

Материалы к защитам магистерских диссертаций 2015



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной Аттестационной Комиссии	6
Расписание защит магистерских диссертаций	8
Аннотации магистерских диссертаций	12
Аннотации магистерских диссертаций на английском языке	
English versions of the theses annotations	47

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускаются магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия».

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Ко-

ординационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения материалов» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты 2 года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев).

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

В магистранты-выпускники 2015 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт металлургии и материаловедения РАН, Институт общей и неорганической химии РАН, Институт физики твердого тела РАН, Федеральный медицинский исследовательский центр имени В.А. Алмазова, Институт биоорганической химии имени Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Институт элементоорганических соединений РАН, Институт нефтехимического синтеза РАН, Национальный исследовательский Томский государственный университет.

Зарубежную стажировку в текущем году студенты проходили в таких учебно-научных и научных центрах как University of Duisburg-Essen (Германия), National Institute for Materials Science (Япония), University of North Carolina at Chapel Hill (США), Исследовательский центр Nissan (Япония), Ruhr Un-

iversität Bochum (Германия), University of Helsinki (Финляндия), Drexel University (США).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2011-2015 годы представлено в таблице.

	2010	2011	2012	2013	2014
Число студентов, защищавших диплом	17	23	21	23	18
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	3	0	1	0
Число студентов, имеющих публикации	17	21	20	21	16
Общее число публикаций,	283	342	222	247	132
из них статей,	80	64	52	54	29
заявок на патент	2	1	0	0	1
патентов	2		6	0	0
Число оценок «отлично»	12	18	20	20	14
«хорошо»	4	4	1	1	3
«удовлетв.»	1	0	0	2	1
«неудовл.»	0	1	0	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	4	4	4	5	5
Число дипломов с отличием	7	5	7	15	7
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	11	10	12	10	11

В 2015 году магистерские диссертации будут защищать 19 выпускников. Общее число их публикаций составляет 196, из них 32 статей, 4 патента на изобретение и 3 заявки на патент. Магистерские диссертации выполнялись на кафедрах неорганической химии, высокомолекулярных соединений, химической технологии и новых материалов, энзимологии, органической химии и радиохимии химического факультета МГУ, на кафедре наноматериалов ФНМ МГУ, в ИОНХ им. Н.С. Курнакова и ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная Комиссия, возглавляемая директором Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук Алымовым Михаилом Ивановичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ

1.	Алымов Михаил Иванович (председатель)	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., директор Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН
2.	Солнцев Константин Александрович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., и.о. декана ФНМ МГУ
3.	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
4.	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института общей и неорганической химии РАН
5.	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
6.	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
7.	Бойнович Людмила Борисовна	член-корр. РАН, доктор физ.-мат. наук, гл. научн. сотр. Института физической химии и электрохимии РАН
8.	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
9.	Мешалкин Валерий Павлович	чл. корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики РХТУ
10.	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
11.	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева
12.	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор химич. наук, проф., ИФХЭ РАН
13.	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН
14.	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химический ф-т МГУ
15.	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора Института общей и неорганической химии РАН

16.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
17.	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора Инсти- тута металлургии и материаловедения РАН
18.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
19.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
20.	Юровская Марина Абрамовна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
21.	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
22.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
23.	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
24.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
25.	Колесник Ирина Валерьевна (секретарь ГАК)	кандидат хим. наук, ассистент, ФНМ МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2015 г.

26 мая (вторник)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Калякина Алёна Сергеевна	Синтез, структура и фотофизические свойства фторбензоатов лантанидов с различной степенью фторирования лиганда	лаб. химии корд. соедин., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., докторант Уточникова В.В.	д.х.н., проф. Вацадзе С.З. каф. органич. химии, химич. ф-т МГУ
2	Белова Алина Игоревна	Реакции восстановления кислорода на углеродных электродах в апротонных средах	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М.	к.х.н., м.н.с. Никитин О.М., каф. органич. химии, химич. ф-т МГУ
3	Захарченко Татьяна Константиновна	Морфология литий-содержащих продуктов восстановления кислорода в апротонных средах	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М.	д.х.н., зав. лаб. Приходченко П.В., ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
4	Япрынцев Алексей Дмитриевич	Синтез и анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных элементов	Лаб. методов получения и диагностики наноматериалов, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН	к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.	к.х.н., с.н.с. Рюмин М.А., лаб. терм. анализа и калориметрии ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
5	Мартынова Наталья Александровна	Синтез пористых пленок золота для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	каф. наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., асс. Григорьева А.В., д.х.н., проф. Гудилин Е.А.	д.х.н., доцент Васильев С.Ю., каф. электрохимии, химич. ф-т МГУ

27 мая (среда)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Сарычева Ася Сергеевна	Полифункциональные микро-частицы, декорированные серебром, для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния	каф. наноматериалов, ФНМ МГУ	д.х.н., проф. Гудилин Евгений Алексеевич	к.ф.-м.н., с.н.с. Осминкина Л.А., каф. низких температур и сверхпроводимости, физич. ф-т МГУ
2	Ивашков Олег Валерьевич	Строение и свойства комплексов анионных липосом с блоксополимерами на основе кватернизованного 2-винилпиридина и этиленоксида.	лаб.полимеризационных процессов, каф. высокомолек. соед., химич. ф-т МГУ	к.х.н., доцент Ефимова А.А.; к.х.н., с.н.с. Сыбачин А.В.	к.х.н., доцент Жирнов А.Е., лаб. функциональных полимеров и полимерных мат-лов, каф. высокомолекулярных соединений, химич. ф-т МГУ
3	Ёров Хурсанд Эльмуродович	Синтез и свойства смешанных аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	Лаб. методов получения и диагностики наноматериалов, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН	к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.	к.х.н., с.н.с. Новикова С.А., лаб. ионики функциональных мат-лов ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
4	Бикбова Гульдар Нагимовна	Формирование и исследование наноструктурированного материала для медицинских изделий типа «стент» с улучшенными эксплуатационными свойствами	лаб. прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, ИМЕТ им. А.А. Байкова, РАН	д.т.н., зам. директора ИМЕТ РАН Колмаков А.Г.	к.т.н., с.н.с. Лукьянова Е.А., лаб. металловедения цветных и редких металлов ИМЕТ им. А.А. Байкова, РАН
5	Голубев Ярослав Владимирович	Литий-содержащие фосфаты ванадия как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов	лаб. неорганич. кристаллохимии, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	в.н.с, к.х.н. Хасанова Н.Р.	к.х.н., доцент Брылёв О.А., каф. наноматериалов ФНМ МГУ

28 мая (четверг)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Ефремова Мария Владимиров- на	Синтез, функцио- нализация и физи- ко-химическое ис- следование нано- частиц магнетита для биомедицин- ского применения	лаб. хим. ди- зайна биона- номат-лов, каф. энзимоло- гии, химич. ф- т МГУ; лаб. биологически активных орг. соед., каф. орг. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Клячко Н.Л.; д.х.н., доц. Мажуга А.Г.	к.х.н., асс. Абакумов М.А., ГБОУ ВПО РНИМУ им. Н.И. Пирого- ва Минздра- ва России
2	Алексашкин Антон Дмитриевич	Наноразмерные комплексы супер- оксиддисмутазы для терапии ней- родегенеративных заболеваний	лаб. хим. ди- зайна биона- номатериалов, каф. энзимоло- гии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Клячко Н.Л.; к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.	к.х.н., в.н.с. Кост О.А., лаб. постге- номной хи- мии, каф. химической энзимологии, химич. ф-т МГУ
3	Кузнецов Илья Игоревич	Разработка липо- сом для адресной доставки циспла- тина в опухоль головного мозга с повышенной экс- прессией фактора роста эндотелия сосудов	лаб. хим. ди- зайна биона- материалов, каф. энзимоло- гии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.; д.х.н., проф. Клячко Н. Л.	д.х.н. доцент Кудряшова Е.В., каф. химической энзимологии, химич. ф-т МГУ
4	Грачёва Надежда Николаевна	Сорбция Am(III) на ортофосфатах редкоземельных элементов	лаб. дозимет- рии и радиоак- тивности окр. среды, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Калмыков С.Н., к.х.н., н.с. Роман- чук А.Ю.	д.х.н., в.н.с. Ширяев А.А., ИФХЭ им. Фрумки- на, РАН

29 мая (пятница)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Гончарова Анна Сергеевна	Формирование одномерных наноструктур на основе висмута методом темплатного электроосаждения	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	в.н.с., к.х.н. Напольский К.С.	к.х.н., с.н.с. Дрожжин О.А., лаб. мат-лов для электрохим. процессов, каф. электрохимии, химич. ф-т МГУ
2	Чернова Екатерина Александровна	Транспортные свойства полимерных и композиционных мембран на основе анодного оксида алюминия	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доцент Елисеев А.А.	к.т.н., доцент Фарносова Е.Н., РХТУ им. Д. И. Менделеева
3	Горчаков Дмитрий Станиславович	Мессбауэровское исследование мультиферроика BiFeO_3	лаб. ядерно-химического материаловедения, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Соболев А.В.	к.ф.-м.н., доцент Зверева Е.А., каф. физики низких температур и сверхпроводимости, физич. ф-т МГУ
4	Плохих Александр Владимирович	Тонкие пленки мультиферроиков $\text{LuFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mg}$): новые синтетические подходы, структура и свойства	лаб. химии корд. соед., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н. проф. Кауль А.Р.	д.х.н., в.н.с., Шляхтин О.А., лаб. неорг. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
5	Тимошкин Илья Алексеевич	Базальтовые волокна с повышенной прочностью и композиционные материалы на их основе	лаб. технологии функциональных материалов, каф. хим. техн. и новых материалов, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Гутников С.И.	к.х.н., с.н.с. Булгаков Б.А., лаб. высоких давлений, каф. химической технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ

Аннотации магистерских диссертаций

Синтез, структура и фотофизические свойства фторбензоатов лантанидов с различной степенью фторирования лиганда

Калякина А.С.

Руководитель: к.х.н., докторант Уточникова В.В.

Получение комплексов лантанидов с органическими лигандами с заданными строением и люминесцентными свойствами в настоящее время является крайне актуальной задачей. На протяжении уже нескольких десятилетий число научных публикаций, посвященных данной тематике, стремительно растет. Длительные времена жизни возбужденного состояния и большие значения стоксова сдвига делают комплексы лантанидов превосходными кандидатами для различных применений, в том числе биологических и медицинских. Однако биологические применения требуют сочетания яркой люминесценции, растворимости в воде и нетоксичности. Поиск координационных соединений лантанидов, удовлетворяющих всем этим требованиям, остается актуальной, но довольно трудной задачей.

Ароматические карбоксилаты лантанидов обладают высокой эффективностью люминесценции – до 100%, – и потому являются крайне интересными объектами, в том числе и для биоприменений (Рис. 1). К сожалению, из-за полимерного строения большинство ароматических карбоксилатов лантанидов обладают низкой растворимостью как в воде, так и в органических растворителях, что препятствует их широкому применению для решения различных задач материаловедения.

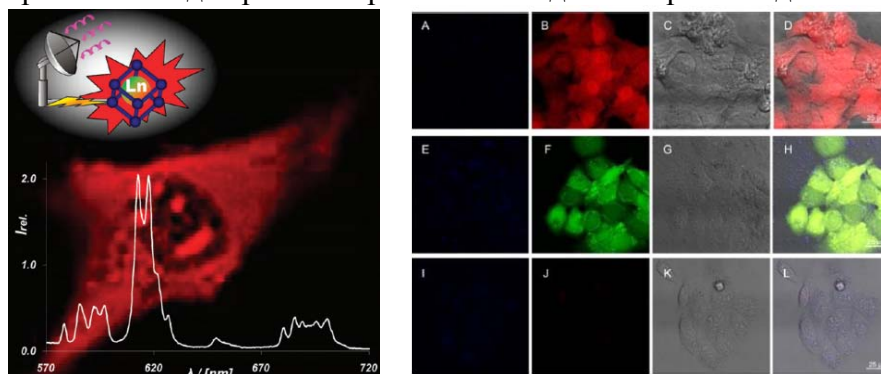


Рис. 1 а) иллюстрация использования комплексов лантанидов в качестве биомаркеров б) применение люминесцентных биомаркеров в клетках HeLa, масштаб 25мкм

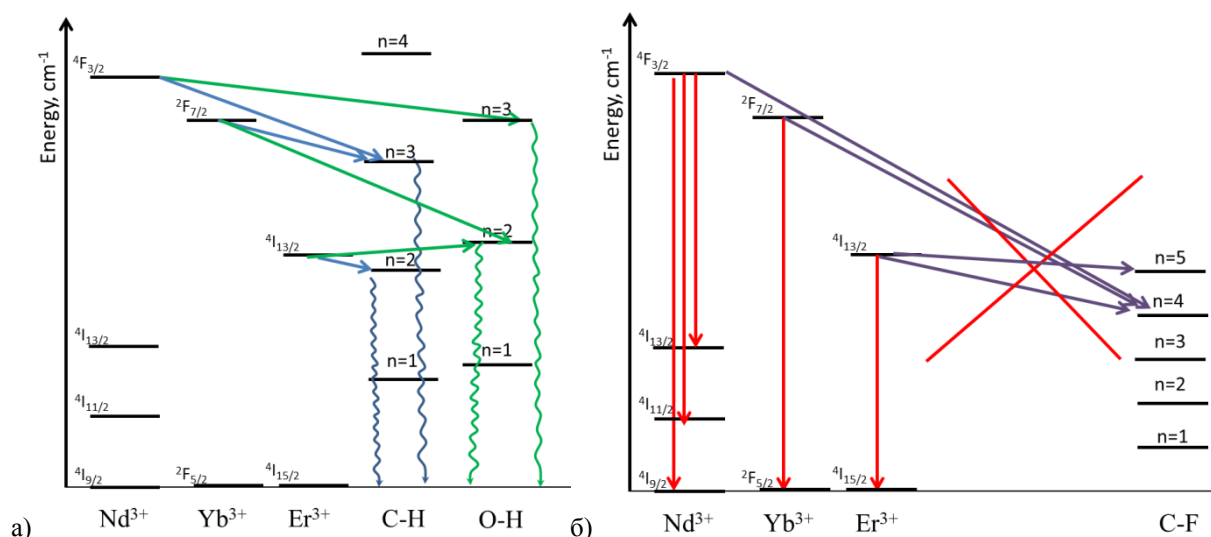


Рис. 2 (а) Иллюстрация гашения люминесценции ИК-излучающих лантанидов Nd³⁺ (11400, 9470, 7508 см⁻¹) Yb³⁺ (10230 см⁻¹) и Er³⁺ (6490 см⁻¹) за счет высокочастотных колебаний связей C-H (3030 см⁻¹), O-H (3400 см⁻¹) б) Иллюстрация эффективной люминесценции ИК-излучающих лантанидов при замене C-H групп на C-F группы (1000-1400 см⁻¹)

В данной магистерской диссертации в качестве одного из способов увеличения растворимости предлагается использовать фторирование органического лиганда. Этот прием может позволить не только повысить растворимость комплексов лантанидов, но и увеличить эффективность их люминесценции за счет уменьшения эффекта гашения лигандов. Целью работы стало выявление влияния степени фторирования бензоат-аниона на строение, люминесцентные свойства и растворимость их комплексов с лантанидами.

В данной магистерской диссертации показано, что эти материалы могут сочетать в себе яркую люминесценцию как в видимом, так и в ИК диапазоне, растворимость в воде и большинстве доступных органических растворителей. на примере 2,3,4,5,6-пентафторбензоатов лантанидов (III) продемонстрированы фундаментальные особенности строения комплексов лантанидов в порошках и монокристаллах с помощью порошковой (PXRD) и монокристалльной (XRD) рентгеновской дифракции, а также люминесцентной спектроскопии. Кроме того, был разработан методологический подход для определения локальных структур комплексов лантанидов в растворах, основанный на совокупности данных EXAFS-спектров на краю полосы поглощения центрального иона и ЯМР спектроскопии в присутствии парамагнитных ядер.

Для выявления влияния степени фторирования лиганда на строение и свойства фторбензоатов лантанидов, в качестве объектов исследования были выбраны комплексы, лигандами в которых выступали анионы следующих карбоновых кислот: 2,3,4,5-тетрафторбензойной (HVfb), 2,3,4,5-тетрафтор-6-нитробензойной (HNvfb), 2,3,6-трифторбензойной (H236tfb), 2,4,5-трифторбензойной (H245tfb), 2-хлор-6-фторбензойной (H26clfb) (Рис. 3). Практически все выбранные лиганды сенсibiliзируют люминесценцию лантанидов как в видимом, так и в ИК диапазоне. Исключение составляют комплексы с анионом (Nvfb)⁻, отсутствие люминесценции которых объясняется наличием нитро-группы в ароматической системе лиганда, которая является одним из наиболее эффективных гасителей люминесценции лантанидов. По данным XRD было показано, что увеличение числа атомов фтора в бензольном кольце лиганда снижает ядерность комплексов. Наряду с этим в данной магистерской диссертации показано, что увеличение числа фтор-заместителей в бензольном кольце увеличивает растворимость и уменьшает устойчивость комплексов лантанидов, а также снижает их токсичность для живых клеток (Рис. 4).

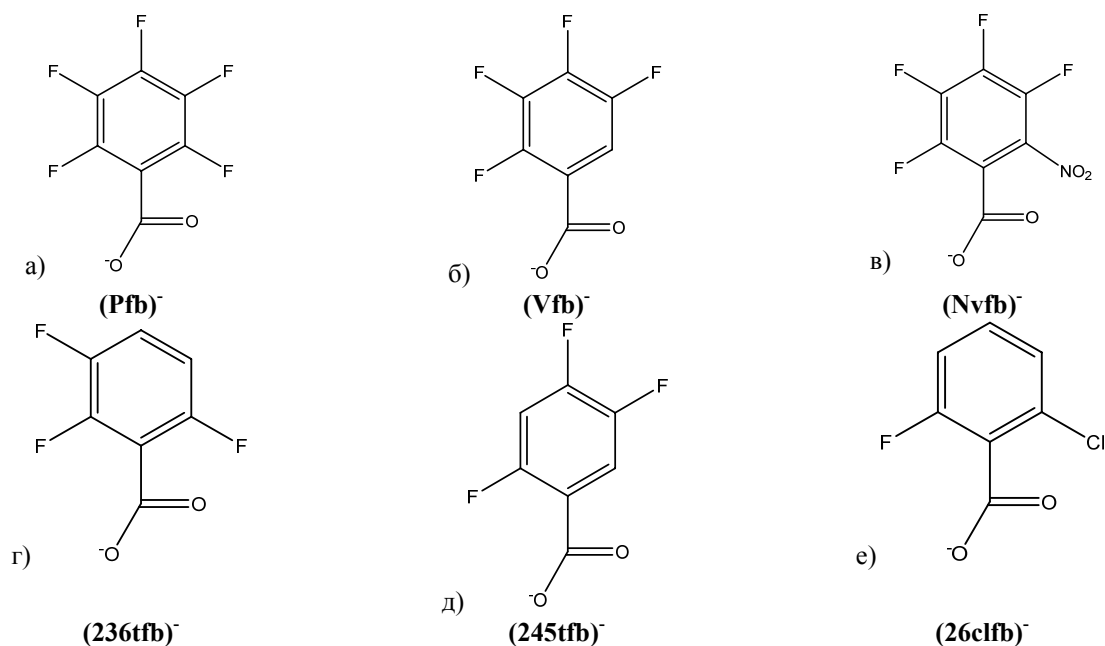


Рис. 3 Лиганды, используемые в данной работе

Показано, что увеличение квантового выхода комплекса европия за счет образования гетерометаллического комплекса тербия-европия возможно в случае пентафторбензоатов и невозможно в случае тетрафторбензоатов, что связано с тем, что лимитирующие стадии люминесценции для них различны.

По итогам проведенного исследования показана перспективность использования фторбензоатов лантанидов в качестве фотолюминесцентных материалов, а комплексы $Tb(236tfb)_3(H_2O)$, $Eu(vfb)_3(H_2O)$, $TbEu(pfb)_3(H_2O)$, $Nd(vfb)_3(H_2O)$ и $Er(pfb)_3(H_2O)$ рекомендованы в качестве излучателей в видимом и ИК диапазоне.

