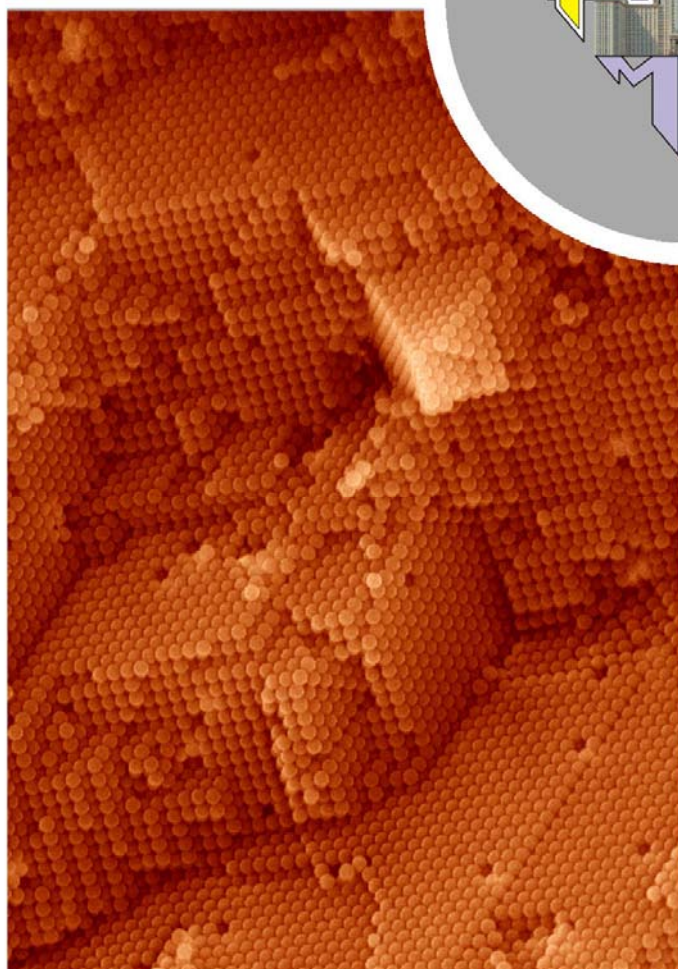


Материалы к
защитам
магистерских
квалификационных
работ

2018



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	1
Состав Государственной экзаменационной комиссии	4
Расписание защит магистерских квалификационных работ	6
Аннотации магистерских квалификационных работ	10

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 выпускались магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия». С 2015 года подготовка магистров ведется по направлению «Химия, физика и механика материалов», и в 2017 году впервые выпущены студенты, подготовленные по этой программе.

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «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 материалов» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты второго года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев).

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

Магистранты-выпускники 2018 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Институт нефтехимического синтеза РАН им. Топчиева А.В. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в University of Antwerp (Бельгия), University of Strasbourg (Франция), Fritz-Haber Institute (Германия), University of Luxembourg (Люксембург), Бакинском государственном университете (Азербайджан), Вейцманновский научный институт (Израиль), Национальный институт наук о материалах (Япония), Наньянский технологический университет (Сингапур),

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 конфе-

ренциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2012-2017 годы представлено в таблице.

	2013	2014	2015	2016	2017
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19
«хорошо»	1	3	2	1	3
«удовлетв.»	2	1	0	0	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	5	5	5	4	5
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10

В 2018 году магистерские квалификационные работы будут защищать 22 выпускника. Общее число их публикаций составляет 270, из них 60 статей, и 2 патента на изобретение. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, электрохимии химического факультета МГУ, на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения ФНМ МГУ, в ИОНХ РАН, в АО «Научно-производственное предприятие «Радий».

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором Гехманом Александром Ефимовичем. 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 ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ**

1.	Гехман Александр Ефимович (председатель)	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., Институт общей и неорганической химии РАН
2.	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
3.	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, гл. н.с. ИМЕТ РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка»
4.	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
5.	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
6.	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН
7.	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химический ф-т МГУ
8.	Иванов Владимир Константинович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, директор Института общей и неорганической химии РАН
9.	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой, ФНМ МГУ
10.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
11.	Колмаков Алексей Георгиевич	член-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора Института металлургии и материаловедения РАН
12.	Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН, доктор хим. наук, проф., Институт общей и неорганической химии РАН
13.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
14.	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
15.	Тананаев Иван Гундаро-	Член-корр. РАН, доктор химических наук

	вич	ук, профессор, зав. лаб. ядерных технологий ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет
16.	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., зав. лаб. новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ
17.	Хейфец Людвиг Ишневич	доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. н.с., химический ф-т МГУ
18.	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
19.	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
20.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
21.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
22.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2018 г.

22 мая (вторник)

	ФИО дипломника	Тема работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
1	Морозов Анатолий Владимирович	Синтез и исследование новых Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов в симметричном твердооксидном топливном элементе	к.х.н., доцент Истомин Сергей Яковлевич	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., доцент Гаршев Алексей Викторович, каф. наноматериалов, ФНМ МГУ
2	Антипин Денис Михайлович	Оксиды переходных металлов как катализаторы реакций восстановления и выделения кислорода в щелочной среде	к.х.н., доцент Истомин Сергей Яковлевич	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., н.с. Никитина Виктория Андреевна, каф. электрохимии, химический ф-т МГУ
3	Бахия Тамуна	Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды	д.х.н. Хамизов Руслан Хажсетович, к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич	АО «Научно-производственное предприятие «Радий», ИОНХ РАН	д.х.н., в.н.с. Феропонтов Николай Борисович, каф. физической химии, химический ф-т МГУ
4	Рулев Алексей Антонович	Электроосаждение лития из суперконцентрированных растворов электролитов	к.х.н. с.н.с. Иткис Даниил Михайлович	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	д.х.н., проф. Цирилина Галина Александровна, каф. электрохимии, химический ф-т МГУ
5	Курбатова Снежана Алексеевна	Биорезорбируемые макропористые керамические материалы в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 - \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученные с использованием стереолитографической печати	с.н.с, к.т.н. Сафронова Т.В., асс., к.х.н. Евдокимов П.В.	каф. междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.т.н., зав. каф. Захаров Александр Иванович, РХТУ им. Д. И. Менделеева
6	Раджабзода Шохрухруз Солехджони	Синтез и свойства композитов восстановленного оксида графена и дисульфида молибдена для применения в фотовольтаических устройствах	к.х.н., доцент Григорьева Анастасия Вадимовна	каф. наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., м.н.с. Капитанова Олеся Олеговна, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ

23 мая (среда)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выпол- нения работы	Руководитель	Рецензент
1	Тихонов Андрей Александрович	Остеокондуктивные биоматериалы для костной пластики на основе гидрогелей, наполненных фосфатами кальция	к.х.н., доц. Путьяев Валерий Иванович; к.х.н., асс. Евдокимов Павел Владимирович	каф. междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Евгений Александрович, каф. ВМС, химический ф-т МГУ
2	Насриддинов Абулкосим Фирузджонович	Синтез и сенсорные свойства нанокристаллических оксидов SnO ₂ и In ₂ O ₃ , сенсибилизированных гетероциклическими комплексами Ru(II)	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.ф.-м.н., доцент Зайцев Владимир Борисович, физический ф-т МГУ
3	Набережный Даниил Олегович	Нанокompозиты на основе In ₂ O ₃ для газовых сенсоров	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	д.ф.-м.н., в.н.с. Форш Павел Анатольевич, физический ф-т МГУ
4	Козлов Даниил Андреевич	Синтез и фотокаталитические свойства композиционных материалов на основе брукита	к.х.н., доцент, Гаршев Алексей Викторович	каф. наноматериалов, ФНМ МГУ	с.н.с., к.х.н., Кривецкий Валерий Владимирович, каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ
5	Соколова Юлия Павловна	Получение плёнок иодида меди (I) с помощью реакционного полииодидного расплава CH ₃ NH ₃ I-I ₂ для применения в качестве дырочно-проводящего материала перовскитных солнечных элементов	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	лаб. новых материалов для солнечной энергетики, ФНМ МГУ	к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН
6	Аносов Андрей Александрович	Синтез и исследование фторидных соединений редкоземельных элементов с люминесцентными свойствами	к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН

24 мая (четверг)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Коваленко Антон Дмитриевич	Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразонами	к.х.н., н.с. Уточникова Валентина Владимировна	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	д.х.н., в.н.с. Кискин Михаил Александрович, ИОНХ РАН
2	Жилин Михаил Андреевич	Термодинамические функции свинца, олова и германия в твердом и жидком состоянии: критический анализ и аппроксимация данных	к.х.н., н.с. Бабкина Татьяна Сергеевна	каф. физич. химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Чеверикин Владимир Викторович, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
3	Давыдова Дарья Викторовна	Получение пленок с электронной проводимостью из зольей нанокремния	в.н.с, к.х.н Дорощев Сергей Геннадиевич	каф. неорганической химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., доцент Елисеев Андрей Антатович, каф. наноматериалов, ФНМ МГУ
4	Абдусаторов Баходур Абдулафизович	Гибридные материалы на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu-Tb) и ароматических дикарбоксилатов и сульфобензоатов: синтез и люминесцентные свойства	к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, асп. Япрынец Алексей Дмитриевич	лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., н.с. Гавриков Андрей Вячеславович, лаб. магнитных материалов ИОНХ РАН
5	Абдурахмонов Сунатулло Джамшедхонович	Диэлектрические и люминесцентные свойства тройных фосфатов кальция, цинка и редкоземельных элементов	д.х.н., проф. Лазорьяк Б.И., асп. Жуковская Е.С.	кафедра химической технологии и новых материалов, химический ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Похолок Константин Владимирович, каф. радиохимии, химический ф-т МГУ

25 мая (пятница)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполне- ния работы	Руководитель	Рецензент
1	Леонтьев Алек- сей Павлович	Метаматериалы на основе массива золо- тых и серебрянных нанонитей в матрице анодного оксида алюминия	д.х.н., в.н.с. На- польский Кирилл Сергеевич,	каф. электрохи- мии, химический ф-т МГУ, каф. наноматериалов, ФНМ МГУ	к.х.н., с.н.с. Лысков Ни- колай Викто- рович, ИПХФ РАН
2	Горбачев Евгений Андреевич	Однодоменные час- тицы гексаферрита стронция с высокой степенью замещения железа на алюминий	к.х.н., доцент, Трусов Лев Арте- мович	каф. неоргани- ческой химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич НИЦ Курча- товский институт- ИРЕА
3	Анохин Евгений Олегович	Коллоидные частицы гексаферрита строн- ция: морфология, мо- дификация поверхно- сти, упорядочение	к.х.н., доцент, Трусов Лев Арте- мович	каф. неоргани- ческой химии, химический ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Соколов Петр Сергеевич НИЦ Курча- товский институт- ИРЕА
4	Тишкин Алексей Александрович	Сорбция и диффузия газовых смесей в по- лимерах и компози- тах на их основе	к.х.н., асс., Пету- хов Дмитрий Игорев- вич	каф. наномате- риалов, ФНМ МГУ	к.х.н., н.с. Белуосов Юрий Алек- сандрович, каф. неорга- нической хи- мии, химиче- ский ф-т МГУ
5	Подголин Степан Константинович	Диффузия индивиду- альных газов и газо- вых смесей через ме- зопористые мембра- ны в промежуточном режиме	к.х.н., асс. Пету- хов Дмитрий Игорев- вич; к.х.н., доцент Ели- сеев Андрей Антатоль- евич	каф. наномате- риалов, ФНМ МГУ	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Ген- надьевич, каф. неорга- нической хи- мии, химиче- ский ф-т МГУ

Аннотации магистерских квалификационных работ

Синтез и исследование новых Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов в симметричном твердооксидном топливном элементе

Морозов А.В.

