

Материалы  
к защитам  
квалификационных  
работ

2019



Факультет  
наук  
о материалах  
МГУ

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

## Оглавление

О подготовке бакалавров на Факультете наук о материалах МГУ .....	2
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ .....	3
Положение об апелляциях при проведении государственной итоговой аттестации на Факультете наук о материалах МГУ. ....	5
Рекомендации по оформлению квалификационных работ .....	6
Рекомендации по оформлению документов, сопровождающих процедуру подготовки и защиты выпускной квалификационной работы .....	7
Процедура проведения защит квалификационных работ студентами ФНМ.....	10
Процедура оценки квалификационных работ .....	10
Состав Государственной Экзаменационной Комиссии по направлению 04.03.02 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2019 г. ....	11
График проведения защит бакалаврских работ 2019 г. ....	12
Расписание защит выпускных квалификационных работ бакалавров.....	13
04 июня (вторник) .....	13
05 июня (среда).....	14
06 июня (четверг) .....	15
07 июня (пятница) .....	16
Аннотации квалификационных работ бакалавров.....	17
<i>Королёв В.В.</i> .....	17
<i>Осипова А.А.</i> .....	20
<i>Тутанцев А.С.</i> .....	22
<i>Гамзюков П.И.</i> .....	23
<i>Гашигуллин Р. А.</i> .....	25
<i>Черноухов И.В.</i> .....	26
<i>Слепцова А.Е.</i> .....	28
<i>Пакленков В.В.</i> .....	31
<i>Заманский К.К.</i> .....	33
<i>Перанидзе К.Х.</i> .....	34
<i>Теплоногова М.А.</i> .....	36
<i>Шачнева С.С.</i> .....	39
<i>Яковлев М.В.</i> .....	41
<i>Акбар Ф.Я.</i> .....	44
<i>Хазова К.М.</i> .....	46
<i>Абдуллаева Ш.Н.</i> .....	49
<i>Подлесный А.К.</i> .....	50
<i>Гусев И.В.</i> .....	52
<i>Конюхова А.Д.</i> .....	54

## **О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ**

Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете наук о материалах (ФНМ) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Квалификационные работы на соискание степени бакалавра выполняются в различных лабораториях химического, физического и биологического факультетов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также в институтах Российской академии наук.

Как правило, работа на соискание степени бакалавра включает в себя синтез нового материала (химическая часть), исследование его функциональных свойств, например, механических, электрофизических, магнитных. Во многих работах содержатся также теоретические расчеты, предваряющие эксперимент, либо обосновывающие его результаты.

В состав Государственной Экзаменационной Комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического и физического факультетов, Института механики МГУ, а также представители других высших учебных заведений и институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов, представители промышленных предприятий.

При оценке квалификационных бакалаврских работ принимаются во внимание участие студента в конференциях, наличие публикаций в научных журналах, в которых студент является соавтором. Статьи, подготовленные при участии студентов ФНМ, публикуются в ведущих зарубежных и российских журналах. Важным фактором, способствующим развитию научной активности студентов ФНМ, является то, что научная работа входит в учебный план. Формой отчетности являются обязательные студенческие научные конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. При выполнении исследований студенты используют современное исследовательское оборудование.

Ежегодно Государственная Экзаменационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме квалификационных работ и ранее выполненных исследований.

В 2018 году Государственной Экзаменационной Комиссией были отмечены работы Колодяжной Юлии Владимировны, Акуленко Алёны Алексеевны, Сотничука Степана Владимировича, Милькина Павла Алексеевича, Гордеевой Елены Олеговны и Асландукова Андрея Николаевича. Дипломами Института Общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН были награждены Акуленко Алёна Алексеевна, Сотничук Степан Владимирович и Асландуков Андрей Николаевич. Дипломами Института Металлургии имени А.А. Байкова РАН были награждены Милькин Павел Алексеевич, Игонина Елена Дмитриевна, Берсенева Анна Александровна и Кузенкова Анастасия Сергеевна.

Диплом с отличием в 2018 году получили 11 выпускников бакалаврита ФНМ МГУ: Колодяжная Юлия Владимировна, Берсенева Анна Александровна, Гордеева Елена Олеговна, Санин Алексей Олегович, Ярчук Анна Романовна, Акуленко Алёна

Алексеевна, Чайкун Ксения Викторовна, Архипин Анатолий Сергеевич, Асландуков Андрей Николаевич, Садилов Илья Сергеевич, Сотничук Степан Владимирович.

### Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Общее число студентов на 4 курсе	18	19	20	21	19	26	19
Число студентов, имеющих публикации	15	17	20	20	19	24	19
Общее число публикаций, из них статей	147 28	125 9	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23
Число студентов работающих в проектах НИР, поддержанных различными фондами				13	15	14	9
Число оценок							
.....«отлично»	16	14	19	18	17	26	
.....«хорошо»	2	5	1	2	1	0	
....«удовлетв.»	0	0	0	1	1	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	5	3	7	9	5	9	
Число дипломов с отличием	3	4	3	9	3	11	

### ПОЛОЖЕНИЕ<sup>1</sup> О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.02 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»

(Принято на заседании ученого совета ФНМ МГУ «01» декабря 2016 года)

Квалификационные работы на степень бакалавра могут быть выполнены студентами факультета наук о материалах в различных научных лабораториях факультетов МГУ, в институтах РАН или (частично) в ведущих зарубежных университетах. Руководитель квалификационной работы должен иметь научную степень доктора или кандидата наук. В случае выполнения работы в сторонних институтах или за рубежом необходим соруководитель из числа преподавателей или сотрудников МГУ.

К защите квалификационных работ допускаются студенты 4 курса, полностью завершившие выполнение учебного плана.

График проведения защит утверждается ректоратом МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГЭК.

Тематика квалификационной работы должна соответствовать образовательному направлению «химия, физика и механика материалов».

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГЭК за 5 месяцев до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Экзаменационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 3 недели до защиты. Краткую аннотацию работы, список

<sup>1</sup> [http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/bacalavr/zaschity\\_bac2017.pdf](http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/bacalavr/zaschity_bac2017.pdf)

опубликованных и принятых к печати работ студента (включая тезисы докладов на конференциях) и текст работы в электронном виде для автоматической проверки его оригинальности необходимо представить секретарю ГЭК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. На заседании Административного совета обсуждаются и утверждаются точное название работы (не позднее, чем за 5 месяцев до начала защит дипломных работ) и кандидатура рецензента (не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ). Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецензента. Отзыв рецензента должен быть предоставлен в ГЭК и студенту не позднее, чем за 5 дней до защиты.

К защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзыв руководителя в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале, 18 экземпляров иллюстративного материала, соответствующих презентации, а так же CD диск, который содержит в виде PDF-файлов следующие документы: текст квалификационной работы, презентацию, отзыв руководителя, отзыв рецензента, а также копии статей и тезисов. Указанные материалы необходимо представить секретарю Государственной Экзаменационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ.

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждение работы. Защита квалификационной работы происходит в присутствии руководителя и рецензента. В случае их отсутствия по уважительным причинам секретарь ГЭК зачитывает подписанные ими письменные отзывы.

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента, а также мнений членов Комиссии, высказанных при обсуждении работы. Оценка квалификационной работы бакалавра складывается из оценок 1) за научное содержание, 2) оформление работы, 3) логическое построение и информационную насыщенность доклада, 4) квалификацию выпускника, проявленную в ответах на вопросы. После завершения всех защит текущего дня члены Комиссии проводят общее обсуждение работ, в котором могут принимать участие руководитель и рецензент работы, затем проводится тайное голосование, по результатам которого выставляется окончательная оценка за работу. Оценки руководителя и рецензента должны учитываться членами Комиссии при тайном голосовании. Комиссия может отметить лучшие работы, если за них проголосовало более половины принимающих участие в голосовании членов Комиссии.

При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии, а при невозможности этого - на сентябрь того же календарного года. При неудовлетворительной оценке или неявке на защиту по неуважительной причине студент отчисляется за академическую неуспеваемость, при этом он может повторно представить работу к защите не ранее, чем через год, но не позднее, чем через 5 лет. В этом случае тема работы и руководитель могут быть изменены по желанию обучающегося.

На этапе подготовки государственной итоговой аттестации факультет обеспечивает проверку текстов выпускных квалификационных работ на объем заимствований, в том числе содержательного, выявление неправомерных заимствований. Если для проверки по решению руководителя работы предоставляется

неполный текст квалификационной работы, вместе с ним предоставляется письмо от руководителя работы о необходимости изъятия из проверки тех или иных ее частей.

Любые изменения в данное Положение подлежат утверждению Ученым советом ФНМ и могут производиться не позднее, чем за месяц до начала работы ГЭК.

## **ПОЛОЖЕНИЕ<sup>2</sup> ОБ АПЕЛЛЯЦИЯХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ИТОГОВОЙ АТТЕСТАЦИИ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ.**

(Принято на заседании ученого совета ФНМ МГУ «01» декабря 2016 года)

Обучающийся имеет право подать в апелляционную комиссию письменную апелляцию о нарушении, по его мнению, установленной процедуры проведения и (или) несогласия с результатами государственного аттестационного испытания. Апелляция подается лично обучающимся в апелляционную комиссию не позднее следующего рабочего дня после объявления результатов государственного аттестационного испытания. При подаче апелляции обучающемуся под роспись сообщается о месте и времени рассмотрения и объявления результатов апелляции.

Для рассмотрения апелляций на факультете приказом ректора МГУ создается апелляционная комиссия в количестве не менее 4 человек. Членами апелляционной комиссии могут быть лица из числа профессорско-преподавательского состава МГУ, не входящие в состав ГЭК.

После поступления апелляции секретарь ГЭК направляет в апелляционную комиссию протокол заседания ГЭК, заключение председателя ГЭК о соблюдении процедурных вопросов при проведении государственного аттестационного испытания, письменные ответы обучающегося (при апелляции на результат государственного экзамена) или выпускную квалификационную работу, отзыв и рецензию (при апелляции на результат защиты выпускной квалификационной работы).

Апелляция рассматривается не позднее 2-х рабочих дней со дня ее подачи на заседании апелляционной комиссии, на которое приглашаются председатель ГЭК и обучающийся, подавший апелляцию. Решение апелляционной комиссии доводится под роспись до обучающегося, подавшего апелляцию не позднее 3-х рабочих дней со дня заседания апелляционной комиссии.

При рассмотрении апелляции о нарушении порядка проведения государственного аттестационного испытания апелляционная комиссия выносит решение об отказе или удовлетворении апелляции. В случае удовлетворения апелляции соответствующий результат государственного аттестационного испытания аннулируется, в связи с чем протокол рассмотрения апелляции направляется в ГЭК не позднее следующего рабочего дня после проведения заседания апелляционной комиссии. Обучающемуся в этом случае предоставляется возможность пройти аттестационное испытание в сроки, установленные деканом факультета, но не позднее 15 июля того же года. Повторное государственное аттестационное испытание проводится в присутствии одного из членов апелляционной комиссии. Апелляции на повторное государственное аттестационное испытание не принимаются.

При рассмотрении апелляции о несогласии с результатом государственного аттестационного испытания апелляционная комиссия выносит решение об отказе в удовлетворении апелляции или о выставлении иного результата государственного аттестационного испытания. Решение апелляционной комиссии не позднее следующего рабочего дня передается в ГЭК. Решение апелляционной комиссии является окончательным и пересмотру не подлежит.

---

<sup>2</sup> <http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/bacalavr/apellation2017.pdf>

## РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно и отражать суть работы, выполненной выпускником. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

2. Объем работы – не более 50 стр. машинописного текста, не считая приложений (Times New Roman 12 points, 1.5 интервала).

3. Работа должна включать ВВЕДЕНИЕ с постановкой задачи работы, ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ по данной проблеме, ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ (для теоретических работ – МЕТОДИЧЕСКУЮ) ЧАСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ (для теоретических – РАСЧЕТНУЮ) ЧАСТЬ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, отдельно должны быть выделены ВЫВОДЫ работы. Обзор литературы не должен превышать 30% от объема всей работы, не считая приложений.

4. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и иметь подписи (рисунки – внизу, таблицы – вверху).

5. Цитируемая литература приводится под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ в конце квалификационной работы в порядке упоминания.

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

Примеры оформления работ в списке литературы квалификационной работы и в списке публикаций студента в буклете для статей (в отечественных журналах, которые переводят на английский язык, в журналах открытого доступа, зарубежных журналах), заявок на выдачу патента и патентов, тезисов отечественных и зарубежных конференций:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации* // **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41.  
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyaev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation* // **Glass and Ceramics**, 2012, V. 69, № 7, P. 276-282.  
<http://doi.org/10.1007/s10717-012-9462-9>
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Медицинское неорганическое материаловедение в России: кальцийфосфатные материалы* // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, Т. 4, № 1, С. 24-47.  
<http://nanojournal.ifmo.ru/articles/volume4/4-1/chemistry/paper03/>
3. Галиуллин Д.Р. *Синтез и свойства порошков фосфата магния* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, 13-17 апреля 2015 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 33,  
[http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2013/structure\\_30\\_2340.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm)
4. Сечейко П.А., Сафронова Т.В. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие пирофосфат кальция* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**,

Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 11 - 13 ноября 2011 г., С. 49, [http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis\\_2011.pdf](http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf)

5. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Малютин К.В., Филиппова Т.В., Филиппов Я.Ю. *Керамика на основе фосфатов кальция, полученная формованием из высококонцентрированных суспензий* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине» Программа совещания и сборник тезисов докладов, 18 декабря 2017 г.**, С. 46-48, <https://istina.msu.ru/publications/article/91855070/>
6. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита* // Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
7. Путляев В.И., Сафронова Т.В., Кукуева Е.В., Третьяков Ю.Д. *Способ подготовки шихты для получения керамического биodeградируемого материала* // Патент РФ № 2456253, 20.07.2012

Список публикаций студента в буклете следует формировать следующим образом. Сначала перечислить статьи, затем патенты или заявки на изобретения, затем тезисы докладов на конференциях. Работы следует располагать в порядке от более поздних к более ранним.

6. Иллюстративный материал (презентация) должен соответствовать работе, представленной на защиту, отражать ключевые моменты работы, включать логическую схему работы. Рекомендуемый объем иллюстративного материала – 10 страниц. Презентация должна содержать в качестве обязательных слайдов: 1) титульный с указанием названия работы; фамилию, имя, отчество студента, выполнившего работу; фамилию имя отчество руководителя; место выполнения работы; год защиты; 2) постановочный слайд, включающий цель, задачи и объекты исследования; 3) слайд содержащий выводы; 4) слайд с благодарностями тем, кто помогал при подготовке квалификационной работы; 5) слайд, отражающий личный вклад студента в представляемую работу.

## **РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОФОРМЛЕНИЮ ДОКУМЕНТОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИХ ПРОЦЕДУРУ ПОДГОТОВКИ И ЗАЩИТЫ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

### 1. Форма предоставления данных о теме работы и руководителе

**Тема работы студента 4 курса утверждена и согласована**

Фамилия Имя Отчество студента	
Название работы на русском языке	
Название работы на английском языке	

**"Согласовано"**

\_\_\_\_\_  
(Степень, звание, должность руководителя)

\_\_\_\_\_  
(Подпись руководителя)

\_\_\_\_\_  
(Фамилия Имя Отчество руководителя)

\_\_\_\_\_  
(Адрес электронной почты)

\_\_\_\_\_  
Телефон (моб. и служ.)

## 2. Правила оформления тезисов

### **Правила оформления тезисов (Тема работы, Times New Roman, размер 16, выравнивать по центру)**

Пустая строка размер 8

*Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14, курсив)*

Пустая строка размер 8

Руководитель: (ученая степень, звание) д.х.н., (должность) проф. Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14 без отступа). Если руководителей несколько, то пишете вместо «Руководитель» - «Руководители».

Пустая строка (размер 12)

Документ, который следует представить секретарю ГЭК, включает название работы, фамилию и инициалы соискателя, ученую степень, звание и должность руководителя, текст аннотации и список публикаций соискателя (сначала статьи, затем тезисы начиная от самых свежих). Размер бумаги – А4, Поля: Левое – 3 см; Правое – 1,5 см; Верхнее – 2 см; Нижнее – 1,5 см. Между абзацами расстояние такое же, как между строками в абзаце – 1 интервал, т.е. не должно быть добавленного дополнительно интервала ни сверху, ни снизу от абзаца. Текст должен быть выровнен как по левому, так и по правому краю.

Текст аннотации дипломной работы (Times New Roman, размер 12, отступ 1,25) должен содержать 5 абзацев.

1й абзац отражает научную область или направление науки (чаще всего материаловедения); актуальность работы; место представляемого в Вашей работе исследования среди исследований, ведущихся в мире; не решенную до сих другими и Вами задачу, без решения которой человечество или его некоторая часть, или отрасль товарного производства, образования и т.п. (указать какая) просто не смогут далее существовать. Необходимо также отразить область возможного применения разрабатываемых материалов или подчеркнуть незыблемую фундаментальность работы, если применение не очевидно (есть на вашем курсе такая работа). В общем и целом, 1й абзац – это подготовка ко 2му абзацу, в котором должна быть сформулирована обоснованная в 1м абзаце цель, а также задачи работы.

В 3м абзаце должны быть представлены средства достижения цели: подходы методики, реакции.

В 4 абзаце – важнейшие результаты.

В 5 абзаце – выводы или вывод, который провозглашает тот факт, что поставленная цель достигнута. Если в результате работы Вы достигли какой-то другой цели – измените цель во 2м абзаце.

Количество абзацев может быть увеличено, если освещение состояния вопроса (актуальность, нерешенная задача) этого потребует или если описание результатов потребует смыслового разделения.

Аннотация дипломной работы должна занимать 1 или 2 полных страницы вместе со списком нажитых за время обучения публикаций и иллюстрацией.

## 3. Требования к отзыву научного руководителя

**В отзыве научного руководителя должны быть отражены следующие показатели профессиональной подготовки выпускника:**

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;

- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

В отзыве руководитель должен отметить достоинства и недостатки студента, главным образом характеризуя его отношение к выполнению работы, а также обязательно указать оценку, которой он оценивает работу студента, а также приобретенные знания или практические навыки.

#### 4. Пример оформления отзыва руководителя

##### **ОТЗЫВ**

##### **Научного руководителя студента 4 курса ФНМ МГУ**

**Петрова Петра Петровича,**

выполнявшей квалификационную работу на соискание степени бакалавра по направлению 04.03.02 - «химия, физика и механика материалов» на тему:

**«Материал, который изменит будущее мира»**

... Считаю, что выполненная квалификационная работа заслуживает отличной оценки, а студент Петров Петр Петрович - присвоения степени бакалавра.

Степень, должность

Кафедра неорганической химии

Химического факультета

МГУ им. М. В. Ломоносова, доцент

Иванов И.И.

30 мая 2019 г.

#### 5. Требования к отзыву рецензента

**Рецензирование квалификационной работы может осуществляться специалистами в данной области (за исключением сотрудников той же лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа), имеющими степень кандидата или доктора наук.**

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;
- 2) степень информативности обзора литературы и его соответствие теме работы;
- 3) соответствие поставленной задаче используемых экспериментальных и расчетных методов;
- 4) использование в работе знаний по общим фундаментальным и специальным дисциплинам;
- 5) четкость и последовательность изложения материала;
- 6) качество и полнота обсуждения полученных результатов;
- 7) обоснованность выводов;
- 8) оригинальность и новизна полученных результатов;
- 9) качество оформления работы.

