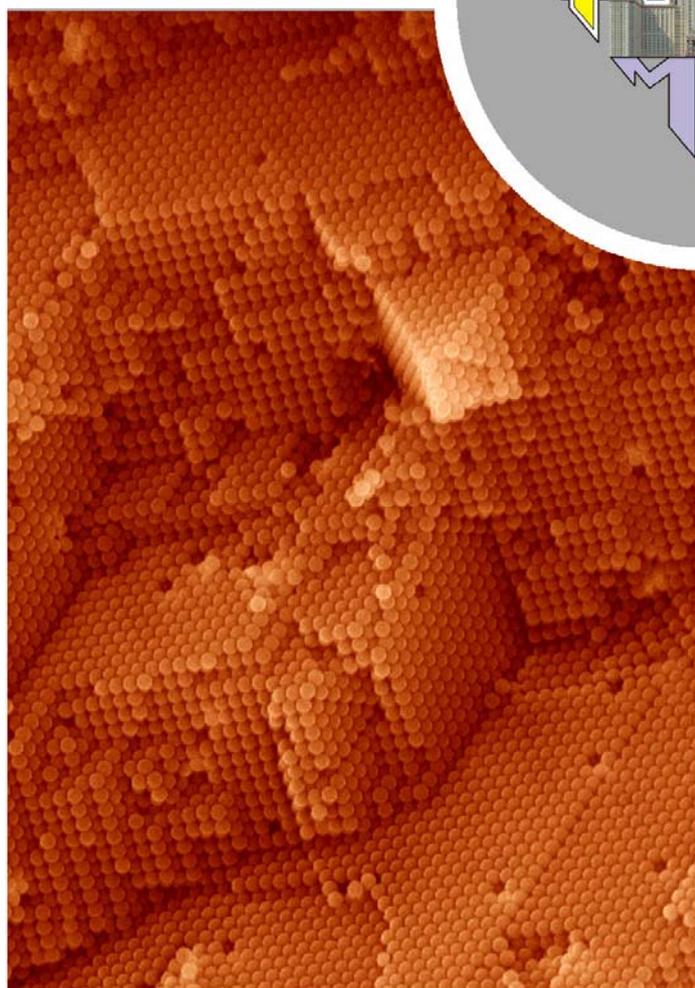


Материалы к
защитам
магистерских
квалификационных
работ

2016



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	4
Расписание защит магистерских диссертаций	6
Аннотации магистерских диссертаций	8

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 двух-ступенчатой (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», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения мате-

риалов» (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 2016 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт нефтехимического синтеза РАН, Российском химико-технологическом университете имени Д. И. Менделеева, ФГУП "Всероссийский институт авиационных материалов", НИЦ "Курчатовский институт", Института биохимии им. А.Н. Баха РАН, ИСПИМ РАН им. Н.С. Ениколопова.

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), Ruhr Universität Bochum (Германия), University of Antwerpen (Бельгия), Tales Research and Technology (Франция), Universite Paris Nord (Франция).

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 2011-2016 годы представлено в таблице.

	2011	2012	2013	2014	2015
Число студентов, защищавших диплом	23	21	23	18	19
Число работ, выполненных в институтах РАН	3	0	1	0	3
Число студентов, имеющих публикации	21	20	21	16	19
Общее число публикаций,	342	222	247	132	196
из них статей,	64	52	54	29	32
заявок на патент	1	0	0	1	7
патентов		6	0	0	3
Число оценок «отлично»	18	20	20	14	17
«хорошо»	4	1	1	3	2
«удовлетв.»	0	0	2	1	0
«неудовл.»	1	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	4	4	5	5	5
Число дипломов с отличием	5	7	15	7	7
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	12	10	11	12

В 2016 году магистерские диссертации будут защищать 12 выпускников. Общее число их публикаций составляет 85 из них 16 статей, и 3 заявки на изобретение. Магистерские диссертации выполнялись на кафедрах неорганической химии, химической технологии и новых материалов, энзимологии химического факультета МГУ, на кафедре наноматериалов ФНМ МГУ, в ИОНХ им. Н.С. Курнакова.

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. Секретарь ГАК – кандидат химических наук, ассистент ФНМ Колесник Ирина Валерьевна.

**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.	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
3.	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института общей и неорганической химии РАН
4.	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
5.	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
6.	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, гл. н.с. ИМЕТ РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка»
7.	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
8.	Мешалкин Валерий Павлович	чл. корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики РХТУ
9.	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
10.	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева
11.	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор химич. наук, проф., ИФХЭ РАН
12.	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН
13.	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химический ф-т МГУ
14.	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора Института общей и неорганической химии РАН

15.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
16.	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора Инсти- тута металлургии и материаловедения РАН
17.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
18.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
19.	Ярополов Александр Иванович	доктор хим. наук, проф., зав. лаборатори- ей химической энзимологии Федераль- ного исследовательского центра «Фун- даментальные основы биотехнологии» РАН
20.	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
21.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
22.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ В 2016 г.

26 мая (четверг)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Берекчиян Михаил Варганович	Исследование диффузии постоянных и конденсирующихся газов через поры нанометрового размера	лаб. неорганического материаловедения, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	к.т.н. Фарносова Елена Николаевна, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
2	Худолеева Владислава Юрьевна	Синтез и люминесцентные свойства наночастиц биметаллических фторидов РЗЭ, модифицированных ароматическими карбоксилат-анионами	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., ассистент Уточникова Валентина Владимировна	д.х.н. Иванов Владимир Константинович; ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
3	Шлёнская Наталья Николаевна	Синтез, структура и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdSe и CdSe-CdS	лаб. химии и физики полупроводников и сенсорных мат-лов, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Васильев Роман Борисович	д.ф.-м.н. Лебедев Александр Иванович, физический факультет МГУ
4	Марчевский Андрей Викторович	Синтез наноконпозигов ZnO/Au для газовых сенсоров	лаб. химии и физики полупроводников и сенс. мат-лов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	д.ф.-м.н. Форш Павел Анатольевич, физический факультет МГУ
5	Шароваров Дмитрий Игоревич	Сольвотермальный синтез тонких пленок диоксида ванадия с переходом металл-диэлектрик	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н. Макаревич Артем Валерьевич	к.х.н. Григорьева Анастасия Вадимовна, факультет наук о материалах МГУ
6	Чумакова Валентина Тарасовна	Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития - хрома и лития - скандия	лаб. химии и физики полупроводников и сенсорных мат-лов, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Спиридонов Феликс Максович	к.х.н. Зиминая Галина Владимировна, Московский технологический университет (МИТХТ)

27 мая (пятница)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Зуев Дмитрий Михайлович	Резорбируемые фосфаты кальция с $Ca/P \leq 1,5$ как основа для создания биокерамики и биокompозитов	лаб. неорганического материаловедения, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Климашина Елена Сергеевна	к.т.н. Фомин Александр Сергеевич, ИМЕТ им. А.А. Байкова, РАН
2	Уварова Виктория Игоревна	Получение и исследование кальций-карбонатных частиц, содержащих лекарственные препараты, для применения в офтальмологии	лаб. "Химический дизайн бионаноматериалов", каф. энзимологии, химический факультет МГУ	с.н.с., к.х.н. Биневский Петр Витальевич	д.х.н. Орлова Марина Алексеевна, каф. радиохимии, химический факультет МГУ
3	Шекунова Таисия Олеговна	Роль нанодисперсного диоксида церия в фотохимических процессах с участием тетрапиррольных соединений	лаб. синтеза функциональных мат-лов и переработки минерального сырья; лаб. координационной химии щелочных и редких металлов, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН	д.х.н., директор Иванов Владимир Константинович; д.х.н., гл.н.с., Горбунова Юлия Германовна	д.х.н. Козюхин Сергей Александрович, лаб.хим. координационных полиядерных соединений ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
4	Яковлев Константин Сергеевич	Структура и свойства полимерных композитов, содержащих высокодисперсный углеродный наполнитель	лаб. теоретических основ химической технологии и новых материалов, каф. химической технологии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Яблокова Марина Юрьевна	в.н.с. проф. Алентьев Александр Юрьевич, ИНХС им. А.В.Топчиева, РАН
5	Тебеньков Павел Владимирович	Синтез катодных материалов на основе оксидов ванадия криохимическим методом и методом сверхкритической сушки	лаб. неорганического материаловедения, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Чурагулов Булат Рахметович; к.х.н., ассистент Балахонов Сергей Васильевич	к.х.н. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН
6	Горбунов Даниил Валерьевич	Модификация катодных материалов на основе $Li(Ni, Mn, Co)O_2$ для литий-ионных аккумуляторов	лаб. неорганического материаловедения, каф. неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович, асп. Куриленко Константин Александрович	к.х.н. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ им. Н.С. Курнакова, РАН

Аннотации магистерских диссертаций

Исследование диффузии постоянных и конденсирующихся газов через поры нанометрового размера

Берекчиян М.В.

Руководитель: к.х.н. Петухов Д.И.