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

Симметричные твердооксидные топливные элементы (СТОТЭ), где анод и катод состоят из одного и того же материала, привлекают всё большее внимание из-за возможности циклически изменять потоки топлива и окислителя, избегая коксового или серного отравления анода. Это продлевает срок службы изделия и позволяет работать даже с загрязнённым топливом, но требует дополнительных разработок в области материалов электродов, так как они должны соответствовать более жёстким требованиям к устойчивости, каталитической активности и проводимости в атмосферах как катодных, так и анодных газов. Перовскиты, имеющие в составе катионы 3d-металлов, такие как Cr, Mn и Fe, считаются лучшими кандидатами для электродных материалов в симметричном ТОТЭ.

Целью настоящей работы является синтез и исследование новых перовскитоподобных оксидов состава $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$. Для достижения цели были поставлены задачи синтеза вышеуказанных составов, изучения их высокотемпературных свойств, таких как термическое расширение и электропроводность, в том числе её зависимость от $p\text{O}_2$ и исследования каталитической активности в катодной и анодной реакции.

Данные соединения были получены твердофазным методом синтеза с отжигами на воздухе при 900°C и 1300°C в течение 24 и 72 часов, соответственно, а также золь-гель методом с отжигами при 900°C и 1100°C на воздухе в течение 12 и 5 часов, соответственно. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии (электронная дифракция, HAADF STEM высокого разрешения), мессбауэровской спектроскопии, дилатометрии, термогравиметрии (ТГ), 4-х контактным методом определения электропроводности, спектроскопии импеданса.

Установлено, что сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$ кристаллизуются в структурном типе ромбически искаженного перовскита GdFeO_3 , обнаружено частичное упорядочение катионов в В-подрешётке, что приводит к моноклинному искажению структуры. Указанные составы устойчивы как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере, а также химически инертны по отношению к стандартным электролитам ТОТЭ вплоть до 900°C . Их коэффициент термического расширения (КТР) составляет $11.4-12.7 \text{ ppmK}^{-1}$ в температурном интервале 298-1173K, что близко к КТР GDC (12.5 ppmK^{-1}). В восстановительной атмосфере (Ar/H_2 , 8%) КТР растёт до 12.1-15.4. Электропроводность на воздухе растёт с ростом содержания Ca и Fe и достигает 6 См/см на воздухе и 25 См/см в 8% Ar/H_2 при 900°C для состава

$\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$. Увеличение электропроводности связано с ростом числа связей Fe-O-Fe, количеством Fe^{4+} и кислородной нестехиометрии в структуре. Поляризационное сопротивление на границе электрод-GDC составляет $2.55 \Omega \cdot \text{cm}^2$ при 900°C . Циклирование в различных атмосферах показало наличие переключения между проводимостью р-типа в случае воздуха и п-типа в случае 8% Ar/H_2 .

По совокупности свойств сложный оксид состава $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ является наиболее перспективным в качестве электродного материала симметричного ТОТЭ.

Публикации студента: (<http://istina.msu.ru/profile/Onotole1538/>)

1. Istomin S.Ya., Morozov A.V., Abdullayev M.M., Batuk M., Hadermann J., Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Antipov E.V., *High-temperature properties of (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ} perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC*// **Journal of Solid State Chemistry**, 2018, 258, p. 1-10.
2. Morozov A.V., *Evaluation of novel Fe-containing perovskites as electrode materials in symmetrical solid oxide fuel cells*// **Сборник 2nd international conference of young scientists on “Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science**, 2017, с. 63-64.
3. Морозов А.В., Истомин С.Я., Абдуллаев М.М., Batuk M., Hadermann J., Казаков С.М., Соболев А.В., Пресняков И.А., Антипов Е.В., *Синтез и исследование новых Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов для симметричных твердооксидных топливных*// **Сборник XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Школа молодых ученых «Материалы для электрохимической энергетики»**, 2017, с. 103-104.
4. Морозов А.В., Истомин С.Я., Абдуллаев М.М., Batuk M., Hadermann J., Казаков С.М., Соболев А.В., Пресняков И.А., Антипов Е.В., *Синтез и исследование новых Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов в симметричном твердооксидном топливном элементе*// **Сборник XXV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2018.
5. Абдуллаев М. М., Морозов А.В., Истомин С.Я., Антипов Е. В., *Высокотемпературная электропроводность новых (La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-δ} перовскитов* // **Сборник XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям», Школа молодых ученых «Материалы для электрохимической энергетики»**, 2017, с. 20.

Synthesis and investigation of novel Fe-containing perovskites as electrode materials in symmetrical solid oxide fuel cell

Morozov A.V.

Руководитель: PhD, assistant professor, Istomin S. Ya.

Symmetrical solid oxide fuel cells (SSOFC), where the anode and cathode consist of the same material, attracted increasing attention due to the possibility to modify cyclically fuel and oxidant streams, avoiding coke or sulfur poisoning of the anode. This prolongs the life of the device, and even allows to work with contaminated fuel, but requires further development in the field of electrode materials, as they have to follow more strong requirements for stability, catalytic activity and conductivity in the atmospheres of both the cathode and anode gases. Perovs-

kites containing 3d-metal cations, such as Cr, Mn and Fe, are considered to be the best candidates for electrode materials in a symmetric SOFC.

The aim of this work is the synthesis and investigation of new perovskite oxide composition $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$. To achieve the goal, the tasks of synthesizing the compositions, studying their high-temperature properties, such as thermal expansion and electrical conductivity, including its dependence on $p\text{O}_2$ and studies of the catalytic activity in the cathodic and anodic reaction were set.

These compounds were prepared by a solid-phase synthesis method with air annealing at 900°C and 1300°C for 24 and 72 hours, respectively, and a sol-gel method with annealing at 900°C and 1100°C in air for 12 and 5 hours, respectively. The samples were characterized by powder X-ray diffraction (XRD) including high-temperature X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, transmission electron microscopy (electron diffraction, high resolution HAADF STEM), Mossbauer spectroscopy, dilatometry, thermogravimetry (TG), 4-contact electrical conductivity measurements, impedance spectroscopy.

Complex oxides $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_{3-\delta}$, $x = 0.5-0.8$, $y = 0.4-0.5$ were found to crystallize in an orthorhombically distorted perovskite GdFeO_3 -type structure, partial ordering found in B-cation sublattice, which leads to monoclinic distortion of the structure. These compositions are stable in both oxidizing and reducing atmospheres, and are chemically inert with respect to standard SOFC electrolytes up to 900°C . Their thermal expansion coefficient (TEC) is $11.4-12.7\text{ ppmK}^{-1}$ in the temperature range $298-1173\text{K}$, which is close to the TEC of GDC ($12.5\text{ ppm} \cdot \text{K}^{-1}$). In the reducing atmosphere (Ar / H_2 , 8%), the TEC increases to $12.1-15.4$. The conductivity of the air increases with increasing Ca and Fe content and up to 6 S/cm in air, and 25 S/cm at 8% Ar/H_2 at 900°C for the composition $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$. The increase in electrical conductivity is associated with an increase in the number of Fe-O-Fe bonds, the amount of Fe^{4+} and oxygen non-stoichiometry in the structure. The polarization resistance at the electrode-GDC interface is $2.55\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ at 900°C . Cycling in different atmospheres showed a switching between p-type conductivity in air and n-type in 8% Ar/H_2 .

The complex oxide of composition $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$ is the most prospective as an electrode material of a symmetrical SOFC.

Publications:

1. Istomin S.Ya., Morozov A.V., Abdullayev M.M., Batuk M., Hadermann J., Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Antipov E.V., *High-temperature properties of (La,Ca)(Fe,Mg,Mo)O_{3-δ} perovskites as prospective electrode materials for symmetrical SOFC*// **Journal of Solid State Chemistry**, 2018, 258, p. 1-10.
2. Morozov A.V., *Evaluation of novel Fe-containing perovskites as electrode materials in symmetrical solid oxide fuel cells*// **2nd international conference of young scientists on "Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science**, 2017, p. 63-64.
3. Morozov A.V., Istomin S.Ya., Abdullayev M.M., Batuk M., Hadermann J., Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Antipov E.V., *Evaluation of novel Fe-containing perovskites as electrode materials in symmetrical solid oxide fuel cells*// **XVI Conference of young scientists "Actual problems of inorganic chemistry: from basic research to modern technologies"**, School of Young Scientists "Materials for electrochemical energy", 2017, p. 103-104.
4. Morozov A.V., Istomin S.Ya., Abdullayev M.M., Batuk M., Hadermann J., Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Antipov E.V., *Evaluation of novel Fe-containing perovskites as electrode materials in symmetrical solid oxide fuel cell*// **XXV International conference of students, PhDs and young scientists "Lomonosov"**, 2018.
5. Abdullayev M.M., Morozov A.V., Istomin S.Ya., Antipov E.V., *High-temperature properties of novel (La,Ca)(Fe,Mo,Mg)O_{3-δ} perovskites*// **XVI Conference of young scientists**

Оксиды переходных металлов как катализаторы реакций восстановления и выделения кислорода в щелочной среде

Антипин Д.М.

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

На сегодняшний день основной проблемой регенеративных щелочных топливных элементов (ЩТЭ) отсутствие бифункциональных катализаторов, проявляющих активность как в реакции восстановления, так и в реакции выделения кислорода. Используемые катализаторы (Pt и её сплавы в реакции восстановления кислорода, IrO₂ и RuO₂ в реакции выделения кислорода) существенно увеличивают стоимость регенеративных ЩТЭ. Однако было показано, что вместо таких дорогостоящих катализаторов можно использовать оксиды 3d-металлов. При этом сложные оксиды 3d-металлов конца ряда (Fe-Ni) со структурами, относящимися к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера A_{n+1}B_nO_{3n+1} являются такими перспективными материалами. В частности, к ним относятся никелаты лантана и стронция со структурой первого гомолога Раддлесдена-Поппера La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0; 0.5; 1.0) и соединения с большим содержанием Sr и замещением Ni на Fe La_{0.5}Sr_{1.5}Ni_xFe_{1-x}O_{4±δ} (x=0.3;0.4;0.5;0.6).

Целью моей работы является изучение возможности использования Ni- и Fe-содержащих оксидов (La,Sr)(Ni,Fe)O_{4±δ} в качестве катализаторов восстановления и выделения кислорода в щелочной среде. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) синтез высокодисперсных порошков оксидов La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0; 0.5; 1.0) и La_{0.5}Sr_{1.5}Ni_xFe_{1-x}O_{4±δ} (x=0.3; 0.4; 0.5; 0.6); 2) характеристика полученных образцов при помощи различных физико-химических методов исследования; 3) изучение реакций электрохимического восстановления и выделения кислорода в щелочной среде с использованием метода вращающегося дискового электрода.