В заключение рецензент должен отметить достоинства и недостатки работы, сделать критические замечания по существу работы и рекомендовать общую оценку работы.

## 6. Образец согласия рецензента

Секретарю ГЭК ФНМ МГУ

Я, Иванов Иван Иванович, согласен быть рецензентом работы на тему «Материал, который изменит будущее мира» студента 4 курса ФНМ МГУ Петрова Петра Петровича и сообщить свое мнение о работе в письменном отзыве и устном сообщении на защите квалификационной работы в период 04-07 июня 2019.

д.х.н., профессор

(звание, должность)

Лаборатория перспективных материалов с выдающимися свойствами

(место работы)

Ведущего института России (полное название и сокращенное название)

РФ, 123456, г.Москва,

Ул. Необыкновенная, дом 5

Иванов Иван Иванович

+7(987)6543210

+7(495)9390000

Ivanov1865@yandex.ru

ivanovii@lpm.vir.ru

15 мая 2019 года

## **ПРОЦЕДУРА ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ**

1. Слово **ПРЕДСЕДАТЕЛЮ** – зачитывает ФИО студента, название работы, ФИО руководителя и рецензента, в какой лаборатории (институте) выполнена работа.
2. Слово **секретарю** – сообщает о продолжительности выполнения работы, о наличии публикаций у студента, об участии студента в качестве исполнителя по проектам.
3. **ДОКЛАД СТУДЕНТА** – не более 10 минут.
4. **ВОПРОСЫ** – не более 10 минут.
5. Слово **РЕЦЕНЗЕНТА** – не более 5 минут.
6. **ОТВЕТЫ** студента на замечания рецензента.
7. Отзыв **РУКОВОДИТЕЛЯ** – не более 5 мин. В своем устном отзыве руководитель должен оценить только студента, его квалификацию, теоретические знания и практические навыки, объем проделанной работы. Руководителю следует воздержаться от высказываний о важности и актуальности научного направления, в рамках которого выполнена дипломная работа.
8. **ВЫСТУПЛЕНИЯ** присутствующих.
9. **ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ДИПЛОМНИКА**.

## **ПРОЦЕДУРА ОЦЕНКИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ**

После завершения всех защит текущего дня проводится оценка квалификационных работ, которая состоит из следующих этапов:

- члены ГЭК проводят общее обсуждение, на котором не присутствуют научные руководители и рецензенты оцениваемых квалификационных работ;
- присутствующим членам ГЭК выдаются бюллетени для тайного голосования;
- проводится процедура тайного голосования с последующим подсчетом баллов секретарем ГЭК и его помощником;
- председатель ГЭК или его заместитель объявляет результаты оценки квалификационных работ.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ  
КОМИССИИ по направлению 04.03.02 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И  
МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ» (квалификация – бакалавр  
материаловедения) в 2019 г.**

1	Гехман Александр Ефимович – председатель	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, заведующий лабораторией ИОНХ РАН
2	Баринов Сергей Миронович	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, ИМЕТ РАН
3	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
4	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, директор ИОНХ РАН
5	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ // профессор, Воронежский ГУ
6	Колмаков Алексей Георгиевич	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора ИМЕТ РАН по научной работе
7	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС
8	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ // в.н.с. ИОНХ РАН
9	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
10	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО "Суперокс"
11	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, заведующий ЦКП ИОНХ РАН
12	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
13	Лисичкин Георгий Васильевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
14	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
15	Успенская Ирина Александровна	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
16	Шляхтин Олег Александрович	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
17	Гаршев Алексей Викторович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ // с.н.с. ИМЕТ РАН
18	Климонский Сергей Олегович	канд. физ.-мат. наук, доцент, ФНМ МГУ
19	Мальков Михаил Аркадьевич	канд. техн. наук, доцент, директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
20	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
21	Филиппов Ярослав Юрьевич	канд. хим. наук, преподаватель, Институт механики МГУ
	Сафронова Татьяна Викторовна – секретарь	канд. техн. наук, доцент, с.н.с., химический ф-т МГУ

## ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2019 Г.

<b>04.06.2019, вторник</b>		
	11.00	Приветственное слово председателя ГЭК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.
1	11.05	Королёв Владимир Викторович
2	11.40	Осипова Алеся Андреевна
3	12.15	Тутанцев Андрей Сергеевич
	<b>12.50-13.20</b>	<b>Перерыв</b>
4	13.20	Гамзюков Павел Игоревич
5	13.55	Гашигуллин Руслан Айратович
	14.30-14.55	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.55	Объявление результатов первого дня защит
<b>05.06.2019, среда</b>		
1	11.00	Черноухов Иван Владимирович
2	11.35	Слепцова Анастасия Евгеньевна
3	12.10	Пакленков Владислав Владимирович
	<b>12.45-13.15</b>	<b>Перерыв</b>
4	13.15	Заманский Константин Константинович
5	13.50	Перанидзе Кристина Хвичаевна
	14.25-14.50	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.50	Объявление результатов второго дня защит
<b>06.06.2019, четверг</b>		
1	11.00	Теплоногова Мария Александровна
2	11.35	Шачнева Светлана Сергеевна
3	12.10	Яковлев Максим Владимирович
	<b>12.45-13.15</b>	<b>Перерыв</b>
4	13.15	Акбар Фария Ясмин
5	13.50	Хазова Кристина Максимовна
	14.25-14.50	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.50	Объявление результатов третьего дня защит
<b>07.06.2019, пятница</b>		
1	11.00	Абдуллаева Шарифа Набиевна
2	11.35	Подлесный Антон Константинович
3	12.10	Гусев Илья Валерьевич
	<b>12.45-13.15</b>	<b>Перерыв</b>
4	13.15	Конюхова Анастасия Дмитриевна
	13.50-14.20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20-14.50	Объявление результатов четвертого дня защит
		Подведение итогов работы ГЭК. Выступления председателя и членов ГЭК, выступления представителей администрации ФНМ, выступления представителей потенциальных работодателей.

# РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ ВЫПУСКНЫХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

**04 июня (вторник)**  
Лабораторный корпус Б

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Королёв Владимир Викторович	Синтез и свойства коллоидов на основе анизотропных наночастиц гексаферрита стронция для магнитомеханической терапии	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич, НИЦ Курчатовский Институт - ИРЕА
Осипова Алеся Андреевна	Нанокompозиты Au@In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и AuAg@In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> для газовых сенсоров	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.ф.-м.н., ст. преп. Мартышов Михаил Николаевич, Кафедра общей физики и молекулярной электроники, Физический факультет, МГУ
Тутанцев Андрей Сергеевич	Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита при воздействии электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н., зав. лаб., Тарасов Алексей Борисович, асп. 3 г/о, м.н.с. Шлёнская Наталья Николаевна	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович, Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Гамзюков Павел Игоревич	Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с микроструктурой «ядро-оболочка» градиентного состава	Лаборатория материалов для электрохимических процессов, Кафедра электрохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна, Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах, МГУ
Гашигуллин Руслан Айратович	Лактаты редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов: синтез, строение и применение для нанесения оксидных пленок	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, МГУ	к.х.н., с.н.с., Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., с.н.с. Беззубов Станислав Игоревич, Лаборатория кристаллохимии и рентгеноструктурного анализа, ИОНХ РАН

**05 июня (среда)**  
Лабораторный корпус Б

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Черноухов Иван Владимирович	Исследование замещения в структурах фаз Ауривиллиуса и сложных производных на их основе: синтез, свойства и кристаллохимический анализ	Лаборатория направленного неорганического синтеза, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	к.х.н., доц. Розова Марина Геннадьевна, Лаборатория неорганической кристаллохимии, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Слепцова Анастасия Евгеньевна	Синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферритов М-типа, замещенных алюминием	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич, НИЦ Курчатовский Институт - ИРЕА
Пакленков Владислав Владимирович	Керамические композиты в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-NaCaPO}_4$	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.т.н., технолог Першиков Сергей Александрович, ООО «Рус АРКО» группа компаний «Конр», <a href="http://www.ceramic.service.ru">www.ceramic.service.ru</a>
Заманский Константин Константинович	Влияние одновременного модифицирования Au с Pd или Pt на сенсорные свойства нанокристаллического $\text{SnO}_2$	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович	к.х.н., м.н.с. Росляков Илья Владимирович, Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Перанидзе Кристина Хвичаевна	Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.ф.-м.н., доц. Карпушкин Евгений Александрович, Кафедра коллоидной химии, Химический факультет, МГУ

**06 июня (четверг)**  
Лабораторный корпус Б

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Теплоногова Мария Александровна	Гидротермальный синтез ванадатов (V) и (IV, V) аммония	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна, Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах, МГУ
Шачнева Светлана Сергеевна	Ионные актуаторы на основе электроактивных полимеров	Лаборатория теоретических основ химической технологии, Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Бабкин Александр Владимирович, инженер, Морозов Олег Сергеевич	д.х.н., зав. лаб. Бермешев Максим Владимирович, Лаборатория №10 Кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, ИНХС РАН
Яковлев Максим Владимирович	Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов	Лаборатория теоретических основ химической технологии, Кафедра химической технологии и новых материалов, Химический факультет, МГУ	инж. Морозов Олег Сергеевич, к.х.н., с.н.с. Булгаков Борис Анатольевич	к.х.н., декан Сиротин Игорь Сергеевич, факультета нефтегазохимии и полимерных материалов, РХТУ
Акбар Фария Ясмин	Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович; асп 3 г/о, Шароваров Дмитрий Игоревич	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Хазова Кристина Максимовна	Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе $C_3N_4$ .	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович, асп. 1 г/о Козлов Даниил Андреевич	к.х.н., зав.лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН

**07 июня (пятница)**  
Лабораторный корпус Б

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Абдуллаева Шарифа Набиевна	Жидкокристаллические флуоресцентные композиты на основе блок-сополимеров, квантовых точек CdSe/ZnS и низкомолекулярных холестериков	Лаборатория химических превращений полимеров, Кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет, МГУ	д.х.н., в.н.с. Бойко Наталья Ивановна, к.х.н., н.с. Бугаков Мирон Александрович	д.х.н., в.н.с. Заремский Михаил Юрьевич, Лаборатория полимеризационных процессов, Кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет, МГУ
Подлесный Антон Константинович	Взаимосвязь молекулярного строения и фотооптических свойств азобензолсодержащих полимеров	Лаборатория химических превращений полимеров, Кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет, МГУ	к.х.н., н.с. Бугаков Мирон Александрович д.х.н., в.н.с. Бойко Наталья Ивановна	к.х.н., доц., с.н.с. Захарова Юлия Александрова, Лаборатория структуры полимеров, Кафедра высокомолекулярных соединений, Химический факультет, МГУ
Гусев Илья Валерьевич	Поведение U(VI) и Np(V) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, Кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна, к.х.н., с.н.с. Власова Ирина Энгельсовна	к.х.н., в.н.с. Винокуров Сергей Евгеньевич, ГЕОХИ РАН
Конюхова Анастасия Дмитриевна	Синтез нанодисперсного $\text{CeO}_2$ и исследование его растворимости в водных растворах	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, Кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	м.н.с. Плахова Татьяна Вячеславовна, к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна	к.х.н., доц. Северин Алесандр Валерьевич, Лаборатория гетерогенных процессов, Кафедра радиохимии, химический факультет, МГУ

## АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

### Синтез и свойства коллоидов на основе анизотропных наночастиц гексаферрита стронция для магнитомеханической терапии

*Королёв В.В.*

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л. А.

Актуальной темой современных исследований остается применение магнитных наночастиц для терапии и диагностики, в частности, опухолевых заболеваний. Классические подходы, связанные с магнитотермией опухолей, во многом ограничены и до сих пор не нашли клинического применения. Новым перспективным направлением магнитной терапии рака является механическое воздействие на мембраны клеток, управляемое внешним магнитным полем. Под действием низкочастотного переменного магнитного поля намагниченные частицы приобретают вращательный момент, который способен разорвать мембрану клетки или ее органеллы. Можно предположить, что наиболее эффективными в данном случае будут пластинчатые однодоменные частицы магнитотвердых материалов, таких как гексаферрит стронция.

Целью данной работы является синтез коллоидов гексаферрита стронция с биосовместимыми покрытиями и изучение их способности к механическому разрушению клеточных мембран *in vitro*. В задачи работы входит получение коллоидов нанопластинок гексаферрита стронция в вязких средах и изучение их динамического поведения в переменных магнитных полях, модификация наночастиц биосовместимыми покрытиями золота и диоксида кремния, исследование цитотоксичности покрытых частиц и проведение магнитомеханической деструкции раковых клеток *in vitro* с последующей качественной и количественной оценкой эффективности подхода.

Наночастицы гексаферрита стронция были получены стеклокерамическим методом: из оксидных, карбонатных прекурсоров и борной кислоты путем высокотемпературного плавления и закалки были получены боратные стекла состава  $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SrO} \cdot 5.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$ , которые затем были подвергнуты термостратификации при  $700^\circ\text{C}$  в течение двух часов. Путем травления боратной стеклокерамики в соляной кислоте были получены водные коллоиды пластинчатых наночастиц состава  $\text{SrFe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$  (SHF). Затем, отгонкой воды из системы «вода – полярный высококипящий растворитель» были получены коллоидные растворы гексаферрита стронция в этиленгликоле и глицерине. Модификация наночастиц золотом была проведена методом полиольного восстановления  $\text{HAuCl}_4$  этиленгликолем в присутствии ПАВ. Модификация наночастиц диоксидом кремния была осуществлена путем кислотного гидролиза силиката натрия в водном коллоиде. Цитотоксичность наночастиц «ядро-оболочка»  $\text{SHF}@\text{SiO}_2$  по отношению к клеткам эндотелия Ea.hy 926 была определена флуориметрически, с помощью резазуринового теста. Для качественной оценки эффективности магнитомеханической деструкции была создана экспериментальная установка и проведены эксперименты по воздействию переменного магнитного поля на клетки эндотелия инкубированные с наночастицами гексаферрита стронция. Нарушение целостности мембран клеток определяли визуально, с помощью оптического микроскопа.

Нами были впервые получены стабильные коллоиды магнитотвердых однодоменных пластинчатых частиц гексаферрита стронция в полиольных

растворителях: этиленгликоль и глицерин. Растворы были охарактеризованы спектрофотометрическими методами и методом динамического светорассеяния. Образцы не проявляют признаков агрегации и седиментации коллоидных частиц в течение года.

Магнитный отклик коллоидов исследовался с помощью метода SQUID-магнитометрии в переменных полях. Дополнительным методом анализа динамического поведения наночастиц в вязких средах является анализ изменения оптической плотности коллоида в ответ на приложение переменного магнитного поля. Под действием переменного магнитного поля наночастицы приобретают вращательный момент и поворачиваются вслед за полем, это приводит к изменению оптической плотности коллоида. В зависимости от частоты приложенного переменного поля частицы либо синхронно вращаются, либо осциллируют около равновесного положения; свыше пороговой частоты движение частиц становится асинхронным. С ростом вязкости пороговые частоты снижаются. Для водных коллоидов синхронный отклик наблюдается вплоть до 2-3 кГц, дополнительное приложение постоянного внешнего поля увеличивает максимальную частоту синхронного отклика до 5 кГц и выше. Для коллоидов в этиленгликоле синхронный отклик наблюдается вплоть до 1 кГц, в глицерин – до 100 Гц. Путем подбора соотношения полиольный растворитель-вода можно добиться того, что вязкость среды коллоида моделирует внутриклеточную среду.

Покрытие наночастиц гексаферрита стронция силикатом натрия в условиях кислотного гидролиза приводит к образованию частиц со структурой «ядро-оболочка», с равномерным покрытием поверхности. По данным просвечивающей электронной микроскопии толщина покрытия достигает 5 нм. Модификация наночастиц золотом в условиях полиольного восстановления этиленгликолем в присутствии олеиламина приводит к образованию структур типа «зерно на поверхности». Для наночастиц SHF@SiO<sub>2</sub> «ядро-оболочка» было установлено, что они не оказывают цитотоксического действия при инкубации с эндотелиальными клетками Ea.hy 926 в течение 6 часов при концентрациях вплоть до 20 мкг/мл. В пилотных экспериментах по инкубации клеток с гексаферритом стронция в условиях переменного магнитного поля (10 Гц, 100 Э, 5 минут) наблюдалось нарушение целостности клеточных стенок и фрагментация клеток. Предположительно, нанопластинки гексаферрита стронция также могут найти применение в адресной доставке лекарств с помощью липосом, аналогичным образом разрывая мембрану и высвобождая лекарственные средства под действием переменного магнитного поля.

Было показано, что магнитотвердые нанопластинки гексаферрита стронция приобретают механический момент в условиях переменного магнитного поля, причем характер их движения определяется частотой и амплитудой напряженности приложенного поля, а также вязкостью среды. Покрытые диоксидом кремния наночастицы биосовместимы. Приложение переменного магнитного поля к наночастицам SHF@SiO<sub>2</sub>, инкубированным с клетками эндотелия, приводит к деструкции клеточных мембран и гибели клеток. Степень апоптоза в *in vitro* экспериментах зависит от характеристик прилагаемого магнитного поля.

**Публикации студента:** [https://istina.msu.ru/profile/Vladimir\\_Korolev/](https://istina.msu.ru/profile/Vladimir_Korolev/)

1. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin, P.E. *Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**, 2018, V. 113, P. 113106. <http://doi.org/10.1063/1.5044728>
2. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Korolev V.V., Kharchenko A.V., Kardashov S.V., Martynova I.A. *Chemical Solution Deposition of Ceria Textured Thin*

- Films from Novel Mixed Ligand Metal-Organic Precursors* // **Chemistry of Materials**, 2010, V. 22, P. 5803–5813. <http://doi.org/10.1021/cm1007284>
3. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносов Н.М., Чепига А.А. **Задачи Московских химических турниров 2011-2015** // 2015. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-0278-4, 40 с. <https://biblio.mccme.ru/node/5291>
  4. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносов Н.М., Чепига А.А. **Задачи Московских химических турниров 2011-2016** // 2016. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-1014-7, 40 с. <https://biblio.mccme.ru/node/5544>
  5. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Чепига А.А. **Химический турнир. 8-11 классы** // 2018. Москва: Просвещение. ISBN 978-5-09-059238-3 <https://shop.prosv.ru/ximicheskij-turnir-8-11-klassy2858>
  6. Korolev V.V., Trusov L.A., Anokhin E.O., Eliseev A.A., Kazin P.E. *Dynamical behavior of hard magnetic 2D strontium hexaferrite nanoparticles in colloidal solutions* // **9<sup>th</sup> Joint European Magnetic Symposia (JEMS)**. 3-7 of September 2018. Mainz, Germany. Poster A. P-A.081, P. 72. [https://jems2018.org/files/boa/JEMS2018\\_BookOfAbstracts\\_PosterSessionA.pdf](https://jems2018.org/files/boa/JEMS2018_BookOfAbstracts_PosterSessionA.pdf)
  7. Королёв В.В., Елисеев А.А., Трусов Л.А., Казин П.Е., Анохин Е.О. *Динамический магнитооптический отклик коллоидов гексаферрита стронция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018, С.13, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_34\\_13551.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_34_13551.htm)
  8. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Королёв В.В., Чумаков А.П., Казин П.Е. *Структурная организация в стабильных коллоидах магнитотвёрдых наночастиц* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018, С. 3, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. [http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_34\\_13551.htm](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_34_13551.htm)
  9. Королёв В.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Особенности самоорганизации и динамики коллоидных наночастиц гексаферрита* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 12 апреля 2018, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 35. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
  10. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Королёв В.В., Елисеев А.А. *Структура и свойства магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция* // **52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018**. 12-17 марта 2018. Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/103871305/>
  11. Aleshin G.Yu, Chepiga A.A., Korolev V.V., Kurnosov N.M. *Chemical Tournaments – novel approach for involvement of schoolchildren in research activity* // **European conference on Research in Chemistry Education**. 2014. Jyväskylä, Finland.
  12. Алешин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ* // **Потенциал. Химия. Биология. Медицина**. 2011, № 7, С. 56–61. <https://istina.msu.ru/publications/article/5125821/>
  13. Алёшин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ. Решения и новая задача* // **Потенциал. Химия. Биология. Медицина**. 2011, № 9, С. 63–65.

