaking conditions, but the efficiency of such devices is restored to the original values during keeping the devices open circuit in the dark conditions. The reversibility comes in a similar cycle over the whole process in light-cycling conditions. However, the values of PCE don't correlate with changing of the position and intensity of the PL peak of perovskite of the devices. Hence, the degradation of the devices under sunlight irradiation is not related to the perovskite layer but probably to the degradation of the p-type semiconductor materials. For PSCs with p-conductors undoped by metal ions under light cycles the dependence of efficiency with periodic time is different.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

Электронная версия брошюры

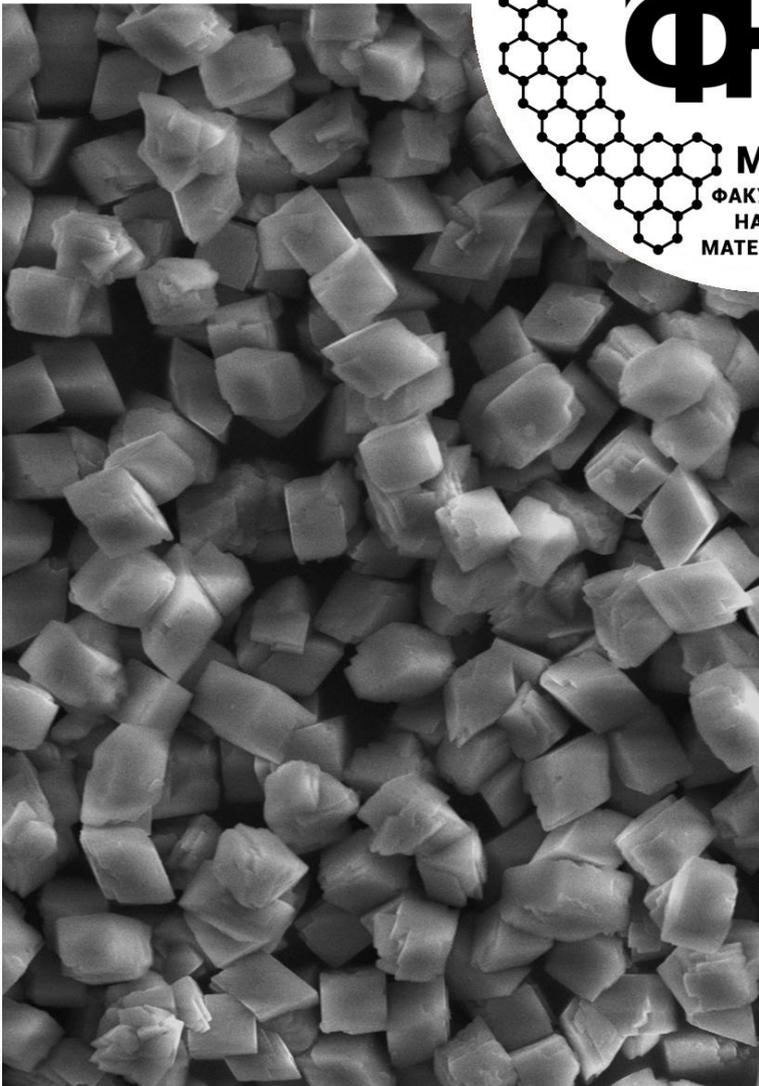
часть 1



часть 2



На обложке представлены РЭМ-изображения кристаллов фторидофосфата ванадия-аммония ($\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{F}$) – прекурсора для синтеза электродного материала $\text{KTP-LiVPO}_4\text{F}$. Автор – выпускник магистратуры ФНМ МГУ 2023 года Иванов Алексей Викторович.



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