Все оксиды, изученные в работе, были получены модифицированным методом Печини. Для этого к раствору, содержащему растворимые соли металлов, ЭДТА, лимонную кислоту при перемешивании добавляли раствор аммиака до pH ≈ 7.5. Затем добавляли диэтиленгликоль (ДЭГ), и полученный раствор упаривали до образования густого геля. Гель отжигали в муфельной печи при ~ 500°C, а затем на воздухе (или в атмосфере Ar в для La₂NiO_{4±δ}) при 800°C-900°C, 12 часов.

Полученные образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа (РФА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), низкотемпературной сорбцией азота (БЭТ). По данным РФА все образцы получились однофазными. Исходя из данных РЭМ, образцы представляют собой дисперсные порошки с размером частиц порядка 100 нм. Кислородное содержание Ni-содержащих образцов было определено методом йодометрического титрования. Их химический состав отвечает формулам La₂NiO_{4.15}, La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4.03} и LaSrNiO_{3.92}.

Электрохимическая стабильность и активность в реакциях восстановления и выделения кислорода были исследованы методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вольтамперометрии на вращающемся дисковом электроде. В качестве образцов сравнения были использованы хорошо изученные оксогидроксиды NiOOH и (Ni,Fe)OOH, также охарактеризованные вышеописанными методами. В результате данной работы показано, что в реакции восстановления кислорода La_{0.5}Sr_{1.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O₄ и LaSrNiO₄ демонстрируют низкую каталитическую активность, при этом она практически не отличается от таковой

для углерода. В то же время, в реакции выделения кислорода все Fe-содержащие оксиды более активны, чем никелаты. При этом при нормировании кривых на поверхностные активные центры, при потенциалах $E < 1.55$ В самым активным оказывается $(\text{Ni,Fe})\text{OOH}$, а при $E > 1.55$ В - $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_4$.

Публикации студента

<http://istina.msu.ru/profile/AntipinDM/>

1. Ryabova A.S., Napolskiy F.S., Poux T., Istomin S.Ya., Bonnefont A., Antipin D.M., Baranchikov A.Ye., Levin E.E., Abakumov A.M., Keranguéven G., Antipov E.V., Tsitlina G.A., Savinova E.R. *Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction*// **Electrochimica Acta**, 2016, V. 187, P. 161-172
DOI: 10.1016/j.electacta.2015.11.012
2. Антипин Д.М., Истомин С.Я., Савинова Е.Р., Стивенсон К., Антипов Е.В. *Никелаты $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) как катализаторы кислородных реакций в щелочной среде*// **Сборник материалов XVI Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям"** 17-19 ноября 2017 года, Звенигород, Россия, С. 26-27
3. Antipin D.M. *Nickelates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x = 0; 0.5; 1.0$) and $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$ ($x = 0.4; 0.5; 0.6; 0.7$) as the OER Catalysts in the alkaline media*// **2ND International Conference for Young Scientists on "TOPICAL PROBLEMS OF MODERN ELECTROCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL MATERIALS SCIENCE"**, 17-20 сентября 2017 года, Серпухов, Россия, С. 19-20
4. Антипин Д.М. *Влияние кристаллической структуры оксидов марганца III/IV на их электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде*// **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, Сборник тезисов, С.: СамГТУ, 17-23 апреля 2016 года, С. 6
5. Антипин Д.М. *Влияние кристаллической структуры оксидов марганца III/IV на их электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде*// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года
6. Антипин Д.М., Рябова А.С. *Синтез и исследование оксидов марганца (III/IV) как катализаторов восстановления кислорода в ЩТЭ*// **Сборник материалов XIV Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, 13-15 ноября 2015 года, Звенигород, Россия, С. 25-26
7. Антипин Д.М. *Синтез и исследование оксидов марганца (III/IV) как катализаторов восстановления кислорода в ЩТЭ*// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года
8. Антипин Д.М., Истомин С.Я., Баранчиков А.Е. *Получение высокодисперсных порошков оксидов и гидроксидов марганца*// **Сборник материалов XIII Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы"**, 14-16 ноября 2014, Звенигород, Россия, С. 27-28

Transition metal oxides as catalysts for oxygen reduction reaction and oxygen evolution reaction in alkaline media

Antipin D.M.

Scientific advisor: PhD, ass. professor, Istomin S.Ya.

Nowadays the main problem of regenerative alkaline fuel cells (AFC) is the lack of bifunctional catalysts that are active both in the oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen

evolution reaction (OER). The catalysts that are used now (Pt and its alloys in the ORR, IrO₂ and RuO₂ in the OER) significantly increase the cost of regenerative AFCs. However, it has been shown that instead of such costly catalysts, 3d-oxide oxides can be used. For that complex 3d-metal oxides, containing Fe and Ni with the structure of the first homologue of Ruddlesden-Popper series A_{n+1}B_nO_{3n+1} are one of the promising materials. In particular, promising compounds of this series are lanthanum and strontium nickelates with the structure of the first homologue of Ruddlesden-Popper series La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0; 0.5; 1.0) and compounds with a large La and Ni substitution on Sr and Fe La_{0.5}Sr_{1.5}Ni_xFe_{1-x}O₄ (x = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6).

In this context the aim of my work was to study the possibility of using Fe- and Ni- containing oxides (La,Sr)(Ni,Fe)O_{4±δ} as the catalysts for ORR and OER in the alkaline medium. To achieve it we have set the following tasks:

1) synthesis of highly dispersive powders of La_{2-x}Sr_xNiO₄ (x = 0; 0.5; 1.0) and La_{0.5}Sr_{1.5}Ni_xFe_{1-x}O_{4±δ} (x=0.3; 0.4; 0.5; 0.6); 2) characterization of the obtained samples with various physical and chemical methods; 3) the study of ORR and OER in the alkaline medium using the rotation disk electrode method.

All samples were obtained by the modified Pechini method. In this method the solution, containing soluble metal salts, EDTA and citric acid, was titrated with ammonia solution to the pH = 7.5. After that, diethylene glycol (DEG) was added, and the resulted solution was evaporated to form a gel matrix. Then this gel was preheated at 500°C with final annealing in air (or Ar in the case of a La₂NiO_{4±δ} sample) at 800°C and 900°C for 12 hours.

The obtained samples were characterized by powder X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and low-temperature nitrogen adsorption (BET). According to XRPD data, all samples were single-phase and contain oxides with K₂NiF₄-type structure. Based on the SEM data, the samples look like dispersed powders with a particle size of about 100 nm. For the samples without Fe, the oxygen content was determined by iodometric titration. The chemical composition of oxides obtained at 900°C corresponds to the following formulae: La₂NiO_{4.15}, La_{1.5}Sr_{0.5}NiO_{4.03} and LaSrNiO_{3.92}.

Electrochemical stability and activity in ORR and OER was studied with cyclic voltammetry (CV) and CV with rotating disk electrode (RDE). As the reference samples well-studied NiOOH and Ni(Fe)OOH were used. As the result of this work, it is shown that in the ORR, La_{0.5}Sr_{1.5}Fe_{0.4}Ni_{0.6}O₄ and LaSrNiO₄ oxides show low catalytic activity that practically does not differ a lot from that for carbon. At the same time, it was found that in the OER, all Fe-containing oxides are more active than pure nickelates. In this case, after normalizing curves to the surface-active centers, Ni(Fe)OOH becomes the most active at potentials E < 1.55 V, and La_{0.5}Sr_{1.5}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O₄ at E > 1.55 V.

Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и уг- леродных нанотрубок как электродный материал для емкост- ной деионизации воды

Бахия Тамуна

Руководитель: д.х.н. Хамизов Р.Х., к.х.н. Баранчиков А.Е.

Научно-технический прогресс невозможен без создания и использования новых материалов с неизвестными ранее свойствами. К числу таких материалов относятся аэрогели - чрезвычайно легкие и высокопористые (99% и выше) материалы, обладающие плотностью, сравнимой с плотностью газов, но по прочности сравнимые с твердыми телами. Немногочисленные работы, опубликованные в последние годы, свидетельствуют об актуальности изучения и возможности применения электропроводящих композитных

аэрогелей с высокой пористостью и развитой поверхностью в качестве электродов для емкостной деионизации воды – перспективного направления в области деминерализации водных растворов. Одна из проблем состоит в том, что гибридные аэрогели из углеродных нанотрубок и графена являются гидрофобными материалами и обладают водоотталкивающими свойствами.

В связи с этим *целью* нашей работы является получение высокопористого электропроводящего и гидрофильного материала для емкостной (мембранной) деионизации воды. Наши *задачи*:

- отработка всех химических стадий синтеза композитного аэрогеля из углеродных нанотрубок и оксида графена (получаемого, в свою очередь, из графита) с использованием известных и модифицированных методик;
- разработка методики лиофилизации полученного композитного материала;
- изучение физико-химических свойств конечного продукта;
- создание на его основе пористых электродов и испытание возможности осуществления емкостной деионизации.

Первой частью нашей работы был синтез оксида графена модифицированным методом Хаммерса. Синтез проводили из мелкодисперсного графита воздействием сильных окислителей. Следующие стадии – получение коллоидного раствора на основе оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок, восстановление композиционного материала с использованием глюкозы, лиофильная сушка, микроволновая обработка и гидрофилизация синтезированного аэрогеля.

В ходе работы была разработана модифицированная методика синтеза электропроводящего аэрогеля на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок, отличающаяся от известных тем, что в качестве восстановителя оксида графена в условиях получения промежуточного композитного гидрогеля используется глюкоза, а также тем, что стадии термической обработки промежуточного и конечного продуктов проводят с помощью СВЧ – излучения. Была предложена методика гидрофилизации аэрогеля без потери его электропроводности. С помощью предложенных методик были получены образцы, самый легкий из которых имел плотность $0,02 \text{ г/см}^3$, пористость 99,1%, суммарный объем пор $46,5 \text{ см}^3/\text{г}$, электропроводность $2 \pm 0,2 \text{ См/м}$, удельную площадь поверхности мезопор – до $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученный аэрогель был использован для изготовления образцов электродов для емкостной мембранной деионизации. Обратимая электросорбционная емкость электродов по хлориду натрия при внешнем напряжении 1,2 В составила 67 мг/г при исходной концентрации соли 1 г/л (при статическом режиме) и 20 мг/г – при концентрации 0,1 г/л (в динамическом режиме).