# Наноконпозиты Au@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AuAg@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для газонх сенсоров

*Осипова А.А.*

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

К основным загрязнителям, присутствующим в воздухе жилых и офисных помещений и оказывающим негативное влияние на здоровье человека, Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) относит: моноксид углерода CO, аммиак NH<sub>3</sub>, сероводород H<sub>2</sub>S, диоксид азота NO<sub>2</sub>, озон O<sub>3</sub>, а также летучие органические соединения (volatile organic compounds, VOCs), которые характеризуются исключительным разнообразием состава, строения и химических свойств. Жёсткие требования, предъявляемые к газовым сенсорам – высокая чувствительность, малые размеры, относительная дешевизна и простота конструкции, а также возможность передачи информации в виде электрического сигнала обуславливают высокий интерес к полупроводниковым газовым сенсорам резистивного типа. Сигнал полупроводникового газового сенсора формируется в результате адсорбции на поверхности полупроводника молекул из газовой фазы, которые способны обмениваться зарядом с адсорбентом или взаимодействовать с дефектами полупроводника и изменять концентрацию и/или подвижность носителей заряда. Таким образом изменение состава газовой фазы приводит к соответствующему изменению электропроводности чувствительного слоя, зависящему от парциального давления газа-аналита. Большое распространение в качестве материалов чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа получили нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды металлов: SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, которые. обладают необходимой чувствительностью для детектирования основных загрязнителей воздуха на уровне соответствующих пороговых значений, однако необходимые для этого рабочие температуры достаточно высоки: 250 – 350°C (CO), 300 – 350°C (NH<sub>3</sub>), 200 – 250°C (H<sub>2</sub>S), 150 – 200°C (NO<sub>2</sub>), 200 – 300°C (O<sub>3</sub>), 250 – 300°C (VOCs). Необходимость нагрева существенно повышает энергопотребление, что является основным ограничением для сопряжения газовых сенсоров с современными системами передачи информации (мобильные телефоны). Введение каталитически активных добавок, например, наночастиц золота или серебра, позволяет увеличить сенсорную чувствительность, а также понизить рабочую температуру сенсора. Для снижения энергопотребления перспективным подходом является полная или частичная замена термического нагрева фотоактивацией с использованием ультрафиолетового (УФ) или видимого излучения.

Таким образом, целью данной работы стало исследование влияния каталитических модификаторов – моно- и биметаллических наночастиц Au и AgAu на реакционную способность нанокристаллического In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во взаимодействии с основными загрязнителями воздуха CO, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, а также с формальдегидом (НСНО) при нагревании в темновых условиях и при облучении ультрафиолетовым (УФ) светом.

Нанокристаллический In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> получен методом химического осаждения из раствора InCl<sub>3</sub> с последующим термическим разложением. Модификация поверхности наночастицами Au и AgAu проведена с использованием предварительно синтезированных зольей, стабилизированных цитрат-анионами. Оптические свойства зольей исследованы методом UV-VIS спектроскопии, размер частиц моно- и биметаллических частиц зольей определен методом ПЭМ. Анализ состава композитов определен методом ICP-MS, фазовый состав и средний размер кристаллических зерен In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определен из данных XRD. Электронное состояние Au и Ag в наноконпозитах

исследовано методом РФЭС. Состав поверхности (количество гидроксильных групп, концентрация хемосорбированного кислорода) исследован методами ИК-спектроскопии и термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ-Н<sub>2</sub>). Исследование сенсорных свойств нанокompозитов проведено методом *in situ* измерения электропроводности толстых пленок при нагреве в диапазоне температур от 25 °С до 300 °С в темновых условиях и при УФ подсветке в присутствии газов: 2ppm NO<sub>2</sub>, 15ppm CO, 0.6ppm HCHO, 2.5ppm H<sub>2</sub>S, 20ppm NH<sub>3</sub>. Измерения проведены при различной влажности воздуха RH= 0-60%.

Наибольшая чувствительность к NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> и CO в темновых условиях при RH=0% при высоких температурах обнаружена для нанокompозита Au@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного методом пропитки золев. При детектировании H<sub>2</sub>S наибольший сенсорный отклик продемонстрировал нанокompозит Au@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный методом адсорбции золя. Исследования сенсорных свойств по отношению к HCHO в темновых условиях и при УФ подсветке показали, что наиболее перспективными материалами для обнаружения HCHO при низких рабочих температурах 25 – 90 °С являются нанокompозиты AuAg@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Работа выполнена в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова.

### Публикации студентки: <https://istina.msu.ru/profile/OsipovaAA/>

1. Румянцева М.Н., Насриддинов А.Ф., Осипова А.А., Гаськов А.М. *Газочувствительный слой для определения формальдегида в воздухе, сенсор с газочувствительным слоем и детектор для определения формальдегида.* // Заявка на патент № 2019112916 от 26.04.2019
2. Осипова А.А. *Нанокompозиты In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au-Ag для газовых сенсоров* // XXVI **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2019»**, Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Россия, 8-12 апреля 2019, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 50.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16387.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16387.htm)
3. Осипова А.А. *Нанокompозиты In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Au и In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Au-Ag для газовых сенсоров* // IX **Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2019 г.)**, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, 9-12 апреля 2019г. С. 12.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/9konf\\_mol\\_uch\\_programma\\_2019.p](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/9konf_mol_uch_programma_2019.p)
4. Осипова А.А. *Нанокompозиты Au@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AuAg@In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для газовых сенсоров* // **Зимняя научная конференция студентов 4 курса ФНМ МГУ 22-23 января 2019 г.**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 23 января 2019 г, С. 72.  
[http://www.nanometer.ru/2019/02/17/conference\\_529358.html](http://www.nanometer.ru/2019/02/17/conference_529358.html)
5. Осипова А.А. *Синтез нанокompозитов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au-Ag для газовых сенсоров*// VIII **конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Программа лекций и тезисы докладов 10-13 апреля 2018, С. 157.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_viii\\_koferentcii\\_2018\\_g.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g.pdf)
6. Осипова А.А. *Синтез нанокompозитов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au-Ag для газовых сенсоров* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2018»**. Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Россия, 9-13 апреля 2018, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5, С. 97.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
7. Осипова А.А. *Синтез нанокompозитов In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au для газовых сенсоров*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых**

учёных «ЛОМОНОСОВ-2017». Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-05504-2, С. 106.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

## **Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита на воздействие электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала**

*Тутанцев А.С.*

Руководители: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.; асп. 3 г/о, м.н.с. Шлёнская Н.Н.

В 2018 году перовскитными солнечными элементами (ПСЭ) на основе гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита  $ABX_3$ , где  $A = CH_3NH_3^+$  (далее МА),  $CH(NH_2)_2^+$  (далее FA),  $Cs^+$ ;  $B = Pb^{2+}$ ;  $X = Br^-, I^-$ ) был достигнут рекордный КПД 24,2%, что превышает КПД поликристаллических кремниевых батарей, доступных на рынке. В то же время, парадокс заключается в том, что воздействие видимого света в процессе функционирования перовскитных солнечных батарей является наименее исследованным аспектом в области перовскитной фотовольтаики.

В нашей работе анализ воздействия излучения на гибридные йодоплюмбаты в широком диапазоне условий, длин волн, мощностей и доз облучения, проводился в модельных экспериментах, а также при *in situ* измерениях методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), где в качестве возбуждающего источника использовали лазеры в ближнем ИК- и видимом диапазонах. Установлено, что при использовании лазера с длиной волны 1064 нм спектр не претерпевает изменений в ходе измерений, в то время как при энергии превышающей ширину запрещенной зоны (т.е.  $\lambda < 780-810$  nm, использовались лазеры с  $\lambda = 633$  нм, 514 нм) происходит фотохимическое разложение материала. Анализ КР спектров показал, что при фоторазложении образуются полийодиды метиламмония или формамидиния. Данный процесс обусловлен фотохимической генерацией молекулярного йода, который в дальнейшем может реагировать с перовскитом согласно реакции:



Концентрацию  $I_2$  в ходе фоторазложения можно оценить с помощью экстракции гептаном при облучении гибридного йодоплюмбата в среде данного растворителя. В данном модельном эксперименте были использованы светодиоды с удельной мощностью  $\sim 200$  мВт/см<sup>2</sup> ( $\lambda = 460$  нм и 660 нм). В случае  $\lambda = 460$  нм наблюдается увеличение скорости выделения йода, что предположительно связано с разложением  $PbI_2$  ( $PbI_2 \rightarrow Pb + 1/2 I_2$ ,  $\lambda < 540$  нм), тогда как при облучении с  $\lambda = 660$  нм разлагается только йодоплюмбат.

Изучение оптических свойств на стадии, предшествующей фазовому распаду, проводили при облучении материалов менее мощным излучением ( $\lambda = 365$  нм,  $W \sim 30$  мВт/см<sup>2</sup>) с использованием метода люминесцентной спектроскопии. Непрерывное облучение приводит к тушению люминесценции вплоть до полного исчезновения сигнала и образованию  $PbI_2$ , что связано с образованием дефектов структуры. При циклическом облучении (период облучения меньше периода выдерживания в темноте) наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что обусловлено уменьшением центров безызлучательной рекомбинации в ходе залечивания дефектов.

Таким образом, было проведено исследование процессов взаимодействия электромагнитного излучения в видимом диапазоне и в ближнем ИК при помощи КР

спектроскопии, что позволило установить строго фотохимический характер деградации с образованием полииодидов, а так же было показано, что в случае облучения с мощностью сравнимой с солнечным светом (~100 мВт/см<sup>2</sup>) может иметь место залечивание дефектов, которое вызвано миграцией ионов. В случае готового к использованию солнечного элемента ионная миграция может приводить к деградации материалов (металлических контактов (Au, Ag) при миграции иода), входящих в состав устройства, поэтому нельзя исключать разрушающее действие света при мощностях, сравнимыми с рабочими условиями функционирования солнечного элемента.

**Публикации студента:** <https://istina.msu.ru/profile/horosh/>

1. Shlenskaya N.N., Tutantsev A.S., Belich N.A. et al *Electrodeposition of porous CuSCN layers as hole-conducting material for perovskite solar cells* // **Mendeleev Communications**, 2018, V. 28, №. 4, P. 378–380.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.012>
2. Шленская Н.Н., Тарасов А.Б., Тутанцев А.С. *Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита на воздействие электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2019, С. 164,  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
3. Тутанцев А.С. *Исследование механизма кристаллизации  $CH_3NH_3PbI_3$  из гетерогенной системы расплав  $CH_3NH_3I^3I_2 / PbI_2$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018, С. 146,  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
4. Тутанцев А.С. *Разработка методики синтеза пористого роданида меди (I) для использования в качестве неорганического полупроводника p-типа в перовскитных солнечных ячейках*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017, С. 151,  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
5. Тутанцев А.С. *Синтез пористого роданида меди (I) для применения в качестве дыкопроводящего слоя в перовскитных солнечных ячейках*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016, С. 137,  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

## **Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с микроструктурой «ядро-оболочка» градиентного состава**

*Гамзюков П.И.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Дрожжин О.А.

В настоящее время в мире актуальна проблема хранения электроэнергии, в связи с чем возникает интерес к аккумуляторам с высокой плотностью энергии. Соответственно, возникает потребность в катодных материалах, обладающих высоким рабочим потенциалом, а также стабильностью циклирования и безопасностью. Соединения  $LiMPO_4$  ( $M = Fe, Co, Mn$ ) с структурой оливина могут рассматриваться в качестве эффективных катодных материалов, способных удовлетворять данным требованиям.

$\text{LiCoPO}_4$  и  $\text{LiMnPO}_4$  (4.8 и 4.1 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ) изоструктурны коммерчески используемому  $\text{LiFePO}_4$  (3.4 В отн.  $\text{Li/Li}^+$ ), демонстрирующему высокую обратимую ёмкость и устойчивую циклируемость. Однако электроды на основе  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ), как правило, быстро деградируют из-за растворения переходного металла в органических электролитах из-за невысокой стабильности делитированной фазы “ $\text{MPO}_4$ ”, что обусловлено высоким потенциалом для  $\text{Co}^{3+}$ , выходящим за окно стабильности стандартного электролита ЕС/ПС, и, соответственно, ян-теллеровским искажением для иона  $\text{Mn}^{3+}$ . Кроме того, литиевые оливины обладают низкой электронной и ионной проводимостью. Поэтому целью нашей работы является разработка методов синтеза и модификации поверхности частиц  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ), способных устранить данные недостатки.

Существуют различные методы синтеза литиевых оливинов, однако наибольший интерес представляют растворные методы, т.к. образующиеся кристаллиты смешанного фосфата лития и d-катиона имеют достаточно мелкий размер и однородность. Перспективными выглядят способы модификации поверхности  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ) с помощью покрытий на основе родственного соединения  $\text{LiFePO}_4$  – предполагается, что такие покрытия будут способствовать уменьшению деградации электродов, препятствуя растворению ионов переходного металла с высоким потенциалом без существенной потери ёмкости и циклируемости.

В данной работе были проведены синтезы образцов  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ), модифицированных  $\text{Fe}^{2+}$  в гидротермальных условиях. Исходный смешанный фосфат лития был получен как непосредственно по отработанной нами методике (получаемый  $\text{LiCoPO}_4$  демонстрирует разрядную ёмкость ~80% на 1 цикле), так и *in situ* в ходе гидротермальной обработки. Нами были получены частицы, на поверхности которых часть переходного металла замещена на железо, что проявляется как по данным спектроскопических исследований состава, так и по характерному для редокс-пары  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  электрохимическому отклику. Было исследовано влияние различных параметров на ход синтеза, в частности, изменения концентрации соединений лития, железа, аскорбиновой кислоты, времени и температуры синтеза, а также влияние добавок органических растворителей. Показано, что подобная модификация положительно влияет на циклическую стабильность образцов смешанных фосфатов лития.

Таким образом, в ходе работы были получены однофазные образцы  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Mn}$ ), демонстрирующие высокую разрядную ёмкость. Путём модификации поверхности частиц с помощью  $\text{Fe}^{2+}$  удалось получить значительное улучшение циклической стабильности получаемых катодных материалов.

**Публикации студента:** <http://istina.msu.ru/profile/gamzyukov/>

1. Drozhzhin O.A., Shevchenko V.A., Zakharkin M.V., Gamzyukov P.I., Yashina L.V., Abakumov A.M., Stevenson K.J., Antipov E.V *Improving salt-to-solvent ratio to enable high-voltage electrolyte stability for advanced Li-ion batteries* // **Electrochimica Acta**. 2018. V. 263, P. 127-133. <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.037>
2. Гамзюков П.И., Дрожжин О.А. *Синтез и исследование высоковольтных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе  $\text{LiCoPO}_4$*  // **XXIV международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10 - 14 апреля 2017 г., Москва, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017., С. 27. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

# Лактаты редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов: синтез, строение и применения для нанесения оксидных пленок.

*Гашигуллин Р. А.*

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

В настоящее время большое внимание уделяется  $\alpha$ -гидроксикислотам, что связано с их использованием в золь-гель процессах, в приготовлении на их основе растворов-прекурсоров для нанесения оксидных пленок методом химического осаждения из раствора (MOCSO), а также способностью образовывать прочные комплексы с катионами тяжелых металлов, оптической изомерией, биологической и каталитической активностью. Молочная кислота характеризуется низкой себестоимостью, экологической безопасностью и устойчивостью своих солей, обладающих широким, возрастающим спектром применений: лактаты переходных металлов катализируют образование лактида, в ядерной промышленности лактаты используются для отделения лантаноидов от актиноидов, а в медицине в качестве контрастных агентов для МРТ. Тем не менее, за исключением небольшого числа переходных металлов, в литературе нет достоверных сведений с подробным описанием синтеза, кристаллического строения, термического поведения и тем более опыта применения лактатов для нанесения оксидных покрытий.

MOCSO, как метод нанесения, характеризуется воспроизводимостью, технической простотой и высокоэффективным контролем состава и толщины получаемых пленок. Однако неотъемлемой его составляющей является приготовление растворов-прекурсоров в легко летучих органических растворителях (преимущественно, спиртах) для каждого из элементов, содержащихся в пленке, и их совместимость друг с другом в случае многокомпонентного покрытия. **Целью работы** является разработка методик синтеза лактатов редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов, установление их состава, кристаллического строения, изучение взаимодействия с диэтилентриамином и возможности использования в методе химического осаждения из раствора.

Для синтеза использовали оригинальные методики, основанные на реакциях ионного обмена (между хлоридами, нитратами и сульфатами металлов и лактатами аммония, кальция или стронция), а также на реакции растворения в молочной кислоте оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов при нагревании. В результате были получены лактаты Ca, Sr, Ba, La-Lu, Y,  $VO^{2+}$ , Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu общей формулы  $[M(\text{Carb})_n(\text{H}_2\text{O})_m]$ . Их состав, структура и термическое поведение были исследованы с помощью ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Установлена 31 новая кристаллическая структура установлена для 8 структурных типов, обнаруженных впервые. Во всех соединениях лактат-анион всегда выступает как би- и три-дентатный лиганд, способный как образовывать 1D-полимерные цепочки за счет мостикового типа координации, так и индивидуальные молекулы, соединенные вместе посредством водородных связей.

Во всех случаях лактаты слабо растворимы в спиртах, поэтому для получения растворов прекурсоров лактаты металлов растворяли в диэтилентриамине, а затем к полученному гелю добавляли изопропиловый спирт до получения нужной концентрации. Добавление диэтилентриамин позволяет повысить растворимость, а, за счет взаимодействия со следами воды при термической обработке растворов-прекурсоров, способствует гелеобразованию, приводит к понижению температуры разложения прекурсоров и позволяет получать однородные покрытия.