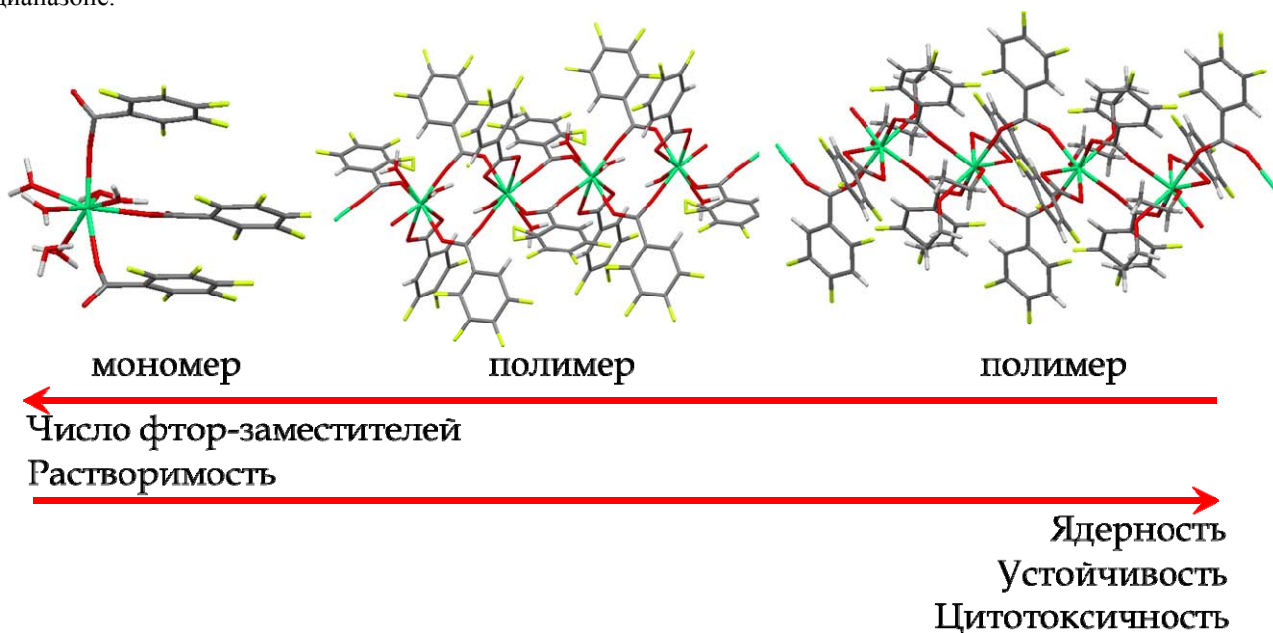


Рис. 4 Выявленные закономерности влияния степени фторирования лиганда на строение и свойства фторбензоатов

Публикации выпускника:

1. Utochnikova V., Kalyakina A., Lepnev L., Kuzmina N., *Luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides by surface complex formation with aromatic carboxylates*// **Journal of Luminescence**, 2015. DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.03.033
2. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. *New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates*// **Inorganic Chemistry Communications**, 2012, V. 16, C. 4-7 DOI: 10.1016/j.inoche.2011.11.009

3. Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Kuzmina N. *Emission layers for organic light emitting diodes and methods for their preparation*// **Patent** WO 2015/030627
4. Уточникова В.В., Калякина А.С., Кузьмина Н.П. *Способ получения эмиссионных слоев*// **Патент** РФ № 2013139931 28.08.2013
5. Уточникова В.В., Калякина А.С., Кузьмина Н.П. *Способ получения тонких пленок координативных соединений*// **Патент** РФ № 2469124 23.05.2011
6. Kalyakina A., Utochnikova V., Zubavichus Y., Kuzmina N., Bräse S. et al. *Highly luminescent, water-soluble Lanthanide Pentafluoro-benzoates: syntheses, structures and photophysics*//**Chemistry - A European Journal**, submitted
7. Kalyakina A., Utochnikova V., Sokolova E., Zubavichus Y., Kuzmina N., et al. *OLED thin film fabrication from poorly soluble terbium o-phenoxybenzoate through soluble mixed-ligand complexes*// **Organic Electronics**, submitted
8. Utochnikova V., Kovalenko A., Burlov A., Marciniak L., Ananyev I., Kalyakina A., Kurchavov N., and N. P. Kuzmina *Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazones*// **Dalton Transactions**, submitted
9. Utochnikova V., Kalyakina A., Grishko A., Kovalenko A., Marciniak L., Van Deun R., Bräse S., Lepnev L., Kuzmina N. *Lanthanide complexes with fluorinated aromatic carboxylates for visible and near-infrared luminescence*// **Proceedings to SPIE Photonics**, USA, 2014
10. Kalyakina A.S., Sokolova E.Yu., Vaschenko A.A., Lepnev L.S., Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. *High Efficiency Organic Light-Emitting Diode Based on UV stable Terbium Aromatic Carboxylates*// **SID Mid-Europe Spring Meeting 2013**, Ghent, Belgium, 2013, С. 19 <http://sid.elis.ugent.be/proceedings.php>
11. Соколова Е.Ю., Калякина А.С., Уточникова В.В., Тонкие пленки ароматических карбоксилатов РЗЭ для применения в органических светодиодах//**V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН**, сборник тезисов, Москва, 14-17 апреля **2015**
12. Солодухин Н. Н., Асландуков А. Н., Калякина А. С. и др. *Замещенные тетрафторбензойные кислоты и люминесцирующие комплексы лантанидов на их основе*// **V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН**, сборник тезисов, Москва, 14-17 апреля **2015**
13. Калякина А., Уточникова В., Кузьмина Н.П., Bräse S., *Водорастворимые ароматические карбоксилаты лантанидов: синтез, фотофизические свойства и структурные особенности*// **XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, тезисы докладов, Изд-во Казан. ун-та, Казань, с. 681, 2014
14. Utochnikova V., Kalyakina A., Lepnev L., Kuzmina N., "Surface complex formation for luminescence enhancement of nanosized ytterbium and europium fluorides **XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, тезисы докладов, Изд-во Казан. ун-та, Казань, 2014
15. Калякина А. *Фторбензоаты лантанидов: синтез, фотофизические свойства и исследование с помощью спектроскопии ЯМР*// **IV конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, ИОНХ РАН**, сборник тезисов, Москва, 15-18 апреля **2014, стр. 68-69**
16. Utochnikova V., Kalyakina A., Grishko A., Kovalenko A., Marciniak L., Van Deun R., Bräse S., Lepnev L., Kuzmina N. *NIR emitting lanthanide coordination compounds for use as biomarkers*// **International Conference on Luminescence**, Book of Abstracts, Wrocław, Poland, October 15, 2014
17. Utochnikova M., Zaitsev K., Kalyakina A., Solodukhin N., Dikhtyar Yu., Kuzmina N. *Lanthanide pentafluorobenzoate based luminescent biomarkers and their modification for further bioapplications*// **4th international nanotechnology conference NanoIsrael 2014**, Israel, 2014

18. Utochnikova V., Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Kuzmina N. *Solution processed OLEDs with luminescent lanthanide aromatic carboxylate thin films as active layers*// **E-MRS -Europe Spring Meeting 2014**, book of abstracts, p. 3
19. Utochnikova V.V., Kalyakina A.S., Sokolova E.Yu, Vaschenko A.A., Lepnev L.S., Kuzmina N.P. Terbiu Aromatic Carboxylate-Based Organic Light-Emitting Diodes// **International Conference Nano 2014**, book of abstracts, Moscow, 2014
20. Сергеев П.Г., Калякина А.С., *Синтез и характеристика люминесцирующих комплексов лантанидов с 2-фтор-6-хлорбензойной кислотой*//, **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014
21. Соколова Е., Калякина А. *Создание OLED на основе ароматических карбоксилатов европия и тербия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014 секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», стр. 103 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
22. A. Kalyakina, E. Sokolova, V. Utochnikova, S. Bräse *Toward the efficient NIR- and visible emitters based on luminescent lanthanide coordination compounds with aromatic ligands*// **2nd International Conference in Bimetallic Complexes 2013**, Karlsruhe, Germany, September 22-29, 2013, Book of abstracts, p.26
23. Соколова Е., Калякина А., Уточникова В., *Создание OLED на основе ароматических карбоксилатов лантанидов XXIV Менделеевская конференция студентов-химиков*, Волгоград, 2014, сборник тезисов, стр. 33
24. Солодухин Н.Н., Калякина А.С., Зайцев К.В., Уточникова В.В. *Синтез люминесцирующих комплексов лантанидов с модифицированной фторбензойной кислотой*// **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии", Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 14-16 ноября 2014 г**
25. Калякина А.С., *Химическое осаждение тонких пленок из растворов и их использование в OLED*// **Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ"**, Москва, 3-5 июня, сб. материалов / Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2013, С. 130
26. Соколова Е.Ю., Калякина А.С. *Химическое осаждение из раствора тонких пленок ароматических карбоксилатов европия и тербия для их применения в качестве люминесцентных материалов*// **XXIII Менделеевская конференция студентов-химиков**, 2013, С. 24
27. Соколова Е.Ю., Калякина А.С. *Метод нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов лантанидов для применения в светоизлучающих диодах и ячейках Гретцеля*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 52 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm,
28. Калякина А.С., Уточникова В.В. *Органические светоизлучающие диоды (OLED) с ароматическими карбоксилатами тербия в качестве эмиссионных слоев*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 65, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
29. Соколова Е.Ю., Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В., *Тонкие пленки ароматических карбоксилатов тербия и европия для применения в светоизлучающих диодах и солнечных батареях*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 - 11 ноября 2012 г., С. 54**
30. Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Органические светоизлучающие диоды на основе ароматических карбоксилатов тербия*// **XII конференция молодых**

- ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 - 11 ноября 2012 г., С. 24
31. Kalyakina A., Vaschenko A., Utochnikova V. *Thin film deposition of luminescent terbium o-phenoxybenzoate for optoelectronic applications*// **XIIth International Krutyn Summer School 2012: «Solving the World's Energy Demands with Molecules and Nanostructures in Sunlight»**, Krutyń, Poland, September 30-October 6, BEL Studio Sp. z o.o., 2012 <http://12ikss.photovoltaiacs.pl>
 32. Utochnikova V., Kalyakina A., Vaschenko A., Pietraszkiewicz O., Koźbiał M., Gierycz P., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N. *Mixed-ligand compounds of lanthanide luminescent aromatic carboxylates and their role in thin film deposition of homo-ligand aromatic carboxylates*// **8th International Conference on f-elements**, Udine, Italy, August 26-31, 2012, С.17
 33. Калякина А.С., *Получение тонких пленок ароматических карбоксилатов рзэ для их применения в OLED*// **Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук: материалы работ победителей и лауреатов конкурса.** – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012, С. 281
 34. Калякина А.С. *Использование разнолигандного комплексообразования для нанесения тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, 24 июня – 28 июня 2012 г., Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Санкт-Петербург, 2012, С. 47 http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
 35. Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Получение тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов тербия и их тестирование в структуре OLED*// **III Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, С. 287 http://func.imetran.ru/abstracts_book
 36. Соколова Е.Ю., Калякина А.С., *Метод нанесения тонких пленок разнолигандного комплекса о-феноксibenзоата тербия для применения в светоизлучающих диодах*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 111 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
 37. Калякина А.С., *Получение тонких пленок ароматических карбоксилатов тербия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 55 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
 38. Калякина А.С., Шуваев С.В. *Криолюминесценция ароматических карбоксилатов европия и тербия: проблемы и перспективы*// **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. 20, http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
 39. Калякина А.С. *Образование-разложение разнолигандных комплексов как метод нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **XXI Менделеевская конференция молодых ученых**, Дубна, 2011, С. 28
 40. Калякина А.С. *Новый метод нанесения тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 57 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm
 41. Utochnikova V., Kalyakina A., Kotova O., Kuzmina N. *Luminescent terbium aromatic carboxylate thin films for OLED applications*// **3rd Nanotechnology International Forum**, Moscow, 2010, 110

42. Калякина А.С., Уточникова В.В., Кузьмина Н. П. *Метод разнолигандного образования-разложения для нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **Х конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 29 - 31 ноября 2010 г., С. 25, http://www.inorg.chem.msu.ru/pdf/Web_editionn_X_Zvenigorod.pdf
43. Калякина А.С. *Новый подход к нанесению тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2010, С. 62, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm

Реакции восстановления кислорода на углеродных электродах в апротонных средах

Белова А.И.

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

Интенсивное изучение восстановления кислорода в неводных растворителях началось сравнительно недавно в связи с возросшим интересом к перспективным химическим источникам тока, обладающим рекордной теоретической энергоемкостью – литий-кислородным аккумуляторам (ЛКА) с углеродным положительным электродом. На данный момент известно, что восстановление кислорода в присутствии ионов Li^+ осложнено образованием интермедиата – супероксида лития LiO_2 , который в процессе разряда превращается в твердый малорастворимый Li_2O_2 , а кроме того вступает в ряд побочных процессов, наиболее критичным из которых является его взаимодействие с углеродом с образованием Li_2CO_3 . Однако, механизмы превращения LiO_2 в Li_2O_2 и Li_2CO_3 , а также влияние дефектов поверхности углерода на пути этих реакций и их кинетику, до сих пор неясны. Понимание механизма формирования основных, промежуточных и побочных продуктов разряда и роли структуры поверхности углерода может стать важным шагом на пути к разработке эффективных и стабильных материалов положительных электродов для ЛКА.

Целью данной работы является определение механизма восстановления кислорода на углеродных электродах в апротонных растворителях, и влияния структуры поверхности электрода на пути и кинетику электродных реакций. В ходе работы был решен ряд задач, включая исследование структура и микроструктура поверхности углеродных электродов, изучение стадийности и кинетики восстановления кислорода на электродах с различной структурой поверхности, определение состава твердых литий-содержащих продуктов восстановления кислорода, анализ влияния структуры углеродного электрода на формирование побочного продукта Li_2CO_3 .

В качестве объектов исследования были выбраны модельные углеродные электроды с различной структурой поверхности: высокоориентированный пиролитический графит, пиролитические графиты, поверхность которых совпадает с базальной и краевой плоскостью, и стеклоуглерод. Для изучения стадийности и кинетики восстановления кислорода был использован метод циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Анализ состава твердых продуктов восстановления проводили с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

В ходе работы было обнаружено, что на базальной плоскости графита восстановление кислорода включает две электрохимические стадии. Первая представляет собой внешнесферный перенос электрона с образованием свободного супероксид-иона, а вторая стадия при более низком потенциале имеет первый порядок по Li^+ и представляет

собой восстановление адсорбированной частицы LiO_2 до Li_2O_2 . Было показано, что образование Li_2O_2 происходит также и в результате химического диспропорционирования. На поверхности стеклогуглерода, содержащей большое количество дефектов, тем не менее, не наблюдается вторая электрохимическая стадия восстановления LiO_2 и в гораздо меньшей степени протекает процесс диспропорционирования, что указывает на стабилизацию частиц LiO_2 кислородными группами на поверхности углерода. Обнаружено, что доля Li_2CO_3 , образовавшегося в ходе восстановления кислорода на углеродном электроде возрастает с увеличением концентрации дефектов на поверхности.

Таким образом, в ходе данной работы установлен механизм восстановления кислорода на углеродных электродах, а также определено влияние структуры поверхности на стабилизацию промежуточного продукта LiO_2 и формирование побочного продукта Li_2CO_3 .

Публикации выпускника:

1. Itkis D.M., Semenenko D.A., Kataev E.Yu., Belova A.I. et al. Reactivity of carbon in lithium-oxygen battery positive electrodes // **Nano Letters**, 2013, 13, №10, с.4697-4701.
2. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I. et al. Protected anodes for lithium-air batteries // **Solid State Ionics**, 2011, 184, №1, с.62-64.
3. Белова А.И., Иткис Д.М., Семененко Д.А. et al. О синтезе нитевидных кристаллов $\alpha\text{-MnO}_2$ // **Альтернативная энергетика и экология**, 2010, №8, с.70-72.
4. Belova A.I., Gavrikov A.V., Itkis D.M. Electrochemical oxygen reduction on different graphite planes // **XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014)**, 2014.
5. Yashina L.V., Belova A.I., Kataev E.Yu. et al. NAP XPS study of In-Sn-As-I clathrate surface oxidation by molecular oxygen // **6th Joint BER II and BESSY II User Meeting of HZB**, 2014.
6. Belova A.I., Kataev E.Yu., Kozmenkova A.Ya. et al. Operando photoemission studies of the Titanium Carbide Positive Electrode in Li-Oxygen Battery // **NAPXPS2014 «Surface chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms»**, 2014.
7. Itkis D.M., Kataev E.Yu., Belova A.I. et al. Operando photoemission study of the oxygen reduction and oxygen evolution reactions at the positive electrode of Li-air battery // **NAPXPS2014 «Surface chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms»**, 2014.
8. Belova A.I., Kataev E.Yu., Havecker M. et al. Real time studies of oxide layer formation for new thermoelectric clathrates in In-Sn-As-I system // **NAPXPS2014 «Surface chemistry and Near-Ambient Pressure Photoemission: new tools and new paradigms»**, 2014.
9. Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M. Processes in lithium-air battery cathodes as seen by Raman scattering and Photoemission Spectroscopy // **International conference «Molecular Aspects of Solid State and Interfacial Electrochemistry»**, 2012.
10. Белова А.И., Кузнецов С.С., Семененко Д.А. Разработка электрокаталитических положительных электродов для литий-воздушных источников тока // **XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, 2012.
11. Itkis D.M., Semenenko D.A., Belova A.I. Air cathode including reduced graphene oxide // **#WO 2014051458**, 03.04.2014.
12. Гудилин Е.А., Белова А.И., Иткис Д.М. et al. Способ получения нитевидных кристаллов активного материала положительного электрода литий-воздушного аккумулятора // **#2010134928**, 27.02.2012.

Морфология литий-содержащих продуктов восстановления кислорода в апротонных средах

Захарченко Т.К.

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

В современную эпоху развития портативных электронных устройств, электро-транспорта и других энергоемких отраслей все большее внимание уделяется проблемам запасаения энергии с использованием перезаряжаемых химических источников тока. Наиболее высокеемкими вторичными источниками тока являются литий-воздушные аккумуляторы, теоретическая удельная мощность которых достигает значений 1000 Вт*ч/кг. Но к сожалению, практическая удельная емкость литий-кислородного источника тока оказывается значительно меньше теоретической. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение емкости при переходе к большим разрядным токам, что препятствует промышленному использованию таких аккумуляторов. Причиной такого процесса является осаждение продукта реакции – пероксида лития на поверхность катода и, как следствие, образование блокирующего слоя, препятствующего дальнейшему восстановлению кислорода. Важную роль в процессе образования осадка играет электролит так, как он определяет стабильность промежуточных продуктов реакции восстановления кислорода. Однако, какие именно его свойства оказываются наиболее значимыми пока неясно.

В связи с этим целью данной работы является определение механизмов, управляющих формированием и ростом твердых литий-содержащих продуктов восстановления кислорода в литий-воздушных аккумуляторах с апротонными электролитами. В ходе работы были решены следующие задачи: гальваностатический и потенциостатический разряд литий-кислородных электрохимических ячеек с различными апротонными электролитами; получение пероксида лития путем химической реакции диспропорционирования супероксида калия; исследование структуры и морфологии образующихся продуктов.

В качестве материала электродов была выбрана углеродная бумага, поскольку это материал с контролируемой макропористостью; в качестве электролита использовали растворы бистрифторметилсульфонилимида лития в ряде растворителей, демонстрирующих сравнительную стабильность к окислению промежуточными продуктами реакции восстановления кислорода, включая пероксид и супероксид-анион. Были проанализированы морфология и фазовый состав продуктов, полученных при гальвано- и потенциостатическом разряде до одной и той же глубины в различных растворителях.

Показано, что восстановление кислорода в присутствии ионов лития в электролите протекает с образованием пластинчатых частиц Li_2O_2 , формирующих, в зависимости от сольватирующей и реакционной способности растворителя, пленки или агломераты сложной морфологии. Установлено, что формирование кристаллических пластинок Li_2O_2 протекает путем диспропорционирования супероксидных соединений в объеме электролита, при этом в высокодонорных растворителях этому сопутствует также электрохимическое восстановление супероксида до пероксида на поверхности.

Публикации выпускника:

1. Zakharchenko T.K., Kozmenkova A. Ya., Itkis D. M., Goodilin E. A. *Lithium peroxide crystal clusters as a natural growth feature of discharge products in Li–O₂ cells*// **Beilstein J Nanotechnol**, 2013, V. 4, P. 758-762 DOI: 10.3762/bjnano.4.86
2. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Protected anodes for lithium-air batteries*// **Solid State Ionics**, 2011, V. 184, № 1, P. 62–64, DOI: 10.1016/j.ssi.2010.09.018
3. Zakharchenko T.K., Kozmenkova A.Ya., Itkis D.M. Study of lithium peroxide crystal clusters formation at cathode in Li-O₂ cell// **XII International Conference on Nanostructured**

- Materials (NANO 2014)**, 26-31 July, 2014, Moscow, <http://www.nano2014.org/thesis/view/4126>
4. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности металлического серебра*// **Менделеев-2013. Нанохимия и наноматериалы. Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам. Тезисы докладов**, СПб.: Издательство Соло, 2013, С.47
 5. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
 6. Захарченко Т.К., Козьменкова А. Я. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности металлического серебра*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 – 11 ноября 2012 г., С. 19
 7. Zakharchenko T.K., Vizgalov V.A., Trusov L.A. *The Effect of Boron Oxide Addition on Lithium Conductivity of Glass-Ceramic Membranes with NASICON Structure*// **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 26–31 August 2012, Dubna, Russia, CD-ROM
 8. Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M. *Processes in Lithium-Air Battery Cathodes as Seen by in situ Raman Scattering and Photoemission Spectroscopy*// **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 26–31 August 2012, Dubna, Russia, CD-ROM
 9. Захарченко Т.К., Езепов И.С., Визгалов В.А., Семененко Д.А. *Наноструктурированные композиционные материалы для электролитов литий-воздушных аккумуляторов*// **Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф.** Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012, С. 76
 10. Визгалов В.А. , Езепов И.С., Захарченко Т.К., Е.А. Плешаков, Семененко Д.А. *Стеклокерамические твердые электролиты на основе структуры NASICON для литий-воздушных батарей*// **Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф.** Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012, С. 66

Синтез и анионообменные свойства гидроксосоединений редкоземельных элементов

Япрынцев А.Д.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) относятся к классу анионообменных неорганических материалов и являются химическими аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоев, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть достаточно легко заменены на ионы других органических и неорганических кислот. Предполагается, что такие материалы могут найти широкое применение в качестве биоматериалов (сенсоров биологически активных веществ, носителей лекарственных средств, контрастирующих агентов для МРТ), тонкопленочных люминесцентных материалов и др.

Известные к настоящему времени методы синтеза СГ РЗЭ можно разделить на две основные группы. Первая включает в себя осаждение гидроксосоединений редкоземельных элементов из растворов соответствующих солей (нитратов или хлоридов) в присутствии гексаметилентетрамина (ГМТА) при температуре 90–100°C. Вторая группа методов основана на осаждении СГ РЗЭ щелочами или алкиламинами с их последующей кристаллизацией в условиях гидротермальной обработки. Основным недостатком указанных методов является значительная продолжительность синтеза (до 48 ч.).