Публикации студента

По теме работы:

1. Бахия Тамуна, Хамизов Руслан Хажсетович, Конов Магомет Абубекирович, Бавижев Мухамед Данильевич, *Способ получения электропроводящего гидрофильного аэрогеля на основе композита из графена и углеродных нанотрубок* // **Заявка на изобретение:** 2017135559, 05.10.2017;
2. Хамизов Р. Х., Бахия Т., Конов М. А., Бавижев М. Д. *Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды* // **II Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры"**, Тамбов, 15 - 17 ноября 2017 года, с. 375-377;
3. Бахия Т. *Синтез и исследование свойств гидрофильного электропроводящего аэрогеля из углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017"**, Москва, 20 апреля 2017 года, с. 8;

4. Бахия Т., Хамизов Р. Х., Конов М. А., Бавижев М. Д. *Синтез и исследование свойств гидрофильного электропроводящего аэрогеля из углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена* // **55-ая Международная научная студенческая конференция, МНСК-2017**, г. Новосибирск, 2017 год, с. 88-89;
5. Бахия Т., Хамизов Р.Х. *Получение аэрогеля из восстановленного оксида графена и многослойных углеродных нанотрубок для емкостной деионизации воды* // **XVI Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии"**, Звенигород, 17-19 ноября 2017 года;
6. Бахия Т., Хамизов Р. Х. *Синтез и исследование свойств гидрофильного электропроводящего аэрогеля из углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена* // **VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, 11-14 апреля 2017 года, с. 30-31;
7. Бахия Т., Хамизов Р. Х. *Синтез и исследование свойств гидрофильного электропроводящего аэрогеля из углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена* // **XVIII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых "ХХТ-2017"**, Томск, 29 мая - 1 июня 2017 года, с. 27-28;
8. Бахия Т., Хамизов Р. Х. *Синтез и исследование свойств аэрогеля из многослойных углеродных нанотрубок и восстановленного оксида графена* // **Международная конференция "Наноматериалы. Новые методы синтеза"**, Москва, 16-18 мая 2017 года, с. 33-34;
9. Бахия Т., Хамизов Р.Х., Володина М.О. *Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды* // **VI Молодежная научная школа-конференция "Химия, физика, биология: пути интеграции"**, Москва, 18-20 апреля 2018 года, с. 12-13;
10. Бахия Т. *Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Москва, апрель 2018 года;
11. Бахия Т., Хамизов Р.Х., Володина М.О. *Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды* // **Всероссийский ежегодный конкурс научно-исследовательских работ "Студент-исследователь"**, Казань, апрель 2018 года;
12. Бахия Т. *Электропроводящий гидрофильный аэрогель на основе композита из восстановленного оксида графена и углеродных нанотрубок как электродный материал для емкостной деионизации воды* // **73-и Дни науки студентов НИТУ «МИСиС», международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции**, Москва, апрель 2018 года, том 1, с. 519-520.

Другие публикации студента:

13. Климонский С.О., Бахия Т., Кнотко А.В., Лукашин А.В. *Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO_2 и пленок коллоидных кристаллов на их основе* // **Доклады Академии наук**, Наука (М.), 2014, том 457, № 1, с. 50-52, DOI: 10.7868/S0869565214190153; Klimonsky S.O., Bakhia T., Knotko A.V., Lukashin A.V., *Synthesis of narrow-dispersed SiO_2 colloidal particles and colloidal crystal films based on them* // **Doklady Chemistry**, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2014, № 1, v. 457, p. 115-117;
14. Бахия Т., Хамизов Р.Х., Бавижев М.Д., Конов М.А. *Влияние СВЧ-обработки клиноптилолита на его ионообменные кинетические свойства* // **Сорбционные и хроматографические процессы**, издательство ВГУ (Воронеж), том 16, № 6, с. 803-812;

15. [Бахия Т.](#), Баранчиков А.Е., Горелик В.С., Климонский С.О. *Локальная оптическая спектроскопия пленок фотонных кристаллов опалового типа* // **Кристаллография**, издательство ФГУП Издательство "Наука" (Москва), том 62, № 5, с. 815-818;
16. [Бахия Т.](#) *Синтез фотонных кристаллов из диоксида кремния с квантовыми точками золота* // **XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015"**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, с. 11;
17. [Бахия Т.](#) *Синтез фотонных кристаллов с квантовыми точками золота* // **53-я Международная научная студенческая конференции МНСК-2015**, Секция ХИМИЯ, Редакционно-издательский центр НГУ, 2015, с. 95;
18. [Бахия Т.](#), Климонский С.О. *Синтез фотонных кристаллов с квантовыми точками золота* // **XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, МГУ имени М.В. Ломоносова, 2015, с. 39-40;
19. [Бахия Т.](#) *Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO_2 и пленок коллоидных кристаллов на их основе* // **XXI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2014"**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, с. 9;
20. [Bakhia T.](#), Knotko A.V., Klimonsky S.O., Stepanov A.L. *Synthesis of thin colloidal crystal films and monolayer masks for metal ions implantation* // **Abstracts of XII International Conference on Nanostructured Materials**, Moscow, 2014, p. 988;
21. [Бахия Т.](#), [Климонский С.О.](#), [Степанов А.Л.](#) *Синтез микросферных масок из коллоидных микрочастиц SiO_2 и их применение для ионной имплантации*// **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы"**, Звенигород, 14-16 ноября 2014 года, тезисы, с. 31-32;
22. [Бахия Т.](#) *Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и фотонных кристаллов на их основе* // **XX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2013"**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, с. 11;
23. Климонский С.О., [Бахия Т.](#), Бородинов Н.С., Верещагина Н.Ю., Кнотько А.В. *Синтез композитов опал-фоторезист, инвертированных структур и сред с периодическим распределением центров свечения на их основе* // **Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2013**, Звенигород, 23-27 сентября 2013 года, с. 403-404;
24. Klimonsky S.O., [Bakhia T.](#), Borodinov N.S., Knotko A.V., Vereschagina N.Yu *Design of 3D optical media with periodically distributed emitting centers* // **Conference Proceedings of International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013, 9-13 September 2013)**, Ukraine, 2013, p. 46–47;
25. Кузнецов А.С., [Бахия Т.](#) *Получение фотонных кристаллов с наночастицами золота и изучение их свойств* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017"**, Москва, 20 апреля 2017 года;
26. Кузнецов А., [Бахия Т.](#) *Синтез и оптическая спектроскопия полимерных плёнок фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала, модифицированных наночастицами золота* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2018"**, Москва, апрель 2018 года.

Conductive and hydrophilic reduced graphene oxide/carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water

Bakhia Tamuna

Scientific advisors: *Doctor of Chemical Sciences Khamizov R.Kh., PhD in Chemistry Baranchikov A.E.*

Scientific and technological progresses are impossible without the creation and use of new materials with previously unknown properties. These materials include aerogels - extremely lightweight and highly porous (99% and more) materials with **the** density comparable to that of gases, but with strength close to solids. A few works published in recent years indicate the relevance of studying and the possibility of using conductive composite aerogels with high porosity and developed surface as an electrode material for the capacitive deionization of water. This field is a promising direction in the demineralization of brackish water. Unfortunately, composite materials, which based on carbon nanomaterials, are hydrophobic and have water-repellent properties.

In this context, the aim of this work is to obtain highly porous conductive and hydrophilic material for the membrane capacitive deionization (MCDI) of water. We have set the following tasks:

- to work out all the chemical stages of the synthesis of composite aerogel from carbon nanotubes and graphene oxide (obtained, in its turn, from graphite) using well-known and modified methods;
- to develop a procedure for hydrophilization of the obtained composite material;
- to study of the physical and chemical properties of the final product;
- to create porous electrodes (composite-based) and testing the possibility of carrying out the MCDI.

The first part of our work was the synthesis of the graphene oxide by the modified Hammers method. The synthesis was carried out from finely dispersed graphite by the action of strong oxidants. The next steps are the preparation of a colloidal solution based on graphene oxide and multilayered carbon nanotubes, the reduction of composite material using glucose, freeze drying, microwave treatment and the hydrophilization of synthesized aerogel.

In the course of the work, we developed a modified synthesis method of the conductive aerogel, which based on the composite of reduced graphene oxide and carbon nanotubes. The developed procedure differs from the known ones in that glucose is used as a reducer of graphene oxide under conditions of obtaining an intermediate composite hydrogel, and also the stages of heat treatment of the intermediate and carrying out final products with the microwave radiation. We have proposed a hydrophilization technique of the aerogel without its electrical conductivity decreasing. Samples were prepared using the proposed methods, the lightest of which had a density of 0,02 g/cm³, a porosity of 99,1%, a total pore volume of 46,5 cm³/g, an electrical conductivity of 2 ± 0.2 S/m, a specific mesopore surface area - up to 500 m²/g.

The synthesized aerogel was used for the fabrication of electrodes for capacitive membrane deionization. The reversible electrosorption capacity of electrodes for sodium chloride was 67 mg / g at the initial salt concentration of 1 g / l (in batch mode) at an external voltage of 1,2 V and 20 mg / g at a concentration of 0,1 g / l (at dynamic conditions).

Student publications

On the topic of work:

1. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Konov M. A., Bavizhev M. D., *Preparation of a conductive and hydrophilic aerogel based on a composite of graphene and carbon nanotubes* // **Application for invention:2017135559**, 05.10.2017;
2. Khamizov R.Kh., Bakhia T., Konov M.A., Bavizhev M. D. *Conductive and hydrophilic graphene-carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water* // **II International scientific and practical conference "Graphene and related structures"**, Tambov, 15 - 17 November 2017, p. 375-377;
3. Bakhia T. *The synthesis and the study of the properties of a hydrophilic electrically conductive aerogel made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide* // **XXIV International Conference "Lomonosov – 2017"**, Moscow, 20 April, 2017, p. 8;
4. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Konov M.A., Bavizhev M. D. *The synthesis and the study of the properties of a hydrophilic electrically conductive aerogel made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide* // **55th International scientific student conference, ISSC-2017**, Novosibirsk, 2017, p. 88-89;
5. Bakhia T., Khamizov R.Kh. *The production of aerogel from reduced graphene oxide and multilayered carbon nanotubes for capacitive deionization of water* // **XVI Conference of young scientists "Actual problems of inorganic chemistry"**, Zvenigorod, 17-19 November, 2017;
6. Bakhia T., Khamizov R.Kh. *The synthesis and the study of the properties of a hydrophilic electrically conductive aerogel made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide* // **VII Conference of young scientists on general and inorganic chemistry**, Moscow, April 11-14, 2017, p. 30-31;
7. Bakhia T., Khamizov R.Kh. *The synthesis and the study of the properties of a hydrophilic electrically conductive aerogel made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide* // **XVIII International scientific and practical conference of students and young scientists "XXT-2017"**, Tomsk, 29May - 1 June, 2017, p. 27-28;
8. Bakhia T., Khamizov R.Kh. *The synthesis and the study of the properties of a hydrophilic electrically conductive aerogel made of carbon nanotubes and reduced graphene oxide* // **International Conference "Nanomaterials: new methods of synthesis"**, Moscow, 16-18 May, 2017, p. 33-34;
9. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Volodina M.O. *Conductive and hydrophilic reduced graphene oxide/carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water* // **VI Youth scientific school-conference "Chemistry, Physics, Biology: ways of integration "**, Moscow, 18-20 April, 2018, p. 12-13;
10. Bakhia T. *Conductive and hydrophilic reduced graphene oxide/carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water* // **VIII Conference of young scientists on general and inorganic chemistry**, Moscow, April, 2018;
11. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Volodina M.O. *Conductive and hydrophilic reduced graphene oxide/carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water* // **All-Russian annual competition of research works "Student-researcher"**, Kazan, April, 2018;
12. Bakhia T. *Conductive and hydrophilic reduced graphene oxide/carbon nanotube composite aerogel as an electrode material for the capacitive deionization of water* // **73rd Days of Science (National University of Science and Technology «MISIS»)**, **International, interuniversity and institute scientific and technical conferences**, Moscow, April, 2018, v. 1, p. 519-520.

Other student's publications:

13. Klimonsky S.O., Bakhia T., Knotko A.V., Lukashin A.V., *Synthesis of narrow-dispersed SiO₂ colloidal particles and colloidal crystal films based on them* // **Doklady Chemistry**, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2014, № 1, v. 457, p. 115-117;
14. Bakhia T., Khamizov R.Kh., Bavizhev M.D., Konov M.A. *The effect of microwave treatment of clinoptilolite on its ion-exchange kinetic properties* // **Sorption and chromatographic processes**, 2016, v. 16, p. 280-289;
15. Bakhia T., Baranchikov A.E., Gorelik V.S., Klimonsky S.O. *Local Optical Spectroscopy of Opaline Photonic Crystal Films* // **Crystallography Reports, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation)**, v. 62, № 5, p. 815-818;
16. Bakhia T. *The synthesis of photonic crystals from SiO₂ with quantum dots of gold* // **XXII International Conference "Lomonosov-2015"**, [Electronic resource], Moscow: MAKS Press, 2015, p.11;
17. Bakhia T. *The synthesis of photonic crystals with quantum dots of gold* // **53rd International scientific student conference, ISSC-53, CHEMISTRY**, Publishing Center of NSU, 2015, p. 95;
18. Bakhia T., Klimonsky S.O. *The synthesis of photonic crystals with quantum dots of gold* // XIV Conference of Young Scientists "**Actual problems of inorganic chemistry: promising methods of synthesis of substances and materials**", Zvenigorod, 13-15 November, 2015, MSU, 2015, p. 39-40;
19. Bakhia T. *Synthesis of narrow-dispersed SiO₂ colloidal particles and colloidal crystal films based on them* // **XXI International Conference "Lomonosov-2014"**, [Electronic resource], Moscow: MAKS Press, 2014, p. 9;
20. Bakhia T., Knotko A.V., Klimonsky S.O., Stepanov A.L. *Synthesis of thin colloidal crystal films and monolayer masks for metal ions implantation* // **Abstracts of XII Int. Conf. on Nanostructured Materials**, Moscow, 2014, p. 988;
21. Bakhia T., Klimonsky S.O., Stepanov A.L. *The synthesis of masks from colloid microparticles SiO₂ and their application for ion implantation* // **XIII Conference of Young Scientists "Actual problems of inorganic chemistry: promising methods of synthesis of substances and materials"**, Zvenigorod, 14-16 November, 2014, p. 31-32;
22. Bakhia T. *Synthesis of narrow-dispersed SiO₂ colloidal particles and colloidal crystals based on them* // **XX International Conference «Lomonosov-2013»**, [Electronic resource], Moscow: MAKS Press, 2013, p. 11;
23. Klimonsky S.O., Bakhia T., Borodinov N.S., Vereschagina N.Yu, Knotko A.V. *The synthesis of composites, inverted structures and systems with a periodic distribution of the luminescent centers based on them* // **V All-Russian Conference on Nanomaterials, NANO 2013**, Zvenigorod, 23-27 September, 2013, p. 403-404;
24. Klimonsky S.O., Bakhia T., Borodinov N.S., Knotko A.V., Vereschagina N.Yu *Design of 3D optical media with periodically distributed emitting centers* // **Conference Proceedings of International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013, 9-13 September 2013)**, 2013, p. 46-47;
25. Kuznetsov A.S., Bakhia T. *The synthesis of photonic crystals with gold nanoparticles and study of their properties* // **XXIV International Conference «Lomonosov-2017»**, Moscow, 20 April, 2017;
26. Kuznetsov A.S., Bakhia T. *The synthesis and optical spectroscopy of polymer films of photonic crystals with an inverted opal structure modified with gold nanoparticles* // **XXV International Conference «Lomonosov-2018»**, Moscow, April, 2018.

Электроосаждение лития из суперконцентрированных растворов электролитов

Рулев А.А.

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

Металлический литий является материалом для отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов с наибольшей теоретически возможной удельной емкостью. Однако, на данный момент его использование невозможно из-за того, что литий имеет тенденцию к развитию морфологической нестабильности при электроосаждении. При осаждении литий формирует игольчатые структуры, которые приводят к снижению циклической устойчивости и серьезным проблемам с безопасностью. На данный момент не существует точного понимания механизма этого процесса, однако многие данные указывают на ключевую роль пассивационной пленки SEI (solid electrolyte interphase) на поверхности лития. Один из способов стабилизировать электролит и уменьшить толщину SEI – использовать суперконцентрированные электролиты. Эта концепция основывается на том, что сольватируя соль растворитель понижает свою активность и медленнее реагирует с металлическим литием.

Целью данной работы является расширение электрохимического окна стабильности электролита и модификация состава и свойств SEI путем увеличения концентрации электролита. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: определить влияние концентрации электролита на пассивацию литиевого электрода, определить, какие параметры SEI меняются при изменении концентрации электролита и как это влияет на морфологию электроосажденного лития. Так же для оценки свойств SEI и морфологии лития был применен метод нейтронной рефлектометрии, результаты которой так же необходимо было согласовать с другими аналитическими методиками.

Скорость пассивации лития была измерена при помощи спектроскопии электрохимического импеданса. При помощи электрохимических методик было оценено влияние концентрации электролита на кулоновскую эффективность электроосаждения лития. Так же для исследования процессов, протекающих при осаждении и растворении лития, использовались электрохимические кварцевые микровесы. Для определения толщины и состава SEI *in situ* был применен метод нейтронной рефлектометрии. Для подтверждения результатов, получаемых нейтронной рефлектометрией, морфология осажденного лития была изучена при помощи АСМ и РЭМ.

Как показали измерения электрохимического импеданса, увеличение концентрации электролита действительно приводит к стабилизации литиевого электрода и уменьшению скорости его пассивации. Нейтронная рефлектометрия так же подтверждает, что образующийся в суперконцентрированных электролитах SEI действительно тоньше, чем в разбавленных, однако кулоновская эффективность осаждения лития в таких условиях по-прежнему остается невысокой.

В работе было показано, что при увеличении концентрации электролита действительно увеличивается его стабильность и замедляется пассивация лития. Также была отработана и успешно использована методика *in situ* нейтронной рефлектометрии, результаты которой согласуются с другими широко распространенными методиками. Так же было показано, что уменьшение толщины SEI за счет использования суперконцентрированных электролитов не оказывает существенного влияния на морфологию электроосажденного лития.

Публикации студента:

1. Petrenko V.I., Gapon I.V., Rulev A.A., Ushakova E.E., Kataev E.Yu., Yashina L.V., Itkis D.M., Avdeev M.V., *Studies of electrochemical interfaces by TOF neutron reflectometry at the IBR-2 reactor* // **Journal of Physics: Conf. series**, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/994/1/012006
2. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bondarchuk V.I., Ushakova E.E., Petrenko V.I., Gapon I.V., Tomchuk V.A., Matveev V.A., Pleshanov N.K., Kataev E.Yu., Yashina L.V., Itkis D.M., *Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry* // **Applied Surface Science**, 2018, doi 10.1016/j.apsusc.2017.01.290
3. Kataev E.Y., Usachov D.Y., Frolov A.S., Rulev A.A., Volykhov A.A., Kozmenkova A.Y., Krivenkov M., Marchenko D., Varykhalov A., Kuznetsov M.V., Vyalikh D., Yashina, L.V., *Native and graphene-coated flat and stepped surfaces of TiC* // **Carbon**, 2018, doi 10.1016/j.carbon.2018.02.065
4. Rulev A.A., Avdeev M.V., Petrenko V.I., Gapon I.V., Itkis D.M. *In situ monitoring of lithium electrodeposition using neutron reflectometry* // **International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2**, Dubna, Russia, October 9-12, 2017.
5. Rulev A.A., Ushakova E.E., Kataev E.Yu., Gapon I.V., Petrenko V.I., Itkis D.M., Avdeev M.V. *Operando neutron reflectometry study of lithium plating in alkyl-carbonate electrolytes* // **10th central European training school on neutron techniques**, Budapest, Hungary, May 2-6, 2016

Electrodeposition of Lithium from superconcentrated electrolytes

Rulev A.A.

Руководитель: Ph.D, leading researcher, Itkis D.M.

Metal lithium is the most desired negative electrode material for the Li-ion batteries due to its highest theoretical capacity. However, nowadays its application is hindered by tendency to develop morphological instability during electrodeposition. During deposition process lithium tends to form needle-like structures, which lead to irreversible capacity loss and safety concerns. Up to now there is no clear understanding of underlying mechanisms of this process, but most authors highlight the key role of SEI layer on lithium. A possible approach to influence this layer is to utilize superconcentrated electrolytes. This concept is based on increased stability of solvent molecules solvating ions.

Purpose of this work is to broaden electrochemical stability window and to modify SEI composition and properties by increasing concentration of electrolyte. The goals are to investigate influence of electrolyte concentration on lithium electrode passivation ability and further on the morphology of electrodeposited lithium. Also, goals were to validate the neutron reflectometry method and utilize it for in situ monitoring of lithium electrodeposition.

Passivation rate was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy. Coulombic efficiency of lithium electrodeposition was evaluated using electrochemical techniques. Moreover, to investigate processes occurring during lithium electroplating we have utilized EQCM technique. Neutron reflectometry was utilized to monitor SEI formation and lithium electrodeposition in situ. To validate results from NR and to investigate lithium morphology AFM, SEM and visible light microscopy were used.

Impedance measurements have confirmed that increasing concentration do stabilize the electrolyte. Neutron reflectometry studies also confirmed that SEI layer formed in concentrated electrolytes is much thicker than in dilute ones. However, coulombic efficiency measurements and morphology observations indicated that increase of concentration has no effect on lithium morphology.

In this work it was shown that increasing of concentration does stabilize electrolyte. Neutron reflectometry was validated using AFM and successfully utilized to monitor SEI formation. However, it was demonstrated that decrease of SEI thickness and stabilization of electrolyte have no effect on lithium morphology.

Publications:

1. Petrenko V.I., Gapon I.V., Rulev A.A., Ushakova E.E., Kataev E.Yu., Yashina L.V., Itkis D.M., Avdeev M.V., *Studies of electrochemical interfaces by TOF neutron reflectometry at the IBR-2 reactor // Journal of Physics: Conf. series*, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/994/1/012006
2. Avdeev M.V., Rulev A.A., Bondarchuk V.I., Ushakova E.E., Petrenko V.I., Gapon I.V., Tomchuk V.A., Matveev V.A., Pleshanov N.K., Kataev E.Yu., Yashina L.V., Itkis D.M., *Monitoring of lithium plating by neutron reflectometry // Applied Surface Science*, 2018, doi 10.1016/j.apsusc.2017.01.290
3. Kataev E.Y., Usachov D.Y., Frolov A.S., Rulev A.A., Volykhov A.A., Kozmenkova A.Y., Krivenkov M., Marchenko D., Varykhalov A., Kuznetsov M.V., Vyalikh D., Yashina, L.V., *Native and graphene-coated flat and stepped surfaces of TiC // Carbon*, 2018, doi 10.1016/j.carbon.2018.02.065
4. Rulev A.A., Avdeev M.V., Petrenko V.I., Gapon I.V., Itkis D.M. *In situ monitoring of lithium electrodeposition using neutron reflectometry // International Conference "Condensed Matter Research at the IBR-2*, Dubna, Russia, October 9-12, 2017.
5. Rulev A.A., Ushakova E.E., Kataev E.Yu., Gapon I.V., Petrenko V.I., Itkis D.M., Avdeev M.V. *Operando neutron reflectometry study of lithium plating in alkyl-carbonate electrolytes // 10th central European training school on neutron techniques*, Budapest, Hungary, May 2-6, 2016

Биорезорбируемые макропористые керамические материалы в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полученные с использованием стереолитографической 3D-печати

Курбатова С.А.

Руководители: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

Материалы, предназначенные для костной имплантации, должны быть биосовместимыми, osteoconductive и способными к резорбции. Фосфаты кальция (ФК) с соотношением $\text{Ca/P} < 1,67$ биосовместимы за счет сходства с неорганической составляющей естественной костной ткани человека, а их способность к резорбции возрастает с уменьшением соотношения Ca/P . Получение хороших osteoconductive свойств, обусловленных высокой проницаемостью и пористостью, возможно с использованием методов 3D-печати (напр., стереолитографии) в процессе формования.

Цель данной работы – получение резорбируемых макропористых керамических кальцийфосфатных материалов с соотношением $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1$ с использованием для формования метода стереолитографической печати, а также исследование их свойств. Объектами исследования стали порошки пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{Ca/P}=1$; 0 мол.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ($\text{Ca/P}=0,5$, 100 мол.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), порошковые смеси, содержащие 5, 10, 15, 20 и 50% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, суспензии для стереолитографической печати, прекерамические полуфабрикаты «полимер – порошок ФК», а также плотная и макропористая керамика в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с заданной архитектурой порового пространства (типа «гироид»).

Для синтеза исходных порошков к растворам кислот (поли- или пирофосфорной), полученных с помощью ионного обмена (статическим и динамическим методом) из раство-

ров поли- или пирофосфата натрия, приливали раствор ацетата кальция, смешанный с водным раствором аммиака, и доводили до pH = 10. После фильтрования и сушки были получены рентгеноаморфные осадки гидратированных ФК $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полученные порошки смешивали в заданных соотношениях, дезагрегировали и подвергали термической обработке при $T=500^\circ\text{C}$. После предварительной термообработки порошки обладали серой окраской, обусловленной присутствием продуктов термической деструкции побочного продукта реакции – ацетата аммония. Затем эти порошки дезагрегировали с ПАВ и использовали для приготовления светоотверждаемых суспензий для стереолитографической печати. Присутствие в суспензии, предназначенной для формования, окрашивающего компонента позволяло значительно улучшить латеральное разрешение печати. Полученные в результате стереолитографической печати прекерамические полуфабрикаты состава «полимер-порошок фосфата кальция» подвергали термической обработке для удаления полимера и получения керамики заданного состава и архитектуры.

Фазовый состав керамики был представлен $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, тремелитом $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ и $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Полифосфат кальция рассматривался как спекающая (до 20%) и/или порообразующая добавка при получении керамики. Пористость полученных с помощью стереолитографической печати керамических материалов составляла более 85%, а прочность на сжатие достигала 2-3 МПа. Исследования материалов *in vitro*, включая тесты на цитотоксичность, а также растворимость в нейтральной и кислой среде, показали, что полученные материалы являются биосовместимыми и характеризуются достаточной скоростью резорбции.

Разработанные макропористые керамические материалы в системе $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, обладают высокими остеокондуктивными свойствами и могут быть рекомендованы для использования в качестве костных имплантатов непосредственно или в качестве неорганической резорбируемой основы для конструкций тканевой инженерии.

Публикации студентки:

1. Сафронова Т.В., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Порошок пирофосфата кальция, синтезированный из пирофосфорной кислоты и ацетата кальция, для получения биокерамики // *Материаловедение*, 7(7), 41-48. <https://istina.msu.ru/publications/article/27425006/>
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В. Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики // *Неорганические материалы*, 51(11): 1269–1276, 2015. <http://elibrary.ru/item.asp?doi=10.7868/S0002337X15110093>
3. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В. Способ получения порошка пирофосфата кальция // Патент РФ №2016120934, 27.05.2016
4. Kurbatova S.A., Safronova T.V., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Karpushkin E.A. Osteoconductive bioceramics based on calcium pyrophosphate // Abstracts of 1st biennial conference: “Biomaterials for Healthcare. Biomaterials For Tissue And Genetic Engineering And The Role Of Nanotechnology”, October 17-20, 2016, Rome, Italy, pp. 383-386
5. Курбатова С.А., Тихонов А.А., Сафронова Т.В., Евдокимов П.В., Карпушкин Е.А., Селезнева И.И. *In vitro* исследование биокерамики на основе резорбируемых фосфатов кальция // *Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»*, 18 декабря 2017 года, Москва, с. 78-79

Bioresorbable macroporous ceramic materials in the system of $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ obtained by means of stereolithographic 3D-printing

Kurbatova S.A.

Scientific advisors: Ph.D., Senior Researcher Safronova T.V., Ph.D., Assist. Prof. Evdokimov P.V.

Materials for bone implantation should be biocompatible, osteoconductive and resorbable. Calcium phosphates (CP) with the Ca/P ratio less than 1,67 are biocompatible due to the similarity with the inorganic constituent of native bone tissue, and their resorption ability increases with a decrease of the Ca/P ratio. Obtaining of good osteoconductive properties (due to high penetration and porosity) is possible by means of 3D printing methods (for example, stereolithography) used as a way of molding.

The aim of this work was to create resorbable macroporous calcium phosphate ceramic materials with the $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1$ ratio using stereolithographic printing for molding, as well as ceramics properties investigation. The powders of calcium pyrophosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Ca/P=1; 0 mol.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), calcium polyphosphate $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (Ca/P=0,5, 100 mol.% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$), powder mixtures containing 5, 10, 15, 20 и 50% $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, suspensions for stereolithographic printing, pre-ceramic composite materials "polymer – powder of CP", as well as dense and macroporous ceramics in the system $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ with a pre-defined pore architecture (such as a "gyroid") were the objects of this study.

To synthesize the initial powders, a solution of calcium acetate mixed with an aqueous solution of ammonia was added to acid solutions (poly- or pyrophosphoric) obtained by ion exchange (static and dynamic method) from sodium poly- or pyrophosphate, and pH was adjusted to 10. After filtration and drying, X-ray amorphous precipitates of hydrated CP $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were obtained. Then the CP powders were mixed in predetermined proportions, disaggregated, and heat treated at $T=500^\circ\text{C}$. Powders after preliminary heat treatment had a gray color due to the presence of ammonium acetate (by-product) thermal decomposition products. After that, these powders were disaggregated with the surfactant and used to prepare light-curing suspensions for stereolithographic printing. The presence of the coloring component in the slurry allowed to improve significantly the lateral resolution of the printing. The pre-ceramic products "polymer – calcium phosphate powder" obtained by stereolithography, were subjected to heat treatment to remove the polymer and obtain ceramics of the pre-determined composition and architecture.

The phase composition of the ceramics was represented by $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, tromelite $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ and $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Calcium polyphosphate was considered as a sintering (up to 20%) and/or pore-forming additive in the preparation of ceramics. The porosity of the ceramic materials obtained by stereolithography was more than 85%, and the compressive strength reached 2-3 MPa. In vitro studies of materials, including tests for cytotoxicity and solubility in neutral and acidic environment, revealed that the materials are biocompatible and characterized by a sufficient rate of resorption.

The developed macroporous ceramic materials in the $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ system have high osteoconductive properties and can be recommended for using as bone implants directly or as an inorganic resorbable basis for tissue engineering scaffolds.

Publications:

1. Safronova T.V., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Knot'ko A.V., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I. *Calcium pyrophosphate powder for production of bioceramics synthesized from pyrophosphoric acid and calcium acetate* // **Inorganic Materials: Applied Research**, 2017, v.8(1), 118–125. <https://doi.org/10.1134/S2075113317010348>

2. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Larionov, D.S., Kozlov D.A., Evdokimov P.V. *Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics* // **Inorganic Materials**, 51(11): 1177–1184, 2015. <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS0020168515110096>
3. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Larionov D.S., Kozlov D.A., Evdokimov P.V. *The method for preparation of calcium pyrophosphate powder*, **Russian Federation patent application**, RU 2016120934, from 27.05.2016
4. Kurbatova S.A., Safronova T.V., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Karpushkin E.A. *Osteoconductive bioceramics based on calcium pyrophosphate* // Abstracts of **1st biennial conference: "Biomaterials for Healthcare. Biomaterials For Tissue And Genetic Engineering And The Role Of Nanotechnology"**, October 17-20, 2016, Rome, Italy, pp. 383-386
5. Kurbatova S.A., Tikhonov A.A., Safronova T.V., Evdokimov P.V., Karpushkin E.A., Selezneva I.I. *In vitro study of bioceramics based on resorbable calcium phosphates* // Abstracts of **All-Russian Conference "Biomaterials in medicine"**, Moscow, 2017, pp. 78-79.

Синтез и свойства композитов восстановленного оксида графена и дисульфида молибдена для применения в фотовольтаических устройствах

Раджабзода Ш.С.

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

Одной из наиболее актуальных областей применения двумерных материалов являются солнечные батареи - устройства, преобразующие энергию солнечного света в электрический ток. Графен и однослойные дихалькогениды переходных металлов (ДПМ) являются перспективными материалами для ультратонких оптоэлектронных устройств следующего поколения. Помимо схожести микроструктуры и механических свойств, оба материала объединяет полупроводниковый характер проводимости, общность носителей заряда (дырочно-проводящие материалы), наличие эффекта фотопроводимости. Графен является слабым поглотителем солнечного света, однако поглощает в широком диапазоне частот от ультрафиолетовой до инфракрасной области и обладает перспективными фотопроводящими свойствами для создания мультиспектральных детекторов. Монослои ДПМ обладают существенно большим потенциалом в качестве поглотителей солнечного света.

В данной работе исследовался восстановленный оксид графена (ВОГ), полученный с помощью модифицированного метода Тура, с последующим сольвотармальным восстановлением в среде органических растворителей. Образцы охарактеризованы с привлечением современного комплекса методов физико-химического анализа. Установлено, что этанол и изопропанол являются не только средой проведения реакций, но и универсальным реагентом – восстановителем. Установлено, что эффект от присутствия растворенных восстановителей ($\text{N}_2\text{H}_4\text{SO}_4$, NaBH_4) в спиртовой среде не существенен. Согласно данным КР-спектроскопии, в спектрах оксида графена и восстановленного оксида графена присутствуют два главных пика: G-линия, характеризующая колебания системы sp^2 углеродных связей ($\sim 1580 \text{ см}^{-1}$) (графитоподобная зона), и D-линии (дефектная зона) ($\sim 1330 \text{ см}^{-1}$). Считается, что появление D-линии для образцов оксида графена и восстановленного оксида графена свидетельствует об образовании дефектной структуры по отношению к графиту.

Согласно данным ИК-спектроскопии можно утверждать, что восстановление кислородсодержащих групп оксида графена (C=O, -OH, C-OH, C-O-C) происходит практически полностью. Спектры РФЭС оксида графена и восстановленного оксида графена также подтверждают результаты ИК-спектроскопии. В фотоэлектронном спектре C 1s оксида графена отчетливо наблюдаются два пика с энергиями связи 284,6 и 286,5 эВ, которые приписаны связям C-C и C-O-C. Два наблюдающихся дополнительных состояния с энергиями связи 287,8 и 289,0 эВ соответствуют группам C=O и C(O)O. Для определения их относительных концентраций было использовано описание низкоэнергетического состояния спектром восстановленного оксида графена, уширенного для наилучшего его описания и нормированного в области π - π^* сателлита ($\sim 290,5$ эВ).

Методом межфазного нанесения получены композитные пленки MoS₂-VOG состоящие из вертикально выровненных листов ДПМ, равномерно покрывающих поверхность пленок VOG. Синтезирован нанокompозит MoS₂-VOG путем простого сольвотермального метода. Анализ данных РЭМ указывает на корреляцию соотношения MoS₂ : VOG с микроструктурой и оптическими свойствами продукта.

Публикации:

1. Мешков Г. Б., Синицына О. В., Раджабзода Ш.С., Григорьева А. В., Яминский И. В. Сканирующая резистивная микроскопия оксидов графена // *Наноиндустрия* 7, 78 (2017), 48–53.
2. Раджабзода Ш.С., Синтез и свойства композитов восстановленного оксида графена и дисульфида молибдена для применения в фотовольтаических устройствах // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018.
3. Раджабзода Ш.С., Высокоэффективное сольвотермальное восстановление крупночашуйчатого оксида графена для применения в органической электронике // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2017, с.118-119.
4. Раджабзода Ш.С., Восстановление оксида графена сольвотермальным методом и синтез плёнок на их основе // **XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, 2017, с.470-471.
5. Раджабзода Ш.С., Получение плёнок оксида графена и дисульфида молибдена для фотовольтаических устройств // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017»**, 2017.
6. Синицына О. В., Мешков Г. Б., Григорьева А. В., Раджабзода Ш.С., Яминский И. В. Сканирующая зондовая микроскопия оксидов графита и графена: поиск новых материалов для электронного носа // *Восьмой международной конференции "Современные достижения бионаноскопии"* (2016), Москва, с. 22.

Synthesis and properties of reduced graphene oxide and molybdenum disulphide composites for the application of photovoltaic devices

Radzhabzoda Sh.S.

Supervisor: Ph.D., associate professor Grigoryeva A. V.

One of the most relevant areas of application of two-dimensional materials are solar batteries - devices that convert the energy of sunlight into electric current. Graphene and single-layer transition metal dichalcogenides (TDM) are promising materials for ultrathin optoelectronic devices, the next generation. Both materials are hole-transport materials (HTM) which are promising for flexible electronics. Graphene is a poor absorber of sunlight providing visible light absorption by 2.3%. Monolayers of TDM also have potential as absorbers of sunlight and can include ultra-thin photoelectric devices due to their semiconductor nature.

In this paper, a reproducible method for obtaining reduced graphene oxide from organic solvents is used, the samples were characterized with the use of a modern complex of physical and chemical analysis methods. It is established that ethanol and isopropanol can be not only the reaction medium, but also a universal reagent - a reducing agent. According to the Raman spectroscopy data, two main peaks are present in the spectra of graphite, graphene oxide, and reduced graphene oxide: the G line characterizing the sp^2 vibrations of the carbon bonds ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) (graphite-like zone) and the D-line (defect zone) ($\sim 1330\text{ cm}^{-1}$). It is believed that the appearance of a D-line for samples of graphene oxide and reduced graphene oxide indicates the formation of a defective structure with respect to graphite.

According to IR spectroscopy data, it can be argued that the reduction of oxygen-containing groups of graphene oxide (C = O, -OH, C-OH, C-O-C) occurs almost completely. The XPS spectra of graphene oxide and reduced graphene oxide also confirm the results of IR spectroscopy. In the photoelectron spectrum of C 1s graphene oxide, two peaks with binding energies of 284.6 and 286.5 eV, which are attributed to the C-C and C-O-C bonds, are clearly observed. For an adequate description of the spectrum, it is necessary to introduce two additional states with binding energies of 287.8 and 289.0 eV, which correspond to the groups C = O and C (O) O. To determine their relative concentrations, the low-energy state was described by the spectrum of the reduced graphene oxide, broadened for its best description and normalized in the π - π^* satellite region ($\sim 290.5\text{ eV}$).

The MoS₂-rGO nanocomposite consisting of vertically aligned superfine MoS₂ sheets uniformly covering the entire surface of rGO was synthesized using a simple hydrothermal method. The SEM analysis clearly shows the influence of the GO mass percentage on the morphology of the nanocomposite and the role of rGO as a potential substrate for obtaining such a unique morphology.

Publications:

1. Meshkov G., Sinitsyna O., Radzhabzoda Sh., Grigoryeva A., Yaminsky I.V. *Scanning resistance microscopy of graphene oxides* // **Nanoindustry**, 7, 78 (2017), 48–53.
2. Radzhabzoda Sh., *Synthesis and properties of reduced graphene oxide and molybdenum disulphide composites for the application of photovoltaic devices* // **25th International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists “Lomonosov – 2018”**, 2018.

3. Radzhabzoda Sh., *Highly effective solvothermal reduction of coarse-scaled graphene oxide for use in organic electronics // 16th Conference of Young Scientists "Actual problems of inorganic chemistry: from fundamental research to advanced technologies"*, School of young scientists "Materials for electrochemical energy", 2017, p.118-119.
4. Radzhabzoda Sh., *Reduction of graphene oxide by solvothermal method and synthesis of films based on them // 14th Russian annual conference for young scientists and post-graduate students "Physical Chemistry and Technology of Inorganic Materials"*, 2017, p.470-471.
5. Radzhabzoda Sh., *Obtaining films of graphene oxide and molybdenum disulphide for photovoltaic devices // 24th International Scientific Conference of Students, Post-graduates and Young Scientists "Lomonosov – 2017"*, 2017.
6. Sinitsyna O., Meshkov G., Grigoryeva A., Radzhabzoda Sh., Yaminsky I.V. *Scanning probe microscopy of graphite and graphene oxides: search for new materials for the electron nose // 8th International Conference "Modern Advances in Bionanoscropy"* (2016), Moscow, p.22.

Остеокондуктивные биоматериалы для костной пластики на основе гидрогелей, наполненных фосфатами кальция

Тихонов А.А.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

При восстановлении функций поврежденных костных тканей и замене утраченной кости необходимо использовать имплантаты из различных материалов. При введении полимерной фазы, обладающей вязкоупругими механическими свойствами, возможно создание композиционного материала, который обратимо деформируется в относительно широких пределах без заметных механических напряжений. Помимо подобия химического состава, архитектура материала должна способствовать протеканию биологических потоков, прорастанию нативной костной ткани (т.е. формировать остеокондуктивные свойства) и определять необходимые механические характеристики (прочность/жесткость).

Целью работы стала разработка остеокондуктивных композиционных материалов с вязкоупругими свойствами на основе наполненных фосфатами кальция гидрогелей для их использования при реконструкции костной ткани. Основными задачами были синтез слоистых фосфатов кальция (брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и октакальциевого фосфата (ОКФ) $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), проектирование архитектуры остеокондуктивных высокопроницаемых механически совместимых материалов, апробация способов равномерного наполнения гидрогелей фосфатами кальция, определение основных параметров стереолитографической 3D-печати биокомпозитов гидрогель/фосфат кальция (тип и концентрация фотоинициатора, степень разбавления мономера, степень наполнения порошком), проведение реологических, механических и биологических испытаний полученных композитов.

В ходе данной работы исследовались гидрогели на основе полиэтиленгликоль диакрилата (ПЭГ-ДА), которые чаще всего используются для регенерации мягких тканей организма. Для создания композитов готовилась суспензия на основе водных растворов биологически совместимых ПЭГ-ДА ($M_w=700$ Да), фотоинициатора Irgacure[®] 819 (фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид), красителя хинолиновый желтый, а также наполнителя: а) синтезированных порошков брушита и ОКФ; б) солей

CaCl₂ или смеси NaH₂PO₄ и Na₂HPO₄. Композиты получали методом стереолитографической 3D-печати в результате реакции фотополимеризации жидкой суспензии под воздействием внешнего источника света - DLP-проектора 3D-принтера Ember (Autodesk, США).

Проведено математическое моделирование экспериментов по протеканию воды и одноосному одностороннему нагружению различных архитектур с открытой макропористостью с целью определения наиболее проницаемой и наименее жесткой архитектуры макропористого материала. Было показано, что наиболее проницаемыми и податливыми являются структуры Кельвина и типа «гироид» с 70% долей пор. Для суспензий различного состава определены фоточувствительность и критическая энергия полимеризации в зависимости от концентрации фотоинициатора, красителя и армирующей добавки. При наполнении суспензии порошком (до 10% масс.) удавалось получить композиты с равномерным распределением добавки по объему гидрогеля. Механические характеристики ненаполненных гидрогелей и композитов определялись в ходе реометрических осцилляционных испытаний. Упругие модули сдвига составили от 40 кПа до 400 кПа в зависимости от состава суспензии, вязкие модули сдвига – от 1 кПа до 6 кПа, что соответствует фактору потерь – в 2-8°.

Таким образом, в ходе работы разработан биокompозитный материал, по химическому составу и структуре сходный с нативной костной тканью, который обладает вязкоупругими механическими свойствами и обратимой деформацией до 20% и позволяет полноценно заполнять дефекты сложной формы.

Публикации студента:

1. **Тихонов А.А.**, Кукуева Е.В., Евдокимов П.В., Климашина Е.С., Путляев В.И., Щербаков И.М., Дубров В.Э. Синтез замещенного октакальциевого фосфата для наполнения композитных имплантатов на основе полимерных гидрогелей, сформированных стереолитографической 3D-печатью// **Неорганические материалы**, №11, 2018 – (в печати)
2. **Тихонов А.А.**, Евдокимов П.В., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю. О выборе архитектуры osteoconductive биокерамических имплантатов // **Материаловедение** – 2018 — (в печати)
3. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Филиппов Я.Ю., Сафронова Т.В., **Тихонов А.А.** *Исследование высококонцентрированных кальцийфосфатных суспензий для формирования биокерамики сложной архитектуры* // **Стекло и керамика**. — 2017 — № 10. — с. 43–46.
4. Кукуева Е.В., Путляев В.И., Сафронова Т.В., **Тихонов А.А.** *Композитная биокерамика на основе продуктов разложения октакальциевого фосфата* // **Стекло и керамика**. — 2017 — № 2.
5. Кукуева Е.В., Путляев В.И., **Тихонов А.А.**, Сафронова Т.В. *Октакальциевый фосфат как прекурсор для синтеза композитной биокерамики* // **Неорганические материалы**. — 2017 — Т. 53, № 2. — с. 198–205.
6. **Andrey Tikhonov**, Pavel Evdokimov, Valery Putlayev, Elena Klimashina, Yaroslav Filipov, Maria Kuzina. *Computational study of optimal implants geometry with respect to their osteoconductivity* // **Abstracts of 28th Annual conference of the European Society for Biomaterials (ESB 2017)**. Poster presentation at the conference, Athens, Greece, 2017.
7. **Tikhonov A.A.**, Evdokimov P.V., Kukueva E.V., Safronova T.V., Putlayev V.I. *Macroporous resorbable ceramics based on heat-treated calcium phosphates with layered structure*// **Abstracts of 1st biennial conference: “Biomaterials for Healthcare. Biomaterials For Tissue And Genetic Engineering And The Role Of Nanotechnology”**. Poster presentation at the conference, Rome, Italy, 2016.