Полученные соединения и растворы-прекурсоры приготовленные на их основе были успешно использованы нами для экспериментов по осаждению различных аморфных и кристаллических тонких пленок (планируемых слоев -  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , термобарьерных покрытий -  $ZrO_2:Y_2O_3$ , материала с переходом металл-диэлектрик  $LaNiO_3$ , и магнитных материалов -  $LaMnO_3$ ,  $GdFeO_3$ ).

**Публикации студента:** <https://istina.msu.ru/profile/gashigullin/>

1. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М. *Синтез и структура лактатов щелочноземельных, редкоземельных и некоторых переходных металлов // IX Национальная кристаллохимическая конференция*, г. Суздаль, Россия, 4-8 июня 2018, С. 129.  
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
2. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М. *Лактаты редкоземельных элементов: синтез, структура и осаждение методом МОСД простых и смешанных с переходными элементами оксидных пленок // Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»*, г. Москва, ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Россия, 15-16 февраля 2018, С.58.  
<https://ineos.ac.ru/conferences/1134-conf-rdrz>
3. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М.  *$\alpha$ -Гидроксикарбоксилаты (лактаты и гликоляты) щелочноземельных, редкоземельных элементов и некоторых переходных металлов: синтез, структура и осаждение тонких оксидных пленок из их растворов // XVI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»*, г. Звенигород, пансионат МГУ «Университетский», 17-19 ноября 2017, С. 44-45.  
<http://www.chem.msu.ru/rus/events/2017-11-act-inorg/program.pdf>
4. Gashigullin R., Martynova I., Tymbarenko D.  *$\alpha$ -Hydroxycarboxylates of rare earth, alkaline earth and some transition metals: synthesis, structure and oxide thin films deposition // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry*, Нижний Новгород, Россия, 2-7 октября 2017, С. 246.  
<http://chugaev2017.iomc.ras.ru/pdf/chugaev2017-book-of-abstracts.pdf>

## **Исследование замещения в структурах фаз Ауривиллиуса и сложных производных на их основе: синтез, свойства и кристаллохимический анализ**

*Черноухов И.В.*

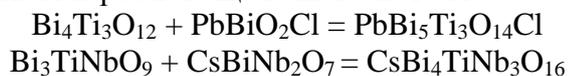
Руководитель: к.х.н., доц. Чаркин Д.О.

Слоистые многокомпонентные перовскиты на основе оксидов и оксогалогенидов висмута  $Bi^{III}$  проявляют важные в прикладном отношении свойства, такие как, сегнетоэлектричество, суперионную оксидную проводимость, катализ селективного окисления метана в этилен, фотохимического окисления органических загрязнителей, ловушек токсичных и радиоактивных ионов и т.п. Изученные семейства приближаются к исчерпанию, поэтому актуален как поиск новых семейств и представителей, так и изучение тенденций в структурообразовании и свойствах.

Одним из наиболее перспективных семейств являются фазы Ауривиллиуса, для некоторых представителей которого в литературе рассматривались возможности образования структур срастания. Ярким представителем данного семейства является трехслойный гомолог - титанат висмута состава  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , который образует протяженные твердых растворы замещения. Подробно изучены варианты замещения

висмута на катионы РЗЭ, щелочноземельные металлы или свинец с параллельным замещением  $Ti^{4+}$  на более высокозарядные  $Nb^{+5}$  или  $Ta^{+5}$ . Данные о возможности замещения  $Ti^{4+}$  другими катионами разрознены. Одна из целей настоящей работы - систематическое исследование возможностей катионного замещения в структуре  $Bi_4Ti_3O_{12}$ . Рассматривали варианты замещения как исключительно в позиции  $Ti^{+4}$  и  $Bi^{+3}$ , так и совместное в обе подрешетки. Другая цель – получение и исследование структур срастания с оксогалогенидами (фазами Силлена) и сложными оксидами висмута (фазами Диона-Джекобсона). Представителями фаз Силлена были выбраны  $MeBiO_2Z$  ( $Me = Pb^{+2}, Ba^{+2}, Z = Cl, Br, I$ ). Ввиду кинетических затруднений из-за больших параметров элементарной ячейки для оксидных систем были выбраны гомологи с меньшей толщиной перовскитного пакета - 2 октаэдрических подслоя со структурой  $Bi_3TiNbO_9$  и  $CsBiNb_2O_7$  соответственно, в предположении образования структуры.

Синтез соединений производили при 800 – 1100°C. Для фаз Ауривиллиуса использовался традиционный керамический метод. Для галогенсодержащих структур срастания - синтез в кислородной атмосфере и в вакууме. Для синтеза оксидных структур срастания - несколько измененную методику для получения фаз Диона-Джекобсона с избытком карбоната щелочного металла.



В данной работе были получены серии новых твердых растворов а также индивидуальных соединений со структурой  $Bi_4Ti_3O_{12}$ , соединения с замещением позиций только  $Bi^{III}$ :  $Bi_{4-x}Me_xTi_3O_{12}$  ( $Me = La, Nd$ ); только  $Ti^{IV}$ :  $Bi_4Ti_{3-2x}Me^{III}_xMe^V_xO_{12}$  ( $Me^{III} = Fe, Cr, Ga, Mn$ ;  $Me^V = Nb, Ta$ ),  $Bi_4Ti_{3-2x}Fe_xMe_xO_{12}$  ( $Me = Sb, V$ ),  $Bi_4Ti_{3-1.5x}Me_xW_{0.5x}O_{12}$  ( $Me^{III} = Fe, Cr, Ga, Mn$ ); совместном замещении:  $Bi_{4-x}Me^{II}_xTi_{3-x}Me^V_xO_{12}$  ( $Me^{II} = Ba, Sr, Ca, Pb$ ;  $Me^V = Nb, Ta$ ),  $Bi_2Me^{III}_2Ti_{3-2x}Fe_xMe^V_xO_{12}$  ( $Me^{III} = La, Nd, Me^V = Nb, Ta$ ),  $Bi_3BaTi_{3-2x}Fe_xNb_{1+x}O_{12}$ ,  $Bi_2Sr_2Me^{III}_{0.5}Nb_{2.5}O_{12}$  ( $Me^{III} = Fe, Cr, Mn, Ga$ ). Также были получены соединения со структурой срастания состава:  $MeBi_4TiNb_3O_{16}$  ( $Me = Cs, Rb$ ),  $Me^I Bi_3Me^{II} Nb_4 O_{16}$  ( $Me^I = Cs, Rb$ ;  $Me^{II} = Ba, Sr, Pb$ ),  $CsLaBi_3TiNb_4O_{16}$ ,  $CsPbMe^{III}Bi_2Nb_4O_{16}$  ( $Me^{III} = La, Nd, Pr$ ). И представители структуры срастания  $MeBi_5Ti_3O_{14}Z$  ( $Me = Pb, Ba$ ;  $Z = Cl, Br$ ),  $PbBi_{5-x}Ba_xTi_{3-x}Nb_xO_{14}Cl$ ,  $PbBi_5Ti_3O_{14}Br_xCl_{1-x}$ ,  $Bi_6Ti_2MeO_{14}Cl$  ( $Me = Fe, Cr, Mn$ ). А также уточнены методом Ритвельда некоторые из соединений с данными структурами. Некоторые полученные вещества обладают сильным положительным сигналом ГВГ.

Таким образом, были исследованы возможности замещения позиций  $Bi$  и  $Ti$  в структуре титаната висмута, успешно получены протяженные твердые растворы с большинством близких по радиусу катионов, а также соединения с катионами нехарактерными для подобных структур. Многие границы существования твердых растворов неплохо оцениваются толеранс-фактором для перовскитного блока. Оптимизированы условия для получения структур срастания. Большинство тенденций в образовании твердых растворов сохраняются при переходе к структурам срастания: протяженные твердые растворы с замещением  $Bi^{+3}$  на щелочноземельные катионы или  $Pb^{+2}$  и  $Ti^{+4}$  на  $Nb^{+5}$ , отсутствие соединений с замещением катионов  $Ti^{+4}$  на  $Fe^{+3}$  (для вторых гомологов), введение катионов  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$ ,  $La^{+3}$  увеличивает симметрию вплоть до тетрагональной, при этом увеличивает возможность замещения в позиции перовскита. Некоторые соединения проявляют нелинейно-оптическую активность. Благодаря возможности варьирования состава – появляется возможность сдвигать температуру Кюри.

**Публикации студента:** <http://istina.msu.ru/profile/ChernoukhovIV/>

1. Черноухов И.В., Плохих И.В., Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О. *Новые слоистые висмутсодержащие перовскиты* // **Материалы IX Национальной**

- кристаллохимической конференции, 4-8 июня 2018 года [Электронный ресурс], ООО «Издательство «Граница»», 2018, С. 202.  
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
2. Черноухов И.В. Синтез новых слоистых соединений висмута со структурой  $CsBi_4TiNb_3O_{16}$  // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 69.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_12\\_13675.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13675.htm)
  3. Черноухов И.В., Плохих И.В., Чаркин Д.О. Синтез и исследование твердых растворов на основе  $Bi_4Ti_3O_{12}$  // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, 30 мая - 3 июня 2016 года [Электронный ресурс], ООО «Издательство «Граница»», 2016, С. 231.  
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2016/files/ThesisNCCC2016.pdf>
  4. Черноухов И.В. Синтез новых слоистых соединений висмута со структурами  $Bi_4Ti_3O_{12}$  и  $PbBi_5Ti_3O_{14}Cl$  // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 145.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

## **Синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферритов М-типа, замещенных алюминием**

*Слепцова А.Е.*

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л.А.

Увеличение коэрцитивной силы ( $H_C$ ) магнитных ферритов – очень важная, но сложная задача, решение которой необходимо для расширения области их применения. Частичное замещение атомов железа в структуре гексаферритов М-типа на алюминий ( $MFe_{12-x}Al_xO_{19}$ ,  $M = Pb, Ba, Sr$ ) долгое время вызывало интерес ученых возможностью регулирования коэрцитивной силы материала в широких пределах. Однако для получения гексаферритов с высоким содержанием алюминия ( $x > 2$ ) необходимо проведение синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к образованию полидоменных частиц и падению коэрцитивной силы. Таким образом, до недавнего времени не было получено гексаферритов с  $H_C$  выше 13 кЭ. В 2012 году было сообщено о получении гексаферрита  $SrFe_8Al_4O_{19}$  с  $H_C = 18.1$  кЭ, однако намагниченность насыщения данного материала была существенно ниже теоретической. В 2018 году в нашей лаборатории удалось получить замещенный гексаферрит состава  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x = 4$ ) с коэрцитивной силой выше 20 кЭ, что стало рекордом среди гексагональных ферритов. Однако до сих пор не было установлено, каким образом добавка кальция приводит к повышению коэрцитивной силы гексаферритов и не было предпринято попыток оптимизации условий синтеза.

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза (температура и продолжительность отжига, выбор двухвалентного катиона) для получения высококоэрцитивных гексаферритов М-типа, легированных алюминием, со степенью замещения  $x = 4$ . Для достижения этой цели были поставлены четыре основных задачи: синтезировать, изучить магнитные свойства, микроструктуру и особенности кристаллической структуры следующих образцов:

1.  $MFe_8Al_4O_{19}$ ,  $M = Ba, Ba_{0.67}Ca_{0.33}, Sr, Sr_{0.67}Ca_{0.33}$ , полученных при 1200°C, 24 ч;
2.  $SrFe_8Al_4O_{19}$  и  $Sr_{0.67}Ca_{0.33}Fe_8Al_4O_{19}$ , полученных при 900 – 1400°C, 24 ч;

3.  $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$  и  $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ , полученных при  $1200^\circ\text{C}$ , 0 – 24 ч.

Для синтеза образцов была разработана модификация цитратно-нитратного метода гомогенизации. Лимонную кислоту и нитраты металлов (Ba, Sr, Ca, Fe, Al) в мольном соотношении 3:1 растворяли в дистиллированной воде. Далее растворы подвергали упариванию на песчаной бане до их самовоспламенения. Полученный пористый прекурсор отжигали в платиновом тигле при температурах  $900 - 1400^\circ\text{C}$  и временах выдержки 0 – 24 ч., скорость нагрева составила  $10^\circ/\text{мин}$ . Магнитные свойства образцов были изучены с помощью СКВИД- и вибрационной магнитометрии. Порошковые дифрактограммы образцов для фазового анализа и уточнения структуры были получены на лабораторном дифрактометре Rigaku D/MAX 2500, а также на синхротроне НИЦ КИСИ (Курчатовский институт, Москва).

В серии (1) с уменьшением среднего радиуса двухвалентного катиона: 1. сужается распределение по коэрцитивной силе; 2. происходит уменьшение длин связей Fe2-O1 и Fe2-O3 в тригонально-бипирамидальной позиции; 3. происходит рост коэрцитивной силы с 14.9 до 21.3 кЭ. В серии (2) параметры кристаллической решетки перестают заметно меняться при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$ , что говорит о полном протекании легирования.

Таким образом, было установлено, что внедрение двухвалентного катиона меньшего размера снижает распределение частиц по коэрцитивной силе и усиливает магнитокристаллическую анизотропию. Оптимальными условиями синтеза высококоэрцитивного материала являются: химический состав  $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ , температура термообработки  $1200^\circ\text{C}$ , продолжительность отжига 24 ч.

**Публикации студентки:** <https://istina.msu.ru/profile/sleptsovaanastasia/>

1. Trusov L.A., Babarkina O.V., Anokhin E.O., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Eliseev A.A., Filippova T.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Crystallization of magnetic particles in  $n\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$  ( $n = 1$  and 4) glasses*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2019, V. 476, P. 311-316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
2. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E., *Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity* // **Chemical Communications**, 2018, V. 54, P. 479-482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
3. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin P.E., *Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**, 2018, V. 113, 113106. <https://doi.org/10.1063/1.5044728>.
4. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange-coupled  $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$  composite* // **Mendeleev Communications**, 2018, V. 28, № 4, P. 401-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.020>.
5. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Eliseev A.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Synthesis of exchange-coupled composite based on  $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$  core/shell particles*, **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2016, V. 8, P. 88-94. [https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.Горбачев\\_ЕА.pdf](https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.Горбачев_ЕА.pdf)
6. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Kazin P.E., *Surface modification of strontium hexaferrite colloidal nanoparticles by silica coating*, **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2016, V. 8, P. 5-11. [https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.Анохин\\_ЕО.pdf](https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.Анохин_ЕО.pdf)

7. Слепцова А.Е., *Сэндвичевые наночастицы-композиты  $CoFe_2O_4/SrFe_{11}AlO_{19}/CoFe_2O_4$  с эффектом магнитного обменного связывания* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, г. Иваново, Россия, Россия, 21-27 апреля 2019
8. Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Казин П.Е., *Сэндвичевые наночастицы  $CoFe_2O_4/SrFe_{12}O_{19}/CoFe_2O_4$ , проявляющие эффект магнитного обменного связывания* // **XVII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, Пансионат МГУ «Университетский», Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018. <https://istina.msu.ru/publications/article/171131942/>
9. Слепцова А.Е., *Синтез однодоменных частиц гексаферрита стронция с высокой степенью замещения железа на алюминий* // **XXVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, Новосибирск, Россия, 13-18 мая 2018, С. 18. [http://chemeco.ru/netcat\\_files/File/Sbornik\\_tezisov\\_Md\\_2018.pdf](http://chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik_tezisov_Md_2018.pdf)
10. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Козлякова Е.С., Лебедев В.А., *Магнитные и структурные характеристики однодоменных частиц гексаферритов  $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$  ( $x=4-6$ )* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Россия, 10-13 апреля 2018, С. 175-176. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_viii\\_koferentcii\\_2018\\_g..pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf)
11. Sleptsova A.E., Trusov L.A., Gorbachev E.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Ca-Al Substituted strontium hexaferrite with giant coercivity and extremely high FMR frequency* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, Russia, July 1-5, 2017, P. 759. [https://mism.magn.ru/static/download/MISM\\_2017\\_Abstracts.pdf](https://mism.magn.ru/static/download/MISM_2017_Abstracts.pdf)
12. Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Trusov L.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M. *Ferrites with the highest coercivities among metal oxides materials* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, Russia, June 14-16, 2017, P.65. <https://drive.google.com/file/d/0ByXbAhJRjA7YbHdLMnQ5RUJBdjQ/view>
13. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачев Е.А., Росляков И.В., Митрофанова Е.С. *Гексаферриты с рекордными значениями коэрцитивной силы и частоты ФМР* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 20 апреля 2017, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, С. 135. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
14. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Митрофанова Е.С., Росляков И.В., Лебедев В.А., Горшунов Б.П. *Особенности одновременного внедрения ионов кальция и алюминия в структуру гексаферрита стронция и его влияние на магнитные свойства* // **VII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН**, Россия, 11-14 апреля 2017, С. 185-186. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_vii\\_konferentcii\\_2017\\_g.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g.pdf)
15. Слепцова А.Е., Елисеев А.А. *Магнитные и оптические свойства коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 122. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

# Керамические композиты в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaNaPO}_4$

*Пакленков В.В.*

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

На сегодняшний день разработка новых биоматериалов – одно из основных направлений неорганического материаловедения. Среди них особое место занимают керамические материалы на основе фосфатов кальция, которые используют для лечения поврежденной костной ткани. Главное преимущество этих материалов состоит в том, что они обладают высокой биологической совместимостью, не вызывают аллергических реакций и не токсичны. В настоящее время костные имплантаты изготавливают, в основном, из гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_2$ ) и трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Эти материалы имеют свои недостатки, к которым относят слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция) и низкую скорость биорезорбции. Способность к растворению кальций-фосфатных материалов возрастает с уменьшением соотношения Ca/P, которое достигается введением в состав материала конденсированных фосфат-ионов (например, пирофосфат-иона) или фаз с менее устойчивой кристаллической решеткой, как у смешанных фосфатов кальция и щелочных металлов.

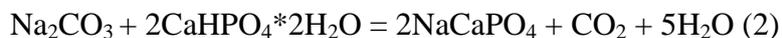
Целью работы было получение керамических композиционных материалов в системе пирофосфат кальция ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) – ренанит ( $\text{CaNaPO}_4$ ) на основе порошков брушита ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и карбоната натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: 1) синтезировать брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2) подготовить порошковые смеси, включающие синтезированный брушит и карбонат натрия, для получения керамических композитов заданного фазового состава; 3) получить серию керамических композитов в системе  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CaNaPO}_4$ , в которых содержание фазы ренанита составило: 0 (Rh0), 25 (Rh25), 50 (Rh50), 75 (Rh75), (Rh100) 100% масс.; 4) изучить свойства полученных керамических композиционных материалов.

На первом этапе соосаждением из одномолярных растворов нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в соответствии с реакцией (1) был синтезирован брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



По данным РФА фазовый порошок после синтеза и сушки кроме брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  включал удаляемый при термообработке сопутствующий продукт реакции - нитрат аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Для расчета количества исходных компонентов порошковой смеси использовали реакции (2 и 3):



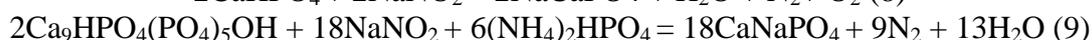
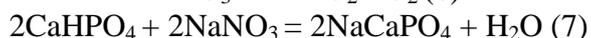
Для дезагрегации синтезированного порошка брушита и гомогенизации компонентов проводили обработку порошковой смеси в планетарной мельнице, используя в качестве среды дезагрегации ацетон. При гомогенизации карбонат натрия реагировал с нитратом аммония по реакции (4):



Образование соли ( $\text{NaNO}_3$ ) с низкой температурой плавления подтверждено как данными РФА, так и изменением окраски порошков с белой на кремовую, интенсивность которой возрастала с ростом содержания карбоната натрия в порошковой смеси до помолы. Изменение окраски было обусловлено образованием имина, который является результатом взаимодействия ацетона и аммиака.