Целью настоящей работы являлась разработка новых эффективных методик синтеза слоистых гидроксосоединений РЗЭ (Y, Gd, Eu и др.), а также изучение анионообменных свойств полученных соединений.

В рамках работы был решен ряд задач, включая синтез СГ РЗЭ с использованием ультразвуковой и гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки в присутствии ГМТА, а также в догидротермальных условиях, в том числе с использованием меламина; интеркаляция в структуру полученных соединений ряда анионов органических кислот, включая додецилсульфат-анион, анионов сульфо- и аминокислот; характеристика полученных соединений методами рентгенофазового, термического и химического анализа, методами электронной микроскопии и РСМА, флуоресцентной и ИК-спектроскопии.

Показано, что гомогенное осаждение СГ РЗЭ в присутствии ГМТА в условиях ГТМВ обработки значительно сокращает продолжительность их синтеза (до 1 мин), обеспечивая высокий выход (~80%) и высокую степень кристалличности продукта реакции. Установлено, что существенного увеличения выхода продукта реакции при проведении синтеза в догидротермальных условиях ($t \leq 100^\circ\text{C}$) можно добиться, используя ультразвуковую обработку реакционной системы.

При проведении синтеза в догидротермальных условиях ключевым параметром, определяющим морфологию, фазовый состав и степень кристалличности конечного продукта, является тип используемого осадителя (щелочь или ГМТА), а также продолжительность синтеза.

Предложен новый метод синтеза оксо- и гидроксосоединений металлов, заключающейся в гомогенном осаждении в присутствии меламина. Данный метод успешно применен для синтеза СГ иттрия. Показано, что однофазный продукт образуется при температуре реакции ~100°C и отличается высокой степенью кристалличности.

Показано, что полученные нами СГ РЗЭ обладают выраженными анионообменными свойствами. В частности, в их структуру были успешно интеркалированы додецилсульфат анион, сульфонат-анионы RSO_3^- ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_{13}$, C_8H_{17} , $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$), анионы аминокислот (аспарагиновой, глутаминовой, фенилаланина, тирозина и цистеина), флуоресцеин-дианион.

Публикации выпускника:

1. Япрынцев А.Д., Скогарева Л.С., Гольдт А.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Синтез пероксопроизводного слоистого гидроксида иттрия* // **Журнал неорганической химии**, 2015, 60, 9 (в печати).
2. Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Skogareva L.S., Goldt A.E., Stolyarov I.P., Ivanova O., Kozik V., Ivanov V., *High-yield microwave synthesis of layered $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ materials* // **CrystEngComm**, 2015, 17, №3, p.2667–2674.
3. Baranchikov A.E., Yapryntsev A.D., Goldt A.E., Ivanov V.K., *Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Layered Europium Hydroxynynitrate, $\text{Eu}_2(\text{OH})_5\text{NO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$* // **Current Microwave Chemistry**, 2015, doi: 10.2174/2213335602666150119220922.
4. Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф., Япрынцев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Данилов В.П., *Синтез основного нитрата иттрия* // **Журнал неорганической химии**, 2015, 60, № 3, с. 307–312.
5. Gubanova N.N., Baranchikov A.Ye., Kopitsa G.P., Almásy L., Angelov B., Yapryntsev A.D., Rosta L., Ivanov V.K., *Combined SANS and SAXS study of the action of ultrasound on the structure of amorphous zirconia gels* // **Ultrasonics Sonochemistry**, 2015, 24, p. 230–237.

6. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Заболотская А.В., Борило Л.П., Иванов В.К., *Синтез слоистого гидроксонитрата гадолия в условиях гидротермально-микроволновой обработки* // **Журнал неорганической химии**, 2014, 59, № 12, с. 1633-1640.
7. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Губанова Н.Н., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез нанокристаллического ZrO_2 с заданным фазовым составом и микроструктурой в условиях мощного ультразвукового воздействия* // **Неорганические материалы**, 2012, 48, №5, с. 576–582.
8. Kopitsa G.P., Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Yapryntsev A.D., Grigoriev S.V., Klaus Pranzas P., Ivanov V.K. *Effect of high intensity ultrasound on the mesostructure of hydrated zirconia*// **Journal of Physics: Conference Series**, 2012, V. 340, 012057.
9. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез оксигидроксида хрома (III) в условиях мощного ультразвукового воздействия*// **Докл. Акад. наук.**, 2012, Т. 446, № 2, С. 172-174.
10. Иванов В.К., Шапоров А.С., Гиль Д.О., Шумов А.Ю., Борисевич Е.И., Япрынец А.Д., Третьяков Ю.Д. *Синтез коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия в неполярных растворителях*// **Докл. Акад. наук.**, 2010, Т. 430. №3. С. 334-336.
11. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., *Синтез и анионообменные свойства слоистых гидроксосоединений редкоземельных элементов* // **V конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов, Москва 14 - 17 апреля 2015 г., с. 235-236.
12. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Новый метод получения слоистых гидроксосоединений иттрия и гадолия* // **Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем**, Тезисы докладов, Суздаль, 8-12 сентября 2014, с. 94-95.
13. Япрынец А.Д., Иванов В.К., Баранчиков А.Е. *Эффективный метод получения кристаллических гидроксосоединений иттрия в условиях гидротермально-микроволновой обработки* // **VIII международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации"**, Тезисы докладов, Иваново 24–27 июня 2014 г., с. 228-229.
14. Япрынец А.Д., *Получение слоистых гидроксосоединений иттрия с использованием гидротермально-микроволновой обработки в присутствии гексаметилентетрамина* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, Москва, 7-11 апреля 2014, С. 125.
15. Япрынец А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Новый метод получения слоистых гидроксонитратов редкоземельных элементов* // **Полифункциональные химические материалы и технологии**, Материалы конференции, Томск, 21-23 ноября 2013, с. 53-54.

Синтез пористых пленок золота для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Мартынова Н.А.

Руководители: д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.;
к.х.н., асс. Григорьева А.В.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – универсальный метод для анализа малых количеств веществ с высокой чувствительностью. Он заключается в многократном усилении сигнала КР от молекул аналита, находящегося на подложке, содержащей наночастицы или наноструктурированную пленку благородных металлов. В результате лазерного облучения на поверхности металла образуются плазмы, увеличивая электрическое поле вокруг металла, что приводит к росту интенсивности сигнала КР до 10^{11} раз. Необходимо учитывать, что различные анализируемые вещества

поглощают (и флуоресцируют) на разных длинах волн, и при анализе будут использоваться лазеры с различной энергией. Следовательно, актуальной задачей является формирование подложки для спектроскопии ГКР с несколькими полосами плазмонного резонанса в широком энергетическом диапазоне. В качестве таких структур в данной работе предложены золотые инвертированные опалы, представляющие собой пористые пленки различной морфологии с полностью или частично гексагонально упорядоченными порами.

Целью работы является формирование золотых инвертированных опалов, изучение корреляции оптических свойств пленок с их морфологией, а также использование полученных образцов в качестве ГКР-активных подложек.

Синтез инвертированных опалов состоит из нескольких этапов: получение полистирольных микросфер, формирование коллоидных кристаллов, осаждение золота в поры матрицы, ее последующее удаление. Качество образцов на каждом этапе влияет на конечную золотую пористую структуру. Au инвертированные опалы получали электрохимическим осаждением золота из хлоридного, сульфитного и цитратного электролитов в упорядоченные матрицы, состоящие из микросфер диаметра $D = 400$ и 530 нм, а также в неупорядоченные матрицы, состоящие из микросфер $D = 200, 300, 500$ и 600 нм (со стандартным отклонением, не превышающим 5%).

В ходе работы найдены оптимальные параметры формирования однородных пленок коллоидных кристаллов: $T = 45$ °C, $C = 0,18$ об. % полистирола, напряженность электрического поля $E_{\perp}$ в интервале $0,25 \div 0,75$ В/см. На их основе были получены Au инвертированные опалы с различными нормированными толщинами в диапазоне $0,2 \div 0,8$ диаметра частиц матрицы. В качестве оптимальных условий для электроосаждения Au выбраны: хлоридный электролит состава $0,005$ М HAuCl_4 , $0,7$ М HClO_4 , $3,5$ М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; осаждение в потенциостатическом режиме при $E_d = 0,8$ В относительно Ag/AgCl электрода сравнения. На спектрах отражения образцов наблюдались минимумы, связанные с наличием локальных, Ми и брэгговских плазмонов в смешанном состоянии, причем условие их возбуждения определяется только морфологией поверхности золотой пленки.

Результаты измерений рамановских спектров на полученных подложках показывают усиление интенсивности сигнала КР от красителей родамина бж и метиленового синего в концентрациях до 10^{-8} М (объем пробы ~ 5 мкл) путем их возбуждения зеленым ($\lambda = 514$ нм) и красным лазерами ($\lambda = 633$ нм), соответственно. Спектры, полученные с разных частей подложки, идентичны, что позволяет говорить о воспроизводимости получаемых образцов и однородности поверхности подложки. Коэффициент усиления сигнала в случае родамина бж составляет $G = 10^4$, в случае метиленового синего - $G = 10^{11}$. После отмывания подложек с красителем в дистиллированной воде структура подложек не изменилась, при повторном использовании ГКР-эффект наблюдается, что позволяет говорить о создании многоцветовой ГКР-активной основы оптического сенсора.

Публикации выпускника:

1. Sapoletova N.A., Martynova N.A., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Kolesnik I.V., Petukhov D.I., Kushnir S.E., Vassilieva A.V., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Mistonov A.A., Byelov D.V., Tret'yakov Yu D. *Electric-Field-Assisted Self-Assembly of Colloidal Particles*. // **Physics of the Solid State**, v. 53, № 6, pp. 1126-1130
2. Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Колесник И.В., Петухов Д.И., Кушнир С.Е., Васильева А.В., Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Мистонов А.А., Белов Д.В., Третьяков Ю.Д. *Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля*. // **Физика твердого тела**, 2011, том 53, № 6, с. 1064-1068

3. Мартынова Н.А. Самоорганизация коллоидных частиц под действием электрического поля. // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», 2010, с.101.
4. Мартынова Н.А. Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля. // X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», 2010, с. 40.
5. Мартынова Н.А. Исследование структуры коллоидных кристаллов методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения. // XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011
6. Мартынова Н.А. Самосборка коллоидных частиц под действием электрического поля. // «21 Менделеевская конференция молодых ученых», 2011, с. 33.
7. Мартынова Н.А. Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов. // XI конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011, с. 34,
8. Мартынова Н.А. Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов. // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012
9. Мартынова Н.А. Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов. // Всероссийская молодежная конференция «Опалоподобные структуры-2012», 2012, с. 179.
10. Мартынова Н.А. Получение металлических (Ni, Au) инвертированных опалов электрохимическими методами. // XII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, с. 37.
11. Мартынова Н.А. Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов. // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», 2013
12. Мартынова Н.А. Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов. // «23 Менделеевская конференция молодых ученых», 2013, с. 17.
13. Мартынова Н.А. Получение фотонных кристаллов методом самосборки коллоидных частиц под действием электрического поля. // 13 конференция студентов и аспирантов «Химия и физика полимеров», 2013, с. 14
14. Мартынова Н.А. Формирование ГКР-активных подложек на основе золотых инвертированных опалов. // XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014», 2014
15. Мартынова Н.А. Синтез пористых плёнок золота для применения в спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния. // XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», 2015

Полифункциональные композиты декорированные наночастицами серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния

Сарычева А.С.

Руководители: д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) – уникальный, простой, быстрый и сверхчувствительный метод селективного детектирования следовых количеств веществ. Особый интерес представляет изучение функционирующих клеток и их органелл, ввиду того, что ГКР – практически единственный неинвазивный метод,

позволяющий наблюдать процессы в примембранном пространстве живых клеток, что позволит лучше понимать основные энергетические процессы организма, влияющие на старение, возникновение сахарного диабета и т.д. Остаётся также мало изученной область оптического анализа различных газовых сред. В частности, детектирование пиридина является актуальной задачей современной нефтепромышленной отрасли.

Эффект ГКР основан на явлении плазмонного резонанса, наблюдаемого в основном у наночастиц благородных металлов. На данном этапе требуются материалы с возможностью предконцентрирования аналитов, повышенной стабильностью и площадью рабочей поверхности. Решением может стать получение полуфункциональных композиций, содержащих наноструктуры на поверхности микрочастиц, которые предопределяли бы дополнительные требуемые свойства. Целью данной работы является разработка новых полифункциональных материалов для ГКР - спектроскопии на основе микрочастиц диоксида кремния.

В ходе работы были получены материалы для биологических объектов на основе микрочастиц, полученных методом Штобера и последующим пиролизом аэрозолей в присутствии аммиачного комплекса серебра. Материал для газовых сенсоров получали на основе мезопористого диоксида кремния MCM-41 с аминогруппами и последующим доразмещением наночастиц серебра в виде пластинок.

Показано, что материалы для биологических сенсоров не содержат примесей и обладают пределом чувствительности до 0.1 нМ на модельном объекте родамине 6G. Используя простейшие биохимические воздействия, были получены свидетельства работы дыхательной цепи, оценены изменения межмембранного расстояния, функции протонов в дыхательной цепи, редокс - состояние цитохрома C. Материалы для газовых сенсоров селективно сорбировали пиридин из газовой фазы и позволяли определять его содержание менее 1 об. %.

Таким образом, микрочастицы диоксида кремния декорированные серебряными наночастицами являются перспективным полифункциональным материалом, где за счёт варьирования функций матрицы материал можно применить как в газовом анализе, так и в изучении биохимических процессов живых организмов.

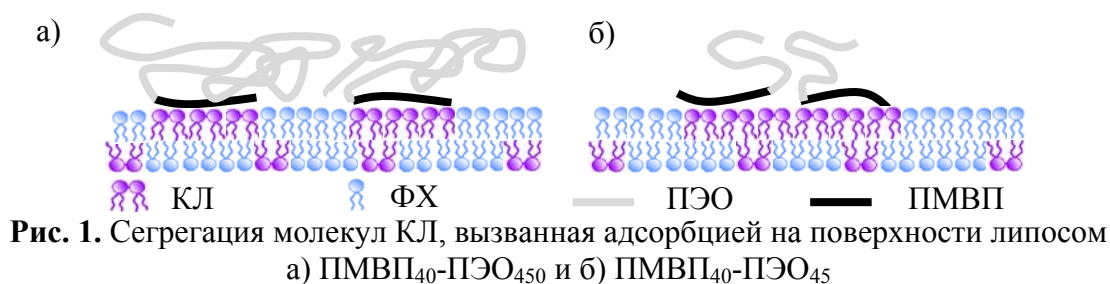
Публикации выпускника:

1. A. Sarycheva, A. A. Semenova, E. Parshina et al., *Ultrasonic-silver-rain preparation of sers substrates*// **Materials Letters**. 2014. Vol. 121. — P. 66–69.
2. E. Parshina, A. Sarycheva, A. Yusipovich et al., *Combined raman and atomic force microscopy study of hemoglobin distribution inside erythrocytes and nanoparticle localization on the erythrocyte surface*// **Laser Physics Letters**. 2013. Vol. 10, no. 7. P. 075607.
3. N. Brazhe, E. Parshina, V. Khabatova, A. Sarycheva et al., *Tuning sers for living erythrocytes: Focus on nanoparticle size and plasmon resonance position*// **Journal of Raman Spectroscopy**. — 2013. — Vol. 44, no. 5. — P. 686–694.
4. А. Сарычева, Е. Паршина, А. Байжуманов и др., *Влияние гидрозолей серебра на структурную целостность эритроцитов* // **НАНОСИСТЕМЫ: физика, химия, математика**. — 2013. — Т. 4, № 1. — С. 1–6.
5. Goodilin E.A., Semenova A.A., Sarycheva A.S., Brazhe N.A., Baijumanov A., Maximov G.V., *SERS Materials for Biological Objects*// **XII International Conference on Nanostructured Materials 2014**

Строение и свойства комплексов анионных липосом с блоксополимерами на основе кватернизованного 2-винилпиридина и этиленоксида.

Ивашков О.В.

Руководители: к.х.н., доцент Ефимова А.А.; к.х.н., с.н.с. Сыбачин А.В.



В последние десятилетия были достигнуты значительные успехи в области направленной и контролируемой доставки терапевтических агентов в организм человека. В частности, появились лекарственные препараты на основе липосом – малых сферических частиц (50-200 нм в диаметре), образованных одним или несколькими липидными бислоями и содержащими во внутреннем объеме действующее вещество. На сегодняшний день список липосомальных препаратов продолжает активно пополняться, а число клинических испытаний – завершённых и действующих – исчисляется сотнями. В состав значительного количества таких препаратов входят полимеры. Помимо повышенной стабильности в кровотоке и улучшенных адгезивных свойств, полимеры могут также приводить и к нежелательным эффектам, таким как агрегация частиц, слияние, структурные перестройки в мембране и т.д. Поэтому всестороннее изучение взаимодействия полимеров и липосом представляет на сегодняшний день актуальную задачу.

В связи с этим, целью данной работы стало изучение комплексообразования между малыми анионными липосомами и сополимерами на основе кватернизованного 2-винилпиридина и этиленоксида. В частности, необходимо было выяснить как на взаимодействие влияет длина каждого из блоков, так как этому вопросу почти не уделено внимания в литературе.

В работе использовали малые анионные липосомы из электронейтрального яичного фосфатидилхолина (ФХ) и отрицательно заряженного кардиолипина (КЛ) (КЛ/ФХ=0.1). В первой части работы изучали взаимодействие с поли-N-метил-2-винилпиридиний метилсульфатом (ПМВП) различных степеней полимеризации (40, 270, 440). Далее, на основе ПМВП степени полимеризации 40 были получены блоксополимеры ПМВП с этиленоксидом разных степеней полимеризации: 45, 210, 450. Для исследования обратимости контакта использовали метод флуоресценции, с помощью кондуктометрии определяли, сопровождается ли взаимодействие образованием дефектов в мембране, состав комплексов был установлен при помощи лазерного микроэлектрофореза, фазовые переходы в мембране липосом изучали дифференциальной сканирующей калориметрией, токсичность комплексов определяли при помощи МТТ теста.

Было показано, что степень полимеризации поликатиона оказывает существенное влияние на его взаимодействие с мембраной. Так, короткий поликатион взаимодействует только с молекулами КЛ, расположенными во внешнем слое мембраны, в то время как длинный ПМВП вызывает флип-флоп КЛ. Было установлено, что взаимодействие блоксополимеров с КЛ/ФХ липосомами носит электростатический характер и является обратимым. Состав комплексов в точке нейтрализации поверхностного заряда свиде-

тельствует о том, что блок-сополимеры, вне зависимости от длины фрагмента ПЭО, взаимодействуют только с КЛ во внешнем слое мембраны. Однако размер образуемых кластеров зависит от степени полимеризации ПЭО. Максимальная сегрегация наблюдается для блок-сополимера ПМВП₄₀-ПЭО₄₅, в котором длины блоков сопоставимы (рис. 1).

Таким образом, в данной работе показано, что степень полимеризации поликатионного блока, а также блока ПЭО оказывают существенное влияние на состав и строение комплексов сополимеров с липидными мембранами.

Публикации выпускника:

1. Ivashkov O., Ephimova A., Sybachin A., Yaroslvo A., *Effect of quaternized poly-2-vinylpyridine's polymerization degree on its interaction with anionic liposomes* // **Liposome Research Days Conference**, Copenhagen 2014, book of abstracts, p. 70.
2. Kuznetsova N., Ivashkov O., Vostrova A., Evtushenko E., Senchikhin I., Vodovozova E. *Development of a freeze-dried liposomal formulation of a melphalan lipophilic prodrug* // **Liposome Research Days Conference**, Copenhagen 2014, book of abstracts, p. 67.
3. Ивашков О.В., Ефимова А.А., Сыбачин А.В., Ярославов А.А., *Взаимодействие синтетических поликатионов на основе кватернизованного поли-2-винилпиридина с анионными липосомами* // **VIII Всероссийская конференция с международным участием для молодых учённых в химии «Менделеев-2014»**, сборник тезисов, Санкт-Петербург 2014, Т.2, с. 32.
4. Ивашков О.В., Ефимова А.А., Сыбачин А.В., Ярославов А.А., *Комплексы анионных липосом с синтетическими поликатионами на основе кватернизованного поли-2-винилпиридина* // **VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014»**, сборник тезисов, Москва 2014, Т.2, с. 497.
5. Ivashkov O.V., Nukolova N.V., Vlasova K.Y., Baklaushev V.P., *Targetted transport of biologically active agents in cationic liposomes in vitro* // **VII International Pirogov Scientific Medical Conference for students and young scientists**, Book of Abstracts, Moscow 2012, p. 216.

Синтез и свойства смешанных аэрогелей SiO₂-TiO₂

Ёров Х.Э.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Аэрогели представляют собой уникальные материалы, характеризующиеся высокой пористостью и удельной поверхностью, низкой плотностью и теплопроводностью. Особый интерес вызывает возможность получения композитов, сочетающих эти характеристики с высокой каталитической активностью. В качестве подобных систем предложено использовать смешанные аэрогели на основе SiO₂-TiO₂, которые могут быть использованы в качестве катализаторов (изомеризации и эпоксидирования алкенов) и фотокатализаторов (фотоиндуцированное разложение органических загрязнений воды и воздуха). Аэрогели на основе SiO₂-TiO₂ получают золь-гель методом, с использованием сверхкритической сушки. В качестве сверхкритических флюидов (СКФ) в основном используют спирты (MeOH, EtOH и iPrOH) и CO₂. Тем не менее, характер влияния типа используемого СКФ на физико-химические свойства аэрогелей на основе SiO₂-TiO₂ остается практически неизученным.

Целью настоящей работы являлась разработка методов получения смешанных аэрогелей SiO₂-TiO₂ с использованием новых сверхкритических сред (полифторирован-

ных спиртов и простых эфиров), а также анализ термического поведения полученных аэрогелей.

Смешанные аэрогели на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ различного состава (0-50 мольн. % TiO_2) были синтезированы золь-гель методом с использованием тетраметоксисилана (ТМОС) и тетраизопропоксида титана (ТИП). С целью достижения кросс-полимеризации предварительно проводили гидролиз ТМОС и модифицирование ТИП ацетилацетоном. Сушку лиогелей проводили с использованием как традиционных сверхкритических сред: изопропанола (iPrOH) и CO_2 , так и ранее не использовавшихся для получения аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ гексафторизопропанола (ГФИП) и метил-третбутилового эфира (МТБЭ). Также был проведен термический отжиг образцов аэрогелей в диапазоне температур 300°C – 1200°C . Полученные образцы были охарактеризованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции азота (модели ВЕТ и ВЈН), РФА, РЭМ и РСМА, ТГА/ДТА, также была проведена оценка их фотокаталитической активности в модельной реакции фотодеградации кристаллического фиолетового.

Все полученные смешанные аэрогели $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ характеризовались высокой удельной площадью поверхности ($400\text{--}1200\text{ м}^2/\text{г}$). Вне зависимости от используемого сверхкритического флюида микроструктура аэрогелей $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ характеризуются отсутствием крупных мезопор (диаметром более 20 нм), и существенный вклад в высокую удельную площадь поверхности аэрогелей вносят микропоры, в особенности при проведении сушки в CO_2 . Использование СКФ с относительно низкой критической температурой (ГФИП, $t_{\text{крит.}}=182^\circ\text{C}$ и CO_2 , $t_{\text{крит.}}=31^\circ\text{C}$) привело к получению рентгеноаморфных аэрогелей. С другой стороны, при использовании изопропанола ($t_{\text{крит.}} = 235^\circ\text{C}$) и МТБЭ ($t_{\text{крит.}} = 224^\circ\text{C}$) аэрогели содержали нанокристаллический анатаз (размер частиц 10–20 нм). Показано, что текстурные характеристики и микроструктура полученных аэрогелей практически не изменяются при их термической обработке до температур $\sim 600^\circ\text{C}$. Смешанные аэрогели показали фотокаталитическую активность в процессах фотодеградации органических красителей.

Таким образом, в ходе работы с использованием ряда СКФ получены смешанные аэрогели на основе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ и установлено, что природа СКФ существенным образом определяет текстурные характеристики, фазовый состав и термическое поведение таких аэрогелей.

Публикации выпускника:

1. С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, А.Е. Баранчиков, Х.Э. Еров, Д.И. Петухов, В.К. Иванов. *Эластичные аэрогели на основе метилтриметоксисилана: влияние сверхкритической среды на структурно-чувствительные свойства.* // **Журнал неорганической химии**, 60(4):549–553, 2015.
2. К.М. Каримов, Х.Э. Еров, Д.Т. Бобокалонов, З.К. Мухидинов, М.А. Куканиев. *Имитационный анализ ионного состава сточных вод полигона твёрдых бытовых отходов г. Душанбе Республики Таджикистан.* // **Теоретическая и прикладная экология**, (2):39–44, 2013.
3. Ёров Х.Э., Григорьева А.В., Сидоров А.В., Гудилин Е.А. *Синтез «чернил» на основе коллоидных растворов серебра для аналитических целей.* // **IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов, Москва, Россия, 2014.

Литийсодержащие фосфаты ванадия как катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов

Голубев Я.В.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Хасанова Н.Р.

Развитие альтернативной энергетики и увеличение ее роли в производстве электроэнергии теснейшим образом связано с наличием технологий, позволяющих аккумулировать большое количество энергии. На сегодняшний день безусловным флагманом в разрешении данных вопросов являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Основной причиной, не позволяющей использовать ЛИА в промышленности, является низкая удельная энергоёмкость катодного материала. Решить данную проблему можно путем получения материалов, для которых реализуются обратимые многоэлектронные переходы.

Выбор соединения, содержащего V^{3+} в качестве катиона переходного металла обусловлен возможностью многоэлектронного электрохимического окисления ванадия в доступном диапазоне потенциалов 3.6 – 4.5 В (лежащих в пределах окна устойчивости коммерческих электролитов). В настоящей работе исследован слоистый пирофосфат-фосфат лития ванадия(III) $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$, обладающий удельной энергоёмкостью в 700 Вт*ч/г, что на 20% больше чем у коммерциализованного $LiFePO_4$. Неоднозначность представленных в литературе данных о электрохимических свойствах соединения также способствовала его выбору в качестве объекта исследования. Таким образом, целью настоящей работы является получение и исследование катодного материала на основе $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$.

Соединение $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ получено твердофазным, золь-гель, криохимическим и методом пиролиза аэрозоля (последними двумя - впервые). Все полученные материалы исследованы методами РФА, СЭМ. Для отдельных образцов проводили электрохимические измерения.

Отработаны методики получения соединения $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ твердофазным, золь-гель, криохимическим и методом пиролиза аэрозоля. Для всех методов установлены температурные интервалы получения искомой фазы. Выявлено влияние температуры получения растворов на образование искомого соединения золь-гель методом. Не выявлена возможность образования нестехиометрических по фосфору фаз. Продemonстрировано, что в случае образования примесных фаз, дополнительный отжиг и добавка избыточных количеств Li и P в исходную реакционную смесь, не приводят к получению однофазного $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$. Материал, показывающий наибольшую ёмкость на разряде, получен золь-гель методом (50% от теоретической C/20).

Материалы, полученные различными методами синтеза проявляют электрохимическую активность, демонстрируя ёмкость на разряде до 50% от теоретической.

Синтез, функционализация и физико-химическое исследование наночастиц магнетита для биомедицинского применения

Ефремова М.В.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л., д.х.н., доц. Мажуга А.Г.

В последнее десятилетие магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа получили широкое распространение в биомедицинских исследованиях и практике. В ряде публикаций МНЧ предложено использовать для лечения раковых заболеваний методом гипертермии, транспортировки и адресной доставки лекарств, для получения опухолей

селективных МРТ-контрастирующих агентов. Известны попытки использования МНЧ в качестве агентов – посредников дистанционного управления биохимическими реакциями. Покрытие МНЧ различными оболочками (в частности, золотом) уменьшает их агрегацию в растворе, снижает токсичность для организма и облегчает функционализацию.

В связи с изложенным, синтез и исследование систем на основе наночастиц магнетита с заданными свойствами для биомедицинского применения являются крайне актуальными, что и стало целью данной работы. В задачи исследования входили: синтез наночастиц магнетита и их покрытие золотой оболочкой; оптимизация методики синтеза, очистки и концентрирования полученных наночастиц; функционализация наночастиц серосодержащими лигандами; комплексное физико-химическое исследование образцов, включая определение скорости поперечной релаксации R_2 ; модификация наночастиц ферментом и изучение влияния магнитного поля на полученные системы.

Наночастицы магнетита получали методом соосаждения водных растворов хлоридов железа (II, III), затем покрывали золотой оболочкой путем восстановления золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия, либо гидрохлоридом гидроксиламина. Для очистки от избытка магнетита использовали хроматографию на Sephadex, а также центрифугирование. Последний подход, а также лиофилизацию, использовали для концентрирования образцов. Полученные наночастицы были функционализированы серосодержащими лигандами (меркапто-ПЭГ-кислотой, липоевой кислотой и др.). В качестве фермента для модификации был выбран химотрипсин, аминокислотные группы которого ковалентно связывались с карбоксильными группами лиганда.

На первом этапе синтеза были получены наночастицы магнетита диаметром 8 ± 2 нм (охарактеризованы методами ПЭМ, РФА). Также были изучены динамические и статические магнитные свойства наночастиц. Полученные значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы составляют 60-65 э.м.е./г и 35-50 Э, соответственно, что типично для магнетита, находящегося в ферритмагнитном состоянии. После покрытия золотом диаметр частиц варьировался от 20 ± 5 нм до 40 ± 5 нм. Установлено, что оптимальным методом очистки и концентрирования частиц является центрифугирование. Получение структуры «ядро-оболочка» было доказано методом ПЭМ высокого разрешения в совокупности с РСМА, в ходе которого было обнаружено одновременное присутствие К-линий железа и М-линий золота в спектре. По данным ИСП МС, массовое соотношение магнетит/золото составляло 0,01-0,25, что коррелирует с теоретическими расчетами. По результатам измерения релаксационности, $R_2 = 250-300 \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$ для магнетита, $150-300 \text{ мМ}^{-1}\text{с}^{-1}$ для магнетита, покрытого золотой оболочкой, что превосходит аналогичную величину для коммерческих МР-контрастных агентов. Установлено влияние переменного магнитного поля на каталитическую активность химотрипсина, иммобилизованного на МНЧ, а именно ее снижение на 30-50%.

Таким образом, в ходе работы были синтезированы и охарактеризованы системы на основе наночастиц магнетита, перспективные для применения в качестве контрастных агентов в МР-томографии, а также для дистанционного регулирования каталитической активности фермента, что может дать новый способ управления адресной доставкой лекарств и открывает путь к новым типам лекарственных препаратов – тераностикам.

Публикации выпускника:

1. Majouga A., Sokolsky-Papkov M., Kuznetsov A., Lebedev D., Efremova M., Beloglazkina E., Rudakovskaya P., Veselov M., Zyk N., Golovin Yu, Klyachko N., Kabanov A. *Enzyme-functionalized gold-coated magnetite nanoparticles as novel hybrid nanomaterials: Synthesis, purification and control of enzyme function by low-frequency magnetic field*// **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 2015, 125, p. 104-109.
2. Головин Ю.И., Клячко Н.Л., Головин Д.Ю., Ефремова М.В., Самодуров А.А., Сокольски-Папков М., Кабанов А.В. *Новый подход к управлению биохимическими реакциями*

- в магнитной наносуспензии с помощью низкочастотного магнитного поля// **Письма в ЖТФ**, 2013, 39, № 5, с. 24-32
3. Klyachko N.L., Sokolsky-Papkov M., Pothayee N., Efremova M.V., Gulin D.A., Pothayee N., Kuznetsov A.A., Majouga A.G., Riffle J.S., Golovin Y.I., Kabanov A.V. *Change of the Enzyme Reaction Rate in Magnetic Nanosuspensions by Non-Heating Magnetic Field*// **Angewandte Chemie**, 2012, 51, №48, p. 12016–12019
 4. Rudakovskaya P.G., Majouga A.G., Efremova M.V., Barulin A.V., Veselov M.M., Machulkin A.E., Metelkina O.M., Klyachko N.L., Kabanov A.V. *Synthesis of magnetic and magnetic@gold for biomedical application*// **5th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 4-11 May, 2014, Heraklion, Crete, Greece, p. 24
 5. Ефремова М.В. Синтез, функционализация и физико-химическое исследование наночастиц магнетита для биомедицинского применения// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 41

Наноразмерные комплексы супероксиддисмутазы для терапии нейродегенеративных заболеваний

Алексашкин А.Д.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л., к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.

Множество заболеваний, начиная от нейродегенеративных и заканчивая некоторыми видами онкологии, связаны с избыточным производством активных форм кислорода. Введение дополнительных антиоксидантов может способствовать уменьшению воспаления. Антиоксидантные ферменты – супероксиддисмутаза (СОД) и каталаза – самые эффективные катализаторы, существующие в природе. К сожалению, введение нативных ферментов неэффективно вследствие быстрого выведения из организма и нестабильности в крови. Группа Кабанова А.В. разработала так называемые «нанозимы» – наноразмерные частицы на основе блок-иономерных комплексов отрицательно заряженных молекул ферментов и положительно заряженных блок-сополимеров (в частности, полилизин-полиэтиленгликоль), стабилизированные перекрестными сшивками. Данные частицы имели размеры 30-40 нм и в какой-то мере защищали фермент от инактивации. Однако, быстрое выведение из организма не позволяло эффективно использовать терапевтический потенциал СОД.

Целью данной работы была разработка нового вида наноразмерных частиц СОД, которые сильнее удерживают молекулы фермента и, таким образом, дольше циркулируют в организме, что приводит к повышению терапевтической эффективности. Для достижения поставленной цели мы оптимизировали методику синтеза, исследовали физико-химические свойства частиц, разрабатывали новые методы синтеза, проводили *in vitro* и *in vivo* исследования.

Для качественного улучшения физико-химических и биологических свойств частиц предложили модифицировать методику синтеза, добавив в систему второй слой – отрицательно заряженный полиглутамат-полиэтиленгликоль.

Такая модификация позволила при сохранении активности фермента увеличить степень сшивки частиц, что, в свою очередь, позволило увеличить степень удерживания СОД в частицах, увеличить время циркуляции в организме и улучшить терапевтический эффект на модели контузионной травмы спинного мозга у крыс.

Таким образом, нами был разработан новый вид наноразмерных частиц СОД, которые эффективнее удерживают фермент и, вследствие этого, обладают значительным терапевтическим эффектом.

Публикации выпускника:

1. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., *Наночастицы антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы в виде полиэлектролитного комплекса состава фермент-поликатион-полианион и способ их получения*) // **№ регистрационной заявки на патент РФ 2013153077**, 29.11.2013.
2. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., *Полимерные наночастицы состава фермент-поликатион-полианион, содержащие антиоксидантный фермент, для применения в медицине и способ их получения* // **№ регистрационной заявки на патент РФ 2013153079**, 29.11.2013.
3. Aleksashkin Anton, Abakumova Tatiana, Chekhonin Vladimir, Klyachko Natalia, Nukolova Natalia, Kabanov Alexander, *Nanoparticles of antioxidant enzymes for spinal cord injury treatment* // **6th International Conference On Nanomaterials, Brno, Czech Republic**, 2014.
4. Anton D. Aleksashkin, Tatiana O. Abakumova, Vladimir P. Chekhonin, Natalia L. Klyachko, Natalia V. Nukolova, Alexander V. Kabanov, *Nanozymes for spinal cord injury treatment* // **Science of the future, Saint-Petersburg, Russia**, 2014.
5. Anton D. Aleksashkin, Natalia V. Nukolova, Vladimir P. Chekhonin, Natalia L. Klyachko, Alexander V. Kabanov, *Novel antioxidant nanozymes for biomedical applications* // **XII international conference on Nanostructured Materials, Moscow, Russia**, 2014.
6. А.Д. Алексашкин, Н.Л. Клячко, Н.В. Нуколова, А.В. Кабанов, *Инновационный подход к синтезу полиэлектролитных комплексов антиоксидантных ферментов* // **IX Международная (XVIII Всероссийская) Пироговская научная медицинская конференция студентов и молодых ученых, Москва, Россия**, 2014, стр. 263.
7. A.D. Aleksashkin, T.O. Abakumova, E.A. Kirzhanova, D.S. Manickam, V.P. Chekhonin, N.L. Klyachko, N.V. Nukolova, A.V. Kabanov, *Novel antioxidant nanozymes for spinal cord injury treatment* // **V International Congress "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues"**, Heraklion, Greece, 2014, p. 16-17.
8. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., *Исследование процесса формирования многослойных наночастиц на основе антиоксидантных ферментов* // **VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014», Санкт-Петербург, Россия**, 2014, т.2., стр. 17-18.
9. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Клячко Н.Л., Чехонин В.П., Кабанов А.В., *Инновационный подход к синтезу полиэлектролитных комплексов антиоксидантных ферментов* // **XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, Россия**, 2014.
10. Aleksashkin A.D., Abakumova T.O., Gubskii I.L., Klyachko N.L., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Novel nanoparticles based on antioxidant enzymes polyelectrolyte complexes* // **Международной научно-практической конференции «Биотехнология и качество жизни», Москва, Россия**, 2014.
11. Алексашкин А.Д., Абакумова Т.О., Мустафина Т.Б., Морозова А.Ю., Губский И.Л., Клячко Н.Л., Нуколова Н.В., Кабанов А.В., *Новый подход к синтезу двухслойных комплексов на основе супероксиддисмутазы для биомедицинских применений* // **VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014», Москва, Россия**, 2014, стр. 465.
12. Aleksashkin A.D., Klyachko N.L., Manickam D.S., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Development of double-layer nanoparticles of superoxide dismutase for biomedical applications* // **Первая Российская конференция по Медицинской химии, Москва, Россия**, 2013.

13. Aleksashkin A.D., Klyachko N.L., Manickam D.S., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Development of double-layer nanoparticles of superoxide dismutase for biomedical applications* // **International Conference «Biocatalysis-2013», Moscow, Russia, 2013**, p. 56.
14. Aleksashkin A.D., Morozova A.Yu., Mustafina T.B., Chekhonin V.P., Klyachko N.L., Devika D.S., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Synthesis and investigation of superoxide dismutase nanozymes using model of spinal cord injury in rats* // **4th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues», Heraklion, Greece, 2013**, p. 20.
15. Алексашкин А.Д., Морозова А.Ю., Мустафина Т.Б., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Нуколова Н.В., Кабанов А.В., *Синтез и изучение свойств наночастиц антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы в модели контузионной травмы спинного мозга у крыс* // **20-ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2013»**, 2013.
16. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Морозова А.Ю., Мустафина Т.Б., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Кабанов А.В., *Наночастицы на основе супероксиддисмутазы для контроля воспалительных процессов* // **7-ая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2013», Санкт-Петербург, Россия, 2013**.
17. Алексашкин А.Д., Морозова А.Ю., Мустафина Т.Б., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Нуколова Н.В., Кабанов А.В., *Синтез и изучение свойств наночастиц супероксиддисмутазы в модели контузионной травмы спинного мозга у крыс* // **7-ой Московский Международный конгресс «Биотехнология: состояние и перспективы развития», Москва, Россия, 2013**, часть 1, стр. 79.
18. Алексашкин А.Д., Кабанов А.В., Нуколова Н.В., *Создание наноразмерных систем доставки диоксидэнта для интраперитонеальной химиотерапии рака яичника* // **8-ая Международная Пироговская научная конференция студентов и молодых ученых, Москва, Россия, 2013**, стр. 230.
19. Алексашкин А.Д., Кабанов А.В., Нуколова Н.В., *Создание наноразмерных систем доставки диоксидэнта для интраперитонеальной химиотерапии рака яичника* // **1-ая Всероссийская научная конференция молодых ученых-медиков «Инновационные технологии в медицине XXI века», Москва, Россия, 2012**.
20. Aleksashkin A.D., Nukolova N.V., Klyachko N.L., Kirzhanova E.A., Pechyonkin M.A., Balabushevich N.G., Manickam D.S., Kabanov A.V., *Synthesis of Cross-Linked Block Ionomer Complexes of Superoxide Dismutase and PLL-PEG for Biomedical Applications* // **Congress «Nanomedicine: from molecules to diagnostics and therapy», Rome, Italy, 2012**.
21. Aleksashkin A.D., Nukolova N.V., Pechyonkin M.A., Kirzhanova E.A., Balabushevich N.G., Klyachko N.L., Kabanov A.V., *Catalase and superoxide dismutase nanoparticles for biomedical applications* // **3-ий Российско-Греческий Симпозиум с Международным участием и Школой молодых ученых «Биоматериалы и бионаноматериалы: текущие проблемы и вопросы безопасности», Ираклион, Греция, 2012**.
22. Алексашкин А.Д., Балабушевич Н.Г., Клячко Н.Л., *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения* // **XIX молодежная конференция «Ломоносов», Москва, Россия, 2012**.
23. Алексашкин А.Д., *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения* // **VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев 2012», Санкт-Петербург, Россия, 2012**.
24. Алексашкин А.Д., Балабушевич Н.Г., Клячко Н.Л., *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения* // **2-ая Международная школа «Нanomатериалы и нанотехнологии в живых системах. Безопасность и наномедицина», д. Петрово, Ступинский район Московской области, Россия, 2011**.

Разработка липосом для адресной доставки цисплатина в опухоль головного мозга с повышенной экспрессией фактора роста эндотелия сосудов

Кузнецов И.И.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В., д.х.н., проф. Клячко Н.Л.

Опухоли мозга характеризуются высокой степенью васкуляризации, повышенной проницаемостью сосудов и нарушением целостности гематоэнцефалического барьера. Эти особенности структуры сосудистой сети позволяют наноразмерным частицам, таким как липосомы, проникать из кровотока и накапливаться в опухолевой ткани. Для обеспечения адресности доставки основной задачей является подбор специфичной, гиперэкспрессированной и доступной для связывания с векторной молекулой мишени. Злокачественные новообразования, в том числе опухоли мозга, имеют высокий уровень экспрессии фактора роста эндотелия сосудов (VEGF), поэтому можно полагать, что использование в качестве векторных групп моноклональных антител к VEGF позволит обеспечить селективное накопление в опухолевой ткани.

Цель данной работы заключалась в разработке стабильных векторных липосом, эффективно загруженных цисплатином, и изучении возможности использования их для направленного транспорта лекарственного препарата в опухоль головного мозга.

Синтез липосом проводили путем эмульгирования липидной оболочки, состоящей из смеси различных фосфолипидов, в водном растворе соли платины. Конъюгацию липосом с моноклональными антителами к VEGF, VEGFR2 и IgG (в качестве контроля) проводили путем присоединения активированных антител к липосомам, содержащим малеимидные группы. Свободное лекарство и несвязавшиеся антитела отделяли при помощи гель-фильтрационной хроматографии. Для определения физико-химических характеристик липосом использовали метод динамического светорассеяния, просвечивающую электронную микроскопию и рентгенофлуоресцентный анализ. Иммунохимическую активность конъюгированных антител определяли с помощью иммуноферментного анализа. Цитотоксичность полученных препаратов была изучена на культуре клеток глиомы C6, используя МТТ-тест. Оценку накопления липосом в опухоли головного мозга у крыс проводили через 48 часов после внутривенного введения препаратов с помощью флуоресцентного анализа на срезах глиомы C6 (DMI 6000, Leica, Германия). Изучение фармакокинетики проводили путем определения концентрации Pt методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в течение 48 часов после внутривенного введения препаратов.

В результате работы были успешно синтезированы стабильные отрицательно заряженные векторные липосомы. Максимальная емкость загрузки составила 21 ± 3 %, что вдвое больше загрузки коммерчески доступных липосомальных наночастиц (Lipoplatin®). Иммунохимическая активность антител сохранялась после их конъюгации с липосомами, что свидетельствует о том, что разработанный метод синтеза не затрагивал активные центры антител. Использование специфических моноклональных антител позволило примерно вдвое увеличить токсичность системы для VEGF-позитивных клеток глиомы. Флуоресцентный анализ срезов глиомы C6 показал значительно более высокий уровень накопления липосом, конъюгированных со специфическими антителами, в опухолевой ткани мозга крыс по сравнению с не векторными и неспецифическими частицами после внутривенного введения препаратов.

Таким образом, в ходе работы были получены стабильные векторные липосомы с высокой емкостью загрузки цисплатином и показана возможность использования такой системы для направленного транспорта лекарственного препарата в опухоль головного мозга.

Публикации выпускника:

1. Шеин С.А., Нуколова Н.В., Корчагина А.А., Абакумова Т.О., Кузнецов И.И., Абакумов М.А., Баклаушев В.П., Гурина О.И., Чехонин В.П., *Избирательная доставка VEGF-направленных липосом в интракраниальную глиому С6* // **Бюллетень экспериментальной биологии и медицины**, 2014, 158, №9, с. 359-365.
2. Кузнецов И.И., *Применение липосом для адресной доставки цисплатина в опухоль головного мозга* // **XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2015.
3. Kuznetsov I.I., Shein S.A., Korchagina A.A., Bychkov D.A., Grinenko N.F., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., *Liposomal nanocontainers for targeted cisplatin delivery to brain tumor with overexpression of vascular endothelial growth factor* // **IX Международная конференция молодых ученых по химии "Менделеев 2015"**, 2015, с. 253.
4. Кузнецов И.И., Шеин С.А., Корчагина А.А., Бычков Д.А., Гриненко Н.Ф., Кabanov A.B., Нуколова Н.В., Чехонин В.П., *Разработка VEGF-направленных липосомальных наноконтейнеров для адресной доставки цисплатина в опухоль головного мозга* // **X Международная (XIX Всероссийская) Пироговская научная медицинская конференция студентов и молодых ученых**, 2015.
5. Vishwasrao H.M., Kuznetsov I., Sokolsky M., Davis R.M., Kabanov A.V., *Pluronic-stabilized T2-weighted potential theranostic agents prepared by flash nanoprecipitation of magnetite nanoparticles* // **12th International nanomedicine & drug delivery symposium (NANODDS)**, 2014, p. 200-201.
6. Kuznetsov I., *Preparation of liposomal nanocontainers for targeted delivery of cisplatin into tumors* // **6th International conference on nanomaterials - research & application (NANOCON 2014)**, 2014, p. 134-135.
7. Kuznetsov I.I., Shein S.A., Bychkov D.A., Grinenko N.F., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., Kabanov A.V., *Liposomal nanocontainers for cisplatin delivery into tumors* // **XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014)**, 2014.
8. Kuznetsov I.I., Shein S.A., Bychkov D.A., Grinenko N.F., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., Kabanov A.V., *Liposomal nanocontainers for cisplatin delivery into tumors* // **XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014)**, 2014.
9. Kuznetsov I.I., Shein S.A., Korchagina A.A., Bychkov D.A., Grinenko N.F., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., *Liposomal nanocontainers conjugated with antibodies for targeted delivery of cisplatin and cis-diamindinitratplatin (II)* // **IX Международная Пироговская научная медицинская конференция**, 2014, с. 268.
10. Shein S.A., Nukolova N.V., Korchagina A.A., Abakumova T.O., Abakumov M.A., Kuznetsov I.I., *VEGF-targeted liposomes for drug delivery to central nervous system tumors* // **IX Международная Пироговская научная медицинская конференция**, 2014, с. 263-264.
11. Кузнецов И.И., *Адресная доставка цисплатина и цис-диаминдинитратплатины (II) в VEGFR2-липосомальных наноконтейнерах* // **20-ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2014»**, 2014.
12. Kuznetsov I.I., Shein S.A., Bychkov D.A., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., *VEGFR2-liposomal nanocontainers loaded with cisplatin and cis-diamindinitratplatin (II)* // **Международная научно-практическая конференция «Биотехнология и качество жизни»**, Москва, 2014.
13. Kuznetsov I.I., Abakumova T.O., Bychkov D.A., Chekhonin V.P., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Cisplatin and cis-diamindinitratplatin (II) in targeted liposomal nanocontainers as promising anticancer drugs* // **Первая российская конференция по медицинской химии**, 2013.
14. Kuznetsov I.I., Abakumova T.O., Bychkov D.A., Vlasova K.Y., Chekhonin V.P., Nukolova N.V., Kabanov A.V., *Cisplatin and its derivative in the targeted liposomal nanocontainers*

- as a promising anticancer drug* // **International conference "BIOCATALYSIS-2013"**, 2013, с.58.
15. Kuznetsov I.I., Sandalova T.O., Vlasova K.Y., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., *Targeted liposomal nanocarriers for anticancer drugs based on platinum salt* // **4th International conference "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues"**, 2013, p. 23.
 16. Кузнецов И.И., Абакумова Т.О., Бычков Д.А., Власова К.Ю., Нуколова Н.В., *Липосомальные наноконтейнеры для противораковых препаратов на основе солей платины* // **20-ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2013»**, 2013.
 17. Кузнецов И.И., Власова К.Ю., Бычков Д.А., Чехонин В.П., Нуколова Н.В., *Противораковые препараты на основе липосомальных частиц* // **VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013»**, 2013, с. 152-153.
 18. Kuznetsov I.I., Abakumova T.O., Vlasova K.Y., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., *Liposomal nanocontainers for anticancer drugs based on platinum salt* // **VII Moscow International congress «Biotechnology: state of the art and prospects of development»**, 2013, p. 100.
 19. Kuznetsov I.I., Vlasova K.Y., Bychkov D.A., Chekhonin V.P., Nukolova N.V., *Advanced anticancer drugs based on liposomal nanoparticles* // **VIII International scientific medical conference of students and young scientists named after N.I. Pirogov**, 2013, p. 238.
 20. Кузнецов И.И., Власова К.Ю., Чехонин В.П., Нуколова Н.В., *Разработка липосомальных частиц для доставки противораковых препаратов в глиомы* // **1-ая Всероссийская научная конференция молодых ученых-медиков «Инновационные технологии в медицине XXI века»**, 2012, с. 202-203.

Формирование и исследование наноструктурированного материала для медицинских изделий типа «стент» с улучшенными эксплуатационными свойствами

Бикбова Г.Н.

Руководитель: д.т.н., зам. директора ИМЕТ РАН, зав. лаб. Колмаков А.Г.

В последнее время в различных направлениях медицины стал применяться новый класс биосовместимых материалов – сверхэластичные сплавы с памятью формы. Наиболее распространенным является никелид титана, или нитинол, обладающий физико-механическими свойствами близкими к тканям организма. Но возникла потребность в увеличении срока службы изделий после установки их в организм как минимум в два раза для того, чтобы не проводить повторных операций для их извлечения и замены на новые.

Таким образом, целью работы стало создание нового медицинского материала, наиболее подходящего для применения в человеческом организме: с максимально высокой биосовместимостью и значительно улучшенными комплексом свойств и сроком службы. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: 1) создание наноструктурированного TiNi; 2) изучение структуры и физико-химических свойств и влияния на них различных видов обработки.

Материалом для исследований служили проволоки диаметром 280 мкм из наноструктурного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni – 44,03 мас.% Ti, полученные путем проката,ковки и волочения. Затем проводили шлифовку поверхности и отжиг при 450°C. Для определения характеристик создаваемых материалов проводили рентгеноструктурные, микроструктурные, ПЭМ, СЭМ исследования, анализ выхода ионов в жидкую

среду с помощью АЭС с ИП, статические механические испытания.

Микротвердость наноструктурного материала увеличивается по сравнению с микроструктурным аналогом на 38%. После изменения структуры нитинола увеличивается прочность и пластичность на 4-16%.

Было обнаружено растворение в агрессивную окружающую среду любой кислотности ионов титана наравне с ионами никеля, что было отнесено к нанофазной структуре исследованного никелида титана. Но выход ионов никеля был ниже средних величин приводимых в литературе по микроструктурному никелиду титана.

Публикации выпускника:

1. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Бикбова Г.Н. *Микротвердость наноструктурированных композиционных материалов на основе сплава с ЭПФ // Евразийский союз ученых (ЕСУ): Сб. науч. трудов. – Москва: ЕСУ, Lexx Group, 2015. - № 2 (11). – Часть 2. - С.44-46. В рамках XI международной научно-практической конференции «Современные концепции научных исследований» (Россия, г. Москва, 27-28 февраля 2015 г.)*
2. Насакина Е.О., Ковалева Е.Д., Баикин А.С., Бикбова Г.Н., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.. *Микротвердость наноструктурного нитинола // Сборник материалов Международной заочной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» (Россия, Тамбов, 28 февраля 2015 г.). – Тамбов: ООО «Консалтинговая компания Юком» 2015. - Часть 8. - 164 с. – С. 107 - 108*
3. Насакина Е.О., Каплан М.А., Баикин А.С., Бикбова Г.Н., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г.. *Коррозионные процессы на поверхности наноструктурированного медицинского сплава TiNi // Сборник материалов заочной III ежегодной Международной научно-практической интернет конференции "Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива" (31 марта 2015 года.). – в печати*
4. Бикбова Г.Н., Насакина Е.О., Баикин А.С., Каплан М.А., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. *Исследование коррозионной стойкости наноструктурированного нитинола // Сборник материалов IX межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (ИХТРЭМС КНЦ РАН, Мурманская обл., г. Апатиты, 22 - 24 апреля 2015 г.). – в печати*
5. Баикин А.С., Насакина Е.О., Бикбова Г.Н., Каплан М.А., Ковалева Е.Д., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. *Исследование биомедицинского сплава с ЭПФ // Сборник материалов II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, Россия; ИМЕТ им. Байкова РАН, 1-4 июня 2013). – М.: ИМЕТ РАН, 2015. – в печати*

Сорбция Am(III) на ортофосфатах редкоземельных элементов

Грачева Н.Н.

Руководители: д.х.н., проф. Калмыков С.Н., к.х.н. Романчук А.Ю.

В результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла постоянно накапливаются большие объемы радиоактивных отходов. Высокоактивные отходы, содержащие цезий и стронций, подвергаются остекловыванию. К этой фракции предъявляются высокие требования по содержанию в ней альфа-излучающих радионуклидов, в особенности Am(III) и Cm(III). Поэтому важной задачей является разработка методов отделения америция и кюрия от фракции, поступающей на остекловывание. Для этого возможно применение таких материалов, которые бы одновременно извлекали эти радионуклиды и являлись матрицами для их долговременного захоронения. Фосфаты лантаноидов (LnPO₄) являются перспективными неорганическими материалами, примене-

ние которых возможно как для извлечения Am(III), так и для использования в качестве матрицы для его долговременного захоронения.

Существует несколько основных структурных типов кристаллических решеток, в которых кристаллизуются ортофосфаты лантаноидов: монацит моноклинной сингонии, ксенотим тетрагональной сингонии и рабдофанит гексагональной сингонии. Целью данной работы является установление закономерностей сорбции Am(III) на образцах LnPO₄ (Ln=La-Dy), различающихся кристаллической структурой и морфологией.

Сорбенты были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной сорбции азота (с обработкой данных по модели БЭТ), дифференциальной сканирующей калориметрии и потенциометрического титрования. Измерение радиоактивности растворов проводили методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии и γ -спектрометрии.

Было обнаружено, что кинетика сорбции и выщелачивания Am(III) с поверхности LnPO₄ с различной кристаллической структурой и близкой морфологией поверхности схожи. При этом отжиг образца с сорбированным Am(III) значительно замедляет выщелачивание америция. Было обнаружено отсутствие влияния катиона РЗЭ на сорбционные свойства LnPO₄ в пределах одной кристаллической структуры. Изотермы сорбции Eu(III), который является химическим аналогом Am(III), на LnPO₄ с различной кристаллической структурой схожи. Изотермы сорбции близки к линейным, насыщения не наблюдается даже при относительно высоких концентрациях сорбата.

Для изучения влияния морфологии частиц на сорбционные свойства поверхности образцов LnPO₄, были исследованы образцы фосфата неодима: объемные частицы и вискеры. Изучение кинетики сорбции Am(III) на поверхности NdPO₄ показало, что равновесие устанавливается быстрее в случае вискероидов. Кинетика выщелачивания Am(III) с поверхности вискероидов NdPO₄ также является более быстрой, что может быть связано с большей реакционной способностью поверхности вискероидов. Методом TRLIFS было обнаружено, что на поверхности образцов фосфатов РЗЭ при сорбции образуются внутрисферные комплексы.

Таким образом, было показано, что морфология частиц NdPO₄ (вискеры и объемные частицы) влияет на кинетику сорбции и выщелачивания Am(III) с их поверхности. При этом равновесная величина сорбции и физико-химические формы сорбата на образцах с различной морфологией одинаковы. Не установлено значительного влияния кристаллической структуры LnPO₄ на сорбционные свойства поверхности образцов.

Публикации выпускника:

1. Gracheva N., Romanchuk A., Smirnov E., Meledina M., Garshev A., Shirshin E., Fadeev V., Kalmykov S. *Am(III) sorption onto TiO₂ samples with different crystallinity and varying pore size distributions* // **Applied Geochemistry**, 2014, 42, p. 69-76.
2. Gracheva N.N., Romanchuk A.Yu., Smirnov E.A., Garshev A.V., Shirshin E.A., Bryukhanova K.I., Gavrichev K.S., Kalmykov S.N. *Am(III) sorption onto TiO₂ and NdPO₄* // **Russian – Nordic Symposium on Radiochemistry**, 2013, p. 119.
3. Грачева Н.Н. *Сорбция Am(III) на TiO₂ и NdPO₄* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013, с.15
4. Грачева Н.Н., Романчук А.Ю., Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Калмыков С.Н. *Сорбция Am(III) и Eu(III) на поверхности микросфер диоксида титана (TiO₂)* // **7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2012»**, 2012, с. 423.
5. Ширшин Е.А., Романчук А.Ю., Грачева Н.Н., Быков А.Ю., Мурзина Т.В., Фадеев В.В., Калмыков С.Н. *Сорбция актинидов на коллоидных частицах SiO₂ и TiO₂ методами лазерной спектроскопии* // **7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2012»**, 2012, с. 456.
6. Грачева Н.Н. *Сорбция Am(III) на поверхности микросфер диоксида титана (TiO₂)* // **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2012, с.51.

7. Грачева Н.Н. Сорбция $Am(III)$ и $Eu(III)$ на поверхности микросфер оксида титана (TiO_2) // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012, с. 416.
8. Romanchuk A.Yu., Smirnov E.A., Gracheva N.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Garshev A.V., Kalmykov S.N. $Pu(VI)$ interaction with $\alpha-Fe_2O_3$ and TiO_2 colloids // **Plutonium Futures 2012**, 2012, p. 29.
9. Грачева Н.Н. Сорбция $Am(III)$ на поверхности микросфер оксида титана (TiO_2) // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011.
10. Грачева Н.Н., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция $Am(III)$ на поверхности микросфер диоксида титана (TiO_2) // Всероссийская конференция «Радиохимия – наука настоящего и будущего», 2011, с. 120.

Формирование одномерных наноструктур на основе висмута методом темплатного электроосаждения

Гончарова А.С.

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

В последние десятилетия большое внимание исследователей по всему миру уделяется изучению транспортных свойств одномерных наноструктур, таких как нанотрубки, нанонити и вискеры, ввиду тенденции к миниатюризации электронных устройств. Наноструктуры висмута представляют огромный интерес благодаря проявлению в них необычных свойств. Ранее на тонких кристаллах и монокристаллических плёнках Bi удавалось наблюдать осциллирующие зависимости электросопротивления и магнетосопротивления (эффект Шубникова – де Гааза), а также магнитного момента и магнитной восприимчивости (эффект де Гааза – ван Альфена), которые обусловлены особыми состояниями носителей заряда в приповерхностном слое. Для нанонитей висмута помимо вышеописанных явлений экспериментально наблюдали переход в сверхпроводящее состояние, однако температура перехода и критический ток существенно отличались даже в экспериментах одной научной группы.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является электрохимическое получение нитевидных наноструктур висмута и изучение их транспортных свойств. Достижение поставленной цели требует решения ряда взаимосвязанных задач: выбор электролита и установление оптимальных условий электроосаждения металла; получение нанонитей висмута электроосаждением в пористых матрицах с системой одномерных каналов (пленки анодного оксида алюминия (АОА), полимерные трековые мембраны); подбор оптимальных условий извлечения наноструктур из полученных композитов; измерение сопротивления единичных нанонитей висмута.

На первом этапе работы была проведена серия экспериментов по осаждению висмута на гладкие подложки (Cu , Au). Электрокристаллизацию Bi проводили из электролитов, содержащих 0,1 – 0,4 моль/л $Bi(NO_3)_3$ в смеси этиленгликоля с водой (7:3 по объему), при потенциалах -0,1, -0,2 и -0,3 В относительно висмутового электрода сравнения в том же растворе. Перед осаждением электролит деаэрировали аргоном в течение 30 минут. Найдено, что при электрокристаллизации висмута из электролита, содержащего 0,4 моль/л $Bi(NO_3)_3$, при потенциале -0,2 В формируются крупнокристаллические осадки с текстурой вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ ромбоэдрической структуры. Выявлено, что природа подложки не оказывает существенного влияния на скорость осаждения металла.

На втором этапе работы получали нанонити висмута методом темплатного электроосаждения. В качестве пористых матриц выступали пленки анодного оксида алюми-

ния, сформированные в 0,3 М растворе $(\text{COOH})_2$ при напряжениях 40 и 120 В (АОА_40В и АОА_120В, соответственно), а также коммерчески доступные трековые поликарбонатные мембраны. Данные рентгенофазового анализа для нанокompозитов АОА/Vi свидетельствуют о кристаллизации висмута в каналах пористой матрицы в ромбоэдрической сингонии, причем текстура вдоль направления $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ оказывается выражена сильнее, чем в случае гладких подложек. Результаты исследования единичных нанонитей методом электронной дифракции согласуются с данными РФА. Измерены резистивные характеристики полученных нанонитей висмута. Показано, что для наноструктур диаметром около 100 нм не наблюдается перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до температуры 1,2 К. Фундаментальный интерес представляют полученные температурные и полевые зависимости проводимости висмутовых нанонитей.

Публикации выпускника:

1. Гончарова А.С., Врублевская О.Н., Воробьева Т.Н. Особенности безэлектролизного получения композиционных покрытий на основе никеля и SiO_2 // **Известия НАН Беларуси, серия хим. наук**, 2012, №4, с. 17-21.
2. Гончарова А.С., Химическое получение композиционных покрытий Ni-P-SiO_2 // **VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”**, ИМЕТ РАН, 2011, с. 573-574.
3. Врублевская О.Н., Воробьева Т.Н., Гончарова А.С., Химическое осаждение никеля из растворов содержащих частицы SiO_2 // **II Республиканский научно-технический семинар "Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий"**, 2012, с.16-20.
4. Гончарова А.С., Эксплуатационные характеристики химически осажденных композиционных покрытий Ni-P-SiO_2 // **IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”**, ИМЕТ РАН, 2012, с. 66-69.
5. Гончарова А.С., Влияние дисперсной фазы SiO_2 на каталитическое восстановление никеля (II) гипофосфит-ионами // **Материалы 68-ой студенческой научно-технической конференции**, 2012, с. 61-63.
6. Гончарова А.С., Напольский К.С., Цирлина Г.А., Формирование одномерных наноструктур висмута методом темплатного электроосаждения // **XIII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы неорганической химии”**, 2014, с. 55-56.
7. Гончарова А.С., Напольский К.С., Цирлина Г.А., Одномерные наноструктуры на основе висмута // **XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, 2014, с. 103.
8. Скрыбина О.В., Егоров С.В., Напольский К.С., Гончарова А.С., Батов И.Е., Рязанов В.В., Столяров В.С. Джозефсоновские переходы с нанонитями в качестве слабой связи // **6-ая Всероссийская конференция “Микро-, нанотехнологии и их применения” им. Ю.В. Дубровского**, 2014, с. 55-56.
9. Гончарова А.С., Напольский К.С., Елисеев А.А., Касумов Ю.А., Цирлина Г.А., Электрохимическое формирование одномерных наноструктур висмута // **XLVIX Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, 2015, с. 73.

Транспортные свойства полимерных и композиционных мембран на основе анодного оксида алюминия

Чернова Е. А.

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А. А.

Процессы газоразделения занимают центральное место в мембранном материаловедении. Фракционирование попутного нефтяного газа, обогащение природного газа, выделение кислорода и азота из воздуха и другие важные задачи мирового масштаба были и будут востребованы. Как правило, для решения данных задач применяют полимерные мембраны. Основными функциональными параметрами мембран являются проницаемость и селективность по целевому продукту. Однако селективность полимерных мембран обратно пропорциональна проницаемости, что неизбежно снижает эффективность мембранных процессов. Решение данной проблемы связывают с получением композиционных и модифицированных полимерных мембран.

