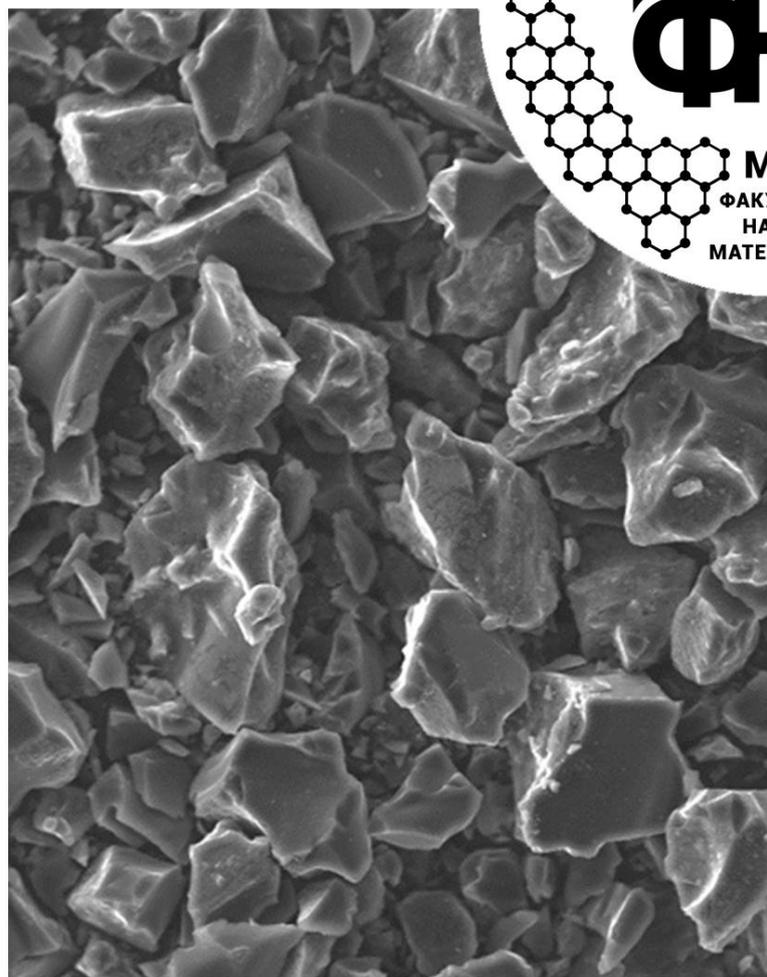


Материалы к
защитам
выпускных
квалификационных
работ бакалавров

2024

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



30kV X100 100µm



Факультет
наук
о материалах
МГУ

200 nm

СОДЕРЖАНИЕ

Подготовка бакалавров на Факультете наук о материалах МГУ.....	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	5
Расписание защит квалификационных работ бакалавров.....	6
4 июня (вторник)	6
5 июня (среда).....	7
6 июня (четверг)	8
7 июня (пятница)	9
Аннотации квалификационных работ бакалавров	10
Митюшев Н.Д.	10
Иванникова А.С.	12
Шлыков М.А.	13
Рябова А.Д.	14
Александров А.И.	16
Султановская А.С.	17
Сошников М.В.	19
Демченко А.М.	21
Крюкова Д.Е.	22
Лукманова А.Р.	24
Розанов Ф.М.	26
Савельев С.А.	27
Бешкарева Т.С.	29
Арбанас С.	30
Москаленко А.К.	32
Наумова А.Д.	33
Федичкина А.Д.	35
Костиков И.А.	37
Костикова Е.Д.	38
Пупова О.Б.	40
Крупеников Н.А.	41
Можаров Я.М.	42
Фефелов М.А.	43
Муравьев Д.В.	45
Наумов А.А.	47
Дернов Г.В.	48
Блинникова Д.А.	49

ПОДГОТОВКА БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Естественнонаучная направленность подготовки сосредоточена на химии, физике и механике материалов. Пересечение областей этих дисциплин – это основное поле экспериментальной работы учащихся. Именно по такой схеме происходит подготовка студентов. Сегодня это двухступенчатая система «бакалавриат-магистратура».

Программа обучения бакалавров включает базовую (157 зач.ед.) и вариативную (47 зач.ед.) части¹. Здесь содержатся дисциплины общекультурной, общенаучной и профессиональной подготовки. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – это обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. Место выполнения научной работы не ограничено своим факультетом. Студенты уже с первого семестра могут работать в лабораториях химического и физического факультетов МГУ, институтов РАН и других, согласованных с администрацией, организаций. 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 бакалавров-выпускников за 2015-2024 годы представлено в таблице.

Сведения о бакалаврах ФНМ

Год окончания бакалавриата	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
Общее число студентов	20	21	19	26	19	19	22	19	21	27
Число студентов с публикациями	20	20	19	24	19	19	21	18	19	24
Общее число публикаций (статей)	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23	86 25	187 32	94 13	168 39	183 31
Оценки за защиту ВКР										
«отлично»	19	18	17	26	17	18	18	18	19	
«хорошо»	1	2	1	0	2	1	3	1	2	
«удовлетворительно»	0	1	1	0	0	0	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	7	9	5	9	9	9	8	8	8	
Число дипломов с отличием	3	9	3	11	3	4	9	8	9	

¹ http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/study/curriculum/bach_curr.pdf

В 2024 году выпускные квалификационные работы будут защищать 27 бакалавров факультета. Общее число публикаций составляет 183, из них 31 статья. Работы выполняли на кафедрах неорганической химии, химии высокомолекулярных соединений, электрохимии, радиохимии, физической химии, химической энзимологии Химического факультета МГУ, лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Сколковском институте науки и технологий, ООО «Научно-технический центр Трубной Металлургической Компании».

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором технических наук, заместителем директора ИОНХ РАН по научной работе, заведующим лабораторией теоретических основ химической технологии Вошкиным Андреем Алексеевичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и Химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, старший преподаватель Факультета наук о материалах МГУ имени М.В.Ломоносова Берекчиян Михаил Вартанович.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

по направлению 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Вошкин Андрей Алексеевич – председатель	чл.-корр. РАН, д.т.н., зам. директора ИОНХ РАН
2	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., зав. каф., ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
3	Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., в.н.с., Химический ф-т МГУ
4	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор ИОНХ РАН
5	Калинина Мария Александровна	д.х.н., проф., ИФХЭ РАН
6	Кауль Андрей Рафаилович	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО «Суперокс»
7	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, д.т.н., проф., зав. каф., МИСИС
8	Лисичкин Георгий Васильевич	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
9	Мальков Михаил Аркадьевич	к.т.н., доц., директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
10	Пономаренко Сергей Анатольевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор ИСПИМ РАН
11	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доц., Химический ф-т МГУ
12	Скипетров Евгений Павлович	д.ф.-м.н., проф., Физический ф-т МГУ
13	Успенская Ирина Александровна	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
14	Филиппов Ярослав Юрьевич	к.х.н., преп., Институт механики МГУ
15	Черникова Елена Вячеславовна	д.х.н., проф., Химический ф-т МГУ
16	Чернявский Андрей Станиславович	д.т.н., в.н.с., ИМЕТ РАН
17	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., зам. декана по учебной работе, ФНМ МГУ
18	Шляхтин Олег Александрович	д.х.н., в.н.с., Химический ф-т МГУ
	Берекчиян Михаил Варганович – секретарь	к.х.н., ст. преп., ФНМ МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

4 июня (вторник), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
10:00 – 10:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
10:05 – 10:40	Митюшев Никита Дмитриевич	Химические методы модификации оксида графена и оптоэлектронные свойства структур на его основе	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ; 14 Лаборатория локальной диагностики полупроводниковых материалов, ИПТМ РАН	к.х.н., в.н.с. Баранов Андрей Николаевич	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ
10:40 – 11:15	Иванникова Александра Сергеевна	Исследование сорбции хлорсодержащих газов углеродсодержащими наноматериалами	Лаборатория химии обменных кластеров, ИОНХ РАН; Лаборатория химии высоких давлений, кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Иони Юлия Владимировна; д.х.н., проф. Клямкин Семен Нисонович	д.т.н., проф. РАН, зав. лаб. наноматериалов Насибулин Альберт Галиевич Центр фотоники и квантовых материалов, Сколковский институт науки и технологий
11:15 – 11:50	Шлыков Михаил Александрович	Математическое и экспериментальное моделирование регенеративного потенциала фосфатов кальция <i>in vitro</i>	Лаборатория керамических композиционных материалов №20, ИМЕТ РАН	д.т.н., член-корр. РАН, директор ИМЕТ РАН Комлев Владимир Сергеевич; к.т.н., н.с. Тетерина Анастасия Юрьевна	к.т.н., н.с. Баикин Александр Сергеевич Лаборатория прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов №10, ИМЕТ РАН
11:50 – 12:25	Рябова Анна Дмитриевна	Синтез и характеристика сцинтилляционных свойств новых метал-галогенидных люминофоров для применения в рентгеновской визуализации	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., н.с. Фатеев Сергей Анатольевич	к.х.н., ст. преп. Берекчиян Михаил Варганович Факультет наук о материалах МГУ
12:25 – 12:55	Перерыв				
12:55 – 13:30	Александров Артём Игоревич	Микроструктурные полые волноводы из боросиликатного стекла для медицинской диагностики с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния	Лаборатория биофотоники, Сколковский институт науки и технологий; Лаборатория биофотоники, ФГБУ НМИЦ АГП имени В.И. Кулакова; Лаборатория постгеномной химии, кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ	д.х.н., зав. лаб. Горин Дмитрий Александрович; д.х.н., зав. лаб. Курочкин Илья Николаевич	к.ф.-м.н., с.н.с. Завидовский Илья Алексеевич Лаборатория контролируемых оптических наноструктур Центра фотоники и двумерных материалов, МФТИ
13:30 – 14:05	Султановская Александра Станиславовна	Температурные и полевые зависимости магнитостатических и магнитодинамических свойств керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита М-типа, легированного алюминием	Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., ст. преп. Горбачев Евгений Андреевич; к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., с.н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич НИЛ кинетики электродных процессов, кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ
14:05 – 14:40	Сошников Мирослав Вадимович	Синтез наночастиц и нанокерамики на основе ϵ -Fe ₂ O ₃ и исследование их магнитостатических и магнитодинамических свойств	Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., ст. преп. Горбачев Евгений Андреевич; к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна	к.х.н., доц. Васильев Александр Витальевич Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ

5 июня (среда), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
10:00 – 10:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
10:05 – 10:40	Демченко Александра Михайловна	Термодинамическое моделирование растворимости фармацевтических препаратов в системе CO ₂ -диметилсульфоксид с помощью уравнений состояния	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович	к.х.н., н.с. Зубанова Екатерина Михайловна Лаборатория химической кинетики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ
10:40 – 11:15	Крюкова Дарья Евгеньевна	Магнитоуправляемые, водосовместимые наноконтейнеры на основе гиалуроната натрия, полиакрилата натрия и маггемита: синтез, физико-химические свойства, иммобилизация доксорубицина	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Спиридонов Василий Владимирович	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич Лаборатория керамических композиционных материалов №20, ИМЕТ РАН
11:15 – 11:50	Лукманова Алина Радиковна	Получение ионно-сшитых водосовместимых наноконтейнеров на основе альгината натрия для иммобилизации биологически-активных соединений	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Спиридонов Василий Владимирович	к.х.н., с.н.с. Беркович Анна Константиновна Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров, кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет МГУ
11:50 – 12:25	Розанов Фёдор Михайлович	Исследование гибридных материалов на основе нанокристаллического In ₂ O ₃ и органических комплексов Cu(II) и Fe(II) для газовых сенсоров	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., в.н.с. Капитанова Олеся Олеговна Лаборатория биоаналитических методов и оптических сенсорных систем, кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ
12:25 – 12:55	Перерыв				
12:55 – 13:30	Савельев Сергей Алексеевич	Моделирование свойств электропроводящих металлоорганических каркасных структур с применением методов машинного обучения	Лаборатория интеллектуального химического дизайна, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ; Институт искусственного интеллекта	к.х.н., с.н.с. Королев Вадим Викторович	к.х.н., в.н.с. Проценко Павел Валерьевич Лаборатория физико-химической механики твердых тел, кафедра коллоидной химии, Химический факультет МГУ
13:30 – 14:05	Бешкарева Татьяна Сергеевна	Золи диоксида и фторида церия, допированных гадолинием: синтез и физико-химические свойства	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., с.н.с. Козлова Таисия Олеговна, д.х.н., член-корр. РАН, директор ИОНХ РАН Иванов Владимир Константинович	к.х.н., с.н.с. Михайлов Алексей Александрович Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе, ИОНХ РАН
14:05 – 14:40	Арбанас Стефан	Фотопротекторные и фотокаталитические свойства сложных оксидов титана и церия	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах МГУ; Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Колесник Ирина Валерьевна	к.х.н., с.н.с. Козлова Таисия Олеговна Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН

6 июня (четверг), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
10:00 – 10:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
10:05 – 10:40	Москаленко Александра Константиновна	Модификация гибридных йодоплюмбатов барьерными слоями функционализированных силоксанов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов на их основе	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., м.н.с. Удалова Наталья Николаевна	к.х.н., н.с. Обрезкова Марина Алексеевна Лаборатория синтеза элементоорганических полимеров, ИСПМ РАН
10:40 – 11:15	Наумова Алена Дмитриевна	Инкапсуляция терапевтического соединения меди в полимерные матрицы для трансдермальной доставки	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Власова Ксения Юрьевна; д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна	к.х.н., с.н.с., доц. Богданова Юлия Геннадиевна Лаборатория коллоидной химии, кафедра коллоидной химии, Химический факультет МГУ
11:15 – 11:50	Федичкина Анна Денисовна	Комплексы лантанидов с основаниями Шиффа как материалы для эмиссионных слоев в OLED и электролюминесцентных термометров	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	асп. 4 г/о Кошелев Даниил Сергеевич, д.х.н., проф. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., доц. Белоусов Юрий Александрович Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ
11:50 – 12:25	Костиков Иван Алексеевич	Синтез керамики заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана	Лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов №4, ИМЕТ РАН	д.т.н., в.н.с. Чернявский Андрей Станиславович; к.х.н., доц. Брылев Олег Александрович	к.х.н., с.н.с. Загайнов Игорь Валерьевич Лаборатория функциональной керамики №31, ИМЕТ РАН
12:25 – 12:55	Перерыв				
12:55 – 13:30	Костикова Екатерина Дмитриевна	Синтез и фотокаталитические свойства композитов на основе графитоподобного нитрида углерода, модифицированного оксидом вольфрама и вольфраматами переходных металлов	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович; м.н.с. Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах МГУ
13:30 – 14:05	Пупова Ольга Борисовна	Получение трубной стали, устойчивой к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением	Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр Трубной Металлургической Компании»	к.т.н., зам. зав. лаб. Арсенкин Александр Михайлович; д.х.н., проф. Кнотько Александр Валерьевич	д.т.н., доц. Рогачев Станислав Олегович Кафедра металловедения и физики прочности, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
14:05 – 14:40	Крупеников Никита Андреевич	Синтез и кристаллохимическое исследование темплатированных боратов	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	д.х.н., зав. лаб. Аксёнов Сергей Михайлович Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, КНЦ РАН

7 июня (пятница), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
10:00 – 10:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
10:05 – 10:40	Можаров Ярослав Михайлович	Газочувствительные материалы на основе полупроводниковых нанокристаллических ванадатов индия и висмута	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Марикуца Артём Валерьевич	к.х.н., ст. преп. Захарова Елена Юрьевна Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ
10:40 – 11:15	Фефелов Михаил Алексеевич	Выявление микроструктурных особенностей неграфитизируемого углерода из фенолформальдегидной смолы и глюкозы	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ	асп. Лакиенко Григорий Павлович; к.х.н., н.с. Бобылёва Зоя Владимировна; к.х.н., в.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.т.н., н.с. Бабкин Александр Викторович Кафедра коллоидной химии, Химический факультет МГУ
11:15 – 11:50	Муравьев Денис Вадимович	Исследование электроосаждения натрия на углеродных материалах в натрий-ионных электрохимических ячейках	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Бобылёва Зоя Владимировна; к.х.н., в.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., н.с. Фатеев Сергей Анатольевич Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ
11:50 – 12:20	Перерыв				
12:20 – 12:55	Наумов Арсений Александрович	Подавление объемной проводимости в магнитных топологических изоляторах на основе $MnBi_2Te_4$	Лаборатория физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ; Лаборатория фотоэлектронной спектроскопии квантовых функциональных материалов, Центр перспективных методов мезофизики и нанотехнологий МФТИ; ИФП СО РАН	к.ф.-м.н., м.н.с. Фролов Александр Сергеевич; инж. Владимирова Надежда Владимировна	к.ф.-м.н., асс. Тарасов Артем Вячеславович Кафедра электроники твердого тела, Санкт-Петербургский государственный университет
12:55 – 13:30	Дернов Глеб Владимирович	Металлоорганические соединения р-элементов как бифункциональные медиаторы разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов	Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Захарченко Татьяна Константиновна; асп. 4 г/о Исаев Валерий Владимирович	к.х.н., м.н.с. Сентюрин Вячеслав Владимирович Лаборатория супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов, кафедра органической химии, Химический факультет МГУ
13:30 – 14:05	Блинникова Дарья Андреевна	Пентафторпропионаты редкоземельных элементов: синтез, структура и свойства	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., доц. Луконина Наталья Сергеевна Лаборатория термохимии, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ
14:05 – 14:40	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Химические методы модификации оксида графена и оптоэлектронные свойства структур на его основе

Митюшев Н.Д.

Руководитель: к.х.н., в.н.с., Баранов А.Н.

Оксид графена (ОГ) является перспективным 2D материалом с точки зрения полупроводниковых свойств, так как его ширина запрещенной зоны зависит от степени восстановления. ОГ является термически нестабильным материалом с большим количеством дефектов и относительно малым размером частиц в латеральной плоскости (до 5 мкм). При восстановлении ОГ возрастает проводимость, открывая возможность создания таких полупроводниковых структур, как мемристоры.

Целью нашей работы была разработка такой модификации ОГ, которая позволила бы решить ряд проблем: а) восстановления ОГ; б) легирования его азотом и фтором; в) получения тонких сплошных пленок субсантиметрового размера; г) переноса их на измерительные структуры; д) создания фотомемристоров при нанесении УНЧ.