Таким образом, после дезагрегации/гомогенизации фазовый состав был представлен для порошка Rh0 брушитом и нитратом аммония; для порошка Rh25 – брушитом, монетитом и нитратом аммония; для порошков Rh50, Rh75 - брушит, Са-дефицитный гидроксиапатит и нитрат натрия. Фазовый состав порошковой смеси, приготовленной для получения 100% ренанита (Rh100) был представлен нитратом натрия и Са-дефицитным гидроксиапатитом, который образуется из-за достаточного для этого рН в микрокаплях воды, который обусловлен растворением карбоната натрия. При этом содержание нитрата натрия и Са-дефицитным гидроксиапатита возрастало с увеличением массовой доли карбоната натрия в исходной порошковой смеси.

При нагревании в порошковой смеси было возможно протекание реакций 5, 3, 6-9:



После обжига при температуре 900-1100°C фазовый состав керамики был представлен β-пирофосфатом кальция β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и β-ренанитом β-CaNaPO<sub>4</sub> для образцов Rh25, Rh50, Rh75. А для образцов Rh0 и Rh100 только β-пирофосфатом кальция β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и β-ренанитом β-CaNaPO<sub>4</sub> соответственно.

После обжига при 900°C были получены керамические материалы, включающие фазу β-CaNaPO<sub>4</sub>, с плотностью 2,6-2,8 г/см<sup>3</sup>, размерами зерен 0,5-2,0 мкм и прочностью на сжатие 45-160 МПа. Уровень рН образцов при погружении образцов керамики в дистиллированную воду составил 6,8 – 7,8.

Таким образом, в результате работы были получены керамические композиты, включающие фазы β-пирофосфат кальция (β-Ca<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) - β-ренанит (β-CaNaPO<sub>4</sub>), свойства которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для костных имплантатов. Полученные материалы могут быть рекомендованы для изготовления керамических материалов для костных имплантатов.

**Публикации студента:** <https://istina.msu.ru/profile/paklenkovvlad/>

1. Пакленков В.В. *Керамические композиты ПФК-Ренанит* // **Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2017, С.107.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
2. Пакленков В.В., Васильев А.В. *Фазообразование в системе Na<sub>2</sub>O-SrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **Материалы VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**
3. Пакленков В.В. *Исследование кристаллизации стекол в системе Na<sub>2</sub>O-SrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

# Влияние одновременного модифицирования Au с Pd или Pt на сенсорные свойства нанокристаллического SnO<sub>2</sub>

*Заманский К.К.*

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

Данная работа посвящена разработке новых материалов на основе металлооксидных полупроводников для химических газовых сенсоров. Актуальность работы связана с ужесточением требований к экологической безопасности производств, постоянно возрастающей потребностью контроля состава воздуха жилых и рабочих помещений. Используемые для данных целей сенсоры должны обладать высокой чувствительностью, селективностью, долговременной устойчивостью сенсорных характеристик. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют полупроводниковые химические газовые сенсоры резистивного типа, так как они обеспечивают низкий нижний предел обнаружения большого количества газов, возможность массового производства малогабаритных сенсорных устройств с низкой себестоимостью, а также способны непрерывно работать длительное время. На сегодняшний день изучено большое количество материалов на основе полупроводниковых оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, но наибольший интерес по-прежнему вызывает SnO<sub>2</sub> в связи с его более высокой чувствительностью. Для дополнительного повышения чувствительности полупроводниковых материалов часто используют каталитические добавки благородных металлов. В последних научных исследованиях все больше внимания уделяют модифицированию биметаллическими частицами, позволяющему значительно увеличить сенсорный отклик получаемых материалов, по сравнению с материалами, содержащими в составе единственный металл-модификатор.

Целью настоящей работы является определение структуры и сенсорных свойств наноконкомпозитов на основе нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, модифицированного золотом одновременно с палладием или платиной, полученных в одну стадию с помощью метода распылительного пиролиза в пламени. Основные задачи: синтезировать серии образцов с Pd+Au и Pt+Au, а также образцы сравнения; охарактеризовать полученные материалы методами XRD, BET, EDX, TEM, ICP-MS, TPR-H<sub>2</sub>; измерить сенсорный отклик полученных материалов по отношению к различным промышленно-значимым газам (CH<sub>4</sub> 50 млн<sup>-1</sup>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 50 млн<sup>-1</sup>, CO 20 млн<sup>-1</sup>, Ацетон 20 млн<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 30 млн<sup>-1</sup>, NH<sub>3</sub> 10 млн<sup>-1</sup>, NO<sub>2</sub> 1 млн<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>S 1 млн<sup>-1</sup>).

Для синтеза использовали специально изготовленную установку. В качестве прекурсоров были взяты 2-этилгексаноат Sn (II), ацетат (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-диазепан-2-илиден) золота(I), ацетилацетонат Pd (II), ацетилацетонат Pt (II). Прекурсоры модификаторов брались из расчета на 0,2 масс.% Au и эквимолярное количество Pd или Pt. 25% раствор прекурсоров в толуоле распылялся кислородом под давлением в 3 атм из основного сопла, аэрозоль поджигался пламенем (CH<sub>4</sub>+O<sub>2</sub>) окружающих это сопло форсунок.

Получены вещества с малым размером кристаллитов (~10нм) и частиц модификатора (~4нм), высокой удельной площадью поверхности (~60м<sup>2</sup>/г). Материал, содержащий 0,2 масс.% Au + 0,2%Pd демонстрирует наибольший сенсорный отклик по отношению ко всем газам. Воздействие H<sub>2</sub>S приводит к снижению сенсорного отклика материалов в последующих измерениях, что, по-видимому, связано с процессами отравления катализатора или поверхности металлооксидной матрицы, однако, материал с двумя металлическими модификаторами сохраняет более высокую чувствительность, по сравнению с материалами, содержащими один металл-модификатор, сенсорные параметры которых становятся близки к немодифицированному материалу.

Метод распылительного пиролиза в пламени позволяет получить в одну стадию материал, модифицированный двумя каталитическими компонентами одновременно, взаимодействие которых приводит к синергетическому увеличению параметров сенсорной чувствительности.

**Публикации студента:** <https://istina.msu.ru/profile/ZamanskyKK/>

1. Кривецкий В.В., Заманский К.К. *One step synthesis of Au loaded nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by flame spray pyrolysis technique and its stability as gas sensor material // 17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018*, Вена, Австрия, 15-19 июля 2018. <http://doi.org/10.5162/IMCS2018/P2NG.29>
2. Кривецкий В.В., Заманский К.К. *One step synthesis of Au/SnO<sub>2</sub> nanocomposites for chemical gas sensors and their performance towards reducing gases // 7th GOSPEL Workshop «Gas sensors based on semiconducting metal oxide: basic understanding & application field»* Сеул, республика Корея, 8 ноября - 10 декабря 2017. <https://www.gospel-network.org/>
3. Заманский К.К. *Синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub> и влияние модифицирования его поверхности Au на газовую чувствительность // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»*, 10-14 апреля 2017 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017, С. 43. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
4. Заманский К.К. *Одностадийный синтез наноконкомпозитов SnO<sub>2</sub>/Au и их сенсорная чувствительность // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»*, 9-13 апреля 2018 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. С. 40. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
5. Заманский К.К. *Влияние одновременного модифицирования Au и Pd на сенсорные свойства нанокристаллического SnO<sub>2</sub> // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»*, 8-12 апреля 2019 года, [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс. 2019, С. 40. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)

## **Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция**

*Перанидзе К.Х.*

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

Одним из важных направлений современного материаловедения является создание композиционных материалов нового поколения на основе биосовместимых полимеров и синтетических фосфатов кальция, предназначенных для устранения дефектов костных тканей. Актуальным на сегодняшний день считается регенеративный подход в тканевой инженерии, согласно которому частицы фосфатов кальция в составе скаффолдов выполняют роль биоактивных добавок, стимулирующих культивирование и дифференцировку клеток костной ткани. Однако существующие материалы для имплантации и технология их изготовления не являются совершенными, что делает разработку новых материалов медицинского назначения актуальной проблемой научных исследований.

Композиционные материалы с полимерной гидрофильной матрицей и синтетическим кальций-фосфатным наполнителем могут стать решением данной проблемы. Среди многообразия полимеров, которые могут быть использованы в качестве матрицы (полилактиды, полигликолиды, поликапролактон и т.д.), выделяют

поливиниловый спирт (ПВС), наиболее широко используемый в биомедицинской инженерии благодаря биосовместимости и способности образовывать гелевые структуры без добавления токсичных добавок.

В связи с этим целью данной работы являлось получение новых композиционных материалов, включающих эластичную матрицу из ПВС и фосфаты кальция (ФК) в качестве наполнителей, в форме пленок и нановолокон, полученных электроформованием. Для достижения поставленной цели необходимо было исследовать физико-химические свойства коммерчески доступного ПВС; осуществить подготовку суспензий в растворе полимера через синтез биорезорбируемых ФК с мольным соотношением Ca/P=1 и 1,5 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) из водных растворов солей, содержащих ПВС, и исследовать их свойства; синтезировать рентгено-аморфные наноразмерные порошки  $\text{CaHPO}_4/\text{CaCO}_3$  (ФК/КК) из смешано-анионных водных растворов, включающих  $\text{HPO}_4^{2-}$ - и  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы, подготовить суспензии порошков в растворах ПВС; получить пленки и волокна композитных гидрогелей «ПВС/ФК/ $\text{H}_2\text{O}$ » и «ПВС/ФК/КК/ $\text{H}_2\text{O}$ » с наполнением в интервале 15 – 25 об. % и исследовать их свойства.

Начальным этапом работы являлось изучение физико-химических свойств трех видов частично гидролизованного ПВС. Так, методами вискозиметрии были определены характеристические вязкости полимеров и значения молекулярных масс, а также значения динамических вязкостей в интервале концентраций 6 – 12 %. Образцы пленок и волокон на основе водных растворов ПВС без наполнителя получали с целью выявления оптимальных условий электроформования волокон. Молекулярная масса ПВС, использованного при получении легко формирующихся суспензий, составила 136,5 кДа. Концентрации растворов ПВС и рабочие напряжения, позволяющие получать волокна методом электроформования, лежали в пределах 8 – 10 % и 21 – 26 кВ соответственно.

Композиционные материалы состава «ПВС/ФК/ $\text{H}_2\text{O}$ » получали из водных растворов ПВС различной степени гидролизованности с различным массовым содержанием полимера (5%, 10%, 14%) при температуре 70-80°C. ФК с мольным соотношением Ca/P=1 и 1,5 ( $\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) были синтезированы из  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). При подготовке суспензий ФК в водном растворе ПВС придерживались двух методик: 1) сначала при температуре 70-80°C готовили водные растворы ПВС, после чего в них добавляли исходные соли; 2) к водным растворам солей-прекурсоров при комнатной температуре добавляли ПВС и затем нагревали их до полного растворения полимера. Подготовленные растворы соединяли добавлением раствора анионного прекурсора к раствору, содержащему ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Сформованные из суспензий пленки сушили на воздухе при комнатной температуре. По данным РФА пленки содержали брушит  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и монетит  $\text{CaHPO}_4$ . Частицы кальций-фосфатного наполнителя имели пластинчатую морфологию и латеральные размеры от 30 до 160 мкм, что значительно затрудняло получение волокон.

Для получения композиционных материалов на основе ПВС использовали также наноразмерные порошки, предварительно синтезированные из смешано-анионных водных растворов, включающих  $\text{HPO}_4^{2-}$ - и  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионы. Фазовый состав порошков был представлен гидроксиапатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП) и брушитом  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также модификациями  $\text{CaCO}_3$  (кальцит и ватерит). Были подготовлены суспензии, содержащие в качестве наполнителя ФК,  $\text{CaCO}_3$  (КК), а также рентгено-аморфные порошки ФК/КК. Из полученных суспензий были сформованы пленки и волокна композитных гидрогелей «ПВС/ФК/ $\text{H}_2\text{O}$ », «ПВС/ФК/КК/ $\text{H}_2\text{O}$ » и «ПВС/КК/ $\text{H}_2\text{O}$ » при содержании наполнителя 20 об. %.

Методом электроформования на основе суспензий «ПВС/ФК/ $\text{H}_2\text{O}$ », «ПВС/КК/ $\text{H}_2\text{O}$ » и «ПВС/ФК/КК/ $\text{H}_2\text{O}$ » были получены волокна с диаметром 0,27 - 1,9

мкм и вкраплениями частиц размером до 5 мкм. Степень набухания наполненных пленок в воде при 60°C достигает 38,2 % для композита «ПВС/ФК/Н<sub>2</sub>О» (фазовый состав наполнителя - брусшит/ГАП) и 46,7 % для композита «ПВС/ФК/КК/Н<sub>2</sub>О» (фазовый состав наполнителя - брусшит/ГАП/КК/ПВС), тогда как для пленок без наполнителя средняя степень набухания составила 75%.

Таким образом, были получены новые композиционные материалы на основе ПВС и синтетических ФК в форме пленок и волокон, которые могут быть рекомендованы для использования в качестве композитной основы в конструкциях тканевой инженерии для устранения дефектов костных тканей.

#### **Публикации студентки:** <https://istina.msu.ru/workers/105381895/>

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Климашина Е.С., Перанидзе К.Х., Евдокимов П.В., Владимирова С.А. *Порошки, синтезированные из ацетата кальция и смешано-анионного раствора, содержащего ортофосфат- и карбонат-ионы, для получения биокерамики* // **Стекло и керамика**, 2018, № 3, С. 41-46  
Safronova T.V., Putlyaev V.I., Filippov Ya Yu, Knot'ko A.V., Klimashina E.S., Peranidze K.Kh, Evdokimov P.V., Vladimirova S.A. *Powders synthesized from calcium acetate and mixed-anionic solutions, containing orthophosphate and carbonate ions, for obtaining bioceramic* // **Glass and Ceramics**, 2018, V. 75, № 3-4, P. 118-123, <http://doi.org/10.1007/s10717-018-0040-7>
2. Перанидзе К.Х. *Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8 – 12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 118. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
3. Перанидзе К.Х. *Синтез квазидвумерных наночастиц на основе CdSe и их иммобилизация на стекле* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9 - 13 апреля 2018 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 38. [https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
4. Перанидзе К.Х. *Получение и исследование порошков для создания биорезорбируемых материалов в системе трикальцийфосфат – карбонат кальция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11 - 15 апреля 2016 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 33. [https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

## **Гидротермальный синтез ванадатов(V) и (IV, V) аммония**

*Теплоногова М.А.*

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е.

Метод гомогенного осаждения широко используется для получения оксидных наноматериалов с заданными фазовым составом и микроструктурой. Данный метод основан на контролируемом гидролизе солей металлов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов, таких как гексаметиленetetрамин и мочевины. В настоящей работе предложен новый метод синтеза соединений ванадия, основанный на гидротермальной обработке пентаоксида диванадия в присутствии формамида. С целью уменьшения продолжительности синтеза кристаллических продуктов гидротермальную обработку реакционных смесей проводили в условиях

микроволнового нагрева. Обзор литературы выявил, что в настоящее время информация об использовании формамида для синтеза неорганических соединений в гидротермальных условиях крайне скудна.

Ванадаты аммония перспективны в качестве электродов для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, электрохимических сенсоров и прекурсоров для получения диоксида ванадия, обладающего термохромными свойствами.

Целью данной работы является разработка метода получения ванадатов аммония с заданным фазовым составом путем восстановления  $V_2O_5$  в гидротермальных условиях в присутствии формамида. Были поставлены следующие задачи: 1) провести гидротермальную обработку смесей  $V_2O_5$  и формамида в различных мольных соотношениях, при различных температурах проведения синтеза и стартовых рН растворов; 2) исследовать полученные соединения ванадия взаимодополняющими методами физико-химического анализа; 3) проанализировать закономерности формирования различных ванадийсодержащих фаз при гидротермальной обработке предварительно полученных ванадатов аммония.

Восстановление  $V_2O_5$  проводили при гидротермальной обработке с микроволновым нагревом при 180 или 210°C в течение 20 минут. Мольные соотношения  $V_2O_5$ :формамид брали равными 1:1, 1:5, 1:25, 1:50, 1:100, 1:150. Стартовые рН смесей доводили до 2.0 или до 0.5 с помощью разбавленной азотной кислоты. Полученные осадки отделяли декантацией, промывали горячей дистиллированной водой и высушивали при 60°C.

Гидротермально-микроволновая обработка реакционных смесей со стартовым рН 2.0, содержащих малый избыток формамида ( $HC(O)NH_2:V_2O_5$  5:1 – 50:1 при 180°C и 5:1 – 25:1 при 210°C) позволила получить однофазный гексаванадат(V) аммония  $(NH_4)_2V_6O_{16}$ . При увеличении мольного избытка формамида до стократного и выше (100:1 и 150:1) при 180°C был получен однофазный триванадат(IV,V) аммония  $(NH_4)_2V_3O_8$ , в то время как при 210°C (мольное соотношение  $HC(O)NH_2:V_2O_5$  50:1 и больше) происходило формирование фазы, отвечающей, по литературным данным, составу  $(NH_4)_2V_4O_9$ . Полученные нами результаты поставили под сомнение существование фазы данного состава – по нашим данным, ее состав соответствует  $(NH_4)_{0.22}V_2O_5$ . Нами было показано, что при обработке соединения  $(NH_4)_{0.22}V_2O_5$  в гидротермальных условиях в течение 24 ч при 250°C происходит образование диоксида ванадия  $VO_2$  (смесь полиморфных модификаций  $VO_2(R)$  и  $VO_2(A)$ ).

Обработка реакционных смесей, содержащих формамид и  $V_2O_5$ , при стартовом рН 0.5 и мольных соотношениях компонентов от 25:1 до 150:1 при 210°C, позволила получить тетраванадат(IV,V) аммония  $NH_4V_4O_{10}$ . При понижении температуры проведения синтеза до 180°C восстановления  $V_2O_5$  в реакционных смесях не наблюдалось.

Разработанная нами методика была успешно использована для получения пированадата марганца  $Mn_2V_2O_7$  гидротермальной обработкой раствора перманганата калия и формамида в присутствии пентаоксида диванадия при 200°C, мольном избытке формамида по отношению к металлам от 5:1 до 50:1 и рН стартовых растворов от 1,5 до 3. При увеличении или уменьшении рН стартовых растворов образования ванадатов марганца либо не наблюдалось, либо формировались неоднофазные продукты.