Цель настоящей магистерской диссертации состояла в получении композиционных и модифицированных мембранных материалов для процессов газоразделения. Задачи работы включали получение композиционных мембран на основе анодного оксида алюминия с селективным слоем полимера с внутренней микропористостью PIM-1; получение мембран на основе полимера Ultem 1000, их отжиг и двумерное растяжение; изучение микроструктуры полученных образцов, а также измерение их газотранспортных характеристик.

Мембраны анодного оксида получали электрохимическим окислением алюминия (электролит 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) при напряжениях от 40 до 120 Вольт с шагом 20 Вольт, селективные покрытия наносили из раствора полимера PIM-1 в хлороформе методом напыливания на вращающуюся подложку. Мембраны на основе полимера Ultem 1000 были получены методом полива из раствора полимера в хлороформе, отжиг мембран проводили при температуре 230 °С и затем подвергали двумерному растяжению. Микроструктуру мембран изучали методом растровой электронной микроскопии; газопроницаемость по отношению к CO_2 , CH_4 , C_4H_{10} , He, N_2 , O_2 измеряли методом Дейнеса-Баррера.

Для композиционных мембран наблюдалось увеличение селективности для $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$, максимальное значение которой составило 110 при проницаемости по бутану 14000 Баррер и 245 Баррер по метану. Предполагается, что высокая селективность в данном случае обусловлена влиянием пористого суппорта на основе анодного оксида алюминия, ограничивающего набухание полимера в жестких порах. По данным растровой электронной микроскопии, полимерный материал проникает в поры суппорта на глубину порядка 5-8 мкм. Пространственное ограничение полимерных цепей приводит к возрастанию длины диффузионного пути для молекул метана и других постоянных газов. В свою очередь, бутан хорошо растворим в полимере PIM-1, благодаря чему проницаемость по данному газу не снижается. Таким образом, становится возможным более эффективное разделение C_4H_{10} и CH_4 . Проницаемость для немодифицированных мембран Ultem 1000 составила 8.41, 0.77, 0.10, 4.29 и 0.13 Баррер для He, O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , соответственно. В результате отжига и двумерного растяжения проницаемость полимерных мембран по всем измеренным газам, кроме гелия, снизилась, в то время как селективность для пары газов CO_2/CH_4 возросла в два раза: 67 против 33 для немодифицированных образцов.

Результаты настоящей работы показывают, что транспортными свойствами мембран можно управлять на молекулярном уровне.

Публикации выпускника:

1. Chernova E.A. Gas Transport Properties of Ultem Membranes // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015.

Мессбауэровское исследование мультиферроика BiFeO_3

Горчаков Д.С.

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

Мультиферроики – это перспективные материалы, в которых возможно одновременное сосуществование сегнетоэлектричества и магнетизма. Они имеют большое количество областей применения, таких как микроэлектроника, спинотроника, создание сенсорных устройств и радиопоглощающих покрытий. Для расширения возможностей применения мультиферроиков необходимо хорошее понимание того, как взаимодействуют электрическая и магнитная подсистемы в данных материалах.

Феррит висмута – это мультиферроик первого типа, в котором сегнетоэлектричество и магнетизм имеют различную природу происхождения. Считается, что причиной возникновения сегнетоэлектричества является смещение ионов висмута, которое происходит из-за наличия стереохимически активной $6s^2$ неподеленной электронной пары. Проводившиеся ранее мессбауэровские исследования феррита висмута не могли достоверно объяснить наличие ассиметричного секстета в магнитной области температур. Поэтому в качестве целей данной работы было поставлено предложить модель описания мессбауэровских спектров, которая хорошо согласуется со структурными данными, объяснить происходящие взаимодействия и исследовать температурные зависимости магнитных параметров и магнитной структуры BiFeO_3 .

В настоящей работе представлены результаты мессбауэровского исследования, проведенного в широком диапазоне температур ($4.9 \leq T \leq 663$ K). Мессбауэровские спектры в парамагнитной области температур $T_N < T < T_C$ состоят из дублета с квадрупольным расщеплением $\Delta_{660\text{K}} \approx 0.44$ mm/s, соответствующего позициям Fe^{3+} в ромбоэдрической перовскитоподобной решетке BiFeO_3 , при этом на ядрах ^{57}Fe возникает сильный градиент электрического поля (ГЭП). Для того, чтобы согласовать эти результаты со структурными данными, были проведены расчеты теоретического значения квадрупольного расщепления, которые показали, что ГЭП на ядрах ^{57}Fe обусловлен совместным действием монопольного и дипольного решеточных вкладов.

Согласно результатам нейтронографических исследований, проведенных группой польских исследователей, в мультиферроике BiFeO_3 наблюдается пространственно-модулированная магнитная структура циклоидного типа с периодом около 620 Å. Мессбауэровские спектры феррита висмута в магнитной области температур были обработаны при помощи распределения секстетов согласно модели пространственно-модулированной магнитной структуры. Циклоидальная модуляция спинов железа была описана при помощи эллиптической функции Якоби $sn[(\pm 4K(m)/\lambda)x, m]$ (где m – параметр ангармоничности, $K(m)$ – полный эллиптический интеграл, λ – период модуляции, x – координата вдоль направления распространения).

В результате работы было показано, что форма мессбауэровских спектров связана с циклоидальной магнитной структурой BiFeO_3 . Также было установлено, что для согласования значения квадрупольного расщепления с кристаллографическими данными необходимо учитывать поляризуемости O^{2-} и Bi^{3+} . Значение поляризуемости висмута имеет ярко выраженную температурную зависимость, что может быть связано с уменьшением стереохимической активности неподеленной электронной пары Bi^{3+} . Было получено значение параметра ангармоничности $m = 0.36(4)$ при $T = 4.9$ K, при котором спектры

хорошо обрабатываются в рамках данной модели. Была получена температурная зависимость параметра ангармоничности m , которая отражает особенности поведения константы одноосной магнитокристаллической анизотропии BiFeO_3 . В результате обработки спектров было выяснено, что сверхтонкое поле H_{hf} характеризуется значительной анизотропией $\Delta H_{\text{an}} = 2/3(H_{\parallel} - H_{\perp})$, которая имеет выраженную температурную зависимость.

Публикации выпускника:

1. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D., and Glazkova I., *Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of ^{57}Fe nuclei in BiFeO_3 ferrite* // **AIP Conference Proceedings (1622)**, p. 104–108, 2014.
2. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D., and Glazkova I., *Mössbauer investigations of hyperfine interactions features of ^{57}Fe nuclei in BiFeO_3 ferrite* // **Mossbauer spectroscopy in Materials Science**, Hlovovec, Czech Republik, 26-30 May, 2014, p. 86.
3. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Matsnev M., Gorchakov D., and Glazkova I., *Mössbauer study of local structure and magnetic hyperfine interactions of ^{57}Fe nuclei in ferrite BiFeO_3* // **MISM-2014**, Moscow, Russia, 29 June - 3 July, 2014, p. 259.
4. Sobolev A., Presniakov I., Rusakov V., Belik A., Glazkova I., Matsnev M., Gapochka A., Gubaidulina T., Gorchakov D., L'okina Y., *Mössbauer spectroscopy of multiferroic oxides* // **XIII International Conference "Mössbauer Spectroscopy and its Applications" (ICMSA-2014)**, Suzdal, Russia, 14-16 October, 2014, p. 101.
5. Gorchakov D., Presniakov I., Rusakov V., Sobolev A., Gapochka A., Belik A., *Mössbauer study of local structure and magnetic hyperfine interactions in BiFeO_3 ferrite* // **XIII International Conference of Young Scientists "Mendeleev-2015"**, Saint Petersburg, Russia, 7-10 April, 2015.

Тонкие пленки мультиферроиков $\text{LuFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cu}, \text{Mg}$): новые синтетические подходы, структура и свойства

Плохих А.В.

Руководитель: д.х.н. проф. Кауль А.Р.

Магнитоэлектрические материалы (мультиферроики) обладают одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, благодаря чему могут найти широкое применение в СВЧ-технике, сенсорной технике, устройствах хранения информации.

Фаза LuFe_2O_4 и ее структурные аналоги рассматриваются как перспективные магнитоэлектрики, поскольку они обладают большой поляризацией и высокой намагниченностью, а также сравнительно высокими температурами Кюри: для LuFe_2O_4 сегнетоэлектрическая $T_c=320$ К, магнитная $T_c=240$ К. В литературе хорошо описаны получение и свойства LuFe_2O_4 и редкоземельных аналогов этой фазы в объемном виде, в частности, показано, что эти фазы термодинамически устойчивы в узком интервале низких значений $p(\text{O}_2)$. В то же время получение пленок LuFe_2O_4 по-прежнему представляет собой трудную задачу, хотя именно в виде пленок мультиферроики этого типа могут иметь перспективы практического применения. Наряду с физическими методами получения (PLD, MBE) большой интерес представляют собой более дешевые и простые химические методы, возможности которых раскрыты не полностью. Не получено замещенных пленок LuFe_2O_4 для повышения термодинамической стабильности фазы. Также до сегодняшнего дня не были получены ориентированные тонкие пленки мультиферроика на проводящих подложках, тогда как этот этап является ключевым при применении данного материала в микроэлектронике для полной реализации его магнитных и электриче-

ских свойств. Цели настоящей работы - поиск подходов к решению перечисленных проблем.

Синтез осуществлялся в два этапа: на первом получали аморфные пленки системы Lu-Fe-O методом МOCVD, а также из органических растворов комплексных соединений Lu и Fe. Далее производился высокотемпературный отжиг ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5-10\text{ ч}$), полученных прекурсорных пленок в атмосфере низкого $P(\text{O}_2)$, которое создавали геттерами FeO/Fe₃O₄ или Fe/FeO с целью частичного восстановления ионов железа до двухвалентного состояния. В качестве подложек использовали монокристаллические полированные подложки ZrO₂, MgAl₂O₄, и SrTiO₃ с плоскостью реза (111). В качестве проводящего ориентирующего подслоя были выбраны пленки (111)Pt и (111)In₂O₃ на перечисленных подложках. Они были осаждены методом магнетронного осаждения и МOCVD соответственно.

На первом этапе работы были получены эпитаксиальные пленки (111)Pt/(111)ZrO₂, (111)Pt/(111)SrTiO₃, (111)In₂O₃/(111)ZrO₂, (111)In₂O₃/(111)MgAl₂O₄. На этих проводящих подложках были получены с-ориентированные пленки LuFe₂O₄, которые были всесторонне охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и др., а также измерены их магнитные свойства. Были синтезированы пленки LuFeMO₄ (M=Cu, Mg) непосредственно в момент нанесения без последующего восстановительного отжига.

В ходе работы была показана принципиальная возможность получения ориентированных пленок LuFe₂O₄ химическими методами. Получены устойчивые пленки мультиферроика на проводящих подслоях, успешно проведена частичная замена ионов железа для термодинамической стабилизации пленок.

Публикации выпускника:

1. Плохих А.В. *Получение тонких пленок мультиферроика LuFe₂O₄* // **Материалы XXII Менделеевской конференции молодых ученых**, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
2. Плохих А.В. *Тонкопленочный мультиферроик LuFe₂O₄* // **Конкурс научных работ студентов, аспирантов, молодых ученых**, http://www.nanometer.ru/2012/04/15/internet_olimpiada_271773.html
3. Плохих А.В. *Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe₂O₄* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
4. Плохих А.В. *Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe₂O₄* // **Материалы XXIII Менделеевской конференции молодых ученых**, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
5. Плохих А.В. *Получение тонких пленок мультиферроика RFe₂O₄ (R=P3Э)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm

Базальтовые волокна с повышенной прочностью и композиционные материалы на их основе

Тимошкин И.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Гутников С.И., асп. Кузьмин К.Л.

Среди современных материалов большое значение имеют полимерные материалы конструкционного назначения, в том числе армированные полимерные материалы, имеющие значительно меньшую плотность и более высокие удельные механические характеристики, более низкую теплоемкость и теплопроводность, чем многие другие материалы. Механические свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ) за-

висят от целого ряда физико-химических и технологических факторов. Ключевую роль в обеспечении прочности волокнистых композитов играет адгезионная прочность соединения волокно-матрица.

Таким образом, целью нашей работы стало определение влияния модифицирования поверхности базальтовых волокон на их механическую прочность и адгезию к полимерному связующему. Для этого были сформулированы следующие задачи: 1) модифицирование поверхности базальтовых волокон, 2) изучение свойств поверхности волокон, 3) получение композиционных материалов методом вакуумной инфузии 4) определение адгезионной прочности для монофиламентов и композиционных материалов, 5) определение механических характеристик композиционных материалов.

В ходе работы была проведена обработка коммерческой базальтовой ткани растворами кислот (10% HCl, 0,5M HF), растворами органических силанов (γ -аминопропилтриэтоксисиланом (APS) и γ -глицидоксипропилтриэтоксисиланом (GPS)). Кроме того, растворы гидролизованых силанов использовались для обработки наночастиц SiO₂ (15 нм), нанесение которых на поверхность волокна позволяет увеличить площадь контакта между волокном и связующим.

Структура и морфология волокон была охарактеризована методами ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и определением краевого угла смачиваемости. Для каждого полученного ПКМ были определены прочность на растяжение, сжатие и прочность межслоевого сдвига. Роль покрытий определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода фрагментации.

Было установлено, что при обработке 10% HCl в течение 60 минут прочность волокон уменьшается с 2860 МПа до 2220 МПа, модуль уменьшается с 59,1±0,8 ГПа до 52,9±1,2 ГПа. При обработке HF в течение 60 минут прочность уменьшается до 2040 МПа, модуль возрастает до 60,8±0,8 ГПа. При обработке силанами, прочность волокон увеличивается с 2860 МПа до 3493 МПа при использовании APS. При использовании гибридного покрытия на основе APS с соотношением компонентов APS:SiO₂=1%:1% прочность волокон возрастает до 3417 МПа. Использование гибридного покрытия позволяет значительно увеличить адгезию волокна к полимерной матрице, что подтверждается увеличением сдвиговой прочности с 30,9±0,9 МПа для волокон, обработанных ацетоном, до 44,0±1,1 МПа при нанесении покрытия APS:SiO₂=0,5%:1%. Кроме того, прочность межслоевого сдвига для ПКМ увеличивается соответственно с 35,0±1,0 МПа до 47,0±1,2 МПа.

В ходе работы был установлен механизм разрушения волокон при обработке кислотами и механизм химического связывания поверхности волокна и наночастиц с силанами. Нанесение гибридного покрытия позволяет значительно улучшить прочность волокон (до 20%) и адгезионную прочность на границе волокно-матрица (до 40%).

Публикации выпускника:

1. Kuzmin K.L., Gutnikov S.I., Zhukovskaya E.S., Timoshkin I.A., Lazoryak B.I., *Basalt fiber-reinforced plastics (BFRP) with advanced mechanical properties* // **The sixteenth European Conference for Composite Materials (ECCM16)**, 2014.
2. Тимошкин И.А., Кузьмин К.Л., *Базальтовые волокна с повышенной прочностью и композиционные материалы на их основе* // **XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, 2015.

English versions of the theses annotations

Synthesis, structure and photophysical properties of lanthanide fluoro benzoates with different ligand fluorination degree

Kalyakina A.S.

Scientific adviser: Utochnikova V.V., Ph.D.

Luminescent lanthanide coordination compounds (LCC) can find their application in many areas of research including organic light-emitting diode emission layers, biomarkers, etc. For this purpose LCC must combine the efficient luminescence, high stability, whilst biological applications require also long lifetime of the excited state, large Stokes shift, high aqueous solubility and non-toxicity.

The search of appropriate LCC was carried out among lanthanide compounds with anions of halogen-substituted benzoic acid derivatives (carb⁻). The choice of such ligands is caused by the fact that lanthanide aromatic carboxylates are known for their high luminescence efficiency, and therefore an introduction of a halogen atom may lead to a soluble LCC without losing high luminescence intensity.

The goal of this work was to study the influence of the ligand fluorination degree on the structure and properties of lanthanide fluoro benzoates.

More than 45 new lanthanide coordination compounds of general formula $\text{Ln}_2(\text{carb})_6(\text{H}_2\text{O})_x$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) were synthesized and fully characterized. According to X-ray analysis (XRD and PXRD) the structural features of these LCC were revealed depending on the number and position of the fluorine substituent in the benzene ring and on the lanthanide ion. Particular attention was paid to the solution local structure determination using ^1H and ^{19}F NMR spectroscopy, along with EXAFS-spectroscopy.

The studies of photophysical properties revealed that almost all the selected ligands are able to sensitize luminescence of europium and terbium, emitting in the visible range (with quantum yield of up to 70%), and neodymium, erbium and ytterbium, emitting in the near-IR range. Furthermore, the majority of the compounds obtained are water soluble and non-toxic, which are a key requirement for bioapplications.

Oxygen reduction reactions on carbon electrodes in aprotic media

Belova A.I.

Scientific adviser: Itkis D.M., Ph.D., Senior Researcher

Intensive studies of oxygen reduction reactions (ORR) in aprotic media has started relatively recently due to the grown interest in promising power sources with the highest specific energy density –lithium-oxygen batteries with carbon positive electrode. It is known to date that oxygen reduction in presence of Li ions is complicated by the formation of an intermediate - lithium superoxide LiO_2 , which turns into solid discharge product Li_2O_2 , and also enters a number of secondary processes, and the most crucial among them is its interaction with carbon forming Li_2CO_3 . However, reaction mechanisms of LiO_2 conversion to Li_2O_2 , as well as to Li_2CO_3 , and the influence of carbon surface defects on the reaction pathways and kinetics are still unclear. Understanding the formation mechanisms of main, intermediate and by-products, as well as the role of carbon surface structure, may become an important step towards the development of effective and stable positive electrode materials for lithium-oxygen batteries.

The aim of this study was to determine the mechanism of oxygen reduction on carbon electrodes in aprotic media, and to reveal the influence of electrode surface structure on the ORR pathways and kinetics. During the present study the number of problems were solved, including

characterisation of the carbon electrodes' surface structure and microstructure, determination of ORR elementary steps and kinetics on carbon electrodes with different surface structure, determination of solid lithium-containing ORR products composition, investigation of the carbon surface structure effects on Li_2CO_3 byproduct formation.

In this work model carbon electrodes with different surface structure (highly oriented pyrolytic graphite, pyrolytic graphite surface which coincides with the basal and edge plane, and glassy carbon) were chosen as objects of study. Cyclic voltammetry with linear potential sweep method was used to study the ORR steps and kinetics. Analysis of the solid ORR products was performed by X-ray photoelectron spectroscopy.

As a result of the present work, it was discovered that the ORR on basal plane of graphite occurs via two electrochemical steps. The first step is the outer-sphere electron transfer giving free superoxide ion, and the second step at a lower potential is first order process with respect to Li^+ that represents a reduction of adsorbed LiO_2 species forming Li_2O_2 . It was shown that the formation of Li_2O_2 can also occur via chemical disproportionation. On glassy carbon surface having a large number of defects, however, there is no second electrochemical reduction step, and disproportionation process proceeds with much lesser extent, indicating that oxygen groups on the glassy carbon surface stabilise LiO_2 species. It was found additionally that the ratio of Li_2CO_3 formed during oxygen reduction on the carbon electrode increases with increasing the amount of carbon surface defects.

Thus, in the course of this study the mechanism of oxygen reduction on carbon electrodes was established, as well as the influence of the carbon surface defects on stabilisation of LiO_2 intermediate, and their role in the formation of by-product Li_2CO_3 .

Morphology of lithium-containing oxygen reduction products in aprotic media

Zakharchenko T.K.

Scientific adviser: Itkis D.M., Ph.D., Senior Researcher

In the modern era of portable electronic devices, electric and other energy-intensive industries increased attention paid to the problems of the energy storage using rechargeable chemical current sources. Secondary batteries with one of the highest capacity are lithium-air batteries; the theoretical power density reaches a value of 1000 Wh/kg. But unfortunately, the practical specific capacity of lithium-oxygen current source is much smaller than the theoretical. Furthermore, there is a substantial reduction in capacitance in the transition to large discharge currents, which prevents the industrial use of such batteries. The reason of such a process is the precipitation of the reaction product - lithium peroxide on the cathode surface and, consequently, the formation of a blocking layer that prevent further reduction of oxygen. An important role in the formation of sediment plays an electrolyte as it determines the stability of the intermediates of oxygen reduction reaction. However, which properties are most significant is unclear.

Therefore, the aim of this work is to determine the mechanisms that control the formation and growth of solid lithium-containing products of oxygen reduction reaction in lithium-oxygen batteries with aprotic electrolytes. The following problems were solved: galvanostatic and potentiostatic discharge lithium-oxygen electrochemical cells with various aprotic electrolytes; lithium peroxide preparation by chemical reaction of potassium superoxide disproportionation; study of the structure and morphology of the products.

As electrode material carbon paper was chosen because it is a material with controlled macroporosity; as the electrolyte solution used in lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide several solvents demonstrate stability relative to the intermediate oxidation products of the reduction reaction of oxygen, including superoxide anion. We analyzed the morphology and structure of products obtained by potentiostatic and galvanostatic discharge to the same depth in different solvents.

It is shown that the oxygen reduction in the presence of lithium ions in the electrolyte proceeds with the formation of plate-like particles Li_2O_2 that form a film or agglomerate complex morphology, depend on the reactivity and solvation properties of the solvent. The formation of crystal plates Li_2O_2 superoxide disproportionation proceeds in solution, while in high donor number solvents as electrochemical reduction of superoxide to peroxide at the electrode surface.

Synthesis and anion-exchange property of layered rare-earth basic salts

Yapryntsev A.D.

Scientific adviser: Baranchikov A.E., Ph.D., Senior Researcher

Very recently, a new generation of anion-exchangeable pillared materials was discovered, namely layered rare-earth basic salts (LRBSs) of $[\text{Ln}_4(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}[\text{A}]^{2-}$ composition, where Ln is lanthanide, A – Cl^- , NO_3^- . Their structure is partly similar to layered double hydroxides' structure. Emerging interest in LRHs is mainly due to the possibility of combining specific properties of lanthanides (including optical, magnetic and catalytic properties) with the flexibility of intercalation hosts and host-guest ability for the creation of novel multifunctional materials. Sensing materials, contrasting agents for magnetic resonance imaging, materials for drug delivery and neutron-capture therapy, thin film luminescent materials and others have been already created using various LRBSs.

So far, known methods of LRBSs' synthesis belong to two major groups. The first one was extensively used for preparing well-crystallized LRBSs and is based on the homogeneous precipitation of LRHs from aqueous solutions of corresponding metal salts in the presence of hexamethylenetetramine (HMT). Upon heating up to 90–100°C, HMT hydrolyses slowly with the formation of ammonium hydroxide, which acts as a precipitating agent. The second group of methods is based on LRH precipitation by alkalis or alkylamine, followed by hydrothermal treatment or refluxing. The considerable duration of synthesis (8–48 hours) is a common drawback of both groups of methods, which limits their widespread application.

In the present work, we focused our efforts on the development of novel time-saving techniques for the synthesis of layered rare-earth (Y, Gd, Eu) basic salts, and on investigation of their anion-exchange property.

In the present work, we have reached the following objectives:

1. Synthesis of LRBSs by microwave-assisted homogeneous hydrolysis under hydrothermal conditions (MHHT), sonochemical method, as well as by non-hydrothermal precipitation or in the presence of HMT or melamine;
2. Intercalation of various organic anions (dodecyl sulfate anion, anions of sulphonic acids and amino acids) in LRBSs;
3. Investigation of the phase composition, crystal structure and morphology by means of X-ray diffraction, thermal analysis, chemical analysis, electron microscopy (SEM and TEM), fluorescence and infrared spectroscopy.

Our results indicate that synthesis of LRBSs by microwave-assisted homogeneous hydrolysis under hydrothermal conditions proceeds at a very high rate and a significant amount of reaction product (yield is more than 80%) is formed even after 1 minute processing of the reaction mixture. Application of ultrasonic treatment under non-hydrothermal conditions ($t \leq 100^\circ\text{C}$) has been shown to increase the reaction yield.

The key parameters determining morphology, phase composition and crystallinity of LRBSs synthesized under non-hydrothermal conditions are the type of precipitating agent (alkali or HMT) and synthesis duration.

A new method of metal oxides and hydroxides synthesis has been proposed. It's based on homogeneous precipitation in the presence of melamine. The method was successfully applied for the highly crystalline LRBS synthesis at $\sim 100^\circ\text{C}$.

We have successfully intercalated dodecyl sulfate anion, anions of sulphonic acids ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3^-$), amino acids (including glutamic, aspartic and other) and fluorescein dianion into synthesized LRBSs.

Synthesis of porous gold films for application in surface-enhanced Raman spectroscopy

Martynova N.A.

Scientific advisers: Goodilin E.A., D. Sci., Professor;
Grigorieva A.V., Ph.D., Assistant Professor.

Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) is universal method for analysis of small quantities of organic analytes with high sensitivity. It is a multiple times enhancement of the Raman signal from the analyte molecules located on a substrate, comprising individual nanoparticles or nanostructured films of noble metals. As a result of laser irradiation on the metal surface plasmons generated by increasing the electric field around the metal, which increases the Raman signal intensity up to 10^{11} times. It is remarkable that different analytes absorb (and fluoresce) at different wavelengths, and so lasers of different energies should be used. Therefore, an urgent task is to form a substrate for SERS spectroscopy which has multiband plasmon resonance in a wide energy range. In this project, gold inverse opals with wholly or partly hexagonally ordered pores are proposed as SERS-active substrates.

The aim of this work is the formation of gold inverse opals, study of the correlation of optical properties of the films with their morphology peculiarities, as well as the use of obtained samples as SERS-active substrates.

Synthesis of inverse opals consists of several stages: obtaining polystyrene microspheres, formation of colloidal crystals, electrocrystallization of gold in pores of matrix, its subsequent removal. The quality of the samples at each step influences the final structure of the porous gold film. Au inverse opals were prepared by electrochemical deposition of gold from chloride, citrate or sulfite electrolytes into ordered matrices consisting of microspheres with diameter $D = 400$ and 530 nm, as well as into disordered matrices consisting of microspheres with $D = 200, 300, 500$ and 600 nm. (with standard deviation less than 5%).

In current project optimal parameters for ordered colloidal crystals formation are found: $T = 45^\circ \text{C}$, $C = 0,18$ vol. % polystyrene, $E^\perp$ - electric field intensity in the range of $0,25 \div 0,75$ V / cm. Based on them, Au inverse opals are obtained with various normalized thicknesses in the range $0,2 \div 0,8$ of microsphere diameter in the matrix. For electrodeposition of Au, optimal conditions are found: chloride electrolyte with composition: $0,005$ M HAuCl_4 , $0,7$ M HClO_4 , $3,5$ M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; deposition in potentiostatic mode at $E_d = 0.8$ V versus Ag / AgCl reference electrode. On reflection spectra of the samples plasmon resonance features are observed. Lows are associated with the presence of local, Mie and Bragg plasmons in a mixed state, and the condition of their excitation is determined only by surface morphology of gold films.

The Raman data, obtained on substrates, show an increased intensity of the Raman signal from fluorescent dyes rhodamine 6G and methylene blue at concentrations up to 10^{-8} M (volume of aliquot ~ 5 mkl) by their excitation with green ($\lambda = 514$ nm) and red ($\lambda = 633$ nm) lasers, respectively. The spectra obtained from different parts of the substrates are identical, suggesting about the reproducibility of samples and surface uniformity of substrates. The enhancement factor is $G = 10^4$ in the case of rhodamine 6G, while in the case of methylene blue - $G = 10^{11}$. After washing substrates with distilled water, microstructure of the substrates reveals no changes, and SERS effect is observed, that demonstrates the SERS-active substrate to be renewable.

Multifunctional silver - decorated microparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy

Sarycheva A.S.

Scientific adviser: Goodilin E.A., D.Sci., Professor

Surface enhanced Raman scattering (SERS) - a unique, simple, fast and ultra-sensitive method for the selective detection of trace amounts of substances. Of particular interest is the study of the functioning of cells and their organelles, due to the fact that SERS - virtually the only non-invasive method for observing processes in living cells submembrane space that will allow us better understanding of the basic energy processes in the body, affecting the aging, the occurrence of diabetes, etc. Also remains largely unexplored area of the optical analysis of various gas atmospheres. In particular, the detection of pyridine is an important task of modern oil industry sector.

SERS effect is based on the phenomenon of plasmon resonance, observed mainly in noble metal nanoparticles. At this stage of modern material science materials with the possibility preconcentrating of analyte and improved stability of the working surface area are required. Solution would be to obtain polyfunctional composites containing nanostructures on the surface of the microparticles that predispose to additional required properties. The aim of this work is to develop new multifunctional materials for SERS spectroscopy based on silica microparticles.

During the work materials for biological materials based microparticles obtained by Stober process and subsequent aerosol pyrolysis in the presence of $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ were prepared. The material for gas sensors based on obtained mesoporous silica MCM-41 with amine groups and subsequently were exposed two-step silver plates nanoparticles growing.

It is shown that the materials for biological sensors do not contain impurities and have a detection limit of 0.1 nM in the model object rhodamine 6G. Using simple biochemical effects were obtained the evidence of the respiratory chain work, evaluated changes intermembrane distance function in the respiratory chain protons, a redox - state of cytochrome C. Materials for gas sensors are selectively adsorbed from the gas phase of pyridine and allowed to determine its content of less than 1 vol.%.

Thus, the silica microparticles decorated silver nanoparticles are promising polyfunctional material, wherein the variation due to the functions of the matrix material can be applied as a gas analysis and the study of biochemical processes in living organisms.

Structure and properties of complexes of anionic liposomes with block copolymers based on quaternized 2-vinylpyridine and ethylene oxide.

Ivashkov O.V.

Scientific advisers: Efimova A.A., Ph.D., Associate Professor;
Sybachin A.V. Ph.D., Senior Researcher

In the last several decades considerable development was achieved in the field of targeted and controlled delivery of therapeutic agents into the human body. In particular, formulations based on liposomes – small spherical particles (50-200 nm in diameter) consisting of one or more lipid bilayers with a drug in the inner compartment – were approved for use in medicine. Nowadays the list of liposomal formulations keeps growing and the number of clinical trials – completed and on-going – is enumerated by hundreds. Significant number of these for-

mulations has polymers in their composition. Aside from increased stability in blood stream and improved adhesive properties, polymers may also cause undesirable effects, such as particle aggregation, fusion, structural rearrangements in a membrane and etc. This fact makes a comprehensive study of polymer-liposome interaction a matter of current interest.

The aim of this work is therefore to study the complexation between small anionic liposomes and copolymers based on quaternized 2-vinylpyridine and ethylene oxide. In particular, it is important to investigate how degree of polymerization of each of the blocks affects such interaction since this issue is poorly discussed in the literature.

In this work small unilamellar liposomes made of electroneutral egg phosphatidylcholine (PC) and negatively charged cardiolipin (CL) (CL/PC=0.1) were used. In the first part of the work interaction with poly-N-methyl-2-vinylpyridinium methylsulfate (PVPQ) of different polymerization degrees (40, 270, 440) was studied. After that, copolymers of PVPQ of degree of polymerization 40 with ethylene oxide of different polymerization degrees (45, 210, 450) were synthesized. To examine the reversibility of contact fluorescence method was employed, conductometry was used to establish whether interaction is followed by formation of defects in a membrane, the composition of complexes was determined by laser microelectrophoresis, phase transitions in liposomal membrane were investigated with differential scanning calorimetry, MTT test was used to estimate the toxicity of complexes.

It was shown that length of polycation has substantial influence on its interaction with a membrane. Thus, short polycation interacts with only those CL molecules located in the outer leaflet, while long PVPQ induces flip-flop of CL from inner to outer leaflet of lipid bilayer. It was also established that interaction of block copolymers with PC/CL liposomes is of electrostatic nature and can be reversed by addition of low molecular electrolyte, NaCl. As shown by conductometry, no defects are formed upon complexation. Composition of complexes at surface charge neutralization point indicates that all block copolymers, regardless of PEO's polymerization degree, interact with only those CL molecules located in the outer membrane leaflet. However, the size of forming clusters does depend on PEO's polymerization degree. Maximal lipid segregation is achieved for PVPQ₄₀-PEO₄₅ with similar lengths of blocks.

This work thus demonstrates that both polycation's and PEO's polymerization degrees have significant influence on how copolymers interact with liposomal membrane.

Synthesis and properties of mixed SiO₂-TiO₂ aerogels

Yorov Kh.E.

Scientific adviser: Baranchikov A.E., Ph.D., Senior Researcher

Aerogels are unique materials exhibiting extremely high porosity and specific surface areas, low density and low thermal conductivity. Aerogel-based composites that combine these properties with high catalytic activity are of particular interest. It was suggested that SiO₂-TiO₂ mixed aerogels can be used as such systems. They are prospective catalysts (isomerization and epoxidation of olefins) and photocatalysts (photoinduced degradation of organic pollutants in air and water). As a rule, SiO₂-TiO₂ mixed aerogels are synthesized by a sol-gel technique. Supercritical fluids (SCF) used at a supercritical drying stage generally include alcohols (MeOH, EtOH or iPrOH) and CO₂. However, the influence of the type of SCF on the properties of SiO₂-TiO₂ aerogels remains virtually unstudied.

In the present work, we focused our efforts on the synthesis of mixed SiO₂-TiO₂ aerogels using novel supercritical fluids (polyfluorinated alcohols and ethers), as well as analysis of thermal behaviour of thus obtained aerogels.

Mixed SiO₂-TiO₂ aerogels with various TiO₂ content (0–50 mol.%) were synthesized by sol-gel method using tetramethoxysilane (TMOS) and titanium tetraisopropoxide (TIP) as starting materials. In order to achieve high extent of cross-polymerization we carried out pre-

hydrolysis of TMOS as well as addition of a chelating agent (acetylacetone) into the reaction mixtures. Drying of SiO₂-TiO₂ gels was carried out under supercritical conditions using both conventional supercritical fluids (iPrOH and CO₂), and hexafluoroisopropanol (HFIP) or methyl *tert*-butyl ether (MTBE) which were not previously used for the purpose. Aerogels synthesized were further annealed in the temperature range of 300°C–1200°C. Properties of all the aerogel samples were studied using low temperature nitrogen adsorption/desorption measurements, XRD, TGA-DTA, SEM. Their photocatalytic activity was estimated using the model reaction of crystal violet photodegradation.

All the as-prepared mixed SiO₂-TiO₂ aerogels possessed high specific surface areas (400–1200 m²/g). The results indicate that regardless of the supercritical fluid used, the microstructure of SiO₂-TiO₂ aerogels is characterized by the absence of large mesopores (larger than 20 nm), and the high specific surface area is primarily due to their microporosity, especially when drying was carried out in CO₂. The use of SCF with relatively low critical temperatures (HFIP, $t_{\text{crit.}}=182^{\circ}\text{C}$ and CO₂, $t_{\text{crit.}}=31^{\circ}\text{C}$) resulted in X-ray amorphous materials, while the use of isopropanol ($t_{\text{crit.}}=235^{\circ}\text{C}$) and methyl *tert*-butyl ether ($t_{\text{crit.}}=224^{\circ}\text{C}$) lead to the formation of composites comprising nanocrystalline anatase (particle size 10–20 nm). We have shown that specific surface areas and the structure of aerogels do not change significantly upon heating up to ~600°C. Mixed SiO₂-TiO₂ aerogels has been shown to be photocatalytically active in photodegradation of organic dyes.

In the present work we have synthesized mixed SiO₂-TiO₂ aerogels using different SCF and have shown that the properties of SCF governs surface characteristics, phase composition, and thermal behaviour of these aerogels.

Formation and Research of the Nanostructured Material for Stent-like Medical Devices with the Improved Operational Properties

Bikbova G.N.

Scientific adviser: Kolmakov A.G., Dr.Sci., Vice Director of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Laboratory Head

Recently a new class of biocompatible materials, namely superelastic shape memory alloys, has been applied in various medical spheres. The most commonly used titanium nickelide, or nitinol, possesses physical and mechanical properties similar to organism tissues. To avoid repeated surgeries performed for retrieval and replacement of old devices with new ones, the demand to double at a minimum their operating life after installation in an organism arose.

Thus, the aim of the work is to create a new medical material most suitable for application in a human organism. The material is characterized by highest biocompatibility and greatly improved set of properties and extended operating life. To achieve this aim the following tasks were established: 1) to create nanostructured NiTi; 2) to study the structure and physico-chemical properties and the influence of various processing types on them.

The material for research were 280 micron diameter wires of nanostructured NiTi of 55.91 wt. % Ni - 44.03 wt.% Ti, which were produced by rolling, forging and drawing. The surface was then polished and annealed at 450° C. To determine the characteristics of the produced materials X-ray diffraction analysis, microstructure investigation, TEM, SEM, analysis of ions yields in liquid-saturated medium using AES with IP, static mechanical tests were carried out.

Microhardness of the nanostructured material increases in comparison with a micro structural analog by 38%. After the change of nitinol structure strength and ductility increases by 4-16%.

Dissolution of any acidity of titanium ions as well as nickel ions into aggressive environment was found what was attributed to the nanophase structure of studied NiTi. However,

the output of nickel ions was below the average values given in the literature on the micro-structural titanium nikelide.

Lithium vanadium phosphates as cathode materials for Li-ion batteries

Golubev Ya.V.

Scientific adviser: Khasanova N.R., Ph.D., Chief Researcher

The development and role of alternative power engineering in the energy production is mainly determined by current energy storage systems. Today the undisputable leader in this field is Li-ion batteries (LIB). A principal reason limiting the application of LIBs in different industries is a low specific energy of contemporary cathode materials. The solution for this problem comes from the synthesis of new materials with multi-electron redox transitions.

V^{3+} as a transition metal cation is taken due to the possibility of multi-electron electrochemical oxidation within a reasonable potential range (3.6 – 4.5 V), that lies in the stability window of the most commercial electrolytes. In this work we investigated a layered lithium vanadium pyrophosphate-phosphate $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ exhibiting a specific energy of 700 Wh/g, that is 20% more than that of a commercial $LiFePO_4$. The uncertainty of literature data concerning the electrochemical properties also encouraged this study. Thus, the aim of the present work is synthesis and examination of electrochemical properties of $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ based cathode material.

$Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ was obtained by solid-state, sol-gel, freeze-drying and aerosol pyrolysis methods (two latter ones were applied for the first time). All synthesized compounds were characterized with XRD and SEM analyses. For particular samples, electrochemical measurements were conducted.

Synthetic conditions for the synthesis of a single-phase $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ were optimized. Temperature ranges for all methods were found. The influence of solution temperature on the formation of $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$ by means of sol-gel was established. It was shown, that non-stoichiometric phosphorus-deficient or excessive phases do not form. Further annealing or addition of extra amounts of Li or P were demonstrated not to result in the formation of single-phase $Li_9V_3(P_2O_7)_3(PO_4)_2$. The material exhibiting the highest specific capacity (50% theo, C/20) was synthesized via the sol-gel route.

The cathode materials obtained by the aforementioned methods display electrochemical activity with discharge specific capacities before 50% theo at C/20 rate.

Synthesis, functionalization and physical-chemical investigation of magnetite nanoparticles for biomedical application

Efremova M.V.

Scientific advisers: Klyachko N.L. D.Sci., Professor;
Majouga A.G., Ph.D, Associate Professor

Magnetic nanoparticles (MNP) of iron oxides have become widespread in biomedical researches and practice during the last decade. In a number of publications they are proposed for use in treatment for cancer diseases by the method of magnetic hyperthermia (when the object is put into the radio frequency magnetic field, RF MF), for drug transport and delivery, obtainment of tumor-selective MRI-contrasting agents. Some attempts of the application of MNP

as agents-intermediaries of remote control of biochemical reactions are known when RF MF can play a role of trigger which activates or interrupts/slows down an enzymatic reaction. Coating of MNP with different shells (with gold shell, in particular) reduces their aggregation in colloid solution, decreases their toxicity for living organisms and facilitates functionalization.

In connection with the above matter synthesis and investigation of systems based on magnetite nanoparticles with target properties for biomedical application are of great importance; therefore it became the goal of this work. The objectives of investigation included: synthesis of magnetite nanoparticles and their covering with gold shell; optimization of the synthetic procedure, purification and concentrating of obtained nanoparticles; functionalization of nanoparticles with sulfur-containing ligands; comprehensive physical-chemical investigation of samples including determination of transverse relaxation rate R_2 ; modification of nanoparticles with enzyme and investigation of the effects of magnetic field on catalytic properties of obtained systems.

Magnetite nanoparticles were obtained by co-precipitation of iron (II, III) salts and then covered with gold shell by reduction of chloroauric acid with sodium citrate or hydroxylamine hydrochloride. Sephadex chromatography and centrifugation were used for removal of non-covered magnetite. The last approach and also lyophilization were used for samples concentrating. Obtained nanoparticles were functionalized with sulfur-containing ligands (mercapto-PEG-acid, lipoic acid etc.). As an enzyme for modification a chymotrypsin was chosen; its amino groups were covalently bound with carboxylic groups of the ligand by carbodiimide method.

In the first stage magnetite nanoparticles with diameter 8 ± 2 nm were synthesized and characterized by TEM and X-ray Diffraction. Also dynamic and static magnetic properties of nanoparticles were determined. Obtained values of saturation magnetization and coercivity are 60-65 emu/g и 35-50 Oe, respectively, that is typical for magnetite in ferrimagnetic state. After covering with gold, nanoparticles diameter varied from 20 ± 5 nm to 40 ± 5 nm. Centrifugation is determined to be the optimal method of purification and concentrating of nanoparticles. The formation of «core-shell» structure was proved by HRTEM combined with EDX-analysis during which simultaneous presence of iron K-lines and gold M-lines was found in the spectrum. ICP MS showed that magnetite/gold mass ratio was 0,01-0,25 that correlated with theoretical estimation. Transverse relaxation rate was determined to be $250-300 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ for magnetite and $150-300 \text{ mM}^{-1}\text{s}^{-1}$ for magnetite-gold. These values exceed the transverse relaxation rate of commercial MRI-contrasting agents. The effect of alternating magnetic field on catalytic properties of chymotrypsin immobilized on magnetite nanoparticles, notably the slowdown of catalyzed reaction at the level of 30-35 % was found. The most probable reason for the observed effect is the change of active centers topology on the enzyme surface as a result of its deformation under applied forces.

Thereby, in the present work systems based on magnetite nanoparticles were synthesized and characterized. They have promising application in MRI as contrasting agents and also in targeted drug delivery for remote control of enzyme catalytic activity. That paves the way to the development of new medicine types – theranostics.

Nanocomplexes of superoxide dismutase for the treatment of neurodegenerative diseases

Aleksashkin A.D.

Scientific advisers: Klyachko N.L., D.Sci., Professor;
Nukolova N.V. Ph.D., Senior Researcher

Numerous diseases ranging from neurodegenerative till some types of cancer are associated with overproduction of reactive oxygen species. Injection of antioxidants could decrease

inflammation. Antioxidant enzymes, such as superoxide dismutase (SOD) and catalase, are the most effective antioxidants in nature and could be used to slow oxidative stress. Unfortunately, injection of native enzymes is not effective due to their rapid elimination and instability in the blood. Kabanov A.V. developed so-called “nanozymes” – nanoparticles based on block-ionomer complexes of negatively charged proteins and positively charged block-copolymers (in particular, polylysine-polyethyleneglycol, PLL-PEG) stabilized with cross-linking. These particles had a size of 30-40 nm and in some extent protected the enzyme from inactivation. However, the rapid leakage of the enzyme from the particles did not allow efficient use of the therapeutic effect of SOD.

The aim of this work was to develop a new type of SOD nanoparticles, which stronger retain the enzyme molecule inside, thereby increase their stability, which leads to increased therapeutic efficacy. To achieve this goal, synthetic procedure was optimized, physico-chemical properties of the particles were investigated, new ways to increase significantly the degree of SOD retention in the particles have been looking for, *in vitro* and *in vivo* tests were carried out.

To improve the quality of physico-chemical and biological properties of the particles, modified synthesis was proposed, including adding a second layer - a negatively charged polyglutamate-polyethylene glycol.

Such modification allowed us to enhance particles cross-linking while maintaining enzyme activity, which turned to increased degree of SOD retention in the particles, reduced leakage of the enzyme, increased circulation time in the body and improved therapeutic effect in model of spinal cord injury in the rats.

Thus, new type of nanoparticles SOD was developed, which more effectively retain the enzyme and, therefore, possess significant therapeutic effect.

Development of liposomes for targeted cisplatin delivery to brain tumor with overexpression of vascular endothelial growth factor

Kuznetsov I.I.

Scientific advisers: Nukolova N.V. Ph.D., Senior Researcher;
Klyachko N.L., D.Sci., Professor

Brain tumors are characterized by high degree of vascularization, increased vascular permeability and impairment of the blood-brain barrier integrity. These features of the vasculature structure in the brain tumor allow nanoscale particles, such as liposomes, to penetrate from the bloodstream and accumulate in the tumor tissue. The main task in the targeted delivery is selection of target, which would be specific, overexpressed and accessible for binding with the vector molecule. Malignant neoplasms, including brain tumors, have a high level of expression of vascular endothelial growth factor (VEGF). The conjugation of liposomes with monoclonal antibodies to VEGF may provide their selective accumulation in the tumor tissue.

The goal of this work was to develop the stable targeted liposomes efficiently loaded with cisplatin and study the possibility to use them in the targeted drug delivery to the brain tumor.

The synthesis of liposomes was carried out by emulsification of lipid film consisting from the mixture of different phospholipids in an aqueous solution of platinum salt. Conjugation of liposomes with monoclonal antibodies to VEGF, VEGFR2 and IgG (as the control) was performed by attaching activated antibodies to liposomes containing outer maleimide groups. The targeted liposomes were purified from free drug and unbound monoclonal antibodies by gel filtration chromatography. Physicochemical characteristics of liposomes were studied by dynamic light scattering, transmission electron microscopy and X-ray fluorescence analysis. Immunochemical activity of conjugated antibodies was determined by ELISA assay. The cyto-

toxicity of obtained formulations was studied on glioma C6 cells using MTT-test. Evaluation of liposome accumulation in the brain tumor of rats was studied using fluorescence analysis (DMI 6000, Leica, Germany) at 48 hours after intravenous administration of formulations. The study of pharmacokinetics was carried out by determination of Pt concentration using ICP MS during 48 hours after intravenous administration of formulations.

As a result we obtained the stable negatively charged targeted liposomes. The maximum loading capacity of liposomes was 21 ± 3 % that exceeded twice the loading of commercially available liposomal nanoparticles (Lipoplatin®). Immunochemical activity of antibodies retained after their conjugation with liposomes, which indicates that the developed method of synthesis did not affect the active sites of antibodies. Specific monoclonal antibodies doubled the cytotoxicity of the liposomes compared to non-targeted liposomes in VEGF-positive glioma C6 cells. The fluorescence analysis of glioma C6 slices showed significantly higher accumulation of liposomes conjugated with specific antibodies in brain tumor of rats compared to non-targeted and non-specific formulations after their intravenous administration.

Thus, during this work the stable targeted liposomes with high loading of cisplatin were obtained and it was shown their ability for targeted drug delivery to the brain tumor.

Sorption of Am(III) onto orthophosphates of the rare-earth elements

Gracheva N.N.

Scientific advisers: Kalmykov S.N., D.Sci., Professor;
Romanchuk A.Yu., Ph.D., Researcher

As a result of the activities of the nuclear fuel cycle enterprises accumulate large amounts of radioactive wastes that have to be transferred into the solid matrices (glass or mineral-like). Cesium and strontium fraction is mainly vitrified in borosilicate or alumophosphate glasses. The content of alpha-emitting radionuclides such as Am(III) and Cm(III) is strictly regulated in liquid wastes since they may affect the long-term stability of glasses. Therefore one of the important tasks is to develop the methods for separation of these radionuclides from waste solutions before the vitrification. Lanthanide phosphates (LnPO_4) are perspective materials for sorption actinides from nuclear wastes, especially Am(III), Cm(III) and can be used as matrix for the disposal of nuclear wastes.

There are several structural types of crystal lattices in which lanthanide orthophosphates are crystallized: monazite-type compounds (crystallize in a monoclinic lattice), xenotime-type compounds (crystallize in a tetragonal lattice) and rhabdophane-type compounds (crystallize in a hexagonal lattice). The aim of this work is to determine the sorption behavior of Am(III) onto LnPO_4 samples with different crystallinity and morphology.

All samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET technique, differential scanning calorimetry (DSC) and potentiometric titration. Measurements of radioactivity were carried out using liquid scintillation spectrometry and γ -spectrometry.

Am(III) sorption and desorption kinetics onto LnPO_4 with different structures are close. Annealing of the sample with sorbed Am(III) significantly slows the leaching of the radionuclide. Sorption isotherms of Eu(III), as a chemical analog to Am(III), at pH 4.5 were obtained and found to be the same for LnPO_4 samples with different structures. Sorption isotherms are nearly linear, surface saturation is not observed. When Eu(III) concentration is higher comparing to the number of sorption sites on the surface of LnPO_4 , sorption still occurs.

Am(III) sorption onto two samples of NdPO_4 with different morphology (bulk microcrystalline and whiskers) was studied. Investigation of Am(III) sorption and desorption kinetics onto NdPO_4 showed that steady state conditions were established fast in case of whiskers com-

pared with bulk microcrystalline sample. To determine the speciation of americium on the surface of the solid phases, time resolved laser induced fluorescence spectroscopy (TRLIFS) was applied using Eu(III) as a chemical analog to Am(III). It was shown that Eu(III) sorption on the surface of both solids is described by formation of inner-sphere complexes. Using the decay kinetics, change in the number of water molecules in the Eu(III) coordination sphere was obtained.

It was found that the morphology of the NdPO_4 (bulk microcrystalline and whiskers) affect Am(III) sorption and desorption kinetics but does not have any influence on the sorption equilibrium value and on the speciation of europium on the surface of the solid phases. No significant impact of the LnPO_4 crystalline structure on sorption properties of the sample surface was investigated.

Formation of one-dimensional bismuth nanostructures by templated electrodeposition

Hancharova H.

Scientific Adviser: Napolskii K.S., Ph.D., Chief Researcher

In recent decades, the transport properties of one-dimensional nanostructures, such as nanotubes, nanowires and whiskers, are of great interest owing to the trend toward miniaturization of electronic devices. Bismuth nanostructures are well known as the objects possessing unusual electronic properties. Earlier, the oscillations of resistivity and magnetoresistance (Shubnikov - de Haas oscillations) and of magnetic moment and magnetic susceptibility (de Haas - van Alphen effect) were observed in thin Bi crystals and single crystal thin films. These effects are caused by special surface states of charge carriers. Recently, transition to superconductivity state was demonstrated for Bi nanowires obtained by templated electrodeposition technique. However, transition temperature and critical current are substantially different for various Bi nanowires, even in the experiments of one scientific group.

The aim of this work is the preparation of one-dimensional bismuth nanostructures by templated electrodeposition and the study of the transport properties of individual nanowires. In order to achieve the aim, a number of interrelated tasks should be solved: the selection of the electrolyte and the determination of optimal conditions for the electrodeposition of metal; the preparation of bismuth nanowires by metal electrodeposition inside porous matrices with one-dimensional channels (anodic aluminum oxide (AAO) films, polymer track-etched membranes); the optimization of conditions for selective matrix dissolution and for preparation of suspension of Bi nanostructures; the measurement of the transport properties of individual bismuth nanowires.

In order to find out optimum conditions for bismuth electrodeposition the series of experiments on the deposition of bismuth on the plane substrates (Cu, Au) were executed. Electrochemical depositions were performed from electrolytes containing 0.1 – 0.4 mol / l of $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ in a mixture of water and ethylene glycol (7: 3 by volume) at potentials -0.1, -0.2 and -0.3 V versus reference electrode made of bulk bismuth in the same solution. Prior to electrodeposition the electrolyte was deaerated with argon for 30 minutes. It has been found that electrodeposition of Bi from 0.4 M bismuth nitrate solution at -0.2 V leads to formation of coarse grained precipitates with well-defined texture along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ direction of rhombohedral structure. It has been shown that the composition of substrate does not affect on the rate of metal electrodeposition.

Bismuth nanowires have been obtained by templated electrodeposition method. The anodic aluminum oxide films formed in 0.3 M $(\text{COOH})_2$ at 40 and 120 V (AOA_40V and AOA_120V, respectively) and commercially available track-etched polycarbonate membranes were used as templates. XRD data for AOA/Bi nanocomposites testify that metal crystallize in

rombohedral structure. It should be noted, that for Bi nanowires texture along $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ is more pronounced in comparison with electrodeposited metal films onto bare substrates. Selected area electron diffraction measurements are in good agreement with XRD data. Electron transport properties of individual Bi nanowires have been measured. It has been shown, that Bi nanowires demonstrate metal conductivity in wide temperature range (from room temperature to 1.2 K), for the nanowires with diameter ca. 100 nm transition to the superconducting state has not been observed. Obtained temperature and field dependences of the conductivity of bismuth nanowires are of great fundamental interest.

Transport properties of polymeric and composite membranes based on anodic alumina

Chernova E. A.

Scientific adviser: Eliseev A.A., Ph.D., Associate Professor

Gas separation processes play a key role in membrane science. Petroleum by-gas fractionation, natural gas enrichment, extraction of oxygen and nitrogen from air and other important processes of the worldwide scale are of great demand nowadays. Polymeric membranes are usually used for gas separation. The main functional membrane parameters are permeability and selectivity for the target component. Unfortunately, polymeric membranes are characterized by a trade-off between selectivity and permeability which reduces membrane performance. This problem can be solved by preparation of composite and modified polymeric membranes.

Therefore the main scope of this master thesis was to develop composite and modified polymeric membranes for gas separation. The following tasks were accomplished: preparation of membranes based on Ultem 1000 polymer, annealing and biaxial stretching of these membranes; preparation of composite membranes based on anodic alumina and selective layer of polymer with intrinsic microporosity PIM-1; studying the microstructure and gas transport characteristics of prepared samples.

Anodic alumina (AA) membranes were prepared by electrochemical oxidation of aluminum (in 0.3 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ electrolyte) in the voltage range from 40 to 120 V with the step of 20 V. Selective coatings were deposited from PIM-1 solution in chloroform using spin-coating method. Membranes based on Ultem 1000 were prepared from chloroform solutions by solvent-evaporation technique followed by annealing at 230 °C and biaxial stretching. Scanning electron microscopy (SEM) was used for microstructure characterization of prepared samples. Gas transport properties were measured with respect to CO_2 , CH_4 , C_4H_{10} , He, N_2 , O_2 gases using Daynes-Barerr technique.

Composite membranes exhibit increased selectivity for $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ gas pair: the maximum value is 110 at permeability of butane and methane of 14000 Barrer and 245 Barerr respectively. We assume that increased selectivity is caused by the influence of anodic alumina rigid structure on polymeric chains. SEM images have revealed that polymeric material penetrates into the pores of AA membranes in the depth of 5-8 microns. Space confinement of polymeric chains gives rise to the reduction of the diffusion pathway for methane and other constant gases. Butane, in its turn, is highly soluble in PIM-1 so that its permeability does not change. Effective $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ separation can be possible in this case. Permeability of non-modified Ultem 1000 membranes is 8.41, 0.77, 0.10, 4.29 и 0.13 Barrer for He, O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , respectively. Annealing and biaxial stretching of these membranes have led to the reduction of permeability of all measured gases, except He, while selectivity of CO_2/CH_4 gas pair exhibit two-fold increase: 67 against 33 for non-modified membranes.

Results of the present research have shown that transport parameters of membrane materials can be governed at the molecular level.

Mössbauer spectroscopy investigation of BiFeO₃ multiferroic

Gorchakov D.S.

Scientific adviser: Sobolev A.V., Ph.D., Associate Professor

Multiferroics are advanced materials with coexistence of ferroelectricity and magnetism. They have potential for applications in various areas such as microelectronics, spintronics, magnetic field sensors and radioactivity absorbents. To expand the capabilities of multiferroic applications it is necessary to understand the interaction between ferroelectric and magnetic subsystems.

The antiferromagnet ferrite BiFeO₃ is a “proper” multiferroic in which ferroelectricity and magnetism have different microscopic nature. The ferroelectricity is considered to primarily originate from displacements of the Bi³⁺ ions due to the stereochemically active 6s² lone pair. Mössbauer investigations which had been previously carried out couldn't authentically explain the existence of asymmetrical sextet at $T < T_N$. The goals of this work are to suggest the model of spectra analysis which matches the structural data, to explain the interaction between ferroelectric and magnetic subsystems and to obtain temperature-dependent evolution of the magnetic structure and hyperfine parameters in BiFeO₃.

In this work the new results of ⁵⁷Fe Mössbauer studies on BiFeO₃ powder sample performed at various temperatures above and below of the point of magnetic phase transitions ($T_N \approx 650$ K) are reported. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectra measured at $T > T_N$ consist of doublet with quadrupole splitting $\Delta_{660K} \approx 0.44$ mm/s corresponding to the Fe³⁺ sites in rhombohedral perovskite-like BiFeO₃ lattice with a strong electric field gradient (EFG) at ⁵⁷Fe nuclei. The self-consistent calculations of the lattice contributions to the EFG tensor were performed taking into account dipole moments of the O²⁻ and Bi³⁺ ions.

According to the neutron diffraction data obtained by the group of polish scientists the *G*-type antiferromagnetic structure of BiFeO₃ is subjected to a long-range modulation of cycloidal-type with the period of ~ 620 Å. Mossbauer spectra of bismuth ferrite below T_N were analyzed by using distribution of sextets according to the model of space-modulated magnetic structure. The cycloidal modulation of the iron spin was described with the elliptic Jacobi function $sn[(\pm 4K(m)/\lambda)x, m]$ (where m is its anharmonicity parameter, $K(m)$ is the complete elliptic integral, λ is the modulation period, x is coordinate along the propagation direction).

In this work it was shown that the shape of Mössbauer spectra is related to the cycloidal-type modulated magnetic structure of BiFeO₃. It was found that the polarizabilities of O²⁻ and Bi³⁺ should be used to explain the value of quadrupole splitting using crystallographic data. It was found that the dependence $\alpha_{Bi}(T)$ reflecting that the displacement of the Bi³⁺ from the FeO₆ polyhedra, which influence the electric polarization, decreases with temperature. The good fit of the experimental spectra was obtained for the anharmonicity parameter $m = 0.36 \pm 0.04$ ($T = 4.9$ K). It was obtained the temperature dependence of anharmonicity parameter m which reflects the features of uniaxial magnetocrystalline anisotropy constant behavior. One of the unusual results is associated with strong temperature dependence of anisotropy of the magnetic hyperfine field H_{hf} at ⁵⁷Fe nuclei: $\Delta H_{an} = 2/3(H_{\parallel} - H_{\perp})$.

Thin films of multiferroic $\text{LuFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Fe,Cu,Mg): new synthetic approaches, structure and properties

Plokhikh A.V.

Scientific adviser: Kaul A.R, D.Sci., Professor.

Magnetoelectric materials (multiferroics) has both magnetic and ferroelectric order, so they can find a wide application in microwave technologies, sensor technologies, storage devices.

LuFe_2O_4 phase and its structural analogs are considered as promising magnetoelectrics because they have a high polarization, large magnetization and a relatively high Curie temperature: for LuFe_2O_4 Tc is 320 K, the magnetic Tc = 240 K. In the literature are well described preparation and properties of LuFe_2O_4 and rare-earth analogues of this phase in bulk form, in particular, it is shown that these phases are thermodynamically stable in a narrow range of low oxygen partial pressure ($p\text{O}_2$). At the same time, obtaining films LuFe_2O_4 still represents a challenge, but only in thin film state these multiferroics may have a practical perspectives. Along with the physical deposition techniques (PLD, MBE), the cheaper and simpler chemical methods are of great interest, but the potential of these techniques is not fully explored. Also, there is no information on the synthesis of the substituted films $\text{LuFe}(\text{M})\text{O}_4$ which should possess of higher thermodynamic stability to phase decay. Also up to date, oriented multiferroic thin films on conductive substrates have not been received, whereas this is a key step in the application of this material in microelectronics for the full implementation of its magnetic and electrical properties. The objectives of this work is to find approaches for solving these problems. The two step synthesis was proposed and elaborated: at the first step the amorphous films of Lu-Fe-O were deposited alternatively by MOCVD technique or from organic solutions of complex compounds Lu and Fe. The second step is the high-temperature annealing ($T = 900^\circ \text{C}$, $t = 5\text{-}10\text{ch.}$) of the precursor films under low $p\text{O}_2$ using getters FeO/Fe₃O₄ or Fe/FeO for partial reduction of iron(III) to the bivalent state. The polished single crystalline substrates ZrO₂, MgAl₂O₄, and SrTiO₃ cut along (111) plane were used. The films of (111) Pt, and (111) In₂O₃ were deposited on these substrates as conducting and orienting buffer layers. They were deposited by magnetron sputtering and MOCVD methods, respectively.

Epitaxial films of (111) Pt // (111) ZrO₂, (111) Pt // (111) SrTiO₃, (111) In₂O₃ // (111) ZrO₂, (111) In₂O₃ // (111) MgAl₂O₄ were deposited at the first stage. Oriented films LuFe_2O_4 were obtained on conducting buffer layer, which have been fully characterized by X-ray diffraction, EDX and electron microscopy (SEM and TEM). Thin films of LuFeMO_4 (M = Cu, Mg) were successfully obtained *in-situ* by MOCVD technique without subsequent annealing in reducing atmosphere.

The work has been shown the ability of chemical methods to obtain the oriented LuFe_2O_4 films suitable for their physical properties study, the multiferroic films were obtained on the conducting buffer layers, the films with partial replacement of iron ions were obtained *in situ* in one-step MOCVD process.

Basalt fiber-reinforced plastics with advanced mechanical properties

Timoshkin I.A.

Scientific advisers: Gutnikov. S.I., Ph.D., Senior Researcher; Kuzmin K.L. Ph.D. student

In the continuing search of materials with improved mechanical properties at lower cost, basalt fiber is an emerging reinforcement option because of their exceptional balance of properties at comparatively low cost. An important contributing parameter to ultimate performance of any composite is the fiber-matrix interface, to which toughness and compressive strength are intimately related. To better understand this matrix fiber interaction in controlling properties, we compared different modification strategies and the impact upon the properties of composites.

Therefore, our scientific research was designed to study the influence of basalt fiber surface modification on their mechanical properties and adhesion to the epoxy resin. To solve this problem have been formulated following tasks: 1) to modify the surface of basalt fibers, 2) to investigate surface of basalt fibers, 3) to manufacture composites via vacuum assisted resin transfer molding, 4) to explore adhesive strength for monofilaments and composites, 5) to study mechanical properties of composites.

Three basic strategies were employed: to use acid chemical treatment on basalt fibers (10% HCl, 0.5M HF), to chemically attach γ -aminopropyltriethoxysilane (APS) and γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPS) to the fiber surface and to apply hybrid coating with colloidal silica (15 nm) and amino silane to also increase surface roughness of the fibers.

For each surface modification technique used, the structure and morphology were investigated by IR spectroscopy, scanning electron microscopy and contact angel measurements. Each composite was tested upon ultimate tensile strength, compressive strength and interlinear shear strength. The role of various surface coatings, and hence fiber-matrix adhesion, was studied using single-fiber composite fragmentation test and scanning electron microscopy.

The decrease in fiber strength from 2860 MPa to 2220 MPa was found after 60 min acid treatment in 10% HCl, decrease in Young's modulus is from 59.1 ± 0.8 GPa to 52.9 ± 1.2 GPa respectively. After 60 min treating in 0.5M HF fiber strength lower to 2040 MPa, whereas modulus increases to 60.8 ± 0.8 GPa. After amino silane attachment, fiber strength runs up to 3493 MPa. The applying of hybrid coating with component ratio APS:SiO₂=1%:1% tends to increase fiber strength to 3417 MPa. The highest value of adhesive strength is observed for ratio APS:SiO₂=0,5%:1%. The interfacial shear strength of single-fiber composite multiplies from 30.9 ± 0.9 MPa to 44.0 ± 1.1 MPa, the interlinear shear strength of composite – from 35.0 ± 1.0 to 47.0 ± 1.2 MPa.

The mechanism of fiber destruction through acid treatment was investigated. Furthermore, mechanism of silane chemical bonding with surface of basalt and nano-SiO₂ was studied. The applying of hybrid coating can dramatically increase the fiber strength (up to 20%) and adhesive strength on fiber-matrix interface (up to 40%).