Как известно, попутный нефтяной газ содержит значительную долю углеводородов с длиной цепи C_3 и больше, которые конденсируются при относительно низких давлениях. Поэтому прежде чем подать такой газ в трубопроводную систему, необходимо понизить его точку росы, удалив конденсирующиеся компоненты. Для решения этой проблемы может быть применен принцип капиллярной конденсации газа в порах мембраны. Согласно уравнению Томсона-Кельвина, в пористых средах давление конденсации газа P_c снижается относительно давления конденсации на плоской поверхности P_0 . При этом сконденсированный газ блокирует поры для остальных компонентов газовой смеси, что позволяет проводить ее фракционирование. Мембраны анодного оксида алюминия, обладающие целым рядом уникальных свойств: возможность контроля параметров структуры, низкая извилистость пор и их узкое распределение по размеру, являются хорошим модельным объектом для определения оптимальных условий для фракционирования газа в режиме капиллярной конденсации. В связи с этим целью данной работы было изучение механизмов диффузии постоянных и конденсирующихся газов через мембраны анодного оксида алюминия для создания высокоэффективных газоразделительных мембран.

В рамках проделанной работы мембраны синтезировали окислением металлического алюминия в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре 1–2°C и различных напряжениях. После анодирования проводили удаление металлической подложки и химическое травление барьерного слоя с детектированием начала открытия пор. Мембраны с асимметричной пористой структурой синтезировали плавным понижением напряжения в процессе анодирования. Проницаемость образцов измерена по постоянным (H_2 , He, CH_4 , N_2 , O_2 , Ar, CO_2) и конденсирующимся ($i-C_4H_{10}$, $n-C_4H_{10}$) газам. Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

По результатам измерения газопроницаемости по постоянным газам установлено, что проницаемость, нормированная на молекулярную массу, возрастает с уменьшением столкновительного диаметра молекулы газа, то есть диффузию можно описывать в рамках модели «диффузия со скольжением», учитывающей вклад зеркальных отражений от стенки поры. По результатам исследования газопроницаемости по конденсирующимся газам установлено, что процесс капиллярной конденсации приводит к значительному (в 2 – 4 раза) увеличению проницаемости мембраны по сравнению со значением проницаемости мембраны в условиях отсутствия конденсата в порах. На основании результатов проведенных экспериментов, предложена модель, позволяющая рассчитывать проницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации, исходя из их структурных параметров и условий фракционирования. Для асимметричных мембран установлено, что газопроницаемость по конденсирующимся газам зависит от ориентации мембраны относительно газового потока, что связано с различным профилем давления внутри поры. Проницаемость асимметричных мембран, расположенных селективным слоем к потоку достигает рекордных значений до $500 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ для изобутана.

Таким образом, в рамках данной работы изучена диффузия индивидуальных постоянных и конденсирующихся газов через поры нанометрового размера. Кроме того, предложена модель, позволяющая рассчитывать проницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации и прогнозировать оптимальную микроструктуру образцов для создания высокоэффективных мембран для фракционирования углеводородов.

Публикации:

1. D.I. Petukhov, K.S. Napolskii, M.V. Berekchiyan, A.G. Lebedev and A.A. Eliseev *Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization*//**ACS Applied Materials & Interfaces**, 2013, 5 (16), 7819 – 7824.
2. D.I. Petukhov, M.V. Berekchiian, E.S. Pyatkov, K.A. Solntsev, A.A. Eliseev *Experimental and theoretical study of enhanced vapour transport through nanochannels of anodic alumina membranes in capillary condensation regime*// **The Journal of Physical Chemistry C**, 2016 (in press)
3. Берекчиян М.В. Влияние ионов щелочных металлов на каталитические свойства системы Au/TiO_2 //Тезисы докладов на XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2011 году, с. 16/
4. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2012 году, с. 18.
5. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XXII Менделеевском конкурсе студентов-химиков в 2012 году, с. 45.
6. Берекчиян М.В. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2012» в 2012 году, с. 147.
7. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на XII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики» в 2012 году, Сборник тезисов, с. 6
8. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 3,
9. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 7.
10. Берекчиян М.В., Петухов Д.И., Никитин Н.В. Квантовомеханическое описание упорядочения структуры мембран анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2013 году, с. 15.
11. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2013 году, с. 6 – 8.
12. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия//Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 году, с. 9 – 12.

13. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Получение мембран анодного оксида алюминия с воспроизводимой проницаемостью*// Тезисы докладов на XXIV Менделеевской конференции молодых ученых в 2014 году, с. 9.
14. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Исследование механизмов газопереноса в мембранах анодного оксида алюминия*// Тезисы докладов на XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2014 году, с. 12.
15. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Новый подход в объяснении причин упорядочения структуры мембран анодного оксида алюминия*// Тезисы докладов на XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2015 году.
16. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Исследование диффузии постоянных и конденсирующихся газов через поры нанометрового размера*// Тезисы докладов на XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2016 году

Синтез и люминесцентные свойства наночастиц биметаллических фторидов РЗЭ, модифицированных ароматическими карбоксилат-анионами

Худолеева В. Ю.

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

Наноразмерные люминесцирующие материалы в последнее время привлекают все большее внимание из-за возможности их применения в качестве меток для люминесцентной биовизуализации и в медицинской диагностике. Одним из перспективных направлений является использование материалов на основе соединений лантанидов, обладающих уникальными оптическими свойствами, в том числе большими временами жизни возбужденного состояния и большим стоксовым сдвигом.

Особый интерес представляют фториды лантанидов, которые могут быть легко получены в форме наночастиц с узким распределением по размеру. Они удовлетворяют требованию нетоксичности, однако имеют низкую интенсивность люминесценции из-за низкого коэффициента молярной экстинкции и концентрационного гашения люминесценции.

Цель данной работы – повышение интенсивности люминесценции частиц на основе фторидов лантанидов $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) путем исключения концентрационного гашения и увеличения поглощения за счет поверхностного модифицирования органическим лигандом ($\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$). В качестве лигандов L были выбраны терефталат- (tph^{2-}) и 2,6-нафтилдикарбоксилат-анионы (nda^{2-}) ($\text{Ln} = \text{Eu}$), терефталат- (tph^{2-}), феноксибензоат- (robz^-) и бензоат-анионы (bz^-) ($\text{Ln} = \text{Dy}$) и антраценат-анион (ant^-) ($\text{Ln} = \text{Yb}$). Для исключения концентрационного гашения люминесценции были получены твердые растворы $\text{Ln}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$.

Методология совмещения двух подходов была изначально отработана на примере $\text{L}@\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$. Было показано, что для $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ морфология зависит от условий синтеза и соотношения металлов. Так, для EuF_3 , синтезированного в воде, наблюдается ориентированное сращивание кристаллитов размером 25 нм в агрегаты размером около 300 нм, которые при нагревании претерпевают фазовый переход с понижением симметрии из гексагональной в орторомбическую сингонию. Для синтезированного в спирте EuF_3 наблюдается неориентированное сращивание в агрегаты размером около 50 нм, для которых фазовый переход не наблюдается. Морфология наночастиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, полученных в

воде, зависит от состава: с уменьшением доли европия степень агрегированности уменьшается.

Модифицирование поверхности с использованием trp^{2-} и nda^{2-} увеличивает интенсивность люминесценции частиц на два порядка. Перенос энергии Eu-Eu наблюдается во всей области составов, что приводит к появлению максимума на концентрационной зависимости квантового выхода, соответствующего $\text{L@La}_{0,3}\text{Eu}_{0,7}\text{F}_3$. При $x > 0.3$ доминируют процессы концентрационного гашения, приводя к снижению квантовых выходов.

По данным о квантовых выходах и поглощении лигандов была определена яркость люминесценции частиц $L = \text{PLQY} \cdot \epsilon$. Сочетание двух подходов позволило получить значения яркости для неорганических частиц, сопоставимые с таковыми для комплексных соединений.

Разработанный подход также позволяет увеличить интенсивность люминесценции частиц $\text{Yb}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ и $\text{Dy}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, а максимум интенсивности люминесценции для них смещается в область меньших x из-за большей чувствительности этих металлов к концентрационному гашению.

Публикации:

1. Khudoleeva V., Utochnikova V., Lebedev V., Averin A., Marciak L., Deigen I., Kuzmina N., *Synthesis and luminescent properties of $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$ nanoparticles surface-modified with aromatic carboxylate anions*, **Journal of Luminescence**, 2016, submitted
2. Рускол И.Ю., Долотко А.Р., Киреев В.В., Шестакова А.К., Алексеева Е.И., Худолеева В.Ю., Нанушьян С.Р., *Терполимеризация циклосилоксанов с различными заместителями у атома кремния* // **Высокомолекулярные соединения. Сер. Б**, 2015, 57, №4, с. 274-280
3. Уточникова В.В., Калякина А.С., Худолеева В.Ю., Stefan Bräse, Кузьмина Н.П. *Фторзамещенные бензоаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом и ИК диапазоне*// **Заявка на патент РФ № 2015137726** 4.09.2015.
4. Utochnikova V., Kalyakina A., Grishko A., Khudoleeva V., Lepnev L., Kuzmina N. *The features of bimetallic lanthanide compound luminescence* // **International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges»**, Нижний Новгород, Россия, 18-23 сентября, 2015, с. 036.
5. Худолеева В.Ю. *Наночастицы $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, модифицированные органическими лигандами: синтез и люминесцентные свойства* // **XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, Москва, Россия, 13-17 апреля 2015
6. Худолеева В.Ю., Уточникова В.В., Аверин А.А., // *Синтез и люминесцентные свойства наночастиц $\text{Eu}_x\text{La}_{1-x}\text{F}_3$, поверхностно модифицированных ароматическими карбоксилат-анионами*, XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», г. Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2015, с. 241-242
7. Худолеева В.Ю. *Синтез и люминесцентные свойства наночастиц $\text{La}_x\text{Eu}_{1-x}\text{F}_3$, модифицированных органическими лигандами* // **XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, Москва, Россия, 11-15 апреля 2016

Синтез, структура и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdSe и CdSe-CdS

Шлёнская Н.Н.