Таким образом, нами был предложен селективный и экспрессный метод получения ванадатов(V) и (IV,V) аммония, основанный на восстановлении  $V_2O_5$  формамидом в гидротермальных условиях. Установлено, что ключевыми факторами, определяющими состав получаемых ванадатов аммония, являются продолжительность проведения синтеза, стартовый рН растворов и температура проведения гидротермальной обработки. Восстановлению ванадия(V) до ванадия(IV) способствуют относительно большие мольные избытки формамида ( $\geq 50:1$ ) и температура синтеза  $\geq 210^\circ C$ . Показано, что фаза  $(NH_4)_{0.22}V_2O_5$  является интермедиатом при формировании

VO<sub>2</sub> в условиях гидротермальной обработки пентаоксида диванадия в присутствии формамида. Предложенный нами метод синтеза ванадатов аммония может быть использован для получения пированадата марганца Mn<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Установлены диапазоны стартовых pH растворов (1.5÷3.0) и мольное соотношение HC(O)NH<sub>2</sub>:(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, KMnO<sub>4</sub>) (от 5:1 до 50:1), при которых происходит формирование данного соединения.

**Публикации студентки:** <https://istina.msu.ru/profile/Teplonogova/>

1. Teplonogova M.A., Yapyntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Selective hydrothermal synthesis of ammonium vanadates(V) and (IV,V) // Transition Metal Chemistry*, 2019, V. 44(1), P. 25-30. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0265-x>
2. Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрынцева А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Гидротермально-микроволновой синтез MnO<sub>2</sub> в присутствии меламин: роль температуры и pH // Журн. неорганической химии*, 2018, Т. 63, № 6, С. 678–684. <https://doi.org/10.1134/S0036023618060128>
3. Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Khripunov A.K., Yakimansky A.V., Ivan'kova E.M., Romanov D.P., Ivanova O.S., Teplonogova M.A., Ivanov V.K. *Impact of nano-sized cerium oxide on physico-mechanical characteristics and thermal properties of the bacterial cellulose films // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 2018, V. 9, № 6, P. 754-762. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-754-762>
4. Легонькова О.А., Коротаева А.И., Ухин С.А., Чекмарева И.А., Федорова Т.В., Ландесман Е.О., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение влияния соединений церия на созревание рубцовой ткани после ожоговой травмы в эксперименте in vivo // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*, 2018, Т. 21, № 10, С. 18-23. <https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-03>
5. Shcherbakov A.B., Teplonogova M.A., Ivanova O.S., Shekunova, T.O., Ivonin I.V., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. *Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO<sub>2</sub> sols // Materials Research Express*, 2017, V. 4, № 5, 055008. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aa6e9a/meta>
6. Легонькова О.А., Терехова Р.П., Ушакова Т.А., Коротаева А.И., Алексеев А.А., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение антимикробной активности антисептических средств в присутствии нанодисперсного диоксида церия // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*, 2017, Т. 20, № 2, С. 13-18. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28807947>
7. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Теплоногова М.А., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Семин В.Б., Жолобак Н.М. *Способ получения стабильных водных коллоидных растворов наночастиц диоксида церия // Патент РФ № 2615688, 01.04.2016.*
8. Теплоногова М.А. *Синтез ванадатов аммония в гидротермальных условиях в присутствии формамида // XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых*, сборник тезисов, 21-27 апреля 2019 г., Иваново, С. 21. [http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya\\_Sbornik%20tezisov\\_%20el%20\(1\).pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20(1).pdf)
9. Теплоногова М.А. *Гидротермальная обработка V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в присутствии формамида // IX КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ*, тезисы докладов, 9-12 апреля 2019 г., Москва. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_ix\\_konferentcii\\_2019\\_g.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_ix_konferentcii_2019_g.pdf)
10. Teplonogova M., Gajtko O., Baranchikov A., Ivanov V. *Flexible microwave-hydrothermal route for ammonium vanadates // E-Book of abstracts of 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, ACIN 2018, Belgium, Namur, 16-20 July 2018, P. 91.* <http://webapps.fundp.ac.be/acin2018/xscientific2.php>

11. Теплоногова М.А. Восстановление  $V_2O_5$  в гидротермальных условиях в присутствии органических аминов и амидов // **X Международная Научная Конференция “Кинетика и Механизм Кристаллизации. Кристаллизация и Материалы Нового Поколения”**, тезисы докладов, 1-6 июля 2018 г. Суздаль, С. 372-373. <http://cluster.isc-ras.ru/template/page/ABSTRACT2018.pdf>
12. Теплоногова М.А. Синтез  $MnO_2$  восстановлением  $KMnO_4$  меламинам в гидротермальных условиях // **XXVIII Менделеевская Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, 13-18 мая 2018 г., Новосибирск, С. 19. [http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/Sbornik%20tezisov\\_Md\\_2018.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%20tezisov_Md_2018.pdf)
13. Теплоногова М.А. Гидротермально-микроволновой синтез  $(NH_4)_2V_4O_9$  // **VIII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**, тезисы докладов, 10-13 апреля 2018 г., Москва, С. 252. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_viii\\_koferentcii\\_2018\\_g..pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf)
14. Теплоногова М.А. Получение диоксида марганца в гидротермальных условиях в присутствии меламина // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 140. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
15. Теплоногова М.А. Стабильные золи диоксида церия для биомедицинских приложений // **VII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**, тезисы докладов, 11-14 апреля 2017 г., Москва, С. 197-198. [http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_vii\\_konferentcii\\_2017\\_g.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g.pdf)
16. Теплоногова М.А. Свойства золь  $CeO_2$ , получаемых термогидролизом гексанитратоцерата(IV) аммония // **XXVII Менделеевская Конференция Молодых Ученых**, сборник тезисов, 23-28 апреля 2017 г., Уфа, С. 24. [http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/27\\_Tezisy\\_blok.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf)
17. Теплоногова М.А. Синтез стабильных золь диоксида церия для биологических применений // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 144. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

## **Ионные актуаторы на основе микропористой мембраны ПВДФ**

*Шачнева С.С.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Бабкин А.В.; н.с. Морозов О.С.

Важнейшим критерием, определяющим направление разработок и оптимизации технологий для применения в космических аппаратах, является масса. Поэтому создание новых легких, компактных, и прочных материалов является первоочередной задачей. С другой стороны, поиск новых технологий, позволяющих изменить сам принцип функционирования и конструкции устройств, выглядит не менее привлекательным. В отличие от обычных механических преобразователей, в которых движение генерируется посредством изменения относительных положений между их частями, в преобразователях на основе «умных материалов» движение возникает благодаря изменению объема или формы самого устройства.

Одной из наиболее многообещающих технологий является электромеханические преобразователи на основе ионных электроактивных полимеров (ЭАП).

Исполнительные устройства (актуаторы) на основе ЭАП представляют собой трехслойное устройство, состоящее из электролитной полимерной пленки, покрытой с двух сторон электродами. При приложении напряжения между электродами происходит набухание одной поверхности устройства за счет миграции ионов электролита, что приводит к деформации всего устройства.

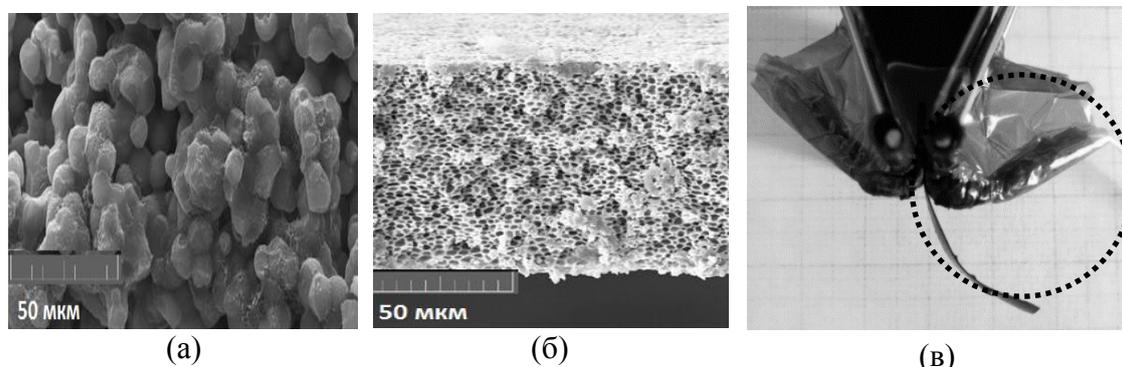


Рис. 1. а) микрофотография мембраны с ДБФ, б) мембрана с ПИЖ(BF<sub>4</sub>), в) актуатор

Целью данной работы является создание актуатора для работы на воздухе. В качестве основного связующего полимера как для электролитного слоя, так и электродов был выбран устойчивый к агрессивным средам поли(винилидендифторид) (ПВДФ). В качестве электролита выбрали ионную жидкость: тетрафторборат 1-метил-3-этилимидазолия (ЭМИм BF<sub>4</sub>).

В качестве материалов электродов рассматривали металлы, проводящие полимеры и углеродные материалы. Первые два материала отслаивались при подключении напряжения. Поэтому были выбраны пленки на основе углеродных нанотрубок и ПВДФ.

Мембраны, исследованные в этой работе, были получены методом инверсии фаз: высушиванием раствора смеси ПВДФ и добавки в N,N-диметилформамиде (ДМФ). В качестве порообразующей добавки были использованы ПИЖ(BF<sub>4</sub>), поли(1-винил-3-метилимидазолиясульфит) ПИЖ(MeSO<sub>3</sub>), полиэтиленгликоль (ПЭГ). При использовании ПЭГ, образовывались сферолиты ПВДФ, а ПЭГ занимал свободный объем между ними. При добавлении ПИЖ, образовывался каркас ПВДФ с шарообразными включениями порообразователя.

Ключевые параметры электролитного слоя – ионная проводимость и прочность. Они, в свою очередь, зависят от степени кристалличности ПВДФ и пористости мембраны. Наибольшее значение ионной проводимости показали мембраны на основе ПИЖ(BF<sub>4</sub>). Наибольший модуль упругости у мембран на основе ПИЖ(MeSO<sub>3</sub>) (см. табл.1).

Таблица 1.  
Характеристики электролитного слоя

Добавка	ПЭГ 3000	ДБФ	ПИЖ (MeSO <sub>4</sub> )	ПИЖ (BF <sub>4</sub> )
Модуль упругости, МПа (растяжение)	263	426	538	475
Пористость, %	40,3	44,9	50,5	51,0
Степень кристалличности, % (ДСК)	58	65	39	49
Ионная проводимость, мСм/см	1,10	0,98	0,09	1,36

Существует два метода соединения слоев полимерных актуаторов: прессование и склеивание. При подаче потенциала спрессованные устройства расслаивались. Далее были использованы ионпроводящие клеи: раствор поли(1-винил-3-

метилимидазолиятетрафторбората) (ПИЖ(BF<sub>4</sub>)) и расплав сульфированного полиимида. Устройства, склеенные сульфированным полиимидом, были равномерны и не разрушались под действием напряжения. Были изготовлены устройства на основе всех полученных мембран. В качестве использовалась ионная жидкость ЭМИМВF<sub>4</sub>. Для всех актуаторов была измерена блокирующая сила, которая показывает, какое механическое напряжение возникает в устройстве при приложенном потенциале. Наибольшей силой характеризуются устройства на основе пленки с ДБФ и с ПИЖ(BF<sub>4</sub>) (табл.2).

Таблица 2.  
Характеристики актуатора.

Добавка	ПЭГ 40000	ПЭГ 3000	ПИЖ (MeSO <sub>4</sub> )	ПИЖ (BF <sub>4</sub> )	ДБФ
Степень пропитки, %	45,7	40,9	39,4	43,5	41,6
Макс эл-мех сила, мН	3,9	1,3	1,8	3,8	4,4
Время отклика, с	150	10	150	300	60
Толщина актуатора, мкм	274	349	289	330	323

Таким образом, был разработан новый метод изготовления ионных актуаторов с высокими по современным меркам электромеханическими свойствами. Были подробно изучены свойства электролитного слоя на основе микропористой мембраны ПВДФ.

Работа выполнена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-18090 мк).

**Публикации студентки:** <http://istina.msu.ru/profile/ShachnevaSS/>

1. Шачнева С.С. *Актуаторы на основе ионных жидкостей* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года, [Электронный ресурс], С. 123.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_12\\_13672.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13672.htm)
2. Шачнева С.С. *Исполнительные устройства на основе ионных электроактивных полимеров для применения в условиях космоса* // **Материалы Международного форума «Ключевые тренды в композитах. Наука и технологии» 2018.**  
<https://forum.emtc.ru/#about>
3. Шачнева С.С. *Ионные актуаторы на основе микропористой мембраны ПВДФ* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года, [Электронный ресурс], С. 180.  
<http://lomonosov2019.chem.msu.ru/abstracts/>
4. Шачнева С.С. *Ионные актуаторы на основе микропористой мембраны ПВДФ* // **Материалы XXIX Менделеевского конкурса студентов-химиков**, С 113.  
[http://www.chemeco.ru/mendeleev/mendeleev\\_72.html](http://www.chemeco.ru/mendeleev/mendeleev_72.html)

## **Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов**

*Яковлев М.В.*

Руководители: инж. Морозов О.С.; к.х.н., с.н.с. Булгаков Б.А.

На сегодняшний день термостойкие материалы, обладающие высокой прочностью при малом весе, крайне востребованы в аэрокосмической области. Перспективными для таких применений являются полимерные композитные материалы (ПКМ). Разработка новых связующих, задающих основные термические

свойства всего композита, позволит заменить металлические детали и облегчить вес изделия. Доля ПКМ в современных самолетах неуклонно растет и в новейших моделях составляет около 50%. Большинство современных связующих лимитируются температурой эксплуатации в 200-250°C, что ограничивает их использование в деталях, подвергающихся сильному нагреву. Фталонитрильные смолы характеризуются высокой температурой стеклования, отличными механическими свойствами, крайне высокой термостойкостью. Существенным минусом является высокая температура плавления мономеров, что значительно сужает технологическое окно формования смолы, так при сильном нагреве начинается процесс полимеризации. Не так давно нашей лабораторией были получены низкоплавкие фталонитрилы на основе фосфатных групп. Большой интерес представляет получение и исследование их аналогов с увеличенными механическими свойствами.

Целью данной работы стало получение и изучение свойств трифункциональных аналогов легкоплавких фталонитрилов, поскольку от них ожидается более высокая степень сшивки, а значит и более высокие механические свойства.

Соединения 1 и 2 (Рис.1) получали из соответствующих фенолов и фосфорных хлорангидридов. Наилучшие выходы были достигнуты с использованием триэтиламина в качестве основания и тетрагидрофурана – как растворителя. Структура и чистота полученных фталонитрилов была подтверждена методом ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ . 1 – представляет собой светло-желтое стеклообразное вещество с  $T_{\text{ст}}$  ниже комнатной, а 2 – светло-желтый кристаллический порошок с  $T_{\text{пл}} = 167^\circ\text{C}$ .

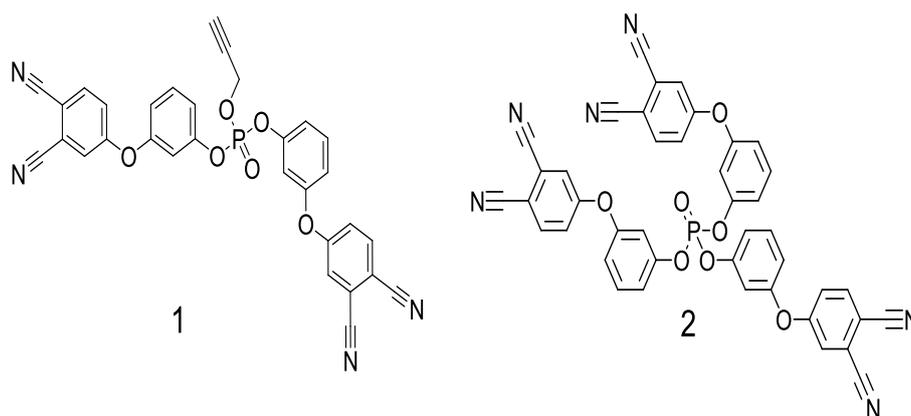


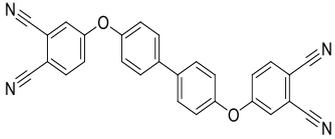
Рис. 1. Синтезированные в работе мономеры

Процесс полимеризации соединения 1 был исследован методом ДСК. На кривой выделения тепла наблюдалось три пика, вместо ожидаемых двух, соответствующих полимеризации пропаргильных и фталонитрильных групп. Было решено подробнее разобраться в механизме этих процессов. В ходе исследований методами термогравиметрии, высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектром было установлено, что неопознанный пик соответствует деструкции мономера. Для предотвращения этого процесса был подобран металлсодержащий катализатор на основе катионов меди (I) и (II).

Для исследования влияния степени сшивки на механические и термические свойства матрицы, были отверждены смеси трифункционального мономера 2 с аналогичным дифункциональным фталонитрилом. Были измерены механические и термические свойства полученных смол. Для смолы оптимального состава с соотношением трифункционального мономера к дифункциональному 80/20 масс. % проведено комплексное исследование механических характеристик.

Таблица 1.

Сравнение механических свойств полученного состава с другим фталонитрильным связующим и коммерческой полиимидной смолой PMR-15

Свойство	Трифункциональный/ дифункциональный (80/20)		Коммерческое полиимидное связующее PMR-15
Изгиб (модуль), ГПа	7,2 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,2
Растяжение (модуль), ГПа	6,9 ± 0,1	4,4 ± 0,2	4,0
Деформация при разрыве, %	0,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,4-2,5
Прочность на изгиб, МПа	81 ± 9	80 ± 7	76
Прочность на растяжение, МПа	51 ± 6	80 ± 6	43-84

В результате работы были синтезированы два ранее не описанных в литературе фталонитрильных мономера. Мономер 1 разрушается в процессе полимеризации, был подобран катализатор для предотвращения этого процесса. Для мономера 2 были отверждены смолы из индивидуального вещества и его смесей с дифункциональным фталонитрилом. Смеси мономеров плавятся при более низких температурах, чем чистый тризамещенный мономер, что увеличивает технологическое окно формования смолы. Было обнаружено, что с ростом массовой доли тризамещенного мономера происходит рост механических характеристик связующего. При этом, термостабильность смолы остается на прежнем уровне. Выявлено существенное преимущество выбранного состава над другими фталонитрильными смолами и коммерческим полиимидным связующим по значению модуля упругости.