Osteoconductive hydrogels filled with calcium phosphates for bone grafting

Tikhonov A.A.

Scientific advisors: Ph.D., Assoc.Prof. Putlayev V.I., Ph. D., Assist.Prof. Evdokimov P.V.

Implants based on various materials should be used for restoring the functions of damaged bone tissue and replacing the lost bones. When a polymer with viscoelastic mechanical properties is introduced, it is possible to create a composite material that reversibly deforms within relatively wide borders without significant mechanical stress. In addition to the similarity of the chemical composition, architecture of the material should facilitate the flow of biological streams, the native bone ingrowth (i.e., osteoconductive properties) and determine the required mechanical characteristics (strength/ stiffness).

The aim of the work was the development of osteoconductive composite materials with viscoelastic properties based on calcium phosphate-filled hydrogels for their use in the reconstruction of bone tissue. The main objectives were: a) synthesis of layered calcium phosphates (brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and octacalcium phosphate (OCP) $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$); b) architecture design of osteoconductive highly permeable and mechanically compatible materials; c) testing the ways of uniform filling of hydrogels by calcium phosphates; d) determination of stereolithography printing basic parameters of biocomposites hydrogel/calcium phosphate (type and concentration of photoinitiator, the degree of dilution of the monomer, the degree of powder filling); e) carrying out the rheological, mechanical and biology tests of the biocomposites.

In the course of this work, hydrogels based on polyethylene glycol diacrylate (PEG-DA), which are mostly used for the regeneration of the soft tissues of the body, were investigated. To create the biocomposite, slurry was prepared based on aqueous solution of biocompatible PEG-DA ($M_w = 700$ Da), photoinitiator Irgacure[®]819 (phenylbis (2,4,6-trimethylbenzoyl) phosphine oxide), quinoline yellow dye, and the filler: a) synthesized powders of brushite and OCP; b) salts of CaCl_2 or a mixture of NaH_2PO_4 and Na_2HPO_4 . The composites were prepared by means of stereolithography as a result of the photopolymerization reaction of the liquid suspension under the influence of an external light source - the DLP projector of the 3D printer Ember (Autodesk, USA).

The experiments on the flow of water and uniaxial one-sided loading of different architectures with open macroporosity were modelled to determine the most permeable and the least rigid architecture of macroporous material. It was shown that the Kelvin structures and the "gyroid" type with 70% pore fraction are the most permeable and flexible. For suspensions of different compositions, photosensitivity and critical polymerization energy are determined depending on the concentration of the photoinitiator, the dye and the reinforcing filler. When the suspension was filled with powder (up to 10% by weight), it was possible to obtain the composites with a uniform distribution of the additive in volume of the hydrogel. The mechanical characteristics of unfilled hydrogels and composites were determined by rheometric oscillation tests. Elastic shear modulus ranged from 40 kPa to 400 kPa depending on the composition of the slurry, viscous shear modulus - from 1 kPa to 6 kPa, which corresponds to the loss factor - at 2-8 °.

Thus, the biocomposite material has been developed that is similar in chemical composition and structure to native bone tissue, which possesses viscoelastic mechanical properties and reversible deforms up to 20% and allows full filling of defects of complex shape.

Publications:

1. **Tikhonov A.A.**, Kukueva E.V., Evdokimov P.V., Klimashina E.S., Putlayev V.I., Scherbackov I.M., Dubrov V.E. Synthesis of substituted octacalcium phosphate for filling composite

- implants based on polymer hydrogels formed by stereolithographic 3D printing// **Inorganic Materials**, 11, 2018 – (in press)
2. **Tikhonov A.A.**, Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Safronova T.V., Filippov Ya.Yu. On the architecture of osteoconductive bioceramic implants // **Materialovedenie** – 2018 — (in press)
 3. V. I. Putlyaev, P. V. Evdokimov, Y. Y. Filippov, Safronova T.V., **Tikhonov A.A.** *Investigation of highly concentrated calcium phosphate suspensions for forming bioceramic with complex architecture* // **Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)** — 2018 — Vol. 74, no. 9-10. — pp. 378–381.
 4. E. V. Kukueva, V. I. Putlyaev, T. V. Safronova, **A. A. Tikhonov**. *Composite bioceramic based on octacalcium phosphate decomposition products* / // **Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika)** — 2017 — Vol. 74, no. 1. — P. 67–72.
 5. E. V. Kukueva, V. I. Putlyaev, **A. A. Tikhonov**, T. V. Safronova. *Octacalcium phosphate as a precursor for the fabrication of composite bioceramics* // **Inorganic Materials** — 2017— Vol. 53, no. 2. — pp. 198–205.
 6. **Andrey Tikhonov**, Pavel Evdokimov, Valery Putlayev, Elena Klimashina, Yaroslav Filippov, Maria Kuzina. *Computational study of optimal implants geometry with respect to their osteoconductivity* // **Abstracts of 28th Annual conference of the European Society for Biomaterials (ESB 2017)**. Poster presentation at the conference, Athens, Greece, 2017.
 7. **Tikhonov A.A.**, Evdokimov P.V., Kukueva E.V., Safronova T.V., Putlayev V.I. *Macroporous resorbable ceramics based on heat-treated calcium phosphates with layered structure*// **Abstracts of 1st biennial conference: “Biomaterials for Healthcare. Biomaterials For Tissue And Genetic Engineering And The Role Of Nanotechnology”**. Poster presentation at the conference, Rome, Italy, 2016.

Синтез и сенсорные свойства нанокристаллических оксидов SnO₂ и In₂O₃, сенсibiliзированных гетероциклическими комплексами Ru(II)

Насриддинов А.Ф.

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

Одной из наиболее актуальных областей применения полупроводниковых оксидов являются химические газовые сенсоры - устройства, преобразующие информацию об изменении состава газовой фазы в электрический сигнал. Почти все полупроводники обладают сенсорным эффектом, однако, именно группа полупроводниковых оксидов SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃ характеризуется рекордной газовой чувствительностью. Однако реакции «твердое-газ» протекают на поверхности полупроводниковых оксидов при температурах 250-500°C. Такая температура необходима для повышения концентрации свободных носителей заряда, активации химических реакций на поверхности и десорбции продуктов реакции. Альтернативой термическому нагреву может выступать активация процессов на поверхности полупроводниковых оксидов под действием света.

Объемные широкозонные оксиды металлов прозрачны в видимом диапазоне спектра. Для реализации механизмов фотоактивации в условиях излучения видимого диапазона необходимо создание нанокомпозитов на основе нанокристаллических полупроводниковых оксидов и фотосенсибилизаторов, обеспечивающих чувствительность материала к излучению видимого диапазона спектра. В связи с этим, в настоящей работе исследуются новые материалы на основе нанокристаллических оксидов SnO₂ и In₂O₃, сенсibiliзированных

гетероциклическими комплексами Ru(II), которые обладают газовой чувствительностью при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона.

Для нанокристаллических оксидов SnO₂ и In₂O₃, полученных методом осаждения из раствора, и сенсibilизированных материалов на их основе исследованы сенсорные свойства по отношению к NO₂ при комнатной температуре, в условиях периодической подсветки синим ($\lambda_{\max} = 470$ нм), зеленым ($\lambda_{\max} = 525$ нм) и красным ($\lambda_{\max} = 630$ нм) светом. Установлено, что SnO₂ не проявляет фоточувствительность и сенсорные свойства в условиях измерений. Модификация поверхности полупроводников органическими красителями приводит к возникновению фоточувствительности в видимом диапазоне и появлению воспроизводимого сенсорного сигнала по отношению к NO₂ с концентрацией в пределах 0.25 - 2 ppm.

Согласно результатам термического анализа сенсibilизированных материалов гетероциклические комплексы рутения (II) начинают разлагаться при $T > 200^\circ\text{C}$. Поэтому сенсорные измерения также были проведены при нагреве в интервале температур 50-200°C по отношению к NH₃ и CO с концентрациями 20 ppm. Было установлено, что сенсорный сигнал для модифицированных образцов на основе SnO₂ примерно в 2 раза больше по сравнению с модифицированными образцами на основе In₂O₃. Для всех образцов максимальная величина сенсорного сигнала наблюдается при $T=175$ и 200°C , причем сенсорный отклик по отношению к аммиаку больше чем к угарному газу. Наблюдаемый эффект может быть обусловлен способностью Ru⁺³ и Ru⁺⁴ образовывать координационные соединения с аммиаком. Окисление Ru⁺² до Ru⁺³ и Ru⁺⁴ возможно вследствие термического нагрева сенсibilизированных материалов на воздухе.

Публикации:

7. Насриддинов А.Ф., *Гибридные материалы на основе нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃ и гетероциклических комплексов Ru(II) для газовых сенсоров* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2018.
8. Насриддинов А.Ф., *Влияние органических красителей на сенсорные свойства нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃ под воздействием излучения видимого диапазона* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018, с.421.
9. Насриддинов А.Ф., *Полупроводниковые газовые сенсоры на основе нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃ и макроциклических комплексов Ru(II)* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2017, с.105-106.
10. Насриддинов А.Ф. *Синтез сенсibilизированных материалов на основе нанокристаллических SnO₂ и In₂O₃ и макроциклических комплексов Ru(II) для газовых сенсоров* // **XIV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, 2017, с.368-370.
11. Пахова Е.В., Токарев С.Д., Луковская Е.В., Румянцева М.Н., Насриддинов А.Ф., Jonusauskas G. *Физико-химические и сенсорные свойства комплексов производных 1H-имидазо[4,5-F][1,10]фенантролина с катионом Ru (II)* // **V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»**, 2017, с.37.
12. Rumyantseva M., Chizhov A., Vasiliev R., Nasriddinov A., Pakhova E., Lukovskaya E., Fedorova O., Gaskov A., *Photosensitive semiconductor materials for gas sensors* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, 2017, p.27.
13. Насриддинов А.Ф., *Синтез и сенсорные свойства нанокристаллических оксидов металлов, сенсibilизированных органическими веществами* // **XXIV Международная**

научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017», 2017.

14. Набережный Д.О., Насриддинов А.Ф., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., *Керамика на основе порошковых смесей, содержащих брушит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соли натрия (Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaPO_3)* // XV Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники», 2016, с.85-86.

Synthesis and gas sensor properties of nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 sensitized with heterocyclic Ru(II) complexes

Nasriddinov A.F.

Supervisor