Руководитель: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

В настоящий момент квантовые ямы, в которых движение носителей заряда ограничено в одном направлении, представляют большой интерес как с точки зрения важных оптоэлектронных свойств (высокая подвижность носителей заряда, узкие полосы поглощения и люминесценции и т.д.), так и с точки зрения применения в различных устройствах. На данный момент уже реализовано применение квантовых ям в диодных лазерах, ИК-фотодетекторах и транзисторах с высокой подвижностью электронов. Однако, технология получения квантовых ям ограничена осаждением из газовой фазы на подложку. Переход же на растворные технологии позволит не только существенно упростить и удешевить получение квазидвумерных наноструктур, но и расширить потенциальные области их применения (гибкая электроника, солнечные батареи и пр.).

В данной работе была поставлена цель синтезировать коллоидные квазидвумерные наночастицы CdSe, CdSe/CdS и CdS_xSe_{1-x} , а также изучить их структуру и оптические свойства. Для достижения поставленной цели по каждому типу наночастиц стояла задача разработать методику синтеза, исследовать морфологию и оптические свойства частиц. Для CdSe/CdS и CdS_xSe_{1-x} дополнительно стояла задача выявления закономерностей в морфологии и оптических свойствах в зависимости от толщины оболочки и состава частиц. В случае «гигантских» частиц CdSe основной задачей было получение наночастиц с латеральными размерами, превышающими 500 нм.

Квазидвумерные наночастицы CdSe и CdS_xSe_{1-x} были получены методом коллоидного синтеза в некоординирующем растворителе и инертной атмосфере. В случае частиц CdS_xSe_{1-x} нами впервые было предложено использовать смешанный халькогенидный прекурсор с определенным соотношением S и Se. Также, в рамках работы был разработан метод роста гигантских наночастиц CdSe путем медленного добавления прекурсора к раствору, содержащему затравки полученных ранее наночастиц, при температуре роста 190°C. Рост оболочки CdS проводился в полярной среде (метанол или *n*-метилформамид) методом послойного осаждения монослоев серы и кадмия на поверхность исходных наночастиц CdSe. Изучение морфологии нанопластин проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Оптические свойства изучали методом спектроскопии поглощения и люминесценции. Для определения фазового состава ряда образцов был использован метод рентгеновской и электронной дифракции. Низкотемпературные измерения люминесценции для 2D наночастиц CdS_xSe_{1-x} проводились в рамках стажировки в Национальном институте материаловедения в Японии.

По итогам проведенных исследований были получены следующие результаты. Нам удалось увеличить латеральные размеры 2D частиц CdSe со 150 до ~600 нм с сохранением люминесцентных свойств частиц. Рост оболочки сульфида кадмия приводит к красному сдвигу полос поглощения с 2.7 до 2.0 эВ. Более того, скрученные в «рулоны» наночастицы CdSe полностью разворачиваются с ростом оболочки CdS. Также было показано, что индивидуальные частицы CdSe/CdS являются монокристаллическими со структурой сфалерита согласно данным электронной дифракции. Наночастицы CdS_xSe_{1-x} обладают ярко выраженными люминесцентными свойствами, изменение состава которых приводит к монотонному сдвигу полос поглощения и люминесценции в диапазоне 2.7-3.3 эВ. Изучение рентгенограмм и результатов элементного картирования в ПЭМ показало, что получаемые наночастицы являются твердым раствором.

Публикации:

1. М. С. Соколикова, Н. Н. Шлёнская, В. Ф. Козловский, Р. Б. Васильев, А. М. Гаськов *Синтез и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdS_xSe_{1-x}* // Журнал неорганической химии, 2014, 59, №10, с. 1069-1072
2. Шлёнская Н.Н. *Коллоидный рост квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия и гетероструктур $CdSe/CdS$ на их основе*// Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2014», Москва, 2014
3. Шлёнская Н.Н. *Влияние стабилизатора на формирование и рост квазидвумерных наночастиц SnS_2* // Сборник тезисов докладов Менделеевского конкурса студентов-химиков, 2013
4. Шлёнская Н.Н. *Получение и свойства нанолистов MoS_2 и тонких пленок на их основе*// Сборник тезисов летней конференции студентов 3 курса ФНМ МГУ, Москва, 2013, с.73
5. Шлёнская Н.Н. *Синтез и исследование нанолистов SnS_2 в коллоидном растворе* // Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2012», Москва, 2012

Синтез нанокompозитов ZnO/Au для газовых сенсоров

Марчевский А.В.

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

Нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды, такие как ZnO , SnO_2 и In_2O_3 , получили большое распространение в качестве чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Электропроводность оксидных полупроводников чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который обратимо меняется в результате реакций хемосорбированного кислорода и компонентов газовой смеси. Однако для них характерна низкая селективность, которая не позволяет выделить вклад данного типа молекул в газовой фазе в суммарный электрический сигнал.

Одним из путей повышения селективности полупроводниковых оксидов является модификация их поверхности наночастицами благородных металлов. Использование Au позволяет повысить селективность определения различных газов-восстановителей благодаря тому, что золото может выступать в качестве катализатора протекающих на поверхности реакций. Интерес к использованию наночастиц Au также обусловлен тем, что для них характерно явление поверхностного плазмонного резонанса, проявляющегося в оптическом диапазоне.

В связи с этим объектом изучения в данной работе стали газовые сенсоры на основе нанокompозитов ZnO/Au . Для получения требуемых нанокompозитов был первоначально синтезирован чистый ZnO методом осаждения основного карбоната цинка из раствора $Zn(NO_3)_2$ с последующим отжигом при $300^\circ C$. Согласно данным рентгенофазового анализа, оксид цинка имеет структуру вюрцита со средним размером областей когерентного рассеяния 13 нм.

Синтез нанокompозитов ZnO/Au был осуществлён двумя способами: анионной адсорбцией и адсорбцией золя. В первом случае происходит адсорбция аниона $[AuCl_4]^-$ и производных от него на поверхность ZnO с последующим восстановлением Au^{+3} до Au^0 . Во втором случае предварительно был синтезирован водный золь золота, стабилизированный цитрат-анионами. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии было получено распределение частиц золя по размерам, среднее значение составило 15 нм. Методом рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что во всех случаях содержание золота в нанокompозите составляет 0.5 ат.%. Согласно полученным микрофо-

тографиям, в случае нанокompозита, полученного методом анионной адсорбции, средний размер наночастиц золота составляет 3 нм, что значительно меньше, чем в случае образца, синтезированного методом адсорбции золя (15 нм).

Исследование фотопроводимости полученных образцов проводили при комнатной температуре в атмосфере сухого воздуха. Показано, что в случае облучения сенсорного слоя зелёным светодиодом ($\lambda = 530$ нм) величина фотопроводимости нанокompозитов не сильно отличается от фотопроводимости чистого оксида цинка, тогда как в случае облучения красным светодиодом ($\lambda = 630$ нм) введение золота в нанокompозит методом анионной адсорбции позволяет значительно увеличить величину фотопроводимости.

Исследование газовой чувствительности нанокompозитов проводили по отношению к различным газам-восстановителям при комнатной температуре в условиях облучения как красным, так и зелёным светодиодом. Было выяснено, что при облучении зелёным светодиодом эффект от наличия золота в образце малозаметен. В то же время в условиях облучения красным светодиодом величины сенсорного сигнала для нанокompозитов значительно больше, чем в случае чистого оксида цинка.

Сенсорные свойства полученных наноматериалов были изучены также и при нагреве (300°C). Было установлено, что нанокompозит, синтезированный методом адсорбции золя, обладает крайне высокой чувствительностью по отношению к H_2S , многократно превышающей чувствительность чистого оксида цинка.

Публикации:

1. Vladimirova S.A., Rumyantseva M.N., Filatova D.G., Kozlovskii V.F., Chizhov A.S., Khmelevskii N.O., Marchevskii A.V., Xiaogan Li, Gaskov A.M. (2016) $\text{SnO}_2(\text{Au}^0, \text{Co}^{\text{II,III}})$ Nanocomposites: A Synergistic Effect of the Modifiers in CO Detection. *Inorganic Materials*, 52(2), 94-100.
2. Shcherbakov A.B., Zholobak N.M., Ivanov V.K., Ivanova O.S., Marchevsky A.V., Baranchikov A.E., Spivak N.Ya., Tretyakov Yu.D. (2012) Synthesis and Antioxidant Activity of Biocompatible Maltodextrin-Stabilized Aqueous Sols of Nanocrystalline Ceria. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57(11), 1411-1418.
3. Марчевский А.В. (2014) Синтез нанокompозитов $\text{SnO}_2(\text{Au})$ для газовых сенсоров. *Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»*.
4. Марчевский А.В. (2012) Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, получаемого из смешанных растворов солей Ce(III) и Ce(IV). *VI Всероссийская конференция «Менделеев-2012»*, 256
5. Марчевский А.В. (2012) Исследование физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV). *Третья Всероссийская молодёжная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, 398
6. Марчевский А.В. (2012) Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из смешанных растворов солей Ce(III) и Ce(IV). *Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»*.
7. Марчевский А.В. (2012) Исследование физико-химических свойств нанокристаллического CeO_2 , формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV). *IV Всероссийская конференция по химической технологии*, 105-107.