**Публикации студента:** <https://istina.msu.ru/profile/yakovlevmaxim/>

1. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S. *Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: The role of pore branching* // **Electrochimica Acta**, 2017, №226, p. 60-68, <http://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.142>
2. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов* // **Материалы XXIX Менделеевского конкурса студентов-химиков**, 21-27 апреля 2019 года. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/195988869/>
3. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 184. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_38\\_15623.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15623.htm)
4. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 48. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13315.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13315.htm)
5. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов* // **Материалы XXVII**

- Менделеевской конференции молодых ученых, 23-28 апреля 2017 года, С. 64.  
[http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/27\\_Tezisy\\_blok.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf)
6. Напольский К.С., Леонтьев А.П., Ноян А.А., Яковлев М.В., Росляков И.В., Цирлина Г.А. *Закономерности формирования нанонитей при темплатном электроосаждении металлов в матрицы анодного оксида алюминия* // **Общественный семинар по электрохимии**, 21 апреля 2017 года, С. 1–16.  
<http://seminar-elchem.msu.ru/materials/meeting29/>
  7. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов* // **Материалы VII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН**, 11-14 апреля 2017, С.240.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_vii\\_konferentcii\\_2017\\_pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_pdf)
  8. Леонтьев А. П., Яковлев М.В., Напольский К.С. *Закономерности заполнения пористых матриц металлом при получении нанонитей методом темплатного электроосаждения* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**, 22-25 ноября 2016, С. 573. <http://nano2016.imet-db.ru/>
  9. Кушнир С.Е., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Яковлев М.В., Напольский К.С. *Самодвижущиеся коллоидные частицы на основе сегментированных нанонитей*// **Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-века»**, 21-24 ноября 2016.  
<https://istina.msu.ru/conferences/presentations/40652068/>
  10. Яковлев М.В. *Особенности заполнения каналов в пленках анодного оксида алюминия при темплатном электроосаждении металлов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016, С. 154.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

## **Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства**

*Акбар Ф.Я.*

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р.; асп. 3 г/о Шароваров Д.И.

Тонкопленочные материалы на основе диоксида ванадия вызывают большой интерес, благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам. При температуре 68°C происходит почти мгновенный (<1 пс) обратимый фазовый переход диэлектрик-металл с резким изменением сопротивления (до  $10^5$  раз для монокристаллических образцов) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах. Однако не только температурным воздействием можно вызвать этот переход, но и влиянием электрического поля или лазерного излучения. Благодаря этому набору уникальных характеристик диоксид ванадия является перспективным ключевым компонентом целого ряда миниатюрных устройств: переключателей, термических и оптических сенсоров. Введение в пленки  $\text{TiO}_2$  позволяет получить самоорганизованные структуры, образующиеся в процессе спинодального распада твердых растворов  $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$  с формированием чередующихся ламелей, обогащенных ванадием и титаном, соответственно. При этом электрические и оптические свойства образцов изменяются, поскольку происходит эпитаксиальная стабилизация высокотемпературной фазы  $\text{VO}_2(\text{R})$  вследствие близости параметров ее элементарной ячейки и параметров  $\text{TiO}_2(\text{R})$ .

Целью данной работы является синтез тонких пленок состава  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  на монокристаллических подложках  $\text{r-Al}_2\text{O}_3$ , а также исследование свойств полученных

образцов. Известно, что на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фаза  $\text{V}_2\text{O}_3$  кристаллизуется лучше, чем  $\text{VO}_2$ , а это, в свою очередь, может привести к восстановлению ванадия до степени окисления +3 в условиях отжига и спинодального распада. Во избежание эпитаксиальной стабилизации восстановленной фазы  $\text{V}_2\text{O}_3$  мы предлагаем использовать предварительно нанесенный на  $\gamma$ -сапфир буферный слой  $\text{TiO}_2$ .

Тонкие пленки на основе диоксидов ванадия и титана были получены путем химического осаждения из газовой фазы (МOCVD) по реакции пирогидролитического разложения координационных соединений ванадия (IV) и титана (IV) при  $400^\circ\text{C}$  в потоке влажного аргона, и охарактеризованы методами РФА, РСМА и АСМ. В качестве прекурсоров использовали дипивалоилметанат ванадила  $\text{VO}(\text{thd})_2$  и бис-изопропилат бис-дипивалоилметанат титана  $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$ ; для получения пленок твердых растворов эти комплексы были взяты в соотношениях 7:3, 3:2 и 1:1. Некоторые образцы пленок были подвергнуты дополнительному отжигу. Также методом МOCVD были синтезированы пленки  $\text{TiO}_2$  при различных температурах осаждения ( $400\text{--}600^\circ\text{C}$ ) для последующего использования в качестве буферного слоя при выращивании пленок состава  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ .

Результаты РФА осаждения индивидуальных оксидов подтверждают ориентированный рост фаз  $\text{VO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  по всей поверхности подложек диаметром 2 дюйма. Рост температуры осаждения, как и последующий отжиг, способствует повышению кристалличности образца, но вместе с этим увеличивает шероховатость его поверхности. Буферный слой  $\text{TiO}_2$  стабилизирует существование диоксида ванадия в высокотемпературной фазе рутила, вследствие чего понижается температура перехода диэлектрик-металл в  $\text{VO}_2$ . Пленки  $\text{VO}_2/\text{TiO}_2$  обладают ДМ-переходом без дополнительного отжига. Полученные образцы  $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$  представляют собой твердый раствор диоксидов ванадия и титана, что подтверждается увеличением параметра элементарной ячейки по сравнению с чистым  $\text{VO}_2$ . Показано, что молярное соотношение ванадия и титана в пленках близко к исходному соотношению взятых прекурсоров.

Таким образом, были получены эпитаксиальные пленки  $\text{VO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (рутил) и эпитаксиальные пленки твердых растворов диоксидов ванадия и титана, продемонстрировано влияние буферного слоя, элементного состава, температуры осаждения и отжига на фазовый состав и электрические свойства образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №18-73-10212.

### Публикации студентки: <https://istina.msu.ru/profile/akbarfariya/>

1. Sharovarov D.I., Akbar F.I., Lelyuk D.P., Makarevich A.M., Boytsova O.V., Kaul A.R. *Effect of MIT in epitaxial  $\text{VO}_2$  films on THz transmittance* // **EPJ Web of Conferences**. 2018, V. 195. № 06015, P. 1-2. <https://doi.org/10.1051/epjconf/201819506015>
2. Ishchenko O.M., Hamouda F., Aubert P., Tandia O., Modreanu M., Sharovarov D.I., Akbar F.I., Kaul A.R., Garry G. *Strongly Electronic-Correlated Material for Ultrafast Electronics Application* // **2018 IEEE 18th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)**, 2018,. P. 420-425. <https://doi.org/10.1109/NANO.2018.8626322>
3. Sharovarov D.I., Akbar F.I., Makarevich A.M., Boytsova O.V., Kaul A.R.  *$\text{VO}_2$  thin epitaxial films for THz application* // SPb Photonic, Optoelectronic & Electronic Materials, 24-27 April 2019, Saint-Petersburg, Russia, [https://docs.wixstatic.com/ugd/c0c95d\\_6a6fcf14d85c4386ba732f1d6718ccab.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/c0c95d_6a6fcf14d85c4386ba732f1d6718ccab.pdf)
4. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года, [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2019, С. 2. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)

5. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Лелюк Д.П., Макаревич А.М., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Effect of MIT in epitaxial VO<sub>2</sub> films on THz transmittance* // **3rd International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications**, 22-25 october 2018, Nizhny Novgorod, Russia, <https://doi.org/10.1051/epjconf/201819506015>
6. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Макаревич А.М., Кауль А.Р. *Тонкие пленки диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл для применения в ВЧ технике* // **Всероссийская научно-техническая конференция «Антенны и распространение радиоволн»**, 17-19 октября 2018, [http://tera2018.ipfran.ru/data/TERA\\_program.pdf](http://tera2018.ipfran.ru/data/TERA_program.pdf)
7. Boytsova O.V., Akbar F.I., Sharovarov D.I., Makarevich A.M., Kaul A.R. *Epitaxial Vanadium Dioxide Films with Sharp Electrical and Optical Switch Properties* // **1st International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience (NanoBio 2018), 24-28 September 2018**. Heraklion, Crete, Greece, P. 258. [https://nanobioconf.com/programme/NanoBio2018\\_Abstract\\_Book.pdf](https://nanobioconf.com/programme/NanoBio2018_Abstract_Book.pdf)
8. Акбар Ф.Я., Шароваров Д.И. *Получение тонкопленочных материалов переменного состава  $V_{1-x}Ti_xO_2$ , обладающих переходом диэлектрик – металл, для оптоэлектронного применения* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 5, [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)

## Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе $C_3N_4$

*Хазова К.М.*

Руководители: к.х.н. Гаршев А.В., асп. 1 г/о Козлов Д.А.

Гетерогенный фотокатализ является одной из наиболее перспективных технологий для очистки сточных вод от загрязнений. Как правило, материалами для фотокатализа являются полупроводниковые наночастицы и гетероструктуры, обладающие высокой химической и термической стабильностью.

В последнее время наряду с коммерчески реализуемыми полупроводниковыми фотокатализаторами, такими как  $TiO_2$  и  $ZnO$ , большое внимание уделяют нитриду углерода ( $g-C_3N_4$ ). В отличие от оксидных фотокатализаторов  $g-C_3N_4$  обладает двумерной слоистой структурой с Ван-дер-Ваальсовыми связями между графитоподобными слоями нитрида углерода и шириной запрещенной зоны около 2.7эВ, что обеспечивает поглощение электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона (до 450-460 нм). Кроме того, благодаря зонной структуре нитрида углерода, при облучении электромагнитным излучением, с энергией большей ширины запрещенной зоны, фотогенерированные носители заряда обладают большим восстановительным потенциалом.

Целью данной работы является получение и исследование свойств полупроводникового материала  $g-C_3N_4$ , а также установление влияния условий получения и допирования на структуру и фотокаталитическую активность полученных препаратов.

Для достижения поставленных задач  $g-C_3N_4$  был синтезирован методом термической поликонденсации мочевины, меламин и тиомочевины в закрытом тигле в муфельной печи при различных температурах (450-600°C) и временах изотермической выдержки (до 4 часа) в инертной и окислительной атмосфере. Также было проведено легирование  $g-C_3N_4$  неметаллическими допантами (P, B, S) в диапазоне концентраций

1-3 мольн.% при оптимальных условиях (550°C, 2 часа) и различных атмосферах отжига.

Методом рентгенофазового анализа было показано, что отжиг при температурах выше 500°C приводит к образованию фазы g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Кристаллический g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет ярко-выраженный желтый цвет. Спектры оптического поглощения демонстрируют, что край поглощения смещается в более длинноволновую область спектра при повышении температуры отжига. Для изучения площади поверхности образцов было произведено измерение методом низкотемпературной сорбции азота. Отжиг меламина привел к образованию g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с меньшей удельной площадью поверхности, чем у материалов, полученных из мочевины, которые, кроме того, обладают мезопористой структурой. По результатам растровой и просвечивающей электронной микроскопии образцы имеют пластинчатую структуру. При этом более плотная упаковка частиц наблюдается в случае использования меламина в качестве прекурсора.

Было показано, что отжиг меламина приводит к большему выходу g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по сравнению с отжигом мочевины, а оптимальные условия синтеза, приводящие к большему выходу и большей кристалличности образцов - 550°C, 2 ч., 5°/мин., меламина в качестве прекурсора. При увеличении концентрации легирующей добавки происходит смещение края поглощения в более длинноволновую часть спектра. Фотокаталитическая активность полученных материалов была исследована путём разложения модельного красителя метилового оранжевого под действием УФ-излучения. Таким образом, было показано, что отжиг в атмосфере азота приводит к увеличению фотокаталитической активности C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в 2 раза, а допирование фосфором 1 мольн.% приводит к увеличению в 2.8 раз.

**Публикации студентки:** <https://istina.msu.ru/profile/KhazovaKM/>

1. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A.Yu, Khazova K.M., Garshev A.V. *The microstructure effect on the Au/TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposites photocatalytic activity* // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 2018, Т. 9, № 2, С. 266-278.  
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278>
2. Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Khazova K.M., Volkov D.S., Kolesnik I.V., Garshev A.V. *Titanium Oxide Microspheres with Tunable Size and Phase Compositio* // *Materials*, 2019, Т. 12, № 9, С. 1472.  
<https://doi.org/10.3390/ma12091472>
3. Хазова К.М., Козлов Д.А. *Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ – 2019»**, 8-12 апреля 2019. Москва МГУ, Россия, С. 176.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
4. Lebedev V.A., Poluboiarinov A.S., Sakaev R.M., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Khokhlov A.V., Garshev A.V. *In-situ nanoindentation of titania microspheres with different crystallinity* // **International Conference Scanning Probe Microscopy (SPM-2018)**. 26-29 августа 2018. Екатеринбург, Россия, С. 232.  
[https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/SPM-2018\\_Abstract\\_book.pdf](https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/SPM-2018_Abstract_book.pdf)
5. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Получение фотокаталитически активных материалов на основе оксидов титана и вольфрама* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**. 22-25 ноября 2016. Москва, Россия, С. 502-503.  
[http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник\\_материалов\\_НАНО\\_2016.pdf](http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник_материалов_НАНО_2016.pdf)
6. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В. *Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (Ag/ZnO, Ag/TiO<sub>2</sub>, Au/ZnO, Au/TiO<sub>2</sub>)* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с**

- элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016). 22-25 ноября 2016. Москва, Россия, С. 486-488.  
[http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник материалов\\_НАНО\\_2016.pdf](http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник материалов_НАНО_2016.pdf)
7. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. Синтез нанокompозитов  $WO_3/TiO_2$  для применения в фотокаталитических процессах // **Материалы международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»** 11-15 апреля 2016 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 33.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_11\\_8609.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm)
  8. Sakaev R., Lebedev V., Poluboyarinov A., Chelpanov V., Kozlov D., Khazova K., Philippov Ya, Khokhlov A., Krasilin A., Garshev A. *Quantification of the (S)TEM graphical data of nanoindentation processes* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**. 17-19 октября 2018, Москва, Россия, С. 250.  
<https://aip.scitation.org/toc/apc/2039/1?expanded=2039>
  9. Poluboyarinov A.S., Lebedev V.A., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *The crystallinity effect on the mechanical properties of titania microspheres* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**. 17-19 октября 2018. Москва, Россия, С. 220.  
<https://aip.scitation.org/toc/apc/2039/1?expanded=2039>
  10. Хазова К.М., Гаршев А.В., Колесник И.В., Полубояринов А.С., Челпанов В.И. Влияние добавок перхлоратов и щелочей на свойства микросфер диоксида титана, полученных в результате гидролиза  $(TiO_n, Bi)_4$  // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018 г.)** 10-13 апреля 2018, Россия, С. 165.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_viii\\_koferentcii\\_2018\\_g.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g.pdf)
  11. Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya.Yu., Sakaev R.M., Tishin P., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Mechanical properties of titania microspheres: influence of crystallinity* // **Nanobrücken 2018 A Nanomechanical Testing Conference and Bruker Hysitron User Meeting**, 20-22 февраля 2018, Erlangen, Germany, С. 230.  
[https://www.hysitron.com/media/142837/nanobruecken-2018-program\\_final2.pdf](https://www.hysitron.com/media/142837/nanobruecken-2018-program_final2.pdf)
  12. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А. Фотокаталитические свойства  $TiO_2$ , модифицированного  $WO_3$  и  $WO_3 \cdot H_2O$  // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 20 апреля 2017, МГУ, Россия, С. 157.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
  13. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М. Влияние модификации наночастицами серебра на фотокаталитическую активность и оптические свойства диоксида титана // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017. Москва МГУ, Россия, С. 59.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
  14. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В. Исследование оптических и фотокаталитических свойств композиционных материалов  $Ag/TiO_2$ ,  $Ag/ZnO$  // **LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017)**, 11-16 марта 2017, Санкт Петербург, Россия. С. 119.  
[http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы\\_ФКС-2017.pdf](http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы_ФКС-2017.pdf)
  15. Хазова К.М., Лебедев В.А., Козлов Д.А., Колесник И.В., Гаршев А.В. Методы синтеза фотокаталитически активных нанокompозитов  $WO_3/TiO_2$  // **LI школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017)**, 11-16 марта 2017, Санкт Петербург, Россия, С. 124  
[http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы\\_ФКС-2017.pdf](http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы_ФКС-2017.pdf)
  16. Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Tishin P., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Testing of*

- titania microspheres mechanical properties by Hysitron PI-95 // Nanobrücken 2019 Nanomechanical Testing Conference and Bruker Hysitron User Meeting*, 19-21 февраля 2019, Berlin, Germany, С 117.  
[https://www.hysitron.com/media/nanobruecken-2019-program\\_final2.pdf](https://www.hysitron.com/media/nanobruecken-2019-program_final2.pdf)
17. Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya.Yu., Sakaev R.M., Tishin P., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Extension of in-situ indentation results by (S)TEM graphical data processing // Nanobrücken 2019 Nanomechanical Testing Conference and Bruker Hysitron User Meeting*, 19-21 февраля 2019, Berlin, Germany, С. 175.  
[https://www.hysitron.com/media/nanobruecken-2019-program\\_final2.pdf](https://www.hysitron.com/media/nanobruecken-2019-program_final2.pdf)
18. Полубояринов А.С., Лебедев В.А., Челпанов В.И., Козлов Д.А., Хазова К.М., Филиппов Я.Ю., Сакаев Р.М., Тишин П.В., Хохлов А.В., Гаршев А.В. *Микроструктура и механические свойства микросфер диоксида титана // XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2019»*, 8-12 апреля 2019, Москва, МГУ, Россия. С. 53.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)

**Флуоресцентные композиты на основе  
жидкокристаллических блок-сополимеров,  
полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS и  
низкомолекулярных холестериков**

*Абдуллаева Ш.Н.*

Руководители: к.х.н. Бугаков М.А.; д.х.н., проф. Бойко Н.И.

На сегодняшний день в сфере получения функциональных материалов большой интерес представляют синтез и исследование композитных полимер-неорганических систем. Особое место среди них занимают композиты на основе жидкокристаллических (ЖК) соединений, обладающих анизотропией свойств и чувствительностью к внешним полям, и неорганических полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ), характеризующихся уникальными оптическими свойствами. Основной проблемой при получении подобных гибридных систем является агрегация наночастиц и выделение их в отдельную фазу, что ведет к потере функциональных свойств композита.

Целью данной работы являлось получение и исследование свойств композитов на основе ЖК диблок-сополимеров и КТ CdSe/ZnS, а также смесей с низкомолекулярными холестериками. Один из субблоков диблок-сополимера содержит мезогенные группы, отвечающие за образование нематической ЖК фазы. Другой субблок состоит из звеньев поливинилпиридина и обеспечивает образование координационных связей между макромолекулой диблок-сополимера и ионами цинка, расположенными на поверхности КТ. Степень полимеризации ЖК-субблока оставалась постоянной, а поливинилпиридинового – варьировалась от 50 до 120 звеньев с целью проследить влияние данного параметра на способность диблок-сополимера стабилизировать КТ.

Подход к получению целевого композита основан на методике обмена лиганда. Протекание лигандного обмена контролировали по изменению характера диспергирования КТ в органических растворителях, а также методом <sup>1</sup>H ЯМР спектроскопии. Получены композиты с разным содержанием КТ (5, 10 и 15 масс.%). Морфология композитов и характер распределения в них КТ исследованы с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Фазовое поведение композитов изучено методом поляризационной оптической микроскопии. Оптические свойства

композитов исследованы методами УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии. Получены смеси с низкомолекулярными холестериками (1 масс. % КТ). Их структура и свойства исследованы методами флуоресцентной микроскопии и УФ-видимой и флуоресцентной спектроскопии.