Пленки ОГ получали накопыванием спиртового золь исходного раствора ОГ на подложки SiO₂ с дальнейшим раскручиванием. Пленки выдерживали при температуре 120°C в течении трех часов, загружали в автоклав и восстанавливали в присутствии растворов гидразина с различной концентрацией и фторида аммония. Для дальнейшего переноса пленок растворяли несущий оксидный слой кремния подложки травлением плавиковой кислотой. Затем на измерительные структуры с модифицированными пленками ОГ наносили УНЧ.

На основании результатов РФА, спектроскопии КР и РФЭС предложен механизм сшивания частиц оксида графена, нанесенных на подложку Si/SiO₂, который предполагает удаление карбоксильных групп по краям частиц и восстановление сетки сопряженных связей углерода. Добавление фтора в гидротермальный раствор предотвращает образование поперечных связей между слоями при восстановлении ОГ. Результаты ТГА показали повышение термической стабильности полученных пленок, в результате удаления кислородных и введения фторидных и азотных функциональных групп. Измерения ВАХ показали, что проводимость в латеральной геометрии на два порядка выше, чем в вертикальной.

Результаты КР, ИК- и РФЭ-спектроскопии подтверждают восстановление структуры двойных сопряженных связей в ОГ и замену кислородных функциональных групп на фторидные и азотные в ходе процесса восстановления. Вольт–амперные характеристики измерительных структур показали существенные изменения проводимости пленок восстановленного ОГ при изменении концентрации гидразина, предположительно за счет введения донорных примесей в виде графитизированного азота.

Фотомемристоры на основе ОГ и УНЧ продемонстрировали множественные фотомемристивные состояния, контролируемые напряжением смещения и длиной волны света в широком видимом диапазоне от 405 до 650 нм.

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

1. Баранов А.Н., Митюшев Н.Д., Фирсов А.А., Кабачков Е.Н., Панин Г.Н. *Фоточувствительные мемристорные структуры на основе восстановленного оксида графена и углеродных наночастиц.* ЖСХ, 2024, 65, 4, 125704. DOI: 10.26902/JSC_id125704

2. Mitiushev N., Kabachkov E., Laptinskiy K., Firsov A., Panin G., Baranov A. *One-Stage Process of Reduction, Fluorination, and Doping with Nitrogen of Graphene Oxide Films*. **ACS applied materials & interfaces**, 2023, 15, 45, 52853-52862. DOI: 10.1021/acsami.3c12567
3. Musaeva D.U., Kopylov A.N., Syuy A.V., Volkov V.S., Mitiushev N.D., Pavlova O.S., Pirogov Y.A., Baranov A.N., Timoshenko V.Y. *Gadolinium-Doped Carbon Nanoparticles with Red Fluorescence and Enhanced Proton Relaxivity as Bimodal Nanoprobes for Bioimaging Applications*. **Applied Sciences**, 2023, 13, 16, 9322-9322. DOI: 10.3390/app13169322
4. Митюшев Н.Д., Панин Г.Н., Баранов А.Н. *Химическое сшивание пленок оксида графена с легированием фтором и азотом*. **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**: сборник тезисов, Москва, 2024
5. Артемов Д.А., Митюшев Н.Д., Баранов А.Н. *Состав, структура и свойства углеродных наночастиц, легированных гадолинием*. **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**: сборник тезисов, Москва, 2024
6. Митюшев Н.Д., Баранов А.Н. *Легирование азотом пленок оксида графена для контроля проводящих свойств*. **XXXIV Менделеевская школа-конференция молодых учёных**: сборник тезисов, Казань, 2024, с. 12-12
7. Митюшев Н.Д., Панин Г.Н., Баранов А.Н. *Разработка фотомемристивных устройств на основе модифицированного оксида графена и перспективы синхротронных исследований их фотонаведенных электронных состояний и структурных переходов*. **Первый Курчатовский форум синхротронно-нейтронных исследований**: сборник тезисов, 2023.
8. Митюшев Н.Д., Панин Г.Н., Баранов А.Н. *Модифицирование оксида графена для контроля его транспортных свойств*. **XXII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +»**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 89-90
9. Артемов Д.А., Митюшев Н.Д., Тимошенко В.Ю., Баранов А.Н. *Синтез углеродных наночастиц, легированных гадолинием*. **XXII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +»**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 70-70
10. Баранов А.Н., Митюшев Н.Д., Панин Г.Н. *Модифицирование оксида графена с целью контроля транспортных и фоточувствительных свойств*. **Четвертая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ»**: сборник тезисов, ИНХ СО РАН, 2023, с. 69-69
11. Панин Г.Н., Fu Xiao, Капитанова О.О., Митюшев Н.Д., Баранов А.Н. *Фотомемристивные состояния в двумерных кристаллах и гетероструктурах на их основе*. **Четвертая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ»**: сборник тезисов, ИНХ СО РАН, 2023, с. 94-94
12. Митюшев Н.Д., Баранов А.Н., Панин Г.Н. *Фоточувствительные мемристивные структуры на основе оксида графена и углеродных наночастиц*. **XVII Курчатовская молодёжная научная школа**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 141-142
13. Митюшев Н.Д., Баранов А.Н., Панин Г.Н. *Фоточувствительные мемристивные структуры на основе модифицированного оксида графена и углеродных наночастиц*. **XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**: сборник тезисов, Москва, 2023, том 40
14. Митюшев Н.Д., Баранов А.Н. *Фоточувствительные мемристивные структуры на основе оксида графена и углеродных наночастиц*. **XXXIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, Иваново, 2023, с. 47-47
15. Митюшев Н.Д. *Фоторезистивные структуры на основе восстановленного оксида графена и углеродных наночастиц*. **Необратимые процессы в природе и технике**: сборник тезисов, Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2023, том 2, с. 621.382
16. Митюшев Н.Д., Панин Г.Н., Баранов А.Н. *Химические методы нанесения слоев оксида графена, дисульфида молибдена и углеродных наночастиц для мемристивных*

светочувствительных структур. XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»: сборник тезисов, Москва, 2022

17. Митюшев Н.Д., Баранов А.Н., Панин Г.Н. *Фоторезистивные планарные структуры на основе оксида графена и углеродных наночастиц.* XXI Всероссийская конференция молодых ученых: «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 101-102

Исследование сорбции хлорсодержащих газов углеродсодержащими наноматериалами

Иванникова А.С.

Руководители: к.х.н., н.с. Иони Ю.В., д.х.н., проф. Клямкин С.Н.

Хлор и хлорсодержащие соединения обладают высокой реакционной способностью и являются очень опасными для органов дыхания, нервной и кровеносной систем человека. Существует ряд отраслей промышленности, деятельность которых связана с использованием хлора и его производных или получением их в качестве отходов. Очистка воздуха от хлора критически востребована на этих производственных предприятиях.

Сорбционные свойства углеродсодержащих материалов представляют интерес для исследователей. Уже представлено много работ, связанных с применением этих материалов в качестве сорбентов вредных загрязняющих веществ из воздуха, воды и почвы. Такие свойства, как большая площадь поверхности, наличие на поверхности кислородсодержащих функциональных групп, химическая и термическая устойчивость, масштабируемое производство, соответствующие наноматериалам на основе графена (ГО) и его производных, приводят к улучшению их адсорбционных характеристик по сравнению с классически используемыми сорбентами.

Поэтому использование новых углеродсодержащих наноматериалов для удаления загрязняющих веществ из атмосферы является актуальной задачей современного материаловедения.

Основной целью работы являлось определение сорбционной способности по отношению к хлорсодержащим газам для различных углеродсодержащих материалов: оксида графена, восстановленного оксида графена, многостенных углеродных нанотрубок, carbon black, а также исследование влияния модификации оксида графена на сорбционные свойства.

Было проведено уникальное сравнительное исследование сорбционной способности углеродсодержащих материалов по отношению к хлорсодержащим газам. Была исследована структура углеродных материалов и выделены свойства, которые могут способствовать сорбции молекул газа этими материалами.

Для оксида графена были исследованы процессы сорбции и десорбции хлора при различных условиях. Было показано, что при комнатной температуре не происходит ковалентного связывания Cl_2 с поверхностью ГО при комнатной температуре, а происходит сорбция молекул хлора за счет заполнения ими межслоевого пространства в структуре ГО и взаимодействия с внутрикластерными молекулами воды и функциональными группами.

Были проведены эксперименты по сорбции газообразных хлора и хлороводорода. После обработки анализа полученных данных было выяснено, что лучшей сорбционной способностью обладает оксид графена, модифицированный газовым пламенем. За счет увеличения площади поверхности в 27 раз, происходит улучшение сорбционной способности по отношению к газообразному хлору в 5 раз.

Полученные результаты представляют интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Исследованные углеродсодержащие материалы в будущем могут быть использованы для создания фильтров и мембран с лучшими свойствами, что сделает производства, работающие с опасными химическими реагентами и отходами безопаснее для работников и окружающей среды.

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

1. Ivannikova A.S., Ioni Y.V., Sapkov I.V. et al. *Preparation and Reduction of Graphene Oxide/Zinc Borate Composites as Candidate Flame-Retardant Materials*. **Russ. J. Inorg. Chem.**, 2023. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600703>
2. Ioni Y.V., Ivannikova A.S., Shapovalov S.S. et al. *Study of the interaction of graphene oxide with chlorine*. **Russ Chem. Bull.**, 2022, 71, 675-679. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3464-8>
3. Иванникова А.С., Иони Ю.В. *Использование углеродсодержащих наноматериалов как сорбентов газообразного хлора*. **XIII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 254
4. Иванникова А.С., Иони Ю.В. *Сорбция хлора материалами на основе оксида графена и восстановленного оксида графена*. **XII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 202-203
5. Иванникова А.С. *Сорбция хлора материалами на основе оксида графена и восстановленного оксида графена*. **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2022»**: сборник тезисов, Москва, 2022
6. Иванникова А.С., Иони Ю.В. *Взаимодействие оксида графена и восстановленного оксида графена с галогенами (Cl₂, Br₂, I₂)*. **XI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 121-122
7. Иванникова А.С., Иони Ю.В. *Галогенирование оксида графена и восстановленного оксида графена*. **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2021»**: сборник тезисов, Москва, 2021

Математическое и экспериментальное моделирование регенеративного потенциала фосфатов кальция *in vitro*

Шлыков М.А.

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

За 40 лет исследования фосфатов кальция (ФК) как остеопластических материалов не выявлено оптимального состава, потому что не существует единой систематической методики по сравнению имплантатов, а также слабо разработана теоретическая база, описывающая процесс регенерации целиком (как с материаловедческой стороны – поведение материала в организме, так и с биологической стороны – отклик организма на ФК).

Целью данной работы является создание полуэмпирической модели на основе постулатов химической кинетики, описывающей поведение ФК (в частности, дикальцийфосфат дигидрат (ДКФД) и октакальцийфосфат (ОКФ)) при выдержке в псевдофизиологических условиях. Данная модель является первым шагом к пониманию процессов остеointegrации материалов, и первым звеном в постадийном моделировании (численном и экспериментальном) костного дефекта *in vitro*, без использования животных.

Для создания модели таблетки ДКФД и ОКФ помещались в три раствора: SBF (неорганическая составляющая сыворотки крови), PBS (ГОСТ ИСО 10993-1-2011), DMEM+ФБС (модель сыворотки крови, широко используется в клеточных исследованиях).

Моделировались статичная закрытая (без замены раствора), динамичная закрытая (без замены раствора + физиологическая циркуляция раствора) и динамичная открытая (замена 1/2 раствора каждые сутки + физиологическая циркуляция раствора) системы при физиологической температуре $t = 37.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ и $pH_0 = 7.4 \pm 0.1$, соотношение *образец/раствор* = 1/100. Оценивались изменения в образцах: 1) масса; 2) фазовый состав (РФА, ИК, ЯМР); 3) морфология (КТ, СЭМ); и изменения в растворах: 1) pH; 2) pCa; 3) концентрация фосфора (С(Р)); 4) концентрация белков (в случае DMEM+ФБС). Моделирование проводилось в программе Matlab 2019 на основе законов химической кинетики.

Для образцов ДКФД во всех растворах наблюдалось переосаждение ДКФД→ОКФ с понижением pH. В статичной системе процесс не достигал равновесия за все время эксперимента (84 суток); в динамичной системе массоперенос замедлял кристаллизацию ОКФ, реализовывалось плато насыщения растворов. Белки также ингибировали процесс растворения ДКФД и осаждения ОКФ. Образцы ОКФ демонстрировали отсутствие изменений во всех экспериментах, что говорит о термодинамической устойчивости фазы в данных условиях, а также о преобладании другого механизма резорбции в организме.

В результате работы была получена единая численная модель, описывающая поведение материалов во всех указанных средах в исследуемых условиях (динамика/статика; без замены/с заменой растворов). Полученные данные демонстрируют хорошую корреляцию с результатами клеточных исследований данных материалов.

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

1. Minaichev V.V., Smirnova P.V., Kobayakova M.I., Teterina A.Y., Smirnov I.V., Skirda V.D., Alexandrov A.S., Gafurov M.R., Shlykov M.A., Pyatina K.P., Senotov A.S., Salynkin P.S., Fadeev R.S., Komlev V.S., Fadeeva I.S. *Low-Temperature Calcium Phosphate Ceramics Can Modulate Monocytes and Macrophages Inflammatory Response In Vitro*. **Biomedicines**, 2024, 12, 2, 263

2. Шлыков М.А. Моделирование кинетики деградации низкотемпературных фосфатов кальция в псевдофизиологических условиях. **XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**: сборник тезисов, Нижний Новгород, 2024, с. 702

3. Шлыков М.А. Моделирование кинетики деградации низкотемпературных фосфатов кальция в псевдофизиологических условиях. **XXXIV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, 2024, I-66

4. Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В., Смирнов И.В., Комлев В.С. Модификация титановых эндопротезов осаждением октакальцийфосфата и дикальцийфосфат дигидрата для ускоренной остеоинтеграции. **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 76

5. Шлыков М.А. Изучение кинетики деградации покрытий дикальцийфосфат дигидрата и октакальцийфосфата *in vitro*. **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2023»**: сборник тезисов, Москва, 2023

6. Шлыков М.А. Моделирование кинетики деградации дикальцийфосфат дигидрата *in vitro*. **XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 108

7. Шлыков М.А., Тетерина А.Ю., Смирнова П.В., Смирнов И.В., Комлев В.С. Модификация поверхности титановых эндопротезов осаждением октакальцийфосфата и дикальцийфосфат дигидрата для ускоренной остеоинтеграции. **XX Молодежная научная конференция ИХС РАН, посвященная 135-летию со дня рождения академика И.В. Гребенщикова (1887-1953)**: сборник тезисов, Санкт-Петербург, 2022, с. 130

8. Шлыков М.А. Плазменные композиционные покрытия с новым типом пористой структуры. **XIX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 351

Синтез и характеристика сцинтилляционных свойств новых метал-галогенидных люминофоров для применения в рентгеновской визуализации

Рябова А.Д.

Руководитель: к.х.н., н.с. Фатеев С.А.

Сцинтилляторы – материалы, способные к радиолюминесценции (испусканию фотонов в оптическом диапазоне в результате поглощения ионизирующего излучения). Важным применением сцинтилляторов является изготовление экранов для рентгеновской визуализации. Главными требованиями к материалу для такого применения являются высокий световыход (количество испускаемых фотонов на 1 кэВ поглощённого излучения) и пространственное разрешение. Среди современных сцинтилляторов наивысшие световыходы (LY) достигаются для неорганических монокристаллов (для $YI_3:Ce$, $BaI_2:Eu$, $CsI:Tl$ до 100 фотонов/кэВ). Однако получение таких материалов в форме экранов или тонких пластин, сопряжено со значительными техническими сложностями в виду их высоких температур плавления и низкой химической стабильности.

Таким образом, актуальной целью является поиск новых материалов, отличающихся высоким световыходом и высокой инертностью, а также разработка методов создания экранов на их основе. Для этого были поставлены следующие задачи: поиск и оптимизация методик синтеза новых материалов, характеристика их оптических и сцинтилляционных свойств, измерения их радиационной стабильности и получение изображений рентгеновской визуализации с помощью изготовленных экранов.

В данной работе было исследовано 3 новых органо-неорганических сцинтиллятора: $Cu_6I_6(NMTA)_2$, TEA_2MnBr_4 и $Gua_6Mn_3Br_{12}$ (где $NMTA = C_6H_{12}N_4$, $TEA = (CH_3)_4N^+$, $Gua = CH_5N_3^+$), а также неорганический сцинтиллятор $Cs_3Cu_2I_5$. Была разработана методика изготовления гибких сцинтилляционных экранов, на основе композита сцинтиллятора и этилвинилацетата. Для характеристики структурных, оптических и сцинтилляционных свойств применялись методы рентгенофазового анализа, растровой электронной спектроскопии, спектроскопии поглощения, спектроскопии фотолюминесценции, спектроскопии диффузного отражения и спектроскопии рентгенолюминесценции.

В данной работе были оптимизированы способы синтеза материалов для достижения PLQY близких к 100%, снижения самопоглощения и уменьшения размера частиц. Состав композита и геометрические параметры экранов были оптимизированы для каждого вещества с целью достижения максимальных значений LY (до 60 фотонов/кэВ для композитов на основе $Cu_6I_6NMTA_2$) и пространственного разрешения изображений рентгеновской визуализации (~10 пар лин./мм для композитов на основе $Cs_3Cu_2I_5$). Помимо этого была показана высокая радиационная стабильность полученных материалов ($Cu_6I_6NMTA_2$ теряет <15% после обработки дозой 1 кГр/см² рентгеновского излучения). Композиты $Cu_6I_6NMTA_2$ и $Cs_3Cu_2I_5$ представляют собой равномерно распределенные в объеме полимера частицы сцинтиллятора. В свою очередь композиты TEA_2MnBr_4 и $Gua_6Mn_3Br_{12}$ не обладают резкими межфазовыми границами.

Таким образом в этой работе представлено 3 ранее неизвестных сцинтилляторов с высокими показателями PLQY и LY 99.9% и 59.1 фот/кэВ для $Cu_6I_6(NMTA)_2$, 93% и 46.1 фот/кэВ для $Cs_3Cu_2I_5$, 35% и 34.0 фот/кэВ для TEA_2MnBr_4 , 26% и 19.3 фот/кэВ для $Gua_6Mn_3Br_{12}$ не уступающими известным коммерческим материалам (46% и 20 фот/кэВ для $CaF_2:Eu$). Также были изготовлены гибкие сцинтилляционные экраны, демонстрирующие пространственное разрешение на уровне коммерческих аналогов (~10 пар лин./мм)

Публикации студентки ([https://istina.msu.ru/profile/Riabova Anna/](https://istina.msu.ru/profile/Riabova_Anna/)):

1. Fateev S., Riabova A., Goodilin E., Tarasov A. *Facile preparation method of mixed-cation halide perovskites by iodine-mediated transport and nearly equilibrium conversion in inert liquid environment*. **Mendeleev Communications**, 2022, 22, 7075
2. Рябова А.Д., Фатеев С.А., Марченко Е.И. *Структурное разнообразие и оптические свойства фаз с пониженной размерностью неорганического каркаса на основе йодидов свинца-формамидиния*. **XIII конференция молодых ученых по неорганической химии: сборник тезисов**, Москва, 2023, с. 110
3. Riabova A.D., Fateev S.A., Marchenko E.I. *There's plenty of phases at the bottom: remarkable diversity of formamidinium-based low-dimensional perovskite*. **IV Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2022): сборник тезисов**, Москва, 2022, с. 40
4. Riabova A.D., Fateev S.A., Marchenko E.I., Pustovalova A.A. *Structure and optical properties of low-dimensional perovskite phases in FAI-MAI-PbI₂ system*. **III Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2021): сборник тезисов**, Москва, 2021, с. 44-45. DOI: 10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1201-3-2021-55
5. Рябова А.Д., Фатеев С.А., Марченко Е.И., Пустовалова А.А. *Структура и оптические свойства фаз с пониженной размерностью неорганического каркаса в системе йодид формамидиния - йодид метил аммония - йодид свинца*. **Международная конференция молодых ученых «Кристаллохимические аспекты создания новых материалов: теория и практика»: сборник тезисов**, Москва, 2021, с. 74-75. DOI: 10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1192-4-2021-90

Микроструктурные полые волноводы из боросиликатного стекла для медицинской диагностики с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

Александров А.И.

Руководители: д.х.н., проф. Горин Д.А., д.х.н., проф. Курочкин И.Н.

В 2020 году в мире диагностировано до 6% бесплодных мужчин, которым необходима тестикулярная экстракция (TESE) при планировании ребенка. При использовании существующих неинвазивных методик прогнозирования успех операции достигает до 50 %. Точный прогноз хирургии позволит предотвратить осложнения для пациентов, анализируя их биологические образцы. Одним из перспективных подходов к анализу биологических образцов является спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) благодаря своим преимуществам: быстрота анализа, простая подготовка, возможность качественного и количественного анализа. Тем не менее использование метода ограничено своей слабой интенсивностью. Добиться усиления интенсивности возможно с использованием оптического материала – микроструктурного полого волновода.

Целью настоящей работы является использование спектроскопии КР с применением микроструктурного полого волновода для обоснования необходимости проведения процедуры тестикулярной экстракции. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. аналитический обзор, посвященный созданию оптических микроструктурных полых волноводов (ОМПВ), а также их применению для разработки сенсорных систем;

2. анализ ОМПВ с помощью спектров пропускания;
3. измерение не менее 15 образцов биологической жидкости пациентов методом спектроскопии КР с использованием микроструктурного полого волновода;
4. валидация методики методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР);
5. анализ спектров ЯМР и КР с целью поиска биомаркера, позволяющего обосновать необходимость проведения процедуры TESE.

Для анализа образцов супернатантов семенной жидкости использовалась спектроскопия КР и дополнительно метод ЯМР.

В результате проанализированы спектры пропускания ОМПВ, положение максимумов и минимумов которых пропорционально показателю преломления аналита и может быть использовано для решения аналитических задач. Получены спектры КР образцов биологической жидкости пациентов с известным результатом TESE: 9 положительных и 6 отрицательных. Зафиксированное статистически значимое различие с одним ложноположительным пациентом на тройной спектральной линии (2875, 2940, 2970 cm^{-1}) соответствует колебаниям $-\text{CH}_2$ и $-\text{CH}_3$ химических связей. ЯМР спектроскопия образцов семенной плазмы сохраняет соотношение интенсивностей линии 3.20 ppm между группами пациентов, наблюдающееся в КР спектроскопии. Эта линия соответствует холину, выполняющего роль прекурсора оболочек клетки сперматозоида.

Таким образом, настоящая работа предлагает новый способ прогноза TESE с помощью спектроскопии КР, усиленного оптическим материалом – волноводом. Предложенная методика превосходит по точности существующие неинвазивные методик и демонстрирует точность не менее 90% против ~50% для коммерческих методик прогноза, позволяя предположить химическую структуру биомаркера, по которому можно судить о наличии сперматогенеза в тканях тестикул.

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

1. Merdalimova A., Barmin R., Vorobev V., Aleksandrov A., Terentyeva D., Estifeeva T., Chernyshev V., German S., Maslov O., Skibina Yu., Rudakovskaya P., Gorin D. *Two-in-one sensor of refractive index and Raman scattering using hollow-core microstructured optical waveguides for colloid characterization*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2024, 234, p. 113705. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2023.113705

2. Merdalimova A., Vorobev V., Zanishevskaya A., Perevoschikov S., Aleksandrov A., Rudakovskaya P., Skibina Yu., Tuchin V., Gorin D. *Hollow-core microstructured optical fibers and their applications for biosensing*. **Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials**, 2024, p. 431-473. DOI: 10.1016/B978-0-443-18495-6.00012-3

Температурные и полевые зависимости магнитоэлектрических и магнитодинамических свойств керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита М-типа, легированного алюминием

Султановская А. С.

Руководители: к.х.н., ст. преп. Горбачев Е.А., к.х.н., доц. Бойцова О.В.

Гексаферриты М-типа являются перспективным материалом, проявляющим естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР), высокие коэрцитивные силы и другие функциональные характеристики за счет высоких полей одноосной магнитокристаллической анизотропии. Одним из подходов к улучшению вышеуказанных свойств соединения является

легирование ионами алюминия. Недавно, для образцов керамики, полученных спеканием однодоменных частиц состава $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$, были одновременно достигнуты рекордные значения коэрцитивной силы (18.5 – 22.5 кЭ) и частоты ЕФМР (160 – 200 ГГц) при комнатной температуре. Для оценки потенциальных сфер применений этого материала необходимо исследовать зависимость его функциональных свойств от температуры, внешних электромагнитных полей и магнитной предыстории – микромагнитных состояний образца. Кроме того, до сих пор не была доказана прямым методом природа субтерагерцевого резонансного поглощения в данных материалах.

Таким образом, целью данной работы является исследование магнитных свойств и поглощения субтерагерцевого электромагнитного излучения образцов керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита М-типа алюминия $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ в температурном диапазоне 5 – 300 К с приложением внешнего магнитного поля от -90 кЭ до 90 кЭ.

Порошок однодоменных частиц гексаферрита был получен с помощью самовозгорания цитратно-нитратных смесей и последующей термообработки полученных полупродуктов при 1200 °С. Далее порошок прессовали при давлении 325 МПа и спекали при 1300 °С и 1400 °С для формирования керамик. Рентгенофазовый анализ и уточнение структуры по методу Ритвельда проводилось по рентгенограммам, полученным на источнике синхротронного излучения. Измерение магнитостатических свойств проводилось с помощью вибромагнитометра. Для исследования спектров поглощения была использована терагерцевая спектроскопия с разрешением как по времени, так и по частоте. Динамика и природа субтерагерцевых резонансов были проанализированы с помощью моделирования в рамках синергии двух феноменологических подходов – микромагнитного моделирования и частных уравнений Ландау-Лифшица.

Полученные образцы керамик имеют высокую плотность: 70 % ($T_{\text{спек}} = 1300$ °С) и 96 % ($T_{\text{спек}} = 1400$ °С). Для первого образца характерны очень высокие значения коэрцитивной силы 17.2 – 19.5 кЭ и частоты резонансов 130 – 160 ГГц во всем температурном диапазоне 5 – 300 К. При повышении температуры спекания до 1400 °С коэрцитивная сила уменьшается до 10.9 – 11.7 кЭ, и наблюдается скачкообразное увеличение резонансных частот до 170 – 200 ГГц. Для образца керамики в состоянии остаточной намагниченности характерна линейная и обратимая динамика резонансной частоты от величины приложенного магнитного поля, что впервые доказывает ферромагнитную природу субтерагерцевой моды в гексаферритах, глубоко легированных ионами алюминия.

В данной работе были получены магнитотвердые образцы плотной керамики на основе однодоменных частиц гексаферрита стронция $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$. Было показано, что образцы являются магнитотвердыми в широком интервале температур 5 – 300 К. Была показана необходимость наличия высокой коэрцитивной силы у спеченного материала для обратимой регуляции ферромагнитного резонанса в широком диапазоне внешних магнитных полей.

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

1. Султановская А.С., Горбачев Е.А., Казин П.Е. *Резонансная рентгеновская дифракция как метод установления заселенностей позиций атомов с близким количеством электронов в структурах с большим числом кристаллографических позиций на примере легированных гексаферритов М-типа. XIII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии*: сборник тезисов, 2023, с. 49

2. Султановская А.С., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Алябьева Л.Н., Ахмед А., Трусов Л.А. *Hexaferrite-based Hard Magnetic Insulators Revealing Giant Coercivity and Sub-Terahertz Natural Ferromagnetic Resonance Over 5 – 300 K. 5-ая Конференция с Международным Участием «Терагерцовое и микроволновое излучение: генерация, детектирование и приложения» [TERA-2023]*: сборник тезисов, 2023, с. 20

3. Султановская А.С., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Алябьева Л.Н., Ахмед А., Трусов Л.А. *Гексаферриты М-типа, легированные ионами Al^{3+} , как магнитотвердые диэлектрики, проявляющие субтерагерцовый естественный ферромагнитный резонанс. Международная Конференция «Neva Photonics-2023»*: сборник тезисов, 2023, с. 59

4. Султановская А.С., Горбачев Е.А. *Получение наночастиц ϵ -Fe₂O₃ путем кристаллизации силикатных стекол. **Международный Молодежный Научный Форум «Ломоносов-2022»**: сборник тезисов, Москва, 2022*

5. Султановская А.С., Горбачев Е.А., Казин П.Е. *Исследование однодоменных частиц гексаферритов М-типа, легированных алюминием, хромом, галлием, марганцем по отдельности, методом резонансной рентгеновской дифракции. **XXI Всероссийская Конференция Молодых Ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»***: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 63

6. Султановская А.С., Горбачев Е.А. *Синтез и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферрита, легированных галлием. **XXXII Менделеевский конкурс студентов-химиков***: сборник тезисов, Москва, 2022

Синтез наночастиц и нанокерамики на основе ϵ -Fe₂O₃ и исследование их магнитостатических и магнитодинамических свойств

Сошников М.В.

Руководители: к.х.н., ст. преп. Горбачев Е.А., к.х.н., доц. Бойцова О.В.

Эпсилон-оксид железа(III) (ϵ -Fe₂O₃) — единственный наноматериал, не содержащий дорогостоящих элементов и обладающий гигантской коэрцитивной силой и естественным ферромагнитным резонансом субтерагерцового диапазона при комнатной температуре. Получают его обычно путем гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в водно-спиртовом растворе нитрата железа(III) с последующим отжигом. Этот метод показывает высокий выход фазы эпсилон-оксида железа(III), однако из-за плохой воспроизводимости и масштабируемости ϵ -Fe₂O₃ до сих пор не находит применение в промышленности. Кроме того, получение ϵ -Fe₂O₃ в виде чистого монолитного материала (в пригодном для электронных устройств виде) с соответствующими наночастицам функциональными свойствами является еще более сложной задачей из-за их термодинамической метастабильности.

Таким образом, целью данной работы является синтез наночастиц ϵ -Fe₂O₃ и нанокерамики на их основе, а также исследование магнитостатических и магнитодинамических свойств в зависимости от микроструктуры и температуры измерений.

Последовательность синтеза следующая: 1) гидролиз ТЭОС в водно-спиртовом растворе нитрата железа(III); 2) выдержка геля в сушильном шкафу до образования ксерогеля; 3) отжиг ксерогеля при 1000 – 1250 °С; 4) отмывание частиц от немагнитной матрицы SiO₂ путем ее растворения в концентрированном водном растворе NaOH. 5) Формирование керамики путем прессования и спекания наночастиц ϵ -Fe₂O₃.

По данным РФА при 1200 °С получено 100% содержание ϵ -Fe₂O₃. Изменяя температуру отжига, можно варьировать диаметр частиц от 7 до 38 нм. Наиболее оптимальная температура спекания керамики составляет 700 °С. При этом изменения микроструктуры свидетельствуют о том, что протекает начальная стадия спекания без существенной деградации метастабильной фазы ϵ -Fe₂O₃.

Образцы наночастиц имеют свойственные ϵ -Fe₂O₃ магнитные свойства: высокая коэрцитивная сила (20 кЭ) и частота естественного ферромагнитного резонанса до 170 ГГц. Образец нанокерамики не уступает по коэрцитивной силе при 200 – 300 К, обладает резонансной частотой поглощения выше 180 ГГц и большей магнитотвердостью ниже

температуры перехода по сравнению с исходными наночастицами ϵ -Fe₂O₃. Методом терагерцовой спектроскопии впервые исследована температурная зависимость константы магнитокристаллической анизотропии ϵ -Fe₂O₃, объясняющая магнитное поведение керамики и наночастиц. Методом микромагнитного моделирования подтверждается, что увеличение магнитной энергии после спекания может происходить вследствие возникновения обменного взаимодействия между частицами.

Таким образом, можно эффективно получать наночастицы ϵ -Fe₂O₃ и даже спекать их в нанокерамику без ухудшения магнитотвердых свойств. За счет своих магнитных характеристик и разработанной методики синтеза этот материал может стать перспективным для различных наноразмерных магнитных приложений, а также для приложений высоких частот и спинтроники.

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

1. Gorbachev E.A., Soshnikov M.V., Alyabyeva L.N., Kozlyakova E.S., Fortuna A.S., Ahmed A.G., Svetogorov R.D., Trusov L.A. *Sub-terahertz/terahertz electron resonances in hard ferrimagnets*. **Materials Today**, 2023, 63, 99-107
2. Gorbachev E.A., Alyabyeva L.N., Soshnikov M.V., Lebedev V.A., Morozov A.V., Kozlyakova E.S., Ahmed A., Eliseev Ar A., Trusov L.A. *Hydrothermal Synthesis of Layered Nanoceramics of metastable ϵ -Fe₂O₃: an effect of sintering on the magnetic properties and sub-terahertz electron resonance*. **Materials Horizons**, 2023, 10, 3631-3642
3. Gorbachev E.A., Soshnikov M.V., Wu M.T., Alyabyeva L.N., Myakishev D.S., Kozlyakova E.S., Lebedev V.A., Anokhin E.O., Gorshunov B.P., Brylev O.A., Kazin P.E., Trusov L.A. *Tuning the particle size, natural ferromagnetic resonance frequency and magnetic properties of ϵ -Fe₂O₃ nanoparticles prepared by a rapid sol-gel method*. **Journal of Materials Chemistry C**, 2021, 9, 6173-6179
4. Soshnikov M.V., Gorbachev E.A., Kozlyakova E.S., Alyabyeva L.N., Ahmed A. *Sub-terahertz/ terahertz electron resonances in hard ferrimagnets*. **The 5-th International Conference Terahertz and microwave radiation: generation, detection and applications (TERA-2023)**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 20
5. Сошников М.В., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Алябьева Л.Н., Асмаа А. *Электронные резонансы в магнитотвердых ферримагнетиках*. **XVII Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 185
6. Сошников М.В., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Алябьева Л.Н., Асмаа А. *Субтерагерцовые/терагерцовые электронные резонансы в магнитотвердых ферримагнетиках на примере наночастиц и керамики на основе феррита кобальта*. **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 67
7. Сошников М.В., Трусов Л.А., *Синтез наночастиц эpsilon-оксида железа*. **XXXII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 45
8. Сошников М.В., Горбачев Е.А., Мякишев Д.С., Алябьева Л.Н., Козлякова Е.С., Лебедев В.А., Анохин Е.О., Горшунов Б.П., Казин П.Е., Трусов Л.А. *Исследование магнитостатических и магнитодинамических характеристик наночастиц ϵ -Fe₂O₃*. **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 141

Термодинамическое моделирование растворимости фармацевтических препаратов в системе CO₂-диметилсульфоксид с помощью уравнений состояния

Демченко А.М.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Восков А.Л.

Сульфат салбутамола и гидрохлорид левофлоксацина – широко используемые лекарственные средства, разработка методов очистки которых является актуальной задачей. Сверхкритическая флюидная экстракция с использованием CO₂ в качестве флюида является наиболее перспективным методом очистки данных веществ. Оптимальные условия её проведения могут быть подобраны экспериментально, но эффективнее для этого использовать термодинамическое моделирование. В первую очередь необходимо описать индивидуальные вещества и бинарные системы, использующиеся в качестве растворителей, так как построение термодинамических моделей ведётся по принципу пирамиды.

Таким образом, цель работы — построение термодинамических моделей системы CO₂-диметилсульфоксид (ДМСО)-сульфат салбутамола и CO₂-ДМСО-гидрохлорид левофлоксацина на основе уравнения состояния (УС) Пенга-Робинсона и Cubic Plus Association (CPA). Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1) Провести сбор и критический анализ литературных данных о фазовых равновесиях в выбранных системах и о существующих термодинамических моделях; 2) Получить экспериментальные данные по растворимости гидрохлорида левофлоксацина в системе CO₂-ДМСО; 3) Построить термодинамические модели исследуемых тройных систем с помощью различных уравнений и выбрать уравнение, которое позволяет предсказывать растворимость фармацевтических препаратов с наибольшей точностью.

В литературе представлены данные по фазовым равновесиям и плотностям системы CO₂-ДМСО при $T = 195\text{--}304\text{ К}$ и $T = 300\text{--}465\text{ К}$ соответственно. Данные по растворимости сульфата салбутамола в были получены в ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова при $T=313\text{--}333\text{ К}$ и $p=8.6\text{--}21.7\text{ МПа}$ (11 точек) ранее в 2022 году. Данные о растворимости гидрохлорида левофлоксацина в системе CO₂-ДМСО были получены совместно с коллегами из ИОНХ РАН методом сверхкритического антисольвентного осаждения при $T=313\text{--}323\text{ К}$ и $p=10\text{--}20\text{ МПа}$ (10 точек).

На основе имеющихся данных сначала была построена термодинамическая модель системы CO₂-ДМСО, а затем и модель системы CO₂-ДМСО-сульфат салбутамола. УС Пенга-Робинсона позволило описать растворимость сульфата салбутамола с высокой точностью. Уравнение CPA позволило улучшить описание плотности в системе CO₂-ДМСО, однако погрешность описания растворимости сульфата салбутамола оказалась больше, чем при использовании УС Пенга-Робинсона. На основе полученных экспериментальных данных были оптимизированы параметры УС Пенга-Робинсона системы CO₂-ДМСО-гидрохлорид левофлоксацина. Эта термодинамическая модель позволила описать экспериментальные данные с высокой точностью.

Таким образом, в данной работе были построены термодинамические модели систем CO₂-ДМСО, CO₂-ДМСО-сульфат салбутамола и CO₂-ДМСО-гидрохлорид левофлоксацина. УС Пенга-Робинсона позволяет описывать растворимость фармацевтических препаратов с высокой точностью, однако только с помощью уравнения CPA возможно получить корректное описание давления и плотности как полярных веществ, так и их бинарных смесей.

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

1. Nesterov A.V., Demchenko A.M., Potashnikov A.A., Voskov A.L., Kovalenko N.A., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic Properties of Solutions in the H₂O–Na₂SO₄–Al₂(SO₄)₃ System. Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 68, p.195-201. DOI: 10.1134/S0036023622700164

2. A. L. Voskov, A. M. Demchenko, A. S. Ivanov, S. P. Loskutova, N. M. Konstantinova, A. M. Vorobei, M. O. Kostenko & O. O. Parenago *Some Methodological Aspects of Modeling Solid Phase–Supercritical Fluid Equilibria*. **Russian Journal of Physical Chemistry B**, 2023, 18, p.1603-1618. DOI: 10.1134/S1990793123080055
3. Демченко А.М., Воробей А.М. *Термодинамическое моделирование растворимости фармацевтических препаратов в системе CO₂-диметилсульфоксид с помощью уравнений состояния*. **XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**: сборник тезисов, Москва, 2024
4. Восков А.Л., Демченко А.М., Иванов А.С. *Универсальная программная реализация кубических уравнений состояния и уравнения состояния CPA*. **XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»**: сборник тезисов, Тверь, 2023, с. 103
5. Иванов А.С., Демченко А.М., Восков А.Л. *Термодинамическое моделирование системы CO₂-этанол-аспирин с помощью уравнений Пенга-Робинсона и CPA*. **XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»**: сборник тезисов, Тверь, 2023, с. 273
6. Демченко А.М., Иванов А.С., Восков А.Л., Воробей А.М., Костенко М.О. *Термодинамическое моделирование системы CO₂-диметилсульфоксид-сульфат салбутамола с помощью уравнений Пенга-Робинсона и CPA*. **XII Научно-практическая конференция с международным участием «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации»**: сборник тезисов, Тверь, 2023, с. 212
7. Демченко А.М. *Моделирование фазовых равновесий в системе CO₂ – диметилсульфоксид с помощью уравнения Пенга – Робинсона*. **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 926
8. Демченко А.М., Нестеров А.В. *Термодинамические свойства фаз и парожидкостные равновесия в системе Na₂SO₄-Al₂(SO₄)₃-H₂O*. **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022»**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 759
9. Demchenko A.M., Nesterov A.V., Tosenko V.A. *Thermodynamic properties and phase equilibria in the Na-K-Al-SO₄-H₂O system*. **XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT - 2022)**: book of abstracts, Kazan, 2022, p. 212

Магнитоуправляемые, водосовместимые наноконтейнеры на основе гиалуроната натрия, полиакрилата натрия и маггемита: синтез, физико-химические свойства, иммобилизация доксорубицина

Крюкова Д.Е.

Руководитель: к.х.н., доц. Спиридонов В.В.

Водосовместимые магнитные микрогели являются перспективными наноконтейнерами (НК) для адресной доставки лекарств. Иммобилизация противоопухолевого средства в НК с последующей адресной доставкой позволяет повысить терапевтическую эффективность лекарства и уменьшить его воздействие на здоровые клетки организма. Главными преимуществами маггемит-содержащих магнитных микрогелей на основе биополимеров по сравнению с другими НК являются возможность удерживания в целевом сайте магнитным полем, возможность визуализации с помощью МРТ, биodeградируемость и биосовместимость. Важнейшими характеристиками магнитных НК для адресной доставки лекарств являются

емкость загрузки лекарственным средством, период полувыведения из организма, скорость проникновения в клетку и магнитная восприимчивость, однако на сегодняшний день отсутствуют способы целенаправленного изменения данных параметров.

Целью данной работы является установление влияния добавки линейных полиакрилатов натрия (ПА) на функциональные свойства НК на основе гиалуроната натрия (ГН), содержащих наночастицы маггемита: количество карбоксилатных групп, способных связываться с молекулами лекарств; магнитные характеристики; время ферментативного распада *in vitro* и размер фрагментов НК после распада; способность связываться с отрицательно заряженными клеточными мембранами; цитотоксичность иммобилизованного доксорубина.

Коллоидный раствор магнитных НК на основе ГН был получен последовательным добавлением водных растворов соли Мора, гипофосфита натрия и гидроксида натрия к раствору ГН и очищен методом диализа. Модификацию НК проводили путем добавления водных растворов ПА различной M_w к полученному раствору. Исследование взаимодействия синтетических полианионов с анионными НК было проведено методами ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света (ДРС), лазерного микроэлектрофореза (ЛМИЭФ) и кругового дихроизма. Методом турбидиметрического титрования было оценено количество свободных карбоксилатных групп на одну частицу НК и число контактов одной наночастицы маггемита с карбоксилатными группами в образцах. Морфология лиофилизированных образцов была изучена методами СЭМ, ПРЭМ, РФА, магнитные свойства – методом магнитометрии. Методом ДРС был исследован ферментативный распад НК под действием гиалуронидазы в изотоническом растворе при 37° С. Методом ЛМИЭФ было исследовано взаимодействие НК с клетками и теньями клеток линии K562 миелоблеома человека. Методом МТТ-теста была изучена цитотоксичность доксорубина, иммобилизованного в НК, к клеткам линии MCF-7.

В работе был установлен факт встраивания ПА внутрь НК. Модификация НК полианионами позволила увеличить емкость загрузки НК в 3 раза, намагниченность насыщения – в 4 раза. Показано, что ферментативный распад ПА-содержащих НК характеризуется меньшим временем ферментативного распада и большей устойчивостью фрагментов распавшихся НК к агрегации. Встраивание ПА в НК не приводит к ослаблению взаимодействия НК с клеточными мембранами и не уменьшает терапевтическую эффективность иммобилизованного доксорубина *in vitro*.

В работе показана возможность настраивания функциональных свойств магнитных НК путем добавления к ним ПА различной молекулярной массы.

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

1. Spiridonov V., Zoirova Z., Alyokhina Yu., Perov N., Afanasov M., Pozdyshev D., Kryukova D., Knotko A., Muronetz V., Yaroslavov A. *Magnetically Controlled Hyaluronic Acid-Maghemite Nanocomposites with Embedded Doxorubicin*. **Polymers**, 2023, 15, 17, p. 3644. DOI: 10.3390/polym15173644

2. Kryukova D., Spiridonov V., Alekhina Yu., Perov N., Teplonogova M., Knotko A., Yaroslavov A. *Hybrid magnetic hydrogels from natural and synthetic polyanions*. «**New Emerging Trends in Chemistry**» Conference (**NewTrendsChem-2023**): book of abstracts, Yerevan, 2023, p. 86

3. Крюкова Д.Е., Спиридонов В.В. *Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами*. **III Зезинская школа-конференция для молодых ученых "Химия и физика полимеров"**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 28

4. Крюкова Д.Е., Спиридонов В.В. *Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами*. **Школа-конференция для молодых ученых 2022 "Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние"**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 1189

5. Крюкова Д.Е., Спиридонов В.В. *Исследование взаимодействия магнитных микрогелей на основе натриевой соли гиалуроновой кислоты с линейными полианионами*. **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023", секция "Химия"**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 81

Получение ионно-сшитых водосовместимых наноконтейнеров на основе альгината натрия для иммобилизации биологически-активных соединений

Лукманова А.Р.

Руководитель: к.х.н., доц. Спиридонов В.В.

Одной из задач современной фармакологии является создание систем для направленной доставки лекарственных препаратов. Эта задача может быть решена с помощью биосовместимых контейнеров, способных концентрировать лекарственные вещества в малом объеме и контролируемо разрушаться под действием ферментов.

Целью данной работы является получение водосовместимых, биodeградируемых наноконтейнеров для иммобилизации биологически-активных соединений, проявляющих токсичность по отношению к опухолевым клеткам. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: синтез и исследование физико-химических свойств ионно-сшитых нанокомпозитов на основе альгината и ионов кальция (магния), их заполнение лекарственными препаратами (доксорубицином, аминопиримидином, изоксазолом), определение ферментативной устойчивости наноконтейнеров в физиологической среде и оценка их цитотоксичности по отношению к тестовым линиям опухолевых клеток.

Для достижения поставленных задач были получены ионно-сшитые водосовместимые наноконтейнеры путем электростатического взаимодействия карбоксильных групп полисахарида и ионов двухвалентных металлов. Также для изучения полученных объектов были применены методы лазерного микроэлектрофореза, динамического светорассеяния, статического светорассеяния, СЭМ, ПЭМ, УФ-спектрофотометрии, флуориметрического титрования и МТТ-теста.

Было установлено, что взаимодействие альгината с ионами кальция (магния) приводит к образованию наноконтейнеров демонстрирующих свойства стабильных водных дисперсий. Полученные наноконтейнеры могут иммобилизовать и надёжно удерживать лекарственные препараты, а также способны к контролируемой ферментативной деструкции в физиологической среде. Показано, что иммобилизованные лекарственные вещества проявляют такую же токсичность по отношению к опухолевым клеткам, как и исходные противоопухолевые молекулы.

Таким образом, наноконтейнеры на основе альгината натрия являются биodeградируемыми и способными включать биологически-активные соединения, причём иммобилизация лекарств в наноконтейнеры не приводит к потере их активности по отношению к опухолевым клеткам.

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

1. Спиридонов В.В., Лукманова А.Р., Акопян А.В., Анисимов А.В., Ярославов А.А. *Способ получения водных коллоидных дисперсий магниточувствительных полимерных микросфер, устойчивых к действию органических растворителей. Химическая технология*, 2024, 25, 1, с. 2-7

2. Sedenkova K.N., Leschukov D.N., Grishin Y.K., Zefirov N.A., Gracheva Y.A., Skvortsov D.A., Hrytseniuk Y.S., Vasilyeva L.A., Spirkova E.A., Shevtsov P.N., Shevtsova E.F., Lukmanova A.R., Spiridonov V.V., Markova A.A., Nguyen M.T., Shtil A.A., Zefirova O.N., Yaroslavov A.A., Milaeva E.R., Averina E.B. *Verubulin (Azixa) analogues with increased saturation: synthesis, SAR and encapsulation in biocompatible nanocontainers based on Ca²⁺ or Mg²⁺ cross-linked alginate. Pharmaceuticals*, 2023, 16, 10, p. 1499-1522

3. Spiridonov V.V., Lukmanova A.R., Pozdyshev D.V., Markova A.A., Volodina Y.L., Golovina G.V., Shakhmatov V.V., Kuzmin V.A., Muronetz V.I., Yaroslavov A.A. *Ionic cross-linked micro-*

- sized hydrogels with encapsulated drug: structure, cell uptake kinetics and cytotoxicity. Mendeleev Communications*, 2023, 33, 4, p. 553-555
4. Spiridonov V.V., Sadovnikov K.S., Vasilenko D.A., Sedenkova K.N., Lukmanova A.R., Markova A.A., Shibaeva A.V., Bolshakova A.V., Karlov S.S., Averina E.B., Yaroslavov A.A. *Synthesis and evaluation of the anticancer activity of the water-dispersible complexes of 4-acylaminoisoxazole derivative with biocompatible nanocontainers based on Ca²⁺ (Mg²⁺) cross-linked alginate. Mendeleev Communications*, 2022, 32, 5, p. 591-593
 5. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В., Поздышев Д.В. *Ионно-сшитые гидрогели с инкапсулированным лекарством: структура, кинетика ферментативного распада и цитотоксичность. XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»: сборник тезисов, Москва, 2024*
 6. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В., Володина Ю.Л., Нгуен М. Т., Маркова А.А., Ярославов А.А. *Ионно сшитые микрогазмерные гидрогели с инкапсулированным лекарственным препаратом: структура, кинетика ферментативной деградации и цитотоксичность. VIII Всероссийская конференция по молекулярной онкологии: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 119-120*
 7. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Ионно-сшитые микрогели с инкапсулированным доксорубицином: структура, кинетика ферментативного распада. III Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 32*
 8. Lukmanova A.R., Spiridonov V.V., Pozdyshev D.V. *Ionicly cross-linked micro-sized hydrogels with encapsulated drug: structure, enzymatic degradation kinetics and cytotoxicity. New Emerging Trends in Chemistry Conference: book of abstracts, Yerevan, 2023, p. 220*
 9. Spiridonov V.V., Alyokhina Y. A., Antonova Y. A., Markova A.A., Lukmanova A.R., Perov N.S., Yaroslavov A.A. *Ionicly Magneto-thermal properties of biocompatible water-soluble nanocomposites based on sodium alginate and magnetic nanoparticles. New Emerging Trends in Chemistry Conference: book of abstracts, Yerevan, 2023, p. 307*
 10. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Изучение ферментативного распада микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca²⁺ и Mg²⁺. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 173*
 11. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Получение микрогелей на основе альгината натрия, модифицированного ионами Ca²⁺ и Mg²⁺ и изучение их ферментативного распада. II Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 18*
 12. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Получение микрогелей на основе альгината натрия, модифицированного ионами Ca²⁺ и Mg²⁺ и изучение их ферментативного распада. Школа-конференция для молодых ученых Самоорганизация в «мягких» средах: достижения и современное состояние: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 82*
 13. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Изучение ферментативного распада микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca²⁺ и Mg²⁺. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 159*
 14. Лукманова А.Р., Спиридонов В.В. *Изучение влияния ферментов на распад микрогелей на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca²⁺ и Mg²⁺. I Зезинская школа-конференция для молодых ученых «Химия и физика полимеров»: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 26*
 15. Лукманова А.Р., Антонова Ю.А., Спиридонов В.В. *Получение и свойства водорастворимых нанокомпозигов на основе натриевой соли альгиновой кислоты, модифицированной ионами Ca²⁺ и Mg²⁺. XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 179*

16. Антонова Ю.А., Спиридонов В.В., Лукманова А.Р. Особенности формирования нанокмползитов «Альгинат-Маггемит» и их магнито-термические свойства. XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 123

Исследование гибридных материалов на основе нанокристаллического In_2O_3 и органических комплексов Cu(II) и Fe(II) для газовых сенсоров

Розанов Ф.М.

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

Развитие промышленности привело к значительному влиянию человека на окружающую среду, в том числе за счёт газов, образующихся в процессе производства. В связи с этим возникает потребность в мониторинге содержания газов в окружающей среде. Одним из подходящих методов такого контроля является использование газовых сенсоров – портативных устройств, которые могут обнаруживать присутствие газов в воздухе путем преобразования физических или химических изменений состояния в приповерхностной зоне в электрический сигнал. Сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, таких как SnO_2 , In_2O_3 , ZnO , WO_3 , получили наибольшее распространение благодаря их высокой чувствительности, стабильности на воздухе и относительной дешевизне. Однако этот тип материалов имеет недостатки, такие как низкую селективность и высокие рабочие температуры (от 200 до 500°C).

В данной работе органические комплексы Cu(II) и Fe(II) использовались в качестве модификаторов, которые позволяют снизить рабочую температуру сенсора путем фотоактивации и повысить селективность за счет специфического взаимодействия центрального иона металла с газом. Целью данной работы является получение и исследование модифицированных сенсоров на основе полупроводникового оксида In_2O_3 и органических комплексов Cu(II) и Fe(II) . Среди задач работы выделяются синтез нанокристаллического In_2O_3 и гибридных материалов на его основе, а также исследование состава, структуры и сенсорных свойств полученных образцов.

Нанокристаллический In_2O_3 был получен методом осаждения из раствора $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$. Гибридные материалы были получены путем пропитки In_2O_3 раствором соответствующих органических комплексов металлов в ацетонитриле. Были проведены исследования состава, химического состояния поверхности и термостойкости полученных гибридных материалов методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофлуоресцентного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинированного рассеяния и спектроскопии поглощения в УФ и видимой области. Свойства газовых сенсоров были изучены по отношению к NH_3 при комнатной температуре при облучении синим ($\lambda_{\text{max}} = 445$ нм), зеленым ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм) и красным ($\lambda_{\text{max}} = 630$ нм) светом, а затем по отношению к другим восстановительным газам таким как H_2S , H_2 и CO , а также окислительным газам NO и NO_2 при комнатной температуре.

Результаты исследований показали, что синтезированный In_2O_3 соответствует фазе с кубической структурой биксбиита и размером кристаллитов около 8-10 нм. Гибридные материалы были получены в соотношении 0.44 ± 0.02 ат. % металла органического комплекса к индию. При исследовании спектров поглощения было выявлено, что гибридные материалы

имеют широкую полосу поглощения в видимой области спектра. Сенсорные измерения полученных образцов продемонстрировали отсутствие сигнала на газы-восстановители H_2 и CO , наличие небольшого сигнала на NH_3 , а также заметный рост сигнала на H_2S при использовании гибридных материалов на основе комплексов $Cu(II)$. При изучении сенсорных свойств на газы-окислители было выявлено, что модифицирование органическими комплексами металлов не влияет на сенсорный сигнал исходного In_2O_3 .

В результате исследования удалось показать, что использование органических комплексов металлов приводит к эффективной фотосенсибилизации In_2O_3 , а сенсорные измерения продемонстрировали успешные показатели в вопросе селективности гибридных материалов по отношению к сероводороду.

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

1. Розанов Ф.М. *Исследование гибридных материалов на основе нанокристаллического In_2O_3 и органических комплексов $Cu(II)$ и $Fe(II)$ для газовых сенсоров.* XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»: сборник тезисов, Москва, 2024

Моделирование свойств электропроводящих металлоорганических каркасных структур с применением методов машинного обучения

Савельев С.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Королев В.В.

Металлоорганические каркасные структуры (МОК) — класс перспективных, потенциально пористых материалов, проводниковые свойства которых поддаются тонкой настройке путём изменения образующих каркас металлических центров и органических молекул (линкеров). Впечатляющее разнообразие последних усложняет экспериментальный дизайн и приводит к необходимости применения быстродействующего предсказательного метода — машинного обучения (МО). На текущий момент активно исследуются возможности данного метода в предсказании различных физико-химических свойств МОК. Однако широта поля исследований и недостаток экспериментальных данных ограничивают, к примеру, разработку моделей для расчета важных электротехнических характеристик МОК.

Так, цель данной работы — создание МО-моделей, предназначенных для прогнозирования оптической ширины запрещенной зоны (E_g) полупроводниковых МОК и для предсказания протонной проводимости (σ) пористых МОК. Для её достижения поставлены следующие задачи: создание баз данных, содержащих значения E_g и σ ; обучение донорной модели и моделей для предсказания целевых свойств методом трансферного обучения; применение предсказательных моделей для поиска среди известных МОК соединений с заданными заранее свойствами; экспериментальная апробация полученных моделей.

Наиболее точным методом МО в оценке свойств МОК показали себя графовые нейронные сети. С использованием базы данных QMOF получена донорная модель, количественно предсказывающая расчетное значение E_g на основе кристаллической структуры. Для обучения финальных моделей, предназначенных для предсказания уже экспериментальных величин E_g и σ , использовались данные, вручную извлеченные из литературных источников. В целях повышения предсказательной способности моделей, полученных при прямом обучении на малых (относительно традиционно используемых в МО)

наборах данных, применялся метод трансферного обучения. Одновременная оптимизация параметров обучения и сравнительная оценка качества моделей проводилась методом «вложенной» кросс-валидации. В завершение работы был синтезирован ряд МОК: MIL-53[Fe, Y] путем сольвотермального синтеза и [Y, Fe](btc)*6H₂O путем осаждения при смешении растворов прекурсоров. Для этих МОК были получены данные спектроскопии диффузного отражения, и полученные из обработки спектров значения E_g сопоставлялись с предсказаниями ранее обученной модели.

Метрики качества модели для предсказания σ при оптимальном ограничении дисперсии предсказаний (<0.85 для величины $\ln \sigma$): $R^2 = 0.43$, среднее квадратичное отклонение (СКО) для $\ln \sigma$ составило 2.3, что сопоставимо с погрешностью эксперимента. Метрики качества для предсказания E_g (ограничение дисперсии: <0.35 эВ²): $R^2 = 0.57$, СКО составило 0.6 эВ. Данная ошибка значительно ниже ошибки моделирования методом теории функционала плотности (0.9 эВ) и также сопоставима с экспериментальной ошибкой. Также наибольшая ошибка предсказания E_g для всего ряда самостоятельно синтезированных МОК не превосходит ожидаемой ошибки модели (± 0.5 эВ).

Итак, в результате работы были обучены модели для предсказания оптической ширины запрещенной зоны и протонной проводимости МОК, демонстрирующие достаточную точность для полуколичественной оценки целевых свойств. Работоспособность первой модели подтверждена экспериментальной апробацией.

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

1. Савельев С.А., Королев В.В., Митрофанов А.А. *Моделирование протонной проводимости металлоорганических каркасных структур методами машинного обучения. Научная школа-конференция «Искусственный Интеллект в Химии и Материаловедении»*: сборник тезисов, Москва, 2023

2. Савельев С.А., Королев В.В., Митрофанов А.А. *Моделирование протонной проводимости металлоорганических каркасных структур методами машинного обучения. XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»*: сборник тезисов, Красновидово, 2023

3. Савельев С.А., Королев В.В., Митрофанов А.А. *Моделирование протонной проводимости металлоорганических каркасных структур методами машинного обучения. Международная конференция студентов и молодых ученых «Ломоносов-2023»*: сборник тезисов, Москва, 2023

4. Савельев С.А., Карпов К.В., Митрофанов А.А. *Моделирование свойств электропроводящих каркасных структур с применением методов машинного обучения. Международная конференция студентов и молодых ученых «Ломоносов-2022»*: сборник тезисов, Москва, 2022

5. Савельев С.А., Карпов К.В., Митрофанов А.А. *Моделирование свойств электропроводящих каркасных структур с применением методов машинного обучения. Молодежная международная научная конференция «Современные тенденции развития функциональных материалов»*: сборник тезисов, Москва, 2021

6. Савельев С.А., Карпов К.В., Митрофанов А.А. *Моделирование свойств электропроводящих каркасных структур с применением методов машинного обучения. Международная конференция «Математическое моделирование в материаловедении электронных компонентов»*: сборник тезисов, Москва, 2021

Золи диоксида и фторида церия, допированные гадолинием: синтез и физико-химические свойства

Бешкарева Т.С.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Козлова Т.О., д.х.н., чл.-корр. РАН Иванов В.К.

Нанокристаллический диоксид церия находят широкое применение в биомедицине благодаря своей высокой антиоксидантной активности. Нанокристаллический фторид церия также перспективен для биомедицинских применений вследствие антиоксидантной, противовирусной, радиопротекторной активности. Допирование редкоземельными элементами соединений церия может увеличивать антиоксидантную активность, термическую и химическую стабильность продуктов. Получаемые материалы могут приобретать различные новые свойства в зависимости от допанта. Например, гадолиний обуславливает магнитные свойства материалов на его основе, что делает церий-гадолиниевые оксидные и фторидные материалы перспективными контрастными агентами для применения в МРТ. Встроенный в структуру стабильных соединений церия гадолиний проявляет минимальные токсичные свойства. Такие соединения привлекательны еще и тем, что могут быть использованы не только для диагностики, но и для терапии, ввиду особых свойств соединений церия, в первую очередь, антиоксидантной активности.

Таким образом целью данной работы стала разработка способов получения агрегативно-устойчивых зольей диоксида церия и фторида церия, допированных гадолинием, и исследование их физико-химических свойств.

В качестве основных методов синтеза зольей диоксида церия, допированных гадолинием, использовали методику осаждения водным раствором аммиака, методику гидротермальной обработки (190°C, 6-24 ч) с использованием анионообменной смолы и полиольную методику. Фторид церия, допированный гадолинием, получали методикой фторирования цитрата церия. В качестве исходных солей брали $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CeCl_3 и GdCl_3 . Молярное содержание гадолиния в исходных растворах варьировали от 0 до 20%. Образцы анализировали методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии, электронной спектроскопии поглощения, динамического рассеяния света, спектроскопии комбинационного рассеяния, активированной хемилюминесценции.

Комплексом методов физико-химического анализа показано, что использование анионообменной и полиольной методик по сравнению с методикой осаждения достоверно приводит к образованию стабильных зольей диоксида церия, допированных гадолинием. Методом активированной хемилюминесценции выявлено, что полученные золи обладают антиоксидантными свойствами. Биологические исследования показали, что такие золи не имеют выраженной цитотоксичности. Показано, что методика фторирования цитрата церия позволяет получить относительно стабильный золь фторида церия (ζ -потенциал ~ 15 мВ).

Таким образом, разработанные методы анионообменной обработки, полиольного синтеза и фторирования цитрата церия позволяют получать золи твердых растворов на основе соединений церия, перспективные для биомедицинских применений.

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

1. Sozarukova M.M., Kozlova T.O., Beshkareva T.S., Popov A.L., Kolmanovich D.D., Vinnik D.A., Ivanova O.S., Lukashin A.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Gadolinium Doping Modulates the Enzyme-like Activity and Radical-Scavenging Properties of CeO₂ Nanoparticles*. **Nanomaterials**, 2024, 14, 9, p. 769-769. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano14090769>

2. Baranchikov A.E., Razumov M.I., Kameneva S.V., Sozarukova M.M., Beshkareva T.S., Filippova A.D., Kozlov D.A., Ivanova O.S., Shcherbakov A.B., Ivanov V.K. *Facile Synthesis of*

Stable Cerium Dioxide Sols in Nonpolar Solvents. **Molecules**, 2022, 27, 15, p. 5028-5028. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules27155028>

3. Бешкарева Т.С., Филиппова А.Д., Козлова Т.О., Иванов В.К. *Гидротермальная обработка золь диоксида церия в фторид-содержащей среде как способ регуляции их пероксидазоподобной активности*. **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 84

4. Бешкарева Т.С., Разумов М.И., Козлова Т.О. *Разработка способа получения золь диоксида церия для применения в качестве сиккатива*. **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 259

5. Бешкарева Т.С., Разумов М.И., Козлова Т.О. *Способ получения золь диоксида церия в гептане*. **XXV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**: сборник тезисов, Нижний Новгород, 2022, с. 254

6. Бешкарева Т.С., Козлова Т.О. *Синтез золь твердых растворов на основе диоксида церия, стабилизированных тетрапиррольными макроциклами*. **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 198

7. Бешкарева Т.С., Козлова Т.О. *Синтез гибридных материалов на основе церий-гадолиниевых золь тетрапиррольных макроциклов в качестве стабилизаторов*. **XX Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью"**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 81

Фотопротекторные и фотокаталитические свойства сложных оксидов титана и церия

Арбанас С.

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

Оксид титана – один из наиболее перспективных неорганических пигментов, которые широко используются в производстве декоративных и уходовых косметических средств. Однако под действием солнечного света на поверхности оксида титана образуются активные формы кислорода, которые могут не только окислять компоненты косметики, но и вызывать окислительный стресс клеток кожи. Для того, чтобы нивелировать этот эффект, мы предлагаем совместить фотопротекторные свойства оксида титана с антиоксидантной активностью другого неорганического пигмента – диоксида церия.

Таким образом, целью работы является оптимизация гидротермального синтеза сложных оксидов титана и церия и композитов на их основе с соотношением Ti:Ce=1:1, а также разработка методов получения фотопротекторных эмульсий на основе этих оксидов.

Для получения слабоагрегированных нанокристаллических материалов был выбран гидротермальный синтез. В качестве прекурсоров, содержащих титан и церий, были выбраны гексахлортитановая кислота и хлорид церия (III), в качестве реагентов, регулирующих кислотность, использовались NaOH и KOH. Полученные пигменты были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопией поглощения в УФ- и видимой области. Цветовые характеристики сложных оксидов титана и церия были определены по международному стандарту ISO 11664-4. В ходе работы были получены эмульсии на основе смеси

полиглицерил-3 полирицинолеата и полиглицерил-3 рицинолеата (эмульсия «вода в масле»), Монтанов-68 (цетеариловый спирт, цетеарилгликозид) и СПАН-60 (сорбитан моностеарат) (эмульсия «масло в воде»). Фотопротекторные свойства суспензий титанатов церия на основе глицерина и модельных косметических средств – эмульсий на основе аргининовой соли цетилфосфата были измерены согласно международному стандарту ISO 24443-2016.

Согласно данным растровой и просвечивающей микроскопии, в ходе гидротермального синтеза образуются пластинчатые структуры или свитки, а фазовый состав образцов соответствует $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,7}$, CeO_2 или их смесям. Микроструктура и фазовый состав зависят от природы и концентрации используемой щелочи, времени гидротермальной обработки. Все образцы, содержащие фазы титаната церия, обладают незначительной фотокаталитической активностью. Наиболее стабильные эмульсии, содержащие полученные пигменты, образуются при использовании аргининовой соли цетилфосфата в качестве эмульгатора.

Было показано, что фотопротекторная активность пигментов, диспергированных в эмульсии, хорошо коррелирует с фотопротекторными свойствами суспензий тех же пигментов в глицерине. Кроме того, фотопротекторная активность титанатов церия была выше фотопротекторной активности аналогичных образцов с TiO_2 в 1,8-2,5 раза. Это позволило создавать продукты со значением SPF до 8. Таким образом, синтезированный в нашей работе титанат церия можно рассматривать как перспективный пигмент с высокими фотопротекторными характеристиками, а аргининовая соль цетилфосфата в настоящее время считается наиболее перспективным эмульгатором.

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

1. Арбанас С. *Фотопротекторные и фотокаталитические свойства сложных оксидов титана и церия.* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2024"**: сборник тезисов, Москва, 2024, принято к печати

2. Арбанас С. *Фотокаталитические и фотопротекторные свойства сложных оксидов титана и церия.* **XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии:** сборник тезисов, Москва, 2024

3. Арбанас С., Колесник И.В. *Фотопротекторные свойства дисперсных систем, содержащих оксиды титана и церия.* **XXII Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+":** сборник тезисов, Москва, 2023, с. 68-69

4. Арбанас С., Колесник И.В. *Фотопротекторные свойства дисперсных систем, содержащих оксиды титана и церия.* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2023"**: сборник тезисов, Москва, 2023

5. Арбанас С., Колесник И.В. *Синтез и фотопротекторные свойства эмульсий на основе оксидных материалов, содержащих титан и церий.* **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии "Новые неорганические материалы: методы получения, химическая диагностика и области применения"**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 79

6. Арбанас С., Колесник И.В. *Гидротермальный синтез и фотопротекторные свойства оксидных материалов, содержащих титан и церий.* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2022"**: сборник тезисов, Москва, 2022

7. Арбанас С., Колесник И.В. *Гидротермальный синтез и фотопротекторные свойства оксидных материалов, содержащих титан и церий.* **XII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии "Новые неорганические материалы: методы получения и области применения"**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 187

Модификация гибридных йодоплюмбатов барьерными слоями функционализированных силоксанов для повышения стабильности перовскитных солнечных элементов на их основе

Москаленко А.К.

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

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) на основе пленок гибридных галогеноплюмбатов на данный момент демонстрируют высокое значение рекордного коэффициента полезного действия (КПД) – 26.1%, что делает их перспективными для дальнейшей коммерциализации. Однако долгосрочная стабильность этих устройств все еще далека от целевых 10–20 лет из-за деградации светопоглощающих пленок перовскита, сопровождающейся потерей органического и галогенидного компонентов под действием различных факторов эксплуатации (нагревание, облучение видимым светом).

Одним из перспективных подходов к увеличению стабильности ПСЭ является покрытие перовскитного материала барьерными полимерными слоями с различными функциональными группами, которые способны как защитить перовскитную пленку от воздействия внешних факторов и потери компонентов, так и пассивировать поверхностные дефекты. Перспективным типом подобных модификаторов являются полисилоксаны, химически инертные к продуктам деградации галогеноплюмбатов. Однако в литературе представлено недостаточно информации о пассивации перовскитов полисилоксанами, поэтому целью данной работы стало определение ключевых закономерностей при модификации гибридных перовскитов функционализированными полисилоксанами для улучшения свойств пленок, а также рабочих характеристик и стабильности ПСЭ на их основе.

Нанесение барьерных слоев производили с помощью поликонденсации хлорсиланов (ХС), а также нанесения готового поли(гидрокси)метилсилоксана. Было исследовано влияние таких параметров, как количество атомов хлора в составе ХС, участвующих в реакции поликонденсации, тип органического заместителя, используемый растворитель, методика проведения поликонденсации, а также концентрация ХС на свойства и стабильность получаемых перовскитных пленок и ПСЭ на их основе.

Показано, что ключевую роль в улучшении оптоэлектронных характеристик перовскитных пленок играет структура исходного ХС: так, наличие трех атомов хлора, соединенных с атомом кремния, позволяет в два раза увеличить интенсивность ФЛ и время жизни носителей зарядов. При этом наилучшим растворителем для ХС является хлорбензол, а поликонденсация ХС протекает даже на воздухе, что значительно снижает негативный эффект данного процесса на гибридный перовскит из-за отсутствия паров воды. Тестирование ХС в ПСЭ показало, что при увеличении концентрации наносимого раствора с 5 до 20 % значения тока короткого замыкания I_{sc} и КПД устройств снижаются, что связано с утолщением диэлектрического слоя полисилоксана. Тестирование устойчивости полученных ПСЭ к непрерывному облучению белым светом при нагреве показывает, что стабильность устройств, модифицированных 10% ФТХС, возрастает на ~15% по сравнению с контрольными. В то же время нанесение на перовскит раствора поли(гидрокси)метилсилоксана, не требующего поликонденсации, улучшает оптоэлектронные характеристики и стабильность пленок к облучению в окислительной атмосфере, однако не позволяет повысить стабильность ПСЭ, что может быть связано с ухудшением качества интерфейса перовскит/n-проводящий слой.

В данной работе было показано, что использование барьерных слоев полисилоксанов позволяет улучшать оптоэлектронные свойства и стабильность перовскитных пленок, однако стабильность ПСЭ повышается только в случае пассивации перовскита фенилтрихлорсиланом.

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

1. Udalova N.N., Moskalenko A.K., Belich N.A., Ivlev P.A., Tutantsev A.S., Goodilin E.A., Tarasov A.B. *Butanedi ammonium Salt Additives for Increasing Functional and Operando Stability of Light-Harvesting Materials in Perovskite Solar Cells*. **Nanomaterials MDPI**, 2022, 12, 24, 4357. DOI: 10.3390/nano12244357
2. Москаленко А.К., Удалова Н.Н. *Использование полисилоксанов в качестве барьерных слоев для повышения стабильности гибридных йодоплюмбатов*. **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**: сборник тезисов, Москва, 2023
3. Москаленко А.К., Удалова Н.Н. *Повышение стабильности гибридных йодоплюмбатов при помощи барьерных слоев полисилоксанов с различными заместителями*. **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2023»**: сборник тезисов, Москва, 2023
4. Moskalenko A.K., Udalova N.N. *Investigation of the rational approach to improve stability of hybrid halide perovskite using 1,4-butanedi ammonium iodide*. **IV Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2022)**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 34
5. Москаленко А.К., Удалова Н.Н. *Использование иодида 1,4-бутандиаммония в качестве химического модификатора для повышения стабильности гибридных йодоплюмбатов*. **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2022»**: сборник тезисов, Москва, 2022
6. Москаленко А.К., Удалова Н.Н. *Химическая модификация гибридных йодоплюмбатов йодидом 1,4-бутандиаммония для повышения их стабильности*. **XXXII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**: сборник тезисов, Москва, 2022

Инкапсуляция терапевтического соединения меди в полимерные матрицы для трансдермальной доставки

Наумова А.Д.

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

Меланома представляет собой наиболее агрессивный тип злокачественного новообразования кожи, частота заболевания которым в последнее время значительно увеличилась. Быстрое распространение клеток опухоли в дерме и повышенный риск метастазирования, особенно при позднем обнаружении заболевания, вызывают высокую смертность среди пациентов. Кроме того, развитие сопутствующих тяжелых бактериальных инфекций является частым осложнением, что обусловлено нарушением работы иммунной системы у пациентов с онкологией. Поэтому важной задачей является разработка препаратов для комбинированной терапии меланомы и бактериальных инфекций, к которым относится координационное соединение меди на основе 2-алкилтиоимидазолон (Cu₂Im), а также обеспечение их направленной трансдермальной доставки, осуществимой за счет создания твердых носителей – полимерных матриц.

Таким образом, цель данной работы – создание полимерных матриц, загруженных координационным соединением меди для совместной терапии меланомы.

Препарат Cu₂Im обеспечивает токсический эффект за счет генерации активных форм кислорода, в результате чего демонстрирует как противораковые, так и антибактериальные свойства. Инкапсуляцию Cu₂Im осуществляли в полимерные матрицы из полилактида (PLA), поликапролактона (PCL), смеси этих полимеров (PCL/PLA), а также из смесей полимеров с гидрофильным компонентом – желатином (PCL/желатин и PLA/желатин). Соотношение более гидрофобного полимера к более гидрофильному составило 70:30 по массе во всех случаях.

Полимерные волокна получали путем приготовления суспензии полимеров и препарата в гексафторизопропанол и ее распыления с помощью электроспиннинга. По данным сканирующей электронной микроскопии матриксы представляли собой сетки из волокон толщиной, не превышающей 500 нм, а рентгеноспектральный микроанализ подтвердил равномерное распределение меди в матриксе. Однако в системах PCL/PLA наблюдалось образование «узлов», предположительно связанное со снижением растворимости полимеров. Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии после высвобождения Cu₂Im в течение 24 часов указывают на большую скорость и степень высвобождения меди в случае матриксов на основе PCL и смесей с желатином по сравнению матриксами из PLA, где общее количество высвобожденной меди не превышает 20%. При этом по данным хроматографии отношение высвобожденного Cu₂Im к общему количеству меди также выше в случае PCL.

Цитотоксичность матриксов оценивали на клетках линии мышины меланомы B16. При этом наблюдался существенный цитотоксический эффект, предположительно отличающийся по механизму действия в случае матриксов из PCL и PLA: токсичность ионов меди в матриксах из PLA и самого Cu₂Im в матриксах из PCL. Кроме того, были исследованы антибактериальные свойства матриксов на бактериях *E. coli*, а также возможность осуществления совместной терапии на зараженных бактериями клетках B16.

Таким образом, было показано, что с помощью электроспиннинга удается успешно получить полимерные матриксы с инкапсулированным Cu₂Im, проявляющие токсичный эффект и имеющие перспективы в направленной трансдермальной терапии меланомы.

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

1. Teplyakova T.O., Konopatsky A.S., Iakimova T.M., Naumova A.D., Permyakova E.S., Ilitskaya A.S., Glushankova N.A., Karshieva S.S., Ignatov S.G., Slukin, P.V., Prokoshkin S.D., Shtansky D.V. *Antibacterial properties, biocompatibility and superelastic behavior of Au-cysteine-gentamicin-functionalized Ti–Zr–Nb alloy*. **Materials Today Chemistry**, 2024, 36, p. 101948. DOI: 10.1016/j.mtchem.2024.101948.

2. Zvyagina A.I., Naumova A.D., Kuzmina N.V., Martynov A.G., Gorbunova Y.G., Kalinina M.A. *Surfactant-assisted lateral self-assembly of one-dimensional supramolecular aggregates of lutetium double-decker phthalocyaninates*. **Macrocycles**, 2021, 14, 1, p. 59-64. DOI: 10.6060/mhc210233k.

3. Наумова А.Д., Власова К.Ю., Клячко Н.Л. *Инкапсуляция лекарственного препарата на основе соединения меди в полимерные матриксы для трансдермальной доставки*. **XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков: сборник тезисов**, Нижний Новгород, 2024, с. 317

4. Наумова А.Д., Звягина А.И., Калинина М.А. *Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких гибридных слоях органических хромофоров и наночастиц золота*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»: сборник тезисов**, Москва, 2023, с. 258

5. Наумова А.Д., Звягина А.И., Енакиева Ю.Ю., Калинина М.А. *Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких гибридных пленках на основе органических красителей и наночастиц золота*. **XVII конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия - 2022»: сборник тезисов**, Москва, 2022, с. 56-57

6. Naumova A.D., Zvyagina A.I., Kalinina M.A. *Plasmon resonance-enhanced absorption of visible light in ultrathin films of organic dyes and gold nanoparticles*. **2nd international symposium «Noncovalent interactions in synthesis, catalysis and crystal engineering»: book of abstracts**, Moscow, 2022, p. 71

7. Наумова А.Д., Звягина А.И., Калинина М.А. *Резонансное усиление поглощения видимого света в ультратонких слоях органических хромофоров и наночастиц золота*. **XXI Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»: сборник тезисов**, Красновидово, 2022, с. 105-106

8. Naumova A.D., Zvyagina A.I., Kalinina M.A. *Plasmon resonance-enhanced absorption of visible light in ultrathin films of organic chromophores and gold nanoparticles*. **The Sixth International Scientific Conference «Advances in Synthesis and Complexing»**: book of abstracts, Moscow, 2022, p. 438

9. Наумова А.Д., Звягина А.И., Калинина М.А. *Упорядоченные ансамбли нанопроводов на основе дызамещенного диацетиленового димид перилена*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**: сборник тезисов, Москва, 2022, с. 219

10. Наумова А.Д., Звягина А.И., Александров А.Е., Кузьмина Н.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Калинина М.А. *Упорядоченные ансамбли супрамолекулярных нанопроводов на основе краун-замещенных двухпалубных фталоцианинатов, стабилизированных ПАВ*. **XVI конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Физикохимия - 2021»**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 41-42

11. Наумова А.Д., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Калинина М.А. *Упорядоченные ансамбли супрамолекулярных нанопроводов на основе краун-замещенных двухпалубных фталоцианинатов и ПАВ*. **64-й Всероссийская научная конференция МФТИ**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 273–274

12. Наумова А.Д., Звягина А.И., Кузьмина Н.В., Мартынов А.Г., Горбунова Ю.Г., Калинина М.А. *Упорядоченные покрытия из супрамолекулярных нанопроводов из краун-замещенного двухпалубного фталоцианината лютеция и ПАВ*. **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**: сборник тезисов, Москва, 2021, с. 264

Комплексы лантанидов с основаниями Шиффа как материалы для эмиссионных слоев в OLED и электролюминесцентных термометров

Федичкина А.Д.

Руководители: асп. 4 г/о Кошелев Д.С., д.х.н., проф. Уточникова В.В.

Разработка ИК излучающих материалов представляет большой интерес, в том числе из-за их потенциального применения в органических светоизлучающих диодах (OLED). Комплексы иттербия с 2-тозиламин-бензилиден-бензоил-гидразонами зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для эмиссионных слоев в ИК OLED, однако их применение ограничено низкой растворимостью комплексов, а также относительно низкой эффективностью ИК люминесценции в целом.

Дальнейший дизайн соединений этого класса может позволить получить более эффективные ИК OLED на их основе. В данной работе предлагается ввести атом брома в р-положение относительно 2-тозиламиногруппы, а также атомы F и I в о-положение бензоильной группы для повышения растворимости, а для тестирования в такой новой области, как электролюминесцентные термометры, предлагается ввести тиофен и фуран вместо бензоильной группы с целью повышения температурной чувствительности. Таким образом, целью работы стал синтез, изучение физико-химических и люминесцентных свойств комплексов лантанидов с замещенным 2-тозиламин-бензилиден-арилоил-гидразонами, а также тестирование их в качестве эмиссионных слоев в OLED и электролюминесцентных термометров.

В данной работе были получены комплексы лантанидов с 5-ю новыми основаниями Шиффа. Синтез комплексов проводился по гидроксидной методике, состав полученных соединений Ln(LR)(HLR) (Ln=Eu, Yb) подтвердили по совокупности данных рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа с масс-спектроскопией выделяющихся газов, ЯМР и ИК спектроскопии, а также MALDI спектрометрии.

Было показано, что галогенирование лигандов значительно повышает растворимость комплексов (до 24 г/л в ТГФ). Кроме того, бромирование в р-положении относительно 2-тозиламино группы привело к уменьшению квантового выхода (QY) люминесценции, а последующее введение галогена рядом с ионом иттербия поспособствовало увеличению квантового выхода до 1,9% в порошке. Высокая растворимость и высокий QY позволили успешно протестировать полученные комплексы в органических светодиодах, которые продемонстрировали высокую эффективность до 110 мкВт/Вт.

Комплексы иттербия и европия с тиофен- и фуран-замещенными 2-тозиламин-бензилиден-арилоил-гидразонами продемонстрировали высокую термическую стабильность и высокую интенсивность люминесценции, что позволило протестировать их в качестве высокотемпературных (300-600 К) ИК термометров и низкотемпературных (80–200 К) термометров в видимом диапазоне, чувствительность которых достигла 0,34%/К и 7%/К, соответственно. Также было показано, что температурная чувствительность наблюдается и для OLED на основе полученных соединений.

Таким образом, в данной работе получены и охарактеризованы новые комплексы лантанидов с замещенным основаниями Шиффа. Полученные комплексы были успешно протестированы в качестве эмиссионных слоев OLED и электролюминесцентных термометров.

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

1. Fedichkina A.D., Koshelev D.S., Vashchenko A.A., Goloveshkin A.S., Latipov E.V., Burlov A.S., Dmitriev A.V., Chernyadyev A.Y., Lypenko D.A., Utochnikova V.V. *Red- and NIR-emitting lanthanide complexes for photo- and electroluminescent nanothermometry in the cryogenic and high-temperature range. Optical Materials*, 2024, 148, p. 11479

2. Fedichkina A.D., Koshelev D.S., Vashchenko A.A., Tcelykh L.O., Goloveshkin A.S., Gontcharenko V.E., Latipov E.V., Medved'ko A.V., Vatsadze S.Z., Burlov A.S., Utochnikova V.V. *Ytterbium complexes with 2-tosylamino-4-bromobenzylidene-halogenbenzoylhydrazones for highly NIR emitting solution-processed OLEDs. Journal of Luminescence*, 2022, 244, p. 118702

3. Koshelev D.S., Fedichkina A.D., Tcelykh L.O., Chikineva T.Yu, Utochnikova V.V. *Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)-hydrazones design for NIR OLEDs application. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev 2021»: book of abstracts*, 2021

4. Федичкина А.Д., Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Комплексы лантанидов с 2-тозиламин-N-бензилиден-галогенбензоил-гидразонами в качестве эмиссионных слоев в ИК светоизлучающих диодах. XX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: сборник тезисов*, Москва, 2021, с. 152

5. Федичкина А.Д., Кошелев Д.С. *Комплексы лантанидов с 2-тозиламин-п-бензилиден-галогенбензоил-гидразонами в качестве эмиссионных слоев в ИК светоизлучающих диодах. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»: сборник тезисов*, Москва, с. 221

6. Кошелев Д.С., Целых Л.О., Федичкина А.Д., Уточникова В.В. *Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бром-бензилиден-N-(2-галогенбензоил)-гидразоном. XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: сборник тезисов*, Москва, 2020, с. 77-78

Синтез керамики заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана

Костиков И.А.

Руководители: д.т.н., в.н.с. Чернявский А.С., к.х.н., доц. Брылев О.А.

Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая температура плавления, твердость и теплопроводность, устойчивость к абразивному износу и к воздействию различных агрессивных сред, низкому электрическому сопротивлению, функциональные материалы из керамики на основе карбидов металлов подгруппы титана используются во многих промышленности, где требуются высокотемпературные материалы, имеющие устойчивость к абразивному износу. Ультравысокотемпературная керамика на основе карбидов переходных металлов перспективна в качестве материала, устойчивого к агрессивному воздействию кислорода при температурах $>2000^{\circ}\text{C}$.

Цель данной работы – разработка методики синтеза керамических изделий заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана с использованием подхода окислительного конструирования. Для достижения поставленной цели необходимо определить оптимальные условия для протекания карбидизации металлов, а также изучить свойства полученных керамических образцов.

Для получения образцов высокотемпературной керамики был использован метод окислительного конструирования, который обладает рядом преимуществ перед классическими методами, такими как сокращение количества основных этапов производства, возможность получения тонких изделий и сложной формы. Суть метода окислительного конструирования заключается в нагреве металлического изделия заданной формы в атмосфере аргона-этилена заданного состава. В работе проводился нагрев до 2300°C (температура задается с помощью пирометра) исходного изделия, согнутого в различные формы (U-образную, П-образную) титановых, циркониевых и гафниевого лент с параметрами $600 \times 4 \times 0,3$ мм, осуществлявшийся пропусканием электрического тока, регулируемого напряжением в карбидизирующей атмосфере с количеством этилена, достаточным для карбидизации.

В ходе работы были синтезированы образцы керамики на основе карбида с наивысшим стехиометрическим содержанием. Исходные металлические заготовки сохраняли свою форму при карбидизации. Для синтезированных керамических материалов были изучены фазовый состав методом рентгенофазового анализа и морфология поверхности поперечных сколов и шлифов методами СЭМ и РСМА, также исследованы механические свойства шлифов, измерена микро- и нанотвердость. Результаты анализов свидетельствуют о получении однофазных образцов, состоящих из стехиометрических карбидов. Полученные значения твердости в испытываемых образцах соответствуют значениям компактных образцов соответствующих карбидов металлов.

Таким образом, были синтезированы компактные карбиды титана, циркония и гафния, характеризующийся прямой карбидизацией проката металла в атмосфере аргона с контролируемым содержанием этилена. Установлено, что формирование керамики протекает путем формирования слоистых гетероструктур с различным содержанием углерода. Конечным продуктом реакции является карбид металла высшего качества. Показано, что в ходе реакции свободный углерод, выделяющийся на поверхности образца, поглощается металлом с образованием карбида, стехиометрия соответствует количеству поглощенного углерода.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/kostikov.2003@inbox.ru/>):

1. Кочанов Г.П., Костиков И.А., Ковалев И.А., Канныкин С.В., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Осипов П.А., Костюченко А.В., Климаев С.Н., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Синтез тугоплавкой керамики на основе карбида циркония прямой карбидизацией циркония. *Неорганические материалы*, 2023, 59, 2, с. 1-6

2. Костиков И.А. Синтез керамических изделий на основе карбидов металлов подгруппы титана. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2023": сборник тезисов, Москва, 2023
3. Костиков И.А. Синтез керамики заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана. XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов": сборник тезисов, Москва, 2022
4. Костиков И.А., Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Канныкин С.В., Шевцов С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Синтез керамики на основе карбида циркония. IV Байкальский материаловедческий форум: сборник тезисов, Улан-Удэ, 2022
5. Кочанов Г.П., Ковалев И.А., Костиков И.А., Шевцов С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Высокотемпературный синтез керамики на основе металлов подгрупп титана и ванадия. IV Байкальский материаловедческий форум: сборник тезисов, Улан-Удэ, 2022
6. Костиков И.А., Чернявский А.С., Кочанов Г.П. Синтез керамических и металлокерамических материалов на основе карбидов металлов подгруппы титана. XII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН: сборник тезисов, Москва, 2022
7. Костиков И.А. Синтез керамики заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана. XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов": сборник тезисов, Москва, 2021
8. Костиков И.А. Синтез керамики заданной формы на основе карбидов металлов подгруппы титана. I Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Современные тенденции развития функциональных материалов": сборник тезисов, Сириус, 2021

Синтез и фотокаталитические свойства композитов на основе графитоподобного нитрида углерода, модифицированного оксидом вольфрама и вольфраматами переходных металлов

Костикова Е.Д.

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

Графитоподобный нитрид углерода ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) является одним из перспективных фотокатализаторов, так как ширина его запрещенной зоны обеспечивает поглощение электромагнитного излучения (ЭМ) в видимом диапазоне. Зонная структура $g\text{-C}_3\text{N}_4$ позволяет использовать его и композиты на его основе для проведения таких важных реакций, как фотолиз воды, восстановление углекислого газа или разложение органических примесей. Тем не менее его фотокаталитическая активность (ФКА) во многом ограничена высокой скоростью рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Одним из способов увеличения его активности является формирование композитных гетероструктур с другими полупроводниковыми наночастицами. Так, оксид вольфрама (WO_3) обладает подходящей зонной структурой, благодаря чему возможно получение композитов состава $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$, обладающих существенно большей ФКА. Помимо этого, возможно использование не только WO_3 , но и вольфрамовых некоторых переходных металлов, таких как железо, кобальт и никель. Данные вольфраматы обладают шириной запрещенной зоны менее 2,8 эВ, что позволяет предполагать более высокую эффективность генерации носителей заряда при облучении ЭМ видимого диапазона, а их контакт с $g\text{-C}_3\text{N}_4$ обеспечивает разделение фотогенерированных носителей зарядов аналогично композитам $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Таким образом, целью данной работы является разработка метода получения высокоэффективных фотокатализаторов состава $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\text{MWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в

гидротермальных (ГТ) условиях. Для достижения поставленной цели был изучен гидролиз $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в ГТ условиях, отработаны методики синтеза WO_3 и вольфраматов переходных металлов (FeWO_4 , CoWO_4 , NiWO_4) в ГТ условиях, на основании чего были определены условия синтеза композитов $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\text{MWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$). В ходе работы были синтезированы композиты на основе $g\text{-C}_3\text{N}_4$, изучены их состав и определены физико-химические и фотокаталитические свойства.

Для изучения процесса гидролиза $g\text{-C}_3\text{N}_4$ в ГТ условиях золь $g\text{-C}_3\text{N}_4$ подвергали ГТ обработке в течение различного времени. Полученные образцы анализировали методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и CHNO -анализа. Отработку метода получения WO_3 и вольфраматов переходных металлов (FeWO_4 , CoWO_4 , NiWO_4) проводили в ГТ условиях, при которых не происходит значительного гидролиза графитоподобного нитрида углерода. Композиты состава $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ были получены ГТ обработкой смеси $g\text{-C}_3\text{N}_4$ с вольфраматом натрия в кислой среде. При получении композитов состава $\text{MWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) так же использовали метод ГТ обработки, в ходе которой к растворам солей Fe^{2+} , Co^{2+} или Ni^{2+} добавляли золь $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и раствор Na_2WO_4 . Оценку ФКА полученных образцов проводили в реакции разложения модельных органических красителей и восстановления кислорода до пероксида водорода под действием УФ-излучения.

Таким образом, важнейшим результатом данной работы является разработка метода синтеза композитов состава $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и $\text{MWO}_4/g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) в ГТ условиях. Показано, что при продолжительности ГТ обработки более четырех часов $g\text{-C}_3\text{N}_4$ значительно гидролизуется, тогда как ГТ синтез меньшей продолжительности обеспечивает эффективное формирование контакта между наночастицами оксида вольфрама или вольфраматов переходных металлов с $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Полученное высокое значение ФКА синтезированных композитов, превосходящее более чем в три раза значение активности полученных в аналогичных условиях индивидуальных фотокатализаторов подтверждает формирование контакта способствующего переносу заряда между полупроводниковыми частицами.

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

1. Medvedeva E.D., Kozlov D.A., Revenko A.O., Garshev A.V. *Synthesis of $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{WO}_3$ composites under hydrothermal conditions and study of their photocatalytic properties.* **Materials Proceedings**, 2023, 14, 1, p. 17. DOI: 10.3390/IOCN2023-14536.

2. Медведева Е.Д., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Гидротермальный синтез композитов состава $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и изучение их фотокаталитических свойств.* **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2023"**: сборник тезисов, Москва, 2023

3. Медведева Е.Д., Ревенко А.О. *Синтез композитов $\text{WO}_3/g\text{-C}_3\text{N}_4$ и изучение зависимости фазового состава и фотокаталитических свойств от условий их получения.* **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2022"**: сборник тезисов, Москва, 2022

4. Медведева Е.Д., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Синтез композитов состава $\text{WO}_3/\text{C}_3\text{N}_4$ и изучение зависимости фазового состава и фотокаталитических свойств продуктов от условий их получения.* **XII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН**: сборник тезисов, Москва, 2022

5. Медведева Е.Д., Козлов Д.А. *Получение и исследование фотокаталитических свойств композитов $\text{WO}_3/r\text{GO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$.* **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2021"**: сборник тезисов, Москва, 2021

6. Медведева Е.Д. *Синтез и исследование фотокатализаторов в системе $\text{WO}_3/\text{Восстановленный оксид графена}/\text{C}_3\text{N}_4$.* **XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**: сборник тезисов, Москва, 2021

7. Медведева Е.Д., Козлов Д.А. *Получение и исследование фотокаталитических свойств композитных материалов $\text{WO}_3/r\text{GO}/\text{C}_3\text{N}_4$.* **XI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии в ИОНХ РАН**: сборник тезисов, Москва, 2021

Получение трубной стали, устойчивой к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением

Пунова О.Б.

Руководители: к.т.н., зав. лаб. Арсенкин А.М., д.х.н., проф. Кнотько А.В.

В последние годы наблюдается рост числа газовых и нефтяных месторождений, относящиеся к ТРИЗ, которые характеризуются как повышенными механическими нагрузками на элементы буровых колонн, так и высокой концентрацией H_2S в добываемой среде. Коррозионное растрескивание стали в присутствии H_2S представляет собой один из наиболее опасных видов разрушения трубопроводов и внутрискважинного оборудования, так как прогнозировать вероятность образования трещин и скорость их развития очень сложно. В связи с этим растёт спрос на трубы нефтегазового сортамента, обладающие значительно большей устойчивостью против разрушения в агрессивной H_2S среде при высокой прочности материала.

Целью работы является в составе группы специалистов «Исследовательского центра Трубной Металлургической Компании» провести экспериментальную работу по получению трубной стали, устойчивой к сульфидному коррозионному растрескиванию под напряжением. Для достижения данной цели поставлены следующие задачи: определить состав трубной стали; провести исследования макро- и микроструктуры НЛЗ и металла труб; выбрать режимы закалки и отпуска; определить информативные параметры микроструктуры, ответственные за формирование комплекса механических и коррозионных свойств; провести механические и коррозионные испытания; определить связь между долей малоугловых границ и стойкостью труб к СКРН; провести измерения микротвердости различных зон образцов из стали; исследовать карбидную фазу образцов; исследовать влияние химического состава, размеров и формы карбидов на коррозионную стойкость стали.

Анализ микроструктуры осуществлялся с помощью оптического микроскопа Karl Zeiss AxioVert A1 и Stemi. Для оценки действительной микроструктуры образцы подвергались химическому травлению в 4% спиртовом растворе HNO_3 , для оценки исходного аустенитного зерна проводили глубокое травление шлифов в пересыщенном водном растворе пикриновой кислоты. Анализ субструктуры проводился с помощью метода EBSD на СЭМ JSM IT-500LV, оснащённом детектором EBSD детектором Bruker X-flash. Для исследования карбидных фаз применяли метод ПЭМ на JEOL JEM-2100 Plus.

Результатами исследований является: сталь для труб нефтегазового сортамента с повышенной стойкостью к СКРН содержит 0,24%С, 0,5%Cr, 0,8%Mo и карбонитридообразующие элементы (Nb, V); микроструктура, обеспечивающая удовлетворительный комплекс механических и коррозионных свойств, представляет собой сорбит отпуска, формирующийся при закалке в воду с температуры 920°C (выдержка 30 мин.) и отпуска при 720°C (45 мин); причиной образования полосчатости в трубе являются ликвационные зоны в НЛЗ, образованные в процессе кристаллизации; показано, что увеличение размера зерна исходного аустенита приводит к падению коррозионной стойкости (времени до разрушения) стали; снижение доли малоугловых границ в процессе отпуска приводит к повышению коррозионной стойкости; для получения удовлетворительной коррозионной стойкости стали в структуре должны быть сформированы дисперсные равномерно распределенные в матрице карбиды.

В рамках выполнения работы был подобран химический состав, режимы термической обработки и изучен весь комплекс структурных параметров материала от макро- до наномасштаба измерения.

Страница студентки (<https://istina.msu.ru/profile/PyankovaOB/>).

Синтез и кристаллохимическое исследование темплатированных боратов

Крупеников Н.А.

Руководитель: д.х.н., доц. Чаркин Д.О.

Среди нелинейно-оптических материалов бораты занимают особое место благодаря выдающимся оптическим свойствам и структурному разнообразию, и некоторые из них широко применяются в реальных оптических системах. Одним из современных направлений в развитии НЛО-материалов является получение нетоксичных борных аналогов борато-фторооксоберилатов, обладающих рекордными оптическими свойствами, но слабыми механическими из-за слоистости их структуры. Однако исследованные на данный момент неорганические фторированные бораты не соответствуют ожидаемым механическим свойствам.

Теоретически, образования трёхмерных каркасов можно достичь, используя в качестве темплата органические катионы, способные образовывать соли с наличием водородных связей, а нецентросимметричность необходимая для НЛО-материалов достигается за счёт хиральности органических молекул. Однако, в силу малого количества изученных органических фтороборатов по сравнению с возможным разнообразием структур, направленный синтез таких материалов на данный момент не представляется возможным.

Поэтому целью нашей работы является исследование возможности получения органических фторированных боратов аминокислот и 18-краун-6-эфирного комплекса аминокислот, а также установление их структурных зависимостей. Объектом работы были выбраны соли, образованные простейшим анионом из ряда фторированных боратов – тетрафторобораты. В качестве катиона использовались не только хиральные аминокислоты: L-аланин, DL-аланин, D-аланин, L-валин, L-фенилаланин, L-лейцин, L-изолейцин, L-аргинин, но и ахиральные: глицин, β-аланин и саркозин, и прохиральный дифенилгуанидин.

Из-за невысоких температур разложения аминокислот, в качестве основного метода синтеза использовалось выпаривание водных растворов при комнатной температуре. Наличие функциональных групп в полученных соединениях подтверждалось результатами ИК-спектроскопии. Структуры полученных кристаллов были установлены с помощью рентгеновских методов анализа. Нелинейно-оптические свойства (генерация второй гармоники) изучались с помощью порошкового метода Курца-Перри. Также полученные кристаллы были исследованы термическими методами анализа.

В результате синтеза было установлено, что полученные тетрафторобораты аминокислот преимущественно образуют сильно гигроскопичные соли либо ионные жидкости, поэтому получение их кристаллов для применения в нелинейной оптике требует других условий или метода синтеза. Кристаллы были выращены только для тетрафтороборатов глицин-глициния и дифенилгуанидиния, дающие нелинейный отклик. Возможно, затруднения при образовании кристаллов обусловлены стерическим фактором, так как тетрафтороборат-анион имеет малый линейный размер в сравнении с органическими молекулами. Присутствие в водной системе краун-эфира способствует образованию кристаллов: кристаллы были получены для всего ряда соединений, и некоторые из них имеют нецентросимметричную структуру.

Страница студента (<https://istina.msu.ru/profile/Skifsha/>).

Газочувствительные материалы на основе полупроводниковых нанокристаллических ванадатов индия и висмута

Можаров Я.М.

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

Газовые сенсоры имеют большое практическое значение. Полупроводниковые газовые сенсоры обладают преимуществами высокой чувствительности к следовым концентрациям газов, стабильности, дешевизны и простоты эксплуатации. Основная проблема полупроводниковых газовых сенсоров – недостаток селективности определения газов. Одним из возможных способов решения этой проблемы является переход к газовым сенсорам на основе сложных оксидов металлов. На данный момент газовая чувствительность многих полупроводниковых сложных оксидов остаётся не изученной.

Целью данной работы является определение влияния состава оксида на газовую чувствительность на примере сложных оксидов InVO_4 и BiVO_4 , а также простых оксидов In_2O_3 и V_2O_5 как образцов сравнения, и определение механизма взаимодействия сложных оксидов с исследуемыми газами. Задачи: получение нанокристаллических оксидов In_2O_3 , V_2O_5 , InVO_4 и BiVO_4 методами химического осаждения и гидротермальным методом; определение фазового состава, параметров микроструктуры и свойств поверхности полученных образцов; исследование газовой чувствительности сложных оксидов InVO_4 и BiVO_4 , по сравнению с простыми оксидами In_2O_3 и V_2O_5 ; определение механизма взаимодействия сложных оксидов с детектируемыми газами методом ИК-спектроскопии диффузного отражения.

Для достижения поставленной цели были синтезированы материалы In_2O_3 , V_2O_5 , InVO_4 , BiVO_4 методом химического осаждения и гидротермальным методом. Полученные образцы были исследованы методами РФА, БЭТ, СЭМ, ИК и КР-спектроскопии, РФЭС, ЭПР, ТПВ, ТПД, in-situ измерения сопротивления и ИК-in-situ-спектроскопии. Для in-situ измерения сопротивления на основе образцов были изготовлены газовые сенсоры.

Были получены однофазные образцы In_2O_3 , V_2O_5 и InVO_4 с удельной площадью поверхности 12-18 м²/г, а также две образца BiVO_4 с удельной площадью поверхности около 1 м²/г, соответствующие двум различным модификациям BiVO_4 – дреерит и клинобисванит. InVO_4 и BiVO_4 более склонны к восстановлению по сравнению с In_2O_3 и V_2O_5 . Кислотность поверхности значительно отличается для различных фаз BiVO_4 . InVO_4 имеет большее количество кислородных вакансий по сравнению с In_2O_3 за счёт наличия ванадия в структуре.

InVO_4 и BiVO_4 обладают более высокой газовой чувствительностью к газам по сравнению с In_2O_3 и V_2O_5 . InVO_4 обладает высокой селективностью к NO_2 и стабильностью к NO_2 во влажной среде, а BiVO_4 обладает высокой селективностью к H_2S при низких температурах и высокой чувствительностью к ацетону при высоких температурах. Стабильность во влажной среде к H_2S и ацетону различна для двух изученных фаз BiVO_4 и связана с разной кислотностью поверхности. Наличие более высокого сенсорного сигнала InVO_4 к NO_2 по сравнению с In_2O_3 связано с восстановлением NO_2^- до NO на поверхности InVO_4 за счёт наличия большого количества кислородных вакансий в структуре InVO_4 . Взаимодействие BiVO_4 с газами-восстановителями происходит за счёт их окисления кислородом решетки.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/PoterMen1/>):

1. Mozharov Ya., Platonov V., Gorbunova A., Marikutsa A. *Nanosized sheelite-and zircon-type BiVO_4 : Active sites and improved sensitivity to H_2S and acetone in comparison to V_2O_5 . **Sensors and Actuators B: Chemical**, 2023, 390, 134000*

2. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Mingxi Wu, Vasiliev A.V., Svetogorov R., Alyabyeva L., Lebedev V., Sleptsova A.E., Karpov M.A., Mozharov Ya.M., Gorshunov B., Kazin P.E. *Submicron*

particles of Ga-substituted strontium hexaferrite obtained by a citrate auto-combustion method. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9, 39, 13832-13840

3. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3 . **XXXIV Всероссийский Менделеевский конкурс студентов-химиков: сборник тезисов**, Казань, 2024, с. 13

4. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3 . **XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2024"**: сборник тезисов, Москва, 2024

5. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3 . **XXVII Всероссийская конференция молодых учёных-химиков: сборник тезисов**, Нижний Новгород, 2024, с. 401

6. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3 . **XIV Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии: сборник тезисов**, Москва, 2024, с. 88

7. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $InVO_4$ для селективного определения NO_2 и его сравнение с V_2O_5 и In_2O_3 . **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 91

8. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $BiVO_4$ для селективного определения H_2S и его сравнение с V_2O_5 . **X Молодежная конференция ИОХ РАН**: сборник тезисов, Москва, 2023, с. 91

9. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $BiVO_4$ для селективного определения H_2S и его сравнение с V_2O_5 . **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023"**: сборник тезисов, Москва, 2023

10. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического $BiVO_4$ для селективного определения H_2S и его сравнение с V_2O_5 . **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: сборник тезисов**, Москва, 2023, с. 100

11. Можаров Я.М., Марикуца А.В. Газочувствительные материалы на основе нанокристаллических сложных оксидов металлов. **XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2022"**: сборник тезисов, Москва, 2022

Выявление микроструктурных особенностей неграфитизируемого углерода из фенолформальдегидной смолы и глюкозы

Фефелов М.А.

Руководители: асп. 1 г/о Лакиенко Г.П., к.х.н., н.с. Бобылёва З.В., к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А.

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам благодаря низкой себестоимости источников для производства катодных и анодных материалов. В качестве анодных материалов НИА рассматривается неграфитизируемый углерод (hard carbon). Неграфитизируемый углерод – разновидность

аморфного углерода, микроструктура которого состоит из разупорядоченных и искривленных графеноподобных слоев, а также микропор. Увеличение размера и количества микропор способствует увеличению удельной емкости за счет образования нанокластеров металлического натрия внутри микропор. Однако механизм образования микропор в ходе синтеза и то, как выбор источника и метод синтеза определяют характеристики микропористости, остаются предметом дискуссий в научном сообществе.

Основной целью данной работы является исследование процесса образования микропор в неграфитизируемом углероде из различных источников, таких как фенолформальдегидная смола (ФФС) и глюкоза.

Первая стадия синтеза включала в себя приготовление прекурсоров из ФФС и глюкозы. Так, в первом случае была проведена сольвотермальная карбонизация смеси этилового спирта и ФФС при температуре 200 °С. Во втором случае, глюкоза подвергалась предобработке при 200 °С, после чего карамелизованный прекурсор перемалывался. Полученные прекурсоры из ФФС и глюкозы подвергались отжигу в инертной среде (токе аргона) в широком температурном диапазоне от 300 °С до 1300 °С с шагом в 100 °С. Образцы были проанализированы с помощью элементного анализа, низкотемпературной адсорбции N₂ и CO₂, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Электрохимические свойства были определены методом гальваностатического циклирования.

По данным РЭМ, МУРР и низкотемпературной адсорбции N₂ после 500 °С происходит образование открытых пор в обоих материалах, что приводит к резкому увеличению удельной площади поверхности. В дальнейшем поры закрываются от адсорбата, и удельная площадь поверхности уменьшается. Показано, что неграфитизируемый углерод, синтезированный из ФФС, выделяется своей высокой удельной емкостью (400 мАч/г) по сравнению с образцами из глюкозы (300 мАч/г) при незначительных различиях в морфологии материалов. По данным КР-спектроскопии выявлено, что материалы обладают схожей степенью дефектности на различных стадиях отжига, что свидетельствует о том, что разница в удельной емкости не обусловлена дефектами в микроструктуре.

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции CO₂ и МУРР средний размер микропор образцов из ФФС больше, чем у образцов из глюкозы. Данное различие может объяснять разницу в удельной емкости материалов.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/Fefelov+Mihail/>):

1. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Выявление микроструктурных особенностей неграфитизируемого углерода из фенолформальдегидной смолы и глюкозы для натрий-ионных аккумуляторов*. XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2024»: сборник тезисов, Москва, 2024

2. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов*. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»: сборник тезисов, Москва, 2023

3. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов*. 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»: сборник тезисов, Москва, 2023

4. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов*. V

Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (GRS-2023): сборник тезисов, Тамбов, 2023

5. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов. Школа-конференция для молодых ученых 2023: «Мобильные накопители энергии»:* сборник тезисов, Тамбов, 2023

6. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Template synthesis of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. I Международная школа-конференция молодых ученых по теме «Микроскопия материалов»:* сборник тезисов, Сколтех, Москва, 2023

7. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2022»:* сборник тезисов, Москва, 2022

8. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. *Темплатный синтез неграфитизируемого углерода для натрий ионных аккумуляторов. Школа молодых учёных «Электроактивные материалы и химические источники тока»:* сборник тезисов, Москва, 2022, с. 72

9. Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *SiO₂-template synthesis of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. XVII конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»:* сборник тезисов, Сколтех, Москва, 2022

Исследование электроосаждения натрия на углеродных материалах в натрий-ионных электрохимических ячейках

Муравьев Д.В.

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

В настоящее время активно развиваются технологии натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Такие аккумуляторы могут стать перспективной альтернативой повсеместно используемым литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря низкой себестоимости натрия. В качестве анодного материала в ЛИА используется графит, однако в НИА его применение термодинамически затруднено, что приводит к низким значениям удельной ёмкости. Заменить привычный графит можно неграфитизируемым углеродом (англ. *hard carbon*) – разновидностью разупорядоченного углерода, в структуре которого присутствуют искривлённые графеноподобные слои и закрытые микропоры. Такой материал отличается большой удельной ёмкостью, высокой кулоновской эффективностью, простотой синтеза и возможностью использования доступных прекурсоров.

Однако, существенной проблемой при использовании неграфитизируемого углерода остаётся преждевременное и неравномерное осаждение натрия в виде натриевых дендритов, что приводит к замыканию и гибели ячейки и представляет серьёзную угрозу безопасности эксплуатации НИА. В различных исследованиях было показано, что состав электролита, тип неграфитизируемого углерода и множество других параметров влияют на стабильность межфазного слоя и характер осаждения натрия. Варьирование данных параметров может не только позволить предотвратить рост дендритов и сделать осаждение равномерным и обратимым, но и стать важным шагом для перехода к гибридным натрий-ионным/натрий-металлическим системам (так называемым *anode-less* ячейкам), в которых ёмкость увеличивается в несколько раз за счёт обратимого осаждения/растворения щелочного металла. Такие системы позволяют использовать меньшую массу анодного материала в аккумуляторе, что даёт большой энергетический выигрыш.

В настоящей работе изучается процесс электроосаждения натрия на неграфитизируемом углероде различной морфологии и размеров частиц, с использованием разных электролитов и сепараторов, варьируя режимы циклирования, с целью достижения оптимальных параметров системы для разработки гибридного НИА. Электрохимические свойства были исследованы с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования. Для описания образующегося интерфейса применялась *in situ* электрохимическая спектроскопия импеданса (ЭСИ). Морфологию образовавшегося на электроде интерфейса и слоя натрия изучали методом *ex situ* растровой электронной микроскопии (РЭМ) с применением рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Были исследованы электрохимические характеристики ячеек при варьировании плотности тока от 30 мА/г (С/10) до 300 мА/г (С) и ёмкости осаждения от 300 мАч/г до 900 мАч/г.

Наилучшие электрохимические свойства были достигнуты на образцах со сферическими частицами углерода при добавлении 10% фторэтиленкарбоната (FEC) в электролит (1 М NaPF₆ в EC:DEC 1:1). Была получена наибольшая разрядная ёмкость в 830 мАч/г против 300 мАч/г в системе без осаждения с кулоновской эффективностью первого цикла 85%. Были собраны и исследованы полные электрохимические ячейки с низким п/р соотношением, демонстрирующие более высокий рабочий потенциал и бóльшую удельную энергоёмкость (на 26%) по сравнению с традиционными натрий-ионными ячейками.

Таким образом, в результате широкого и всестороннего исследования были выявлены основные характеристики, влияющие на характер электрохимического осаждения натрия на анодных материалах. Были подобраны оптимальные параметры системы, позволяющие достичь равномерного и обратимого осаждения/растворения натрия на поверхности электродов из неграфитизируемого углерода. Была доказана применимость технологии гибридных аккумуляторов в полных ячейках.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/denis2mur/>):

1. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Исследование электроосаждения натрия на углеродных материалах в натрий-ионных электрохимических ячейках. XXXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»*: сборник тезисов, Москва, 2024
2. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Комбинированные углеродно-металлические анодные материалы (anode-less системы) для натрий-ионных аккумуляторов. XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»*: сборник тезисов, Москва, 2023
3. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Комбинированные электроды на основе «твёрдого» углерода в anode-less натрий-ионных аккумуляторах. 15-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»*: сборник тезисов, Москва, 2023
4. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Исследование осаждения натрия на углеродных анодных материалах для натрий-ионных аккумуляторов. V Международная научно-практическая конференция «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение»*: сборник тезисов, Тамбов, 2023
5. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *«Твёрдый» углерод как анодный материал для anode-less натрий-ионных аккумуляторов. Школа-конференция для молодых ученых 2023 «Мобильные накопители энергии»*: сборник тезисов, Долгопрудный, 2023
6. Muravev D.V., Bobyleva Z.V., Drozhdzhin O.A. *Hard carbon-based anode materials for anode-less sodium-ion batteries. 1st International School-Conference of Young Scientists 2023 «Microscopy of Materials»*: book of abstracts, Skolkovo, 2023
7. Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А. *Исследование образования дендритов натрия на «твёрдом» углероде как анодном материале для натрий-ионных аккумуляторов. XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»*: сборник тезисов, Красновиново, 2022

8. Муравьев Д.В., Слепцова А.Е., Трусов Л.А. *Высококоэрцитивные наночастицы гексаферрита стронция, замещённого марганцем, и коллоидные растворы на их основе. XXXII Менделеевская школа-конференция молодых ученых: сборник тезисов, Москва, 2022*
9. Муравьев Д.В., Слепцова А.Е., Трусов Л.А. *Однодоменные наночастицы гексаферрита стронция, замещённого хромом. XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»: сборник тезисов, Москва, 2022*
10. Муравьев Д.В., Слепцова А.Е., Трусов Л.А. *Получение легированных марганцем наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой. XX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью»: сборник тезисов, Красновидово, 2021*
11. Муравьев Д.В., Слепцова А.Е., Трусов Л.А. *Получение высококоэрцитивных наночастиц гексаферрита стронция, легированного марганцем. VIII Международный симпозиум «Химия и химическое образование»: сборник тезисов, Владивосток, 2021*
12. Муравьев Д.В., Слепцова А.Е., Трусов Л.А. *Высококоэрцитивные наночастицы гексаферрита стронция, замещённого хромом и марганцем. XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»: сборник тезисов, Москва, 2021*

Подавление объемной проводимости в магнитных топологических изоляторах на основе MnBi_2Te_4

Наумов А.А.

Руководители: к.ф.-м.н., м.н.с. Фролов А.С., инж. Владимирова Н.В.

Топологические изоляторы представляют собой недавно открытый класс соединений, имеющих уникальные особенности электронной структуры. Введение магнетизма в такие системы приводит к появлению ряда интересных эффектов, наиболее важным из которых является квантовый аномальный эффект Холла (QAH, КАЭХ). При этом, в конусе Дирака образуется запрещённая зона.

Основная проблема магнитного топологического изолятора MnBi_2Te_4 - сильное легирование, которое делает невозможным участие топологических состояний в транспорте электронов. Для его обеспечения, зонная структура топологических изоляторов должна быть модифицирована так, чтобы уровень Ферми и точка Дирака располагались в середине фундаментальной запрещённой зоны. Основным подходом к решению этой задачи является оптимизация элементного и дефектного состава твёрдых растворов с общей формулой $\text{Mn}(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_4$. Поскольку соединения с $x=0$ и 1 являются антиферромагнитными топологическими изоляторами, обладающими соответственно n и p типом проводимости, путём плавного изменения мольной доли одного из компонент возможно получение электронейтрального образца.

В рамках данной работы, при помощи модифицированного метода Бриджмена были синтезированы образцы составов с $x=0, 0,3, 0,38, 0,65, 0,91, 1$. Электронная структура поверхности естественного скола (111)R монокристаллов изучена методом фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением. Была установлена дисперсия состояний зоны проводимости и валентной зоны. И визуализированна зонная структура вблизи уровня Ферми. Обнаружено, что в области мольных долей $x<0,3$ и $x>0,38$ образцы представляют собой вырожденные полупроводники n и p типа соответственно, а при $x = 0,3-0,38$ находится состав, близкий к точке электронейтральности, в котором может быть достигнута близость точки Дирака и уровня Ферми. При этом, замена висмута на сурьму не приводит к появлению новых примесных состояний вблизи уровня Ферми.

Для изучения композиционной зависимости концентрации носителей заряда, были изготовлены образцы в геометрии холловского мостика для измерения эффекта Холла при сверхнизких температурах ($T=4$ К). В результате измерений было получено, что наименьшей концентрацией носителей заряда ($5,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) обладают кристаллы с $x=0.38$, они же демонстрировали наибольшую подвижность электронов ($223 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$).

Магнитная структура полученных образцов была изучена при помощи методов магнитно-силовой микроскопии и СКВИД-магнетометрии. Было показано, что образец с $x=0,91$ имеет ферромагнитный тип упорядочения, характеризуемый температурой Кюри $T_{\text{Кюри}}=30\text{К}$ и критическим полем в промежутке 500-1000 эрстед. Изменение типа упорядочения по сравнению с составами с $x=0$ и 1 может быть обусловлено большой концентрацией антиструктурных дефектов $\text{Mn}_{\text{Bi/Sb}}$.

Страница студента (http://istina.msu.ru/profile/Naumov_A.A./).

Металлоорганические соединения р-элементов как бифункциональные медиаторы разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов

Дернов Г.В.

Руководители: к.х.н., н.с. Захарченко Т.К., асп. 4 г/о ФНМ Исаев В.В.

Литий-кислородные аккумуляторы (ЛКА) в связи с их высокой теоретической плотностью энергии привлекли к себе большое внимание исследователей. В ходе работы ЛКА возникают существенные трудности, связанные с основным продуктом разряда Li_2O_2 . В процессе разряда ЛКА происходит пассивация электрода пероксидом лития, а в процессе заряда ЛКА становится затруднённым его окисление, связанное с его низкой электронной проводимостью и малой растворимостью в электролите. Одним из способов решения вышеперечисленных проблем является введение в систему бифункциональных медиаторов, смещающих образование пероксида лития от поверхности электрода в объём электролита, а также способствующих его разложению в ходе заряда.

Целью данной работы является поиск бифункциональных медиаторов разряда и заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений р-элементов. Для достижения поставленной цели исследовалось влияние металлоорганических соединений на механизм реакций восстановления/выделения кислорода, гальваностатический разряд/заряд модельных ячеек и на состав и морфологию продуктов разряда ЛКА.

В ходе данной работы в качестве бифункциональных медиаторов разряда/заряда были исследованы следующие соединения: Ph_3Me ($\text{Me}=\text{Bi}, \text{Sb}$), $\text{Ph}_3\text{MeHal}_2$ ($\text{Me}=\text{Bi}, \text{Sb}$; $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$), Ph_3MeCl ($\text{Me}=\text{Sn}, \text{Pb}, \text{Ge}$), R_3SbBr_2 ($\text{R}=\text{Me}, i\text{-propyl}, \text{Ph}, p\text{-Tol}$) и R_3GeHal ($\text{R}=\text{Ph}, p\text{-Tol}$; $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}$). Данные соединения были исследованы с помощью циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном рабочем электроде в электролите на основе диметилсульфоксида. Их влияние на процесс заряда и разряда ЛКА изучалось методом гальваностатического циклирования модельных литий-кислородных ячеек с электролитом на основе диметилового эфира тетраэтиленгликоля, содержащего 10 мМ исследуемых комплексов. Продукты разряда ЛКА были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии.

Было установлено, что в условиях работы ЛКА Ph_3PbCl электрохимически неустойчив. Соединения сурьмы (Ph_3SbCl_2 и др.) не проявляют свойств медиатора разряда, что объясняется сильным связыванием Sb с O_2^- , препятствующим образованию Li_2O_2 . Это подтверждается

отсутствием анодных пиков на вольтамперограмме в насыщенном кислородом растворе. Добавление в ячейку соединений на основе Bi, Sn и Ge приводит к увеличению разрядной ёмкости, достигающей наибольшего значения для $\text{Ph}_3\text{BiHal}_2$ (Hal=Cl, Br). Следовательно, данные соединения являются медиаторами разряда. Добавление в ячейку пентавалентных бромидных соединений приводит к уменьшению напряжения заряда (в среднем на 0.4 В) по сравнению с хлоридными аналогами, поскольку высвобождающийся во время работы ЛКА бромид-анион является медиатором заряда, описанным в литературе.

Таким образом, Ph_3BiBr_2 является наиболее перспективным в качестве бифункционального медиатора разряда/заряда литий-кислородного аккумулятора. Было показано, что его добавление в электролит ЛКА приводит не только к семикратному увеличению ёмкости разряда, но и к снижению напряжения заряда за счет высвобождения бромид-анионов.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/t3rrka/>).

1. Дернов Г.В., Захарченко Т.К., Исаев В.В. *Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов. XXXIV Менделеевская школа-конференция молодых ученых: сборник тезисов*, Казань, 2024, I-53

2. Дернов Г.В., Захарченко Т.К., Исаев В.В. *Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов. Школа-конференция для молодых ученых 2023: «Мобильные накопители энергии»: сборник тезисов*, Долгопрудный, 2023, 35

3. Дернов Г.В., Захарченко Т.К., Исаев В.В. *Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов. Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2023»: сборник тезисов*, Москва, 2023

4. Дернов Г.В., Захарченко Т.К., Исаев В.В. *Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов. VII международная конференция молодых ученых 2022: сборник тезисов*, Москва, 2022, 19-20

5. Дернов Г.В., Захарченко Т.К., Исаев В.В. *Поиск бифункциональных медиаторов разряда/заряда литий-кислородных аккумуляторов среди металлоорганических соединений p-металлов. XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»: сборник тезисов*, Красновидово, 2022, 138

Пентафторпропионаты редкоземельных элементов: синтез, структура и свойства

Блинникова Д. А.

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

Соединения способные изменять свое строение и свойства в ответ на внешнее воздействие (stimuli-responsive materials) представляют большой интерес для создания умных функциональных материалов, молекулярных машин, искусственных мускулов и т. д. Нобелевская премия по химии 2016 г. была присуждена за разработку и синтез молекулярных машин. В живых системах молекулярные механизмы построены на основе полимерных макромолекул, искусственные stimuli-responsive материалы также представляют собой органические или координационные полимеры.

Координационные полимеры на основе перфторированных карбоксилатов редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют особый интерес благодаря температурной активации вращения перфторированных заместителей, способной влиять на строение координационных полимеров, и наличие структурно-чувствительного свойства - металл-центрированной люминесценции, что позволяет создавать на их основе молекулярные сенсоры. Целью работы является разработка метода направленного синтеза цепочечных координационных полимеров на основе пентафторпропионатов РЗЭ с температурно-индуцированными структурными изменениями. Задачи работы заключаются в синтезе гидратов $[Ln(pfp)_3(H_2O)_n]$ и безводных $[Ln(pfp)_3]$ пентафторпропионатов РЗЭ ($Ln = Eu - Lu$), в том числе смешаннометаллических, установлении их состава, строения, поведения при нагревании, а также исследования влияния температуры на строение и люминесцентные свойства.

Гидраты пентафторпропионатов РЗЭ $[Ln(pfp)_3(H_2O)_n]$ синтезированы взаимодействием $Hpfp$ и $Ln_2(CO_3)_3$ в водном растворе и исследованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии. Установлено, что при нагревании выше $80^\circ C$ происходит отщепление воды и образуются безводные соединения $[Ln(pfp)_3]$ в виде мелкокристаллического порошка, непригодного для рентгеноструктурного анализа. В аналогичных условиях из водного раствора нами получены монокристаллы безводного $[Sc(pfp)_3]$ и установлено его кристаллическое строение. Показано, что соединение состоит из полимерных цепей $[Sc(pfp)_3]_\infty$, образованных мостиковыми pfp -анионами, которые упакованы параллельно друг другу по гексагональному мотиву. Показано, что при комнатной температуре $[Ln(pfp)_3]$ изоструктурны $[Sc(pfp)_3]$, методом Ритвельда уточнена кристаллическая структура $[Tm(pfp)_3]$ и $[Ho(pfp)_3]$. При понижении температуры по данным рентгеновской дифракции соединения $[Ln(pfp)_3]$ демонстрируют анизотропное тепловое расширение (сжатие), а при температурах 120-130К происходит искажение гексагональной кристаллической структуры. Синтез $[Tb_{1-x}Eu_x(pfp)_3]$, $x = 0.01-0.10$, проводили двумя способами — (i) путем сокристаллизации гидратов с последующим дегидратированием и (ii) через синтез смешанно-металлического разнолигандного комплекса $[Tb_{1-x}Eu_x(pfp)_3(diglyme)]_2$ с последующим отщеплением $diglyme$ нагреванием в вакууме. Исследовано влияние температуры на фотолюминесценцию полученных смешанометаллических соединений.

Таким образом, нами получены цепочечные координационные полимеры на основе пентафторпропионатов РЗЭ, демонстрирующие структурный и люминесцентный отклик на изменение температуры.

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

1. Shevchenko A., Anosov A., Blinnikova D., Grebenyuk D., Tymbarenko D. *Single-Source Precursors for Chemical Solution Deposition of Up-Converting $NaLnF_4$ Thin Films*. **Metals**, 2022, 12, p. 488. DOI: 10.3390/met12030488
2. Блинникова Д.А., Цымбаренко Д.М. *Пентафторпропионаты редкоземельных элементов: синтез, структура и свойства*. **XXXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024»**: сборник тезисов, Москва, 2024
3. Блинникова Д.А., Цымбаренко Д.М. *Исследование термического поведения и кристаллической структуры комплексных соединений на основе пентафторпропионатов редкоземельных элементов*. **XXX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**: сборник тезисов, Москва, 2023

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of 25 horizontal dotted lines for taking notes.