Сольвотермальный синтез тонких пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл

Шароваров Д.И.

Руководитель: к.х.н., н.с. Макаревич А.М.

Диоксид ванадия (VO_2) обладает рядом интересных особенностей. При температуре 67°C происходит фазовое превращение первого рода с переходом из моноклинной структуры (фаза М, стр. тип MoO_2) с диэлектрической проводимостью в тетрагональную (стр. тип рутил) с металлической проводимостью. Переход диэлектрик-металл (ДМ) происходит практически мгновенно (<1 пс) и сопровождается огромным изменением в сопротивлении (до 10^5 раз для монокристаллических образцов). Электронному переходу в VO_2 сопутствует изменение оптической прозрачности в ИК и ТГц диапазонах. Этот переход может быть вызван не только температурным воздействием, но и влиянием электрического поля и лазерного излучения. Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом целого ряда миниатюрных устройств – переключателей, термических, оптических сенсоров, устройств памяти.

Среди существующих химических методов получения диоксида ванадия особое место занимает сольвотермальный синтез, так как обладает следующими достоинствами: использование легкодоступных реагентов, низкие температуры проведения реакции и простая схема синтеза. Известно, что в ходе сольвотермального синтеза преимущественно образуется метастабильная фаза диоксида ванадия, которая не обладает подобным переходом ДМ. Поэтому в дальнейшем необходимо произвести превращение метастабильной фазы в моноклинную путем термической обработки.

Целью данной работы является исследование возможности использования метода сольвотермального синтеза для получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с переходом ДМ на различных подложках.

Синтез проводили в несколько этапов: получение водного раствора соли ванадила, гидротермальное осаждение на подложки сапфира (поликристаллический, г- и с-ориентации) при температурах выше 200°C и выдержки от 1 до 24 часов с последующим отжигом пленки в инертной атмосфере при температурах выше 400°C . В ходе работы исследовали влияние на фазовый состав, текстуру и морфологию образцов следующих параметров синтеза: концентрация раствора, время синтеза, степень заполнения автоклава, структура подложки, температура синтеза. Для исследования процесса рекристаллизации пленок варьировали время, температуру и атмосферу отжига. Полученные пленки исследовали рентенофазовым анализом, сканирующей электронной микроскопией, спектроскопией комбинационного рассеяния. Для пленочных образцов измеряли зависимости сопротивления от температуры четырехконтактным методом.

В результате работы методом сольвотермального синтеза были получены текстурированные пленки диоксида ванадия, обладающие ДМ переходом.

Публикации:

1. Makarevich A.M., Sadykov I.I., Sharovarov D.I., Amelichev V.A., Adamenkov A.A., Tsybarenko D.M., Plokhii A.V., Esaulkov M.N., Solyankin P.M., Kaul A.R. *Chemical synthesis of high quality epitaxial vanadium dioxide films with sharp electrical and optical switch properties* // **J. Mater. Chem. C**, 2015, **3**, 9197-9205.
2. Шароваров Д.И., *Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия* // **Тезисы докладов VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014»**, 2014, 1, с. 134-135.

Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития - скандия

Чумакова В.Т.

Руководитель: к.х.н., доц. Спиридонов Ф.М.

В настоящее время в качестве катион – проводящих твердых электролитов значительный интерес привлекают сложные фосфаты с каркасными структурами типов NASICON и β -Fe₂(SO₄)₃. В их структурах щелочные катионы A⁺ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса (Mⁿ⁺₂(ЭО₄^{m-})₃)^{2n-3m}_∞ (n = 2-5, m = 2-4), образованного металл - кислородными октаэдрами MO₆ и анионными тетраэдрами ЭО₄. К их основным достоинствам, помимо катионной проводимости, относятся химическая и термическая устойчивость и низкий коэффициент термического расширения. Одним из подходов к улучшению функциональных свойств исследуемых фаз служит частичное изо- или гетеровалентное замещение в катионной и/или анионной части.

Цель настоящей работы - получение твердых растворов замещения в системах Li_yM_{2-x}Mnⁿ⁺_x(PO₄)₃ и Li₃M₂(PO₄)_{3-x}(VO₄)_x (M=Cr, Sc) и исследование их некоторых физических и функциональных свойств. Были поставлены следующие задачи: 1) исследование возможности получения твердых растворов составов Li_yCr_{2-x}Mⁿ⁺_x(PO₄)₃ (n = 2-4; x=0,2-1; y = 3 + x•(3-n)) и Li₃M₂(PO₄)_{3-x}(VO₄)_x (x=0,15-0,3) (M=Cr, Sc), 2) синтез однофазных образцов, 3) получение керамики переменной плотности, 4) измерение электрофизических и функциональных свойств керамических образцов.

Объекты исследования получили методом «self – combustion». Реактивы Li₂CO₃, Cr(NO₃)₃•9H₂O и Sc(CH₃COO)₃ растворили в избытке концентрированной HNO₃, затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Cr (Sc). К полученному раствору прибавляли раствор NH₄H₂PO₄ и NH₄VO₃ и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси и образования промежуточного продукта в виде порошка, который затем отжигали в печи. Температуры отжига образцов составили 600°С для Li₃Sc₂(PO₄)_{2,85}(VO₄)_{0,15}, 600-700°С (Li₃Cr₂(PO₄)_{2,85}(VO₄)_{0,15}, Li₃Sc₂(PO₄)_{2,7}(VO₄)_{0,3}) 600-800°С (Li₃Cr₂(PO₄)_{2,7}(VO₄)_{0,3}).

По результатам рентгенофазового анализа, пределы замещения в системах достигают x≤0,2 для Li_yM_{2-x}Mnⁿ⁺_x(PO₄)₃ (M=Cr, Sc), x≤0,15 для Li₃M₂(PO₄)_{3-x}(VO₄)_x (M=Cr) и x≤0,3 для Li₃M₂(PO₄)_{3-x}(VO₄)_x (M=Sc). Однофазные и пригодные для исследования образцы со структурой типа β -Fe₂(SO₄)₃ были получены при температурах отжига 600°С (Li₃Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO₄)₃, Li_{3,2}Cr_{1,8}Mn_{0,2}(PO₄)₃, Li₃Sc₂(PO₄)_{2,85}(VO₄)_{0,15}), 700°С (Li₃Cr₂(PO₄)_{2,85}(VO₄)_{0,15}, Li₃Sc₂(PO₄)_{2,7}(VO₄)_{0,3}) и 800°С (Li₃Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO₄)₃, Li_{3,2}Sc_{1,8}Mn_{0,2}(PO₄)₃). Их рентгенограммы проиндексированы в моноклинной и орторомбической сингониях. Во всех случаях параметры элементарных ячеек хорошо коррелируют с соотношениями радиусов замещающих и замещаемых катионов (табл. 1).

Таблица 1
Параметры элементарных ячеек образцов на основе Li₃Cr₂(PO₄)₃ и Li₃Sc₂(PO₄)₃ со структурой типа β – Fe₂(SO₄)₃

Соединение	a, Å	b, Å	c, Å	β , °
Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	8,453(1)	8,547(1)	14,520(2)	125,15(1)
Li ₃ Cr _{1,8} Mn _{0,2} (PO ₄) ₃	8,441(3)	8,553(2)	14,526(4)	125,21(2)
Li _{3,2} Cr _{1,8} Mn _{0,2} (PO ₄) ₃	8,457(2)	8,557(2)	14,567(6)	125,25(2)

$\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$	8,465(3)	8,566(4)	14,559(3)	125,20(4)
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$	8,849(3)	12,285(4)	8,788(4)	90,750(2)
$\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	8,792(2)	12,196(3)	8,731(3)	90,422(15)
$\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$	8,852(1)	12,309(1)	8,763(1)	90,563(9)
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$	8,864(4)	12,287(8)	8,811(4)	90
$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{VO}_4)_{0,3}$	8,866(5)	12,306(5)	8,836(4)	90

Для исследования электрофизических свойств на основе однофазных образцов получили керамику методом холодного прессования с последующим отжигом при температурах 600, 1000 и 1200°C ($\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$), 700 и 1000°C ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$), 800 и 1000°C ($\text{Li}_3\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3,2}\text{Sc}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$). В случае образцов $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{VO}_4)_x$ плотность керамики составила 90-95% от рентгенографической, у образцов $\text{Li}_y\text{Sc}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ - 70-90%, у образцов $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2-x}(\text{VO}_4)_x$ - 50-75%. Электрофизические свойства образцов измеряли методом спектроскопии импеданса в диапазоне частот 2 Гц – 2МГц и температур 20 - 400°C. Проводимость $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ при комнатной температуре составила $1 \cdot 10^7$ и $1 \cdot 10^{-9}$ См/см соответственно. Проводимость (См/см) для твердых растворов замещения при комнатной температуре составила для $\text{Li}_y\text{M}_{2-x}\text{Mn}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ (M=Cr, Sc) порядка 10^{-7} ,

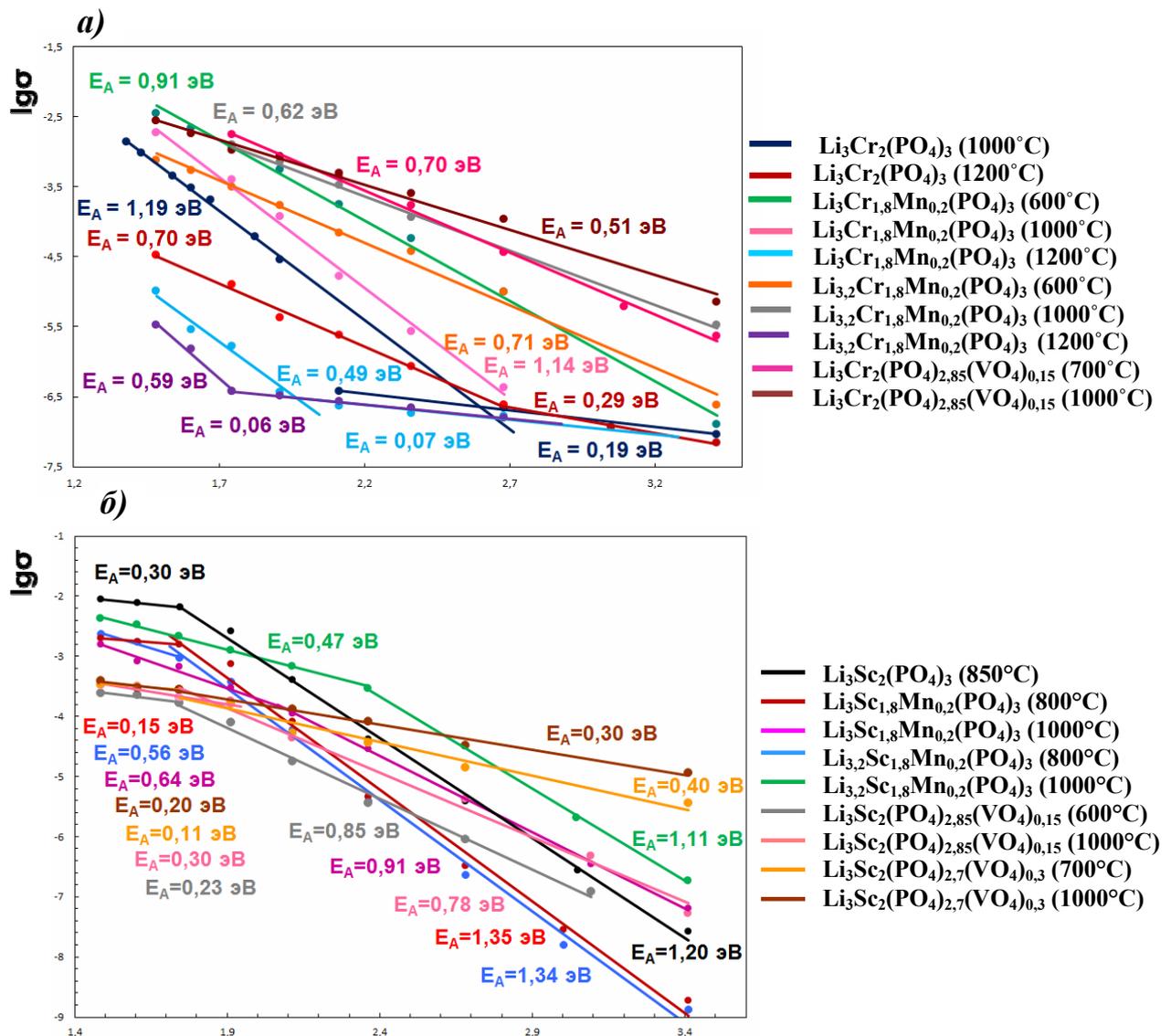


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости для образцов а) на основе $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, б) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$

для $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($\text{M}=\text{Cr}$) порядка 10^{-6} , для $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_{3-x}(\text{VO}_4)_x$ ($\text{M}=\text{Sc}$) порядка 10^5 . Полученные значения на несколько порядков превышают величины удельной проводимости незамещенных фаз. С повышением температуры проводимость образцов увеличивается.

Для исследований сенсорных свойств на основе однофазных образцов получили керамику переменной плотности. В качестве матрицы использовали графит в смесях с отношениями 1:1 и 1:2 по объему к целевым фазам. После спекания таблеток графит выжигали в печи при 1000°C на воздухе в течение 24 ч. По результатам рентгеноспектрального микроанализа после отжига матрица полностью удаляется. Стехиометрия основной фазы в целом сохраняется, что видно из спектра, измеренного на поверхности образцов. При этом в отдельных точках обнаружены локальные микропримеси. В потоке осушенного углекислого газа сопротивление пористой керамики больше, чем на воздухе. Это, предположительно, связано с понижением концентрации подвижных носителей заряда. Проводимость пористой керамики на воздухе после измерения в потоке углекислого газа восстанавливается до первоначального значения, что указывает на обратимость эффекта и регенерацию материала. С повышением температуры измерения и с частичным замещением разность сопротивлений в углекислом газе и на воздухе возрастает. С увеличением пористости керамики величина сенсорного отклика сначала увеличивается, затем уменьшается. Увеличение разности сопротивлений в углекислом газе и на воздухе, предположительно, связано с увеличением площади поверхности керамики и повышением эффекта адсорбции, дальнейшее понижение – с уменьшением площади контактов между зернами и понижением количества свободных носителей заряда.

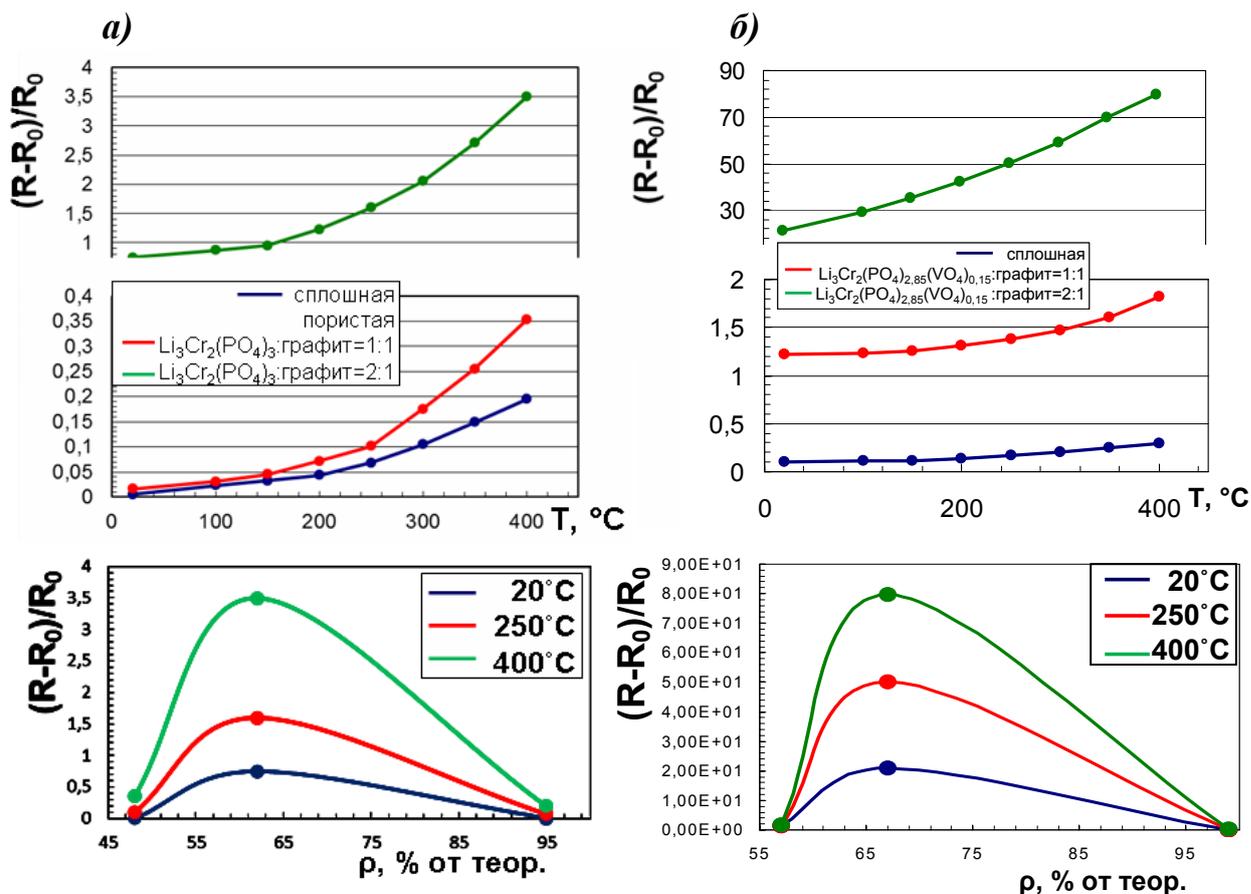


Рис. 2. Зависимости сенсорного отклика от температуры и от плотности для а) $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, б) $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_{2,85}(\text{VO}_4)_{0,15}$

Публикации:

1. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития - скандия // **VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2016, с.236.
2. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития - скандия // **XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, 2016, с.430.
3. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития – скандия // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 2015
4. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионной проводимости твердых растворов на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития – скандия // **XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, 2015, с. 382
5. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития - скандия // **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2015, с.236.
6. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития - хрома и лития - скандия, содержащих Mn // **XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, 2015, с. 37
7. Чумакова В.Т., Синтез и исследование ионной проводимости твердых растворов на основе двойных фосфатов лития – хрома и лития – скандия // **XIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы веществ и материалов»**, 2014, с. 164
8. Чумакова В.Т., Синтез и исследование материалов на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия // **IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2014, с.143.
9. Чумакова В.Т., Синтез и исследование материалов на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, 2014, с. 41
10. Чумакова В.Т. Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **X Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**, 2013, с. 328
11. Чумакова В.Т. Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **XIII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2013, с. 28
12. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И., Комиссарова Л.Н. Новые твердые растворы на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2013, с. 136
13. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И. Синтез и исследование твёрдых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов $Li_{3-2x}Cr_{2-x}Sb^V_x(PO_4)_3$, $Li_3Sc_{2-x}Sb^{III}_x(PO_4)_3$ // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013, с. 262
14. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И. Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, с.262

Резорбируемые фосфаты кальция с $Ca/P \leq 1.5$ как основа для создания биокерамики и биокompозитов

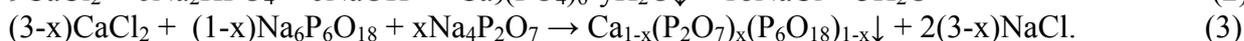
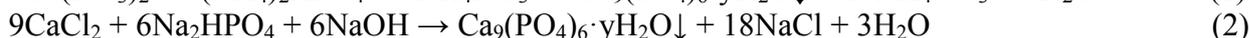
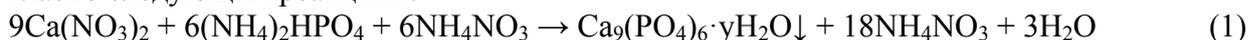
Зуев Д.М.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Климашина Е.С.

Современная регенеративная медицина требует создания резорбируемых биологически активных композиционных материалов для костных имплантатов. В качестве таких материалов могут выступать наполненные резорбируемыми фосфатами кальция (с соотношением $Ca/P \leq 1.5$, например, аморфные смешанно-анионные и трикальциевый фосфаты) биodeградируемые полимеры, такие как поли(ϵ -капролактон (ПКЛ), поли(D,L-лактид (ПЛА). Необходимым требованием является наличие специфической макропористой архитектуры (остеокондуктивности), создаваемой с помощью 3D-печати. В случае использования термоэкструзионной 3D-печати необходимы предварительное изготовление композитных кордов полимер/фосфатный наполнитель с равномерным распределением частиц фосфата кальция в термопластическом полимере и отработка параметров печати макропористых периодических структур. Другая проблема связана с гидрофобностью большинства деградируемых полимеров и необходимостью модификации их поверхности.

Цель работы: создание биологически активных макропористых композитов на основе фосфатов кальция и биополимеров, а также керамических имплантатов заданной сложной формы на основе смешанно-анионных фосфатов кальция. Задачи работы: синтез и физико-химические исследования аморфных ($Ca_9(PO_4)_6 \cdot yH_2O$, АФК) и аморфных смешанно-анионных ($Ca_{3-x}(P_2O_7)_x(P_6O_{18})_{1-x}$, где $x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$, саАФК) фосфатов кальция, β -трикальциевого фосфата (β -ТКФ), получение многофазной биокерамики на основе саАФК, получение наполненного фосфатами кальция ($Ca/P \leq 1.5$) термопластичного полимера, 3D-печать макропористых биокompозитов (β -ТКФ/поли(ϵ -капролактон), β -ТКФ/поли(D,L-лактид) для костной имплантации, модификация поверхности композита.

АФК и саАФК были получены осаждением из растворов при $10^\circ C$ и $pH > 10$ согласно следующим реакциям:



Установлено, что агломераты частиц АФК, полученных осаждением из раствора «хлоридным» методом, имеют меньший средний размер (в 6.4 раз) по сравнению с «нитратным» методом синтеза. Путём температурной обработки (при $T = 500^\circ C, 700^\circ C$ и $900^\circ C$ в течение 10 часов) спрессованных таблеток саАФК получена многофазная биокерамика. Сформованы композитные корды β -ТКФ/ПКЛ с разным отношением (23% и 46%, 50% и 70%) β -ТКФ и ПКЛ и содержанием связующего агента (вазелинового масла и этилового спирта, соответственно), а также корды β -ТКФ/ПЛА (20% и 50%). Методом экструзионной термopечати изготовлены 3D периодические структуры с размерами ячеек $16.5 \times 16.5 \times 4.5$ мм; $30 \times 30 \times 3.5$ мм, $10 \times 10 \times 2$ мм, а также имплантаты более сложной формы со структурой Кельвина. Продемонстрировано изменение гидрофильности поверхности полученного композита как путем обработки в плазме (500В, 5мА, АС, 5-15 минут), так и вымачиванием в 5·SBF-растворе, а также и их комбинацией.

Таким образом, получены биоактивные макропористые композиты на основе фосфатов кальция и биополимеров, а также керамические имплантаты заданной сложной формы на основе смешанно-анионных фосфатов кальция. Показана принципиальная возможность получения остеокондуктивных имплантатов на основе полимеров, наполненных резорбируемыми фосфатами кальция, с помощью термоэкструзионной 3D-печати.

Публикации:

1. Зуев Д.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Евдокимов П.В., Сивков С.П., *Получение наполненного трикальциевым фосфатом поликапролактона для термоэкструзионной печати макропористых биокомпозитов для костной имплантации*// **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**. ISBN 978-5-902063-53-7, сентябрь 2015, С. 809-812
2. S.E. Kushnir, D.S. Koshkodaev, P.E. Kazin, D.M. Zuev, D.D. Zaytsev and Martin Jansem, *Rapid Formation of a Monolayer of Oriented Hard-Magnetic Strontium Hexaferrite Nanoparticles on a Solid Substrate*// **Advanced Engineering Materials**, 20 JAN 2014, DOI:10.1002/adem.201300448
3. Зуев Д.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сивков С.П., *Биокомпозит поликапролактон/ β -ТКФ полученный с помощью 3D-печати для регенеративной медицины*// **XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 2015, С. 103-104.
4. Зуев Д.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., Маттиас Эппле, *Синтез самешанно-анионного фосфата кальция с общей формулой $Ca_{3-x}(P_2O_7)_x(P_6O_{18})_{1-x}$ для наполнения полимерно-композитных резорбируемых имплантатов*// **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, декабрь 2015.
5. Путляев В.И., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Тихонов А.А., Зуев Д.М., *Синтез порошков фосфатов кальция в неводных растворителях*// **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, декабрь 2015.
6. Зуев Д.М., Климашина Е.С., *Резорбируемые фосфаты кальция как основа для создания биокерамики и биокомпозитов*// **XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, апрель 2016.
7. Путляев В.И., Климашина Е.С., Дубров В.Э., Щербаков И.М., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Зуев Д.М., *Гибридные остеокондуктивные материалы на основе биodeградируемых полимеров, наполненных фосфатами кальция*// **Московский международный форум по костно-суставной патологии**, апрель 2016.
8. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез магнитополимерных частиц на основе гексаферрита стронция*// **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011, С. 53.
9. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., *Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитозависящими оптическими свойствами*// **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, С. 31.
10. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез текстурированных материалов и магнитных композитных частиц на основе гексаферрита стронция*// **XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, С. 16.
11. S.E. Kushnir, D.S. Koshkodaev, D.M. Zuev, A.I. Gavrilov, P.E. Kazin, Y.D. Tretyakov. *Self-organization of hard-magnetic $SrFe_{12}O_{19}$ plate-like particles in colloidal dispersions and on solid surfaces*// **Moscow International Symposium on Magnetism**, August 21-25, 2011, P. 240-241
12. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез композитов на основе магнитотвердых наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, С. 53.
13. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция из стекла состава $14SrO*6Fe_2O_3*12B_2O_3$* // **XII конференция молодых ученых**

«Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, С. 20.

14. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез и исследование магнитотвёрдых наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ и коллоидных растворов на их основе// XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»*, 2013, С. 59.
15. S.E. Kushnir, D.D. Zaitsev, P.E. Kazin S.A. and D.M. Zuev, *Research glass-ceramic synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles and colloidal solutions based on them// V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. EASTMAG–2013*, P. 77.

Получение и исследование кальций-карбонатных частиц, содержащих лекарственные препараты, для применения в офтальмологии

Уварова В.И.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Биневский П.В.

Наиболее распространенным методом лечения глазных болезней является капельное введение водных растворов препарата, однако, такой метод неэффективен и лишь 1-5% активного вещества проходит через эпителий, остальное же удаляется слезной жидкостью. Повышение концентрации лекарства увеличивает риск возникновения побочных эффектов. Использование инвазивных способов доставки являются дорогостоящими и болезненными, возникает необходимость в повторе инъекций и замене имплантатов. Альтернативным методом для целевой доставки служит иммобилизация препаратов в нано- и микрообъекты, для достижения контролируемого высвобождения и пролонгации действия. Не менее значимым является нетоксичность, биосовместимость и высокая степень биodeградируемости носителя.

Целью настоящей работы являлось получение новой фармкомпозиции на основе $CaCO_3$ частиц, содержащих высокомолекулярный терапевтический агент - супероксиддисмутаза-I (СОД-I), антиглаукомные препараты: низкомолекулярный β -блокатор тимолол и ингибитор АПФ лизиноприл, для лечения глазных заболеваний.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: оптимизация процесса получения частиц с внедренным препаратом, характеристика физико-химических свойств, оценка эффективности внедрения и кинетики вымывания, а также исследование эффективности полученного препарата в экспериментах *in vivo*. В рамках работы использовали следующие методы: метод динамического светорассеяния, определение ζ -потенциала, методы электронной сканирующей и конфокальной микроскопии, рентгенофазовый анализ.

Во время выполнения дипломной работы были подобраны оптимальные концентрации прекурсоров, состава буферной среды для достижения сохранения активности фермента (ок. 35%) и высокого содержания белка (95%). Кинетика вымывания показала, что однократное промывание 0,1М ТРИС рН 7,5 приводит к тому, что порядка 35% СОД вымывается из частиц за полчаса, после чего система приходит в состояние равновесия. С помощью конфокальной микроскопии было показано равномерное распределение белка по объему частицы. Отмечается сохранение активности супероксиддисмутазы при лиофильном высушивании частиц при хранении в течение 1 месяца (температура $-60^\circ C$). Для низкомолекулярных препаратов эффективность включения составляла порядка 30%, однако, большая часть вещества вымывалась за первые 10 минут для тимолола и 20 минут для лизиноприла. Показано, что покрывающий агент целлобиоза стабилизирует систему и способствует удержанию низкомолекулярных соединений, замедляя скорость вымывания препарата. Согласно данным СЭМ и РФА в смеси присутствуют кальцит и ватерит, соотношение фаз зависит от состава буфера и рН среды. Эксперименты *in vivo*

продемонстрировали, что тимолол в составе CaCO_3 -частиц оказывал более выраженное действие на снижение внутриглазного давления по сравнению с водным раствором. Отмечалось смещение максимального эффекта на 1 час для лизиноприла, включенного в частицы и на 2 часа в частицы, покрытые целлобиозой.

Таким образом, получены и охарактеризованы CaCO_3 -частицы, содержащие высоко- и низкомолекулярные препараты, которые можно рекомендовать для дальнейших исследований с целью использования данной фармкомпозиции в составе комплекса для медикаментозного лечения воспалительного заболевания глаз и снижении внутриглазного давления.

Роль нанодисперсного диоксида церия в фотохимических процессах с участием тетрапиррольных соединений

Шекунова Т.О.

Руководители: д.х.н., директор ИОНХ РАН Иванов В.К., д.х.н., гл.н.с. Горбунова Ю.Г.

Значительный интерес, проявляемый в последние годы к материалам на основе диоксида церия, обусловлен тем, что данное соединение в нанокристаллическом состоянии проявляет высокую активность, в том числе в инактивировании свободных радикалов и других активных форм кислорода. К последним относится синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), ярко выраженные окислительные свойства которого можно использовать для терапии онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии. В качестве источника $^1\text{O}_2$ обычно применяют фталоцианинаты, которые при облучении светом в видимом диапазоне спектра генерируют его с высоким квантовым выходом. Использование препаратов на основе диоксида церия может увеличить селективность действия синглетного кислорода по отношению к нормальным и малигнизированным клеткам. В то же время, взаимодействие нанодисперсного CeO_2 с синглетным кислородом остается совершенно неизученным.

Целью данной работы явилось выявление закономерностей протекания фотохимических процессов с участием тетрапиррольных соединений в присутствии нанодисперсного диоксида церия. Были поставлены и решены задачи по установлению влияния нанокристаллического CeO_2 на процессы генерации синглетного кислорода в различных средах (вода и диметилсульфоксид), а также на модельных биологических объектах (бислойных липидных мембранах, БЛМ).

В качестве объектов исследования выступали порошки нанокристаллического диоксида церия различной дисперсности (3 – 14 нм), полученные методом осаждения из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ с концентрациями 0.08 и 0.80 М и последующей термической обработки в диапазоне 60–600°C. Эксперименты, направленные на анализ взаимодействия диоксида церия с БЛМ, проводили с использованием цитрат-стабилизированных коллоидных растворов CeO_2 с размером частиц 2–10 нм и pH 5 – 8. В качестве источников синглетного кислорода были выбраны фталоцианинаты индия, алюминия и галлия состава $[(15\text{-Crown-5})_4\text{Pc}]\text{M}(\text{OH})$ ($\text{M} = \text{In}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$).

Было экспериментально показано, что нанокристаллический CeO_2 замедляет аутодеструкцию фталоцианинатов при облучении белым светом. Установлено, что механизм данного защитного эффекта связан как с фотопротекторными свойствами CeO_2 , так и с инактивацией $^1\text{O}_2$ в реакционной смеси. Защитное действие нанокристаллического CeO_2 проявляется также в ингибировании процесса разрушения ловушки синглетного кислорода (1,3-дифенилизобензофурана) в присутствии фталоцианината индия (на ~14% относительно скорости деструкции ловушки в присутствии только фталоцианината индия). Показано, что фотопротекторные свойства порошков нанокристаллического CeO_2 суще-

ственным образом зависят от их предыстории. Так, с увеличением размера частиц диоксида церия снижается эффективность ингибирования аутодеструкции фталоцианината галлия.

Анализ скорости генерации $^1\text{O}_2$ на поверхности БЛМ с сорбированным на них диоксидом церия показал, что в данной системе влияние диоксида церия на процесс генерации синглетного кислорода является рН-зависимым. В слабокислых средах (рН 5.3) наблюдается увеличение скорости генерации синглетного кислорода (на ~16%), а в слабощелочных (рН 8.0) – ее снижение (на ~20%).

Таким образом, в работе впервые выявлены закономерности протекания фотохимических процессов с участием синглетного кислорода в различных средах в присутствии нанодисперсного CeO_2 .

Публикации:

1. Бойцова О. В., Шекунова Т. О., Баранчиков А. Е. *Синтез нанокристаллического диоксида марганца в условиях гидротермально-микроволновой обработки* // **Журнал неорганической химии**, 2015. том 60, № 5, С. 546-551.
2. Шекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность зольей диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом* // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 83-89.
3. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия* // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 78-82.
4. Иванова О.С., Шекунова Т.О., Иванов В.К., Щербаков А.Б., Попов А.Л., Давыдова Г.А., Селезнева И.И., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. *Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения* // **Докл. акад. наук**, 2011, том 437, № 5, С. 638–641.
5. Шекунова Т.О., Щербаков А.Б., Гольдт А.Е., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Свойства высокостабильных водных зольей нанокристаллического диоксида церия* // **Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2015**, Санкт-Петербург, 24-26 ноября, 2015, С. 235.
6. Шекунова Т.О. *Исследование влияния нанокристаллического диоксида церия на фотоиндуцированные процессы с участием синглетного кислорода* // **XII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, Москва, 13-16 октября, 2015, С. 261-262.
7. Скогарева Л.С., Баранчиков А.Е., Шекунова Т.О., Минаева Н.А., Иванов В.К. *Наноразмерные фосфаты церия(III)* // **IV Международная конференция по химии и химической технологии**, Ереван, 14-18 сентября, 2015, С. 116-117.
8. Шекунова Т.О. *Синтез и исследование кристаллизации церий-фосфатных гелей* // **III Международная конференция стран СНГ «Золь-гель-2014»**, Суздаль, 8-12 сентября, 2014, С. 89-90.
9. Shekunova T.O., Varanchikov A.E., Ivanov V.K. *Crystallization of cerium phosphate gels under hydrothermal and thermal treatment* // **YUCOMAT 2014**, Herceg Novi, 1-5 September, 2014, P. 99.
10. Шекунова Т.О. *Синтез, структура и термические превращения фосфатов церия (III) и (IV)* // **IV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 15-18 апреля, 2014, С. 145-146.
11. Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Кристаллизация и термическое поведение фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$* // **Всероссийская с международным участием**

- конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии», Томск, 21 – 23 ноября, 2013, С. 261.
12. Shekunova T., Ivanova S., Baranchikov A., Ivanov V., Shcherbakov A. *Synthesis of stable aqueous ceria sols and study of their toxicity // 2-nd International Conference «Nanomaterials: Application and Properties – 2012»*, Alushta, 17-22 September, 2012, V.1, № 2. – 02NNBM15.
 13. Шекунова Т.О. *Синтез стабильных водных золей диоксида церия и исследование их токсичности // XXII Менделеевская конференция молодых ученых*, Санкт-Петербург, 24-28 июня, 2012, С. 49.
 14. Шекунова Т.О. Иванова О.С., Баранчиков А.Е. *Синтез стабильных золей CeO_2 , стабилизированных цитратом аммония, для биомедицинских приложений// III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»*, Москва, 29 мая – 1 июня, 2012, С.627.
 15. Шекунова Т.О. *Синтез стабильных водных золей диоксида церия и анализ их токсичности // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ - 2012»*, Москва, 9-13 апреля, 2012, С.131.
 16. А.Е. Баранчиков, О.В. Бойцова, Т.О. Шекунова. *Способ получения наностержней диоксида марганца // Заявка на ИЗ № 2015109828, 20.03.2015.*
 17. В.К. Иванов, А.Б. Щербаков, М.А. Теплоногова, Т.О. Шекунова, А.Е. Баранчиков, О.С. Иванова, Н.М. Жолобак. *Способ получения стабильных водных коллоидных растворов наночастиц диоксида церия // Заявка на ИЗ № 2016112343, 01.04.2016.*

Структура и свойства полимерных композитов на основе полиимида и полиамидоимида с углеродным наполнителем

Яковлев К.С.

Руководитель: к.х.н., доцент Яблокова М.Ю.

Ароматические полиимиды (ПИ) и полиамидоимиды (ПАИ) широко применяются в экстремальных условиях эксплуатации, поскольку обладают высокой радиационной, термоокислительной и химической стойкостью. Для повышения стойкости проводят модификацию полимеров наполнителями. Так, введение в качестве модификаторов силиказоля существенно увеличивает устойчивость полиимидных композитов к воздействию атомарного кислорода и приводит к структурированию полимерной матрицы в процессе экспозиции.

Целью данной работы является изучение влияния углеродного наполнителя — алмазной шихты (АШ) на свойства полимерных композитов на основе ПАИ и ПИ. Объектами исследования был ряд полимерных композитов с концентрацией АШ в диапазоне от 0,6 до 10% масс., введенных в полимерный раствор при ультразвуковом диспергировании.

В работе изучены релаксационные переходы в композитах методом диэлектрической спектроскопии, проведен кинетический анализ кривых ТГ, полученных при различных скоростях нагрева и определены кинетические характеристики процесса разложения. На магнитоплаздинамическом ускорителе кислородной плазмы, имитирующей действие атомарного кислорода, в НИИЯФ МГУ им. Д.В.Скобелева, проведено облучение полимерных композитов, содержащих АШ.

Показано, что композиты проявляют нелинейный характер изменения свойств по данным диэлектрических измерений и термогравиметрического анализа при достижении содержания наполнителя 4-4,5 % масс. На основании полученных данных по обработке атомарным кислородом рассчитаны массовые коэффициенты эрозии полимеров и прове-

ден сравнительный анализ устойчивости композитов. Методом СЭМ исследованы изменения морфологии поверхностей полимеров после облучения.

Показано, что устойчивость к атомарному кислороду композитов, содержащих АШ, изменяется в малой степени по сравнению с исходными полимерами. Проведен анализ различий структурных особенностей композитов на основе ПИ и ПАИ. Предложен механизм взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей.

Таким образом, выявлены основные особенности изменения свойств полимерных композитов на основе ПАИ и ПИ при их модификации углеродным наполнителем АШ.

Публикации студента:

1. Яковлев К.С., Вернигоров К.Б., Яблокова М.Ю., Черник В.Н., Новиков Л.С. Устойчивость дисперсно-наполненных полиимидов и полиамидоимидов к воздействию атомарного кислорода // Труды XV межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине». М., Университетская книга, с.160-164.

Синтез катодных материалов на основе оксидов ванадия криохимическим методом и методом сверхкритической сушки

Тебеньков П.В.

Руководители: д.х.н., проф., Чурагулов Б.Р.; к.х.н., асс., Балахонов С.В.

В настоящее время одними из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов являются наноматериалы на основе оксидов ванадия. Среди их неоспоримых преимуществ можно выделить более высокую разрядную емкость по сравнению с другими широко изучаемыми материалами (например, LiFePO_4), что положительно сказывается на времени работы аккумулятора без подзарядки.

Использование различных методов и варьирование условий проведения синтеза позволяет получать оксиды ванадия с разной морфологией, что сказывается на электрохимических показателях материалов. Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между электрохимическими свойствами катодных материалов на основе оксидов ванадия, полученных криохимическим методом и методом сверхкритической сушки (СКС), и условиями синтеза.

В качестве прекурсора применяли гель $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который получали в результате взаимодействия V_2O_5 и H_2O_2 (37% р-р). Криогели получали распылением геля в жидкий азот и проведением сублимационной сушки. Аэрогели получали сверхкритической сушкой геля с использованием таких растворителей, как гексан и ацетон при $T = 245^\circ\text{C}$ и $P = 10\text{МПа}$. Также, крио- и аэрогели были отожжены при 500°C в течение 10ч. Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, термического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования.

Основываясь на данных рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии можно предположить, что в условиях криохимического синтеза получают частицы фазы V_3O_7 и остается часть фазы $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Отжиг образца при 500°C приводит к получению единственной фазы V_2O_5 со схожей морфологией но уменьшенным размером частиц. Методом СКС в ацетоне удастся получить наностержни фазы VO_2 , а при использовании гексана в качестве растворителя, - нанонити V_6O_{13} и чешуйчатые частицы V_3O_7 . По результатам гальваностатического циклирования выявлено, что наибольшей емкостью (220мАч/г при токе 50мА/г) обладает образец полученный методом СКС в гексане. Образец полученный в ацетоне обладает значительно меньшей емкостью, но более стабилен при циклировании. Криохимический образец, по всей видимости, в виду

присутствия фазы $V_2O_5 \cdot nH_2O$, не склонен к деинтеркаляции катионов лития, т.к. они, вероятнее всего, вступают в реакцию с оставшимися в структуре молекулами воды. В результате, электрохимическая ячейка деградирует после первого цикла «заряд-разряд».

Таким образом, наиболее перспективным в применении образцом, благодаря высокой емкости, является аэрогель, полученный методом сверхкритической сушки в гексане.

Публикации:

1. Тебеньков П.В. *Криохимический синтез катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$ для литий-ионных аккумуляторов* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 3 семестре**, Тезисы докладов на научной студенческой конференции, г. Москва 2012 г., С.19
2. Тебеньков П.В. *Влияние полиэтиленгликоля на свойства катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 4 семестре**, Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2012 г., С.22
3. Тебеньков П.В. *Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$* // **XXI международная научная конференция «Ломоносов-2014»**, Материалы конференции, г. Москва 2013 г., С.110
4. Тебеньков П.В., Чурагулов Б.Р., Балахонов С.В. *Покрытия на основе «жидкого стекла» для защиты сталей и сплавов цветных металлов от коррозии* // XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов", Материалы конференции, г.Звенигород 2015 г.

Модификация катодных материалов на основе $Li(Ni,Mn,Co)O_2$ для литий-ионных аккумуляторов

Горбунов Д.В.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Шляхтин О.А., асп. Куриленко К.А.

Одним из направлений дальнейшего развития литий-ионных аккумуляторов является модификация используемых в настоящее время катодных материалов. Для улучшения электрохимических характеристик катодных материалов на основе $Li_{1-x}(Ni,Mn,Co)O_2$ широко используется нанесение покрытий одного из двух основных типов. Покрытия на основе различных форм углерода используются для увеличения электронной проводимости, а покрытия на основе различных неорганических соединений применяются для уменьшения негативного воздействия электролита на катодный материал. При всем многообразии исследуемых добавок, информация относительно их химического взаимодействия с катодным материалом в литературе практически отсутствует. В связи с этим целью данной работы было исследование высокотемпературного взаимодействия возможных добавок с $Li_{1-x}(Ni,Mn,Co)O_2$, поиск химически инертных соединений и оценка возможности одновременного использования барьерных и проводящих покрытий.

В качестве предполагаемых добавок рассматривались продукты взаимодействия индивидуальных оксидов (SnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2) с фазой $Li_{1-x}(Ni,Mn,Co)O_2$. Для этого Li_2SnO_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiAlO_2$ в различных процентных соотношениях вводились различными способами при синтезе катодных материалов. Процессы высокотемпературного взаимодействия этих соединений с $Li_{1-x}(Ni,Mn,Co)O_2$ исследовались методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

В ходе предыдущих исследований была установлена инертность SeO_2 по отношению к $Li_{1-x}(Ni,Co,Mn)O_2$. В данной работе была проведено сопоставление эффективности

различных методов введения оксида церия в качестве модифицирующей добавки.. Для оценки эффективности одновременного использования барьерного и проводящего покрытий на композитный материал $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2\text{-CeO}_2$ наносилось пироуглеродное покрытие путем термического разложения полистирола в присутствии $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было проведено сравнение различных способов нанесения углеродного покрытия.

В результате проведенных исследований установлено, что многие соединения, которые в литературе рассматриваются в качестве инертных по отношению к $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$, реагируют с ним с образованием твердых растворов или новых соединений с индивидуальной структурой. На основании полученных данных разработаны методы наиболее эффективного введения оксида церия при модификации катодного материала на основе $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$ и нанесения углеродного покрытия на полученный таким образом композит $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2\text{-CeO}_2$. При этом впервые получены тройные композиты состава $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2+5\%\text{CeO}_2+\text{C}$. Электрохимические свойства нового катодного материала исследованы методами гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии.

Публикации студента:

1. Kurilenko K. A., Gorbunov D. V., Shlyakhtin O. A. *Interaction of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ cathode materials with single and complex oxides at 900 c // Ionics. 2016. V. 22, Iss. 5, pp 601-607.*