Установлено, что в композитах на основе диблок-сополимеров и КТ (до 15 масс.%) образуется нематическая ЖК фаза, а наличие КТ не оказывает существенного влияния на её температуру плавления. Композиты, как и исходные диблок-сополимеры, характеризуются наличием микрофазово-разделенной структуры, причем КТ расположены преимущественно в микрофазах, содержащих звенья поливинилпиридина. Доказано отсутствие агрегации наночастиц во всех полученных композитах. Оптические свойства композитов аналогичны оптическим свойствам исходных КТ. Доказано, что наличие блок-сополимера стабилизирует КТ (до 1 масс.%) в низкомолекулярном холестерике. Полученные смеси обладают эллиптически-поляризованной флуоресценцией.

**Публикации студентки:** <https://istina.msu.ru/profile/AbdullaevaShN/>

1. Абдуллаева Ш.Н. *Флуоресцентные композиты на основе жидкокристаллических диблок-сополимеров и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 29-12 апреля 2019 года, [Электронный ресурс]. М: МАКС Пресс, 2019, С. 9.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_38\\_15612.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15612.htm)

## **Взаимосвязь молекулярного строения и фотооптических свойств азобензолсодержащих ЖК-полимеров**

*Подлесный А.К.*

Руководители: д.х.н., в.н.с. Бойко Н.И.; к.х.н., н.с. Бугаков М.А.

В последние десятилетия значительное внимание уделяется исследованию фотохромных азобензолсодержащих жидкокристаллических (ЖК) полимеров различного строения. Интерес к таким полимерам обусловлен их способностью сочетать «материаловедческие» свойства полимеров, такие как образование пленок и волокон с самоорганизованной структурой и анизотропными свойствами жидких кристаллов. Наличие азобензольных мезогенных групп в макромолекуле позволяет с помощью светового воздействия осуществлять ряд фотохимических процессов на молекулярном уровне, которые приводят к структурной перестройке матрицы и изменению ее оптических свойств за счет фотоиндуцированных ориентационных процессов. Всё это позволяет создавать на основе таких полимеров устройства для обратимой записи информации, голографические дифракционные решетки, поляризаторы, светофильтры и т.д. Поиск новых материалов для таких устройств стимулирует исследование закономерностей между химическим строением и фотооптическими свойствами таких соединений. Несмотря на большое количество работ, посвященных фотоориентационным явлениям в пленках азобензолсодержащих ЖК полимеров, систематические исследования влияния основных структурных элементов таких полимеров на характер протекания фотоиндуцированных процессов в их пленках при циклических изменениях направления поляризации падающего света, т.н. «усталостная прочность» отсутствуют.

Таким образом, целью данной работы является установление влияния химического строения азобензолсодержащих ЖК полимеров на характер фотоориентационных процессов, проходящих в их пленках под действием поляризованного света. В качестве объектов исследования были выбраны ЖК

полимеры с систематическим изменением структурных параметров макромолекул – основной цепи, длины спейсера  $n$ , соединяющего мезогенную азобензольную группу с полимерной цепью и природы конечного заместителя  $Y$  в азобензольном фрагменте (Рис.1). Такой подбор ЖК полимеров позволяет оценить роль каждого структурного элемента ЖК полимера в его фотоориентационном поведении.

Исследования полимеров проводили на их аморфизованных пленках, полученных методом спин-коутинга из растворов полимеров в ТГФ на стеклянной подложке. Полученные пленки облучали линейно-поляризованным светом, инициируя процесс фотоориентации мезогенных групп, и методом поляризационной спектроскопии определяли величину наведенного дихроизма  $D$  – степень ориентации азобензольных групп. После того, как достигалось максимальное значение дихроизма, образец облучали светом, изменяя положение поляризатора на перпендикулярное (процесс переориентации), после достижения фотостационарного состояния поляризатор возвращали на исходную позицию и продолжали облучение.

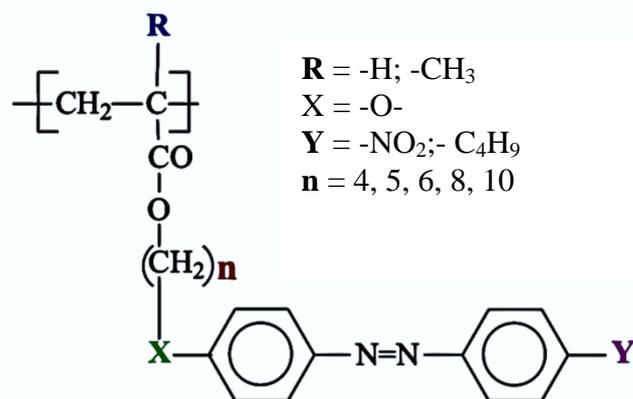


Рис.1. Химическая структура исследуемых в работе фоточувствительных ЖК полимеров.

В ходе облучения образцов полимеров со спейсерами 6, 8 и 10, независимо от природы конечного заместителя и полимерной цепи наблюдалось увеличение значения дихроизма, что говорит о том, что происходит процесс фотоориентации азобензольных групп так, чтобы их длинные оси располагались перпендикулярно плоскости поляризации падающего света. В тоже время скорость нарастания и значения дихроизма больше для полимеров с коротким спейсером ( $n=4, 6$ ). Процесс переориентации азобензольных групп полимеров сопровождается значительным снижением абсолютных значений  $D$  для полимеров с  $n = 4, 6$ , причем это снижение увеличивается при многократном повторении циклов фотопереориентации. Для полимеров с  $n=10$  в ходе процесса переориентации значения  $D$  приближаются к нулю. Анализ спектров поглощения пленок полимеров показал, что в ходе циклов их облучения часть азобензольных групп выстраивается перпендикулярно плоскости подложки (т.н. гомеотропная ориентация) что и приводит к уменьшению значений  $D$ , причем акрилаты более склонны принимать гомеотропное положение. Тенденция к гомеотропной ориентации азобензольных групп в ходе облучения наиболее ярко выражена у полимеров с длинным спейсером и с неполярной конечной группой.

**Публикации студента:** <http://istina.msu.ru/profile/podlesn98/>

1. Подлесный А.К. Анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных металлов // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 104. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_33\\_8298.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm)

2. Подлесный А.К. Анионообменные свойства слоистых гидроксосолей редкоземельных металлов (*Y, Gd, Eu*) // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, С. 113.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
3. Подлесный А.К., Япрынцев А.Д. Анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных металлов // **VI КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Тезисы докладов.** 9-12 апреля 2016 г. Москва, С. 183.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/6\\_konferentciya\\_molodih\\_uchenih\\_tezisi\\_2016.pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/6_konferentciya_molodih_uchenih_tezisi_2016.pdf)
4. Подлесный А.К., Япрынцев А.Д. Особенности реакций ионного обмена с участием слоистых гидроксидов редкоземельных элементов // **VII КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Тезисы докладов.** - 9-12 апреля 2017 г. Москва, С. 161.  
[http://www.igic.ras.ru/docs/council\\_young\\_scientists/tezisi\\_vii\\_konferentcii\\_2017\\_g..pdf](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf)
5. Подлесный А.К., Анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных металлов (*Y, Gd, Eu*) // Материалы XXVII Менделеевской конференции молодых ученых, 23-28 апреля 2017 года. С. 21.  
[http://www.chemeco.ru/netcat\\_files/File/27\\_Tezisy\\_blok.pdf](http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf),
6. Подлесный А.К. Особенности фотоориентационных процессов в пленках азобензолсодержащих гомополимеров // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 149.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_38\\_15612.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15612.htm)

## **Поведение U(VI) и Np(V) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов**

*Гусев И.В.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.; к.х.н., с.н.с. Власова И.Э.

Одной из актуальных проблем ядерной энергетики является разработка методов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) и их долговременного хранения. Современная концепция, принятая в России, заключается в долгосрочной безопасной изоляции ЖРО в глубинных пластах-коллекторах. Пласт-коллектор – это водоносный горизонт пористых пород, отделенный от верхних водоносных горизонтов (в том числе и питьевых) и от биосферы глинистыми водоупорными слоями для предотвращения вертикальной миграции. Долгоживущие актиниды Np(V) и U(VI) связываются с твердой фазой в условиях пласта-коллектора. При этом остается не выясненным механизм их связывания и роль продуктов гидролиза катионов ЖРО и песков пласта-коллектора в нем.

Таким образом, целью данной работы является определение закономерностей поведения Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора ЖРО. Для решения поставленной цели было необходимо определить степень связывания Np(V) и U(VI) с твердой фазой в условиях пласта-коллектора ЖРО, установить влияние отдельных компонентов песков пласта-коллектора (глина, кварц) и компонентов растворов ЖРО на распределение актинидов по формам, определить влияние времени и температуры на поведение Np(V) и U(VI).

Для этого были проведены эксперименты в гидротермальных условиях (150°C, 50 ч. – 1 нед.), в которых варьировались значения рН, а также присутствие кварца,

глины и самих песков пласта-коллектора, для выявления влияния температуры на поведение  $\text{Np(V)}$ , она варьировалась от  $25^\circ\text{C}$  до  $150^\circ\text{C}$ . Для определения форм нахождения  $\text{U(VI)}$  и  $\text{Np(V)}$  в условиях эксперимента было исследовано их поведение при кислотном выщелачивании ( $\text{pH}=1,3$ ) и последовательное выщелачивание по методике Тессьера.

В ходе работы был выяснен состав твердой фазы, образующейся при гидротермальной обработке раствора, симулирующего ЖРО при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 50 часов. Основными фазами являются различные гидроксиды/метагидроксида алюминия: байерит ( $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ ), бемит ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) и дойелит ( $3\alpha\text{-Al(OH)}_3\cdot\gamma\text{-AlO(OH)}$ ). При этом  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  остаются в растворе.

Для  $\text{U(VI)}$  было выяснено, что при взаимодействии с раствором, симулирующим ЖРО, при увеличении значения  $\text{pH}$  происходит монотонное увеличение процента его связывания. При этом добавление кварца в систему не оказывало значительного влияния на результат. При введении в систему породы пласта-коллектора, процент связывания  $\text{U(VI)}$  значительно повышается. Аналогичное повышение степени связывания наблюдается при добавлении в систему глинистых минералов, являющимися одними из основных компонентов песков пласта-коллектора. При низких значениях  $\text{pH}$  (до 3,5), наличие глины является решающим фактором в поведении  $\text{U(VI)}$ , при высоких значениях  $\text{pH}$  (3,5 – 5,5) происходит одновременная сорбция урана на глинах и гидроксидах/метагидроксидах алюминия. Также было установлено, что при кислотном выщелачивании десорбция урана в системе, содержащей кварц, повышается со временем с 10 до 55% и достигает равновесия за 45 дней. В случаях, когда  $\text{U(VI)}$  связан с породой и/или (мета)гидроксидами алюминия степень десорбция не превышает 30% (более года.) Из последовательного выщелачивания видно, что основной формой нахождения урана является нерастворимый остаток.

В случае  $\text{Np(V)}$  было показано, что процент его связывания с твердой фазой при значениях  $\text{pH}$  до 4,5 не превышает 20%, однако в отличие от урана трудно определить какой отдельный компонент песков пласта-коллектора вносит решающий вклад в поведение актинида. В случае  $\text{Np(V)}$ , при кислотном выщелачивании, аналогичный урану процент десорбции достигается за более короткий промежуток времени (менее недели), что можно объяснить более слабым связыванием актинида с твердой фазой. Также даже при комнатной температуре без изменения  $\text{pH}$  для нептуния характерна десорбция, которая наименее заметна для систем с глиной. Последовательное выщелачивание нептуния показало, что он еще в большей степени, чем урана находится в труднорастворимом остатке.

### Публикации студента <https://istina.msu.ru/profile/igusev/>

1. Гусев И.В., Романчук А.Ю., Власова И.Э., Захарова Е. В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. *Поведение  $\text{U(VI)}$  в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Радиохимия**, 2018, №60, С. 376-379.  
Gusev I.V., Romanchuk A.Yu, Vlasova I.E., Zakharova E.V., Volkova A.G., Kalmykov S.N. *Behavior of  $\text{U(VI)}$  under the Conditions of a Reservoir Bed for Liquid Radioactive Waste*// **Radiochemistry**, 2018, V. 60, № 4, P.440–443.  
<https://doi.org/10.1134/s1066362218040148>
2. Романчук А.Ю., Гусев И.В., Власова И.Э., Петров В.Г., Кузьменкова Н.В., Егорова Б.В., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. *Взаимодействие плутония с железо- и хром-содержащими осадками в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Радиохимия**, 2016, №58, С. 568-572.  
Romanchuk A.Yu., Gusev I.V., Vlasova I.E., Petrov V.G., Kuzmenkova N.V., Egorova B.V., Zakharova E.V., Volkova A.G., Kalmykov S.N. *Interaction of plutonium with iron- and chromium-containing precipitates under the conditions of reservoir bed for liquid*

- radioactive waste* // **Radiochemistry**, 2016, V.58, №.6, P. 662-665.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362216060151>
3. Гусев И.В. *Поведение Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 21.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/15619/uid100664\\_c18e75d7cfe63156c77f15a3bf6b0a053b9d3e7b.doc](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/15619/uid100664_c18e75d7cfe63156c77f15a3bf6b0a053b9d3e7b.doc)
  4. Гусев И.В., Романчук А.Ю., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Власова, И.Э. *Формы Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **IX Российская конференция с международным участием Радиохимия 2018: Сборник тезисов**, г. Санкт-Петербург, 17 – 21 сентября 2018 г. Санкт-Петербург, С. 214.
  5. Гусев И.В. *Формы Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 10.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_12\\_13678.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13678.htm)
  6. Гусев И.В. *Фазы, определяющие поведение Pu, Np, U в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Сборник тезисов XXVII менделеевской конференции молодых учёных**. Уфа. 2017, С.11.  
[http://chemeco.ru/netcat\\_files/File/27\\_Tezisy\\_blok.pdf](http://chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf)
  7. Гусев И.В. *Состав и морфология Fe, Cr -фаз, выпадающих из кислых растворов в условиях пласта-коллектора* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С.18.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_11\\_8609.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm)

## **Синтез нанодисперсного CeO<sub>2</sub> и исследование его растворимости в водных растворах**

*Конюхова А.Д.*

Руководители: м.н.с. Плахова Т.В.; к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.

Формирование наночастиц в водных растворах и их дальнейшая судьба является важной информацией как для разработки новых технологических схем, так и для решения проблем, связанных с безопасностью окружающей среды. Диоксид церия является одним из наиболее востребованных в современных технологиях материалов, особенно в нанодисперсном состоянии. CeO<sub>2</sub> перспективен для применения в составе разнообразных катализаторов, полирующих смесей, УФ-фильтров и т.д. С другой стороны, CeO<sub>2</sub> является основным нерадиоактивным аналогом PuO<sub>2</sub>, поэтому особенности поведения наночастиц диоксида церия могут быть использованы для предсказания поведения плутония в окружающей среде. В литературе существует много сведений о формировании CeO<sub>2</sub> в водных растворах, однако процессы, происходящие с твёрдой фазой со временем, а также их связь с размером частиц, морфологией и химической предысторией остаются практически не изученными.

Таким образом, целью работы стал синтез наночастиц CeO<sub>2</sub> методом химического осаждения и исследование их поведения в водных растворах.

Для синтеза образцов диоксида церия был выбран метод химического осаждения наночастиц из растворов солей основанием; в качестве исходных солей были

использованы соли церий (IV) аммоний нитрат ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>) и нитрат церия (III) (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O). В работе варьировались следующие условия синтеза: значение pH осаждения (2 ÷ 12), концентрация исходных солей церия (10<sup>-4</sup>, 10<sup>-3</sup>, 0,1 и 0,8М). Далее морфология и структурные особенности полученных образцов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгенофазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Агрегативная устойчивость суспензий определялась путем измерения ζ-потенциала при различных значениях pH. Для исследования растворимости полученных наночастиц диоксида церия в водных растворах (ионная сила 0,01М) был использован метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Для определения концентрации церия в растворе, непосредственно перед измерениями, осадок отделяли путем длительного центрифугирования при 38000g.

По данным РФА и электронной дифракции, вне зависимости от условий синтеза, все полученные в работе образцы представляют собой кристаллические наночастицы CeO<sub>2</sub> со структурой флюорита. При синтезе наночастиц из соли церия (IV) образуются кристаллиты со средним размером порядка 3 нм вне зависимости от значения pH осаждения и концентрации исходной соли церия (IV). В то же время увеличение концентрации соли церия (III) от 10<sup>-4</sup> до 0,8М способствует увеличению частиц от 2 до 8 нм, соответственно.

Для экспериментального исследования растворимости были выбраны образцы с размером частиц 2 и 8 нм в виде свежесосажденной суспензии и после термической обработки: высушенные на воздухе при 40°C, 150°C или отожженные при 500°C. Исходя из полученных кинетических зависимостей растворимости при pH=4 установлено, что термическая обработка при 40°C и 150°C влияет на равновесную растворимость, но не влияет на кинетику процесса. Для суспензии свежесосажденных наночастиц равновесная растворимость при pH=4 составляет порядка 1×10<sup>-4</sup> М, а после сушки - 1×10<sup>-5</sup> М. Высокотемпературный отжиг (500°C) значительно замедляет кинетику растворения. При повторном растворении этих же образцов, путем замены маточных растворов на новые с таким же значением ионной силы и pH, влияния сушки на растворимость было менее значительным. Для объяснения полученных результатов образцы CeO<sub>2</sub> были проанализированы с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения и термогравиметрии.

По полученным данным можно говорить об изменении образцов в процессе термической обработки: размер частиц и их термическая обработка влияют на форму спектров рентгеновского поглощения высокого разрешения. Для свежесосажденных и сушеных при 40°C частиц CeO<sub>2</sub> размером 2 и 8 нм были получены данные о равновесной растворимости в диапазоне pH 2 ÷ 6. Также было проведено термодинамическое моделирование равновесной растворимости свежесосажденных и высушенных наночастиц размером 2 и 8 нм и высчитано произведение растворимости для данных образцов.

#### **Публикации студентки: <https://istina.msu.ru/profile/anaskon/>**

1. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Синтез нанодисперсного CeO<sub>2</sub> и исследование его растворимости в водных растворах // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»* 9-12 апреля 2019 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2019, С. 61. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
2. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO<sub>2</sub> в водных растворах // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»*, г. Санкт-Петербург, Россия, 17-21 сентября 2018, С.184. <http://www.radiochemistry2018.ru/tez.html>

3. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Seregina I.F., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. **Solubility of nanoceria: size and surface effects** // ISSP-2018, Тур, Франция, 15-20 июля 2018, С. 120. <http://issp18.org/book-of-abstracts>
4. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO<sub>2</sub> в водных растворах: влияние размера и термической обработки* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018, С. 61. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
5. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. *Cerium dioxide nanoparticles behaviour in aqueous solutions* // **16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere**, Барселона, Испания, 10-15 сентября 2017, С. 338. [https://www.migration2017.org/Content/PublicArea/Book\\_of\\_abstracts\\_v3.1\\_0906.pdf](https://www.migration2017.org/Content/PublicArea/Book_of_abstracts_v3.1_0906.pdf)
6. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Поведение наночастиц диоксида церия в водных растворах* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, С. 60. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
7. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю. *Изучение влияния pH на формирование наностержней диоксида церия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 28. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2016/data/section\\_11\\_8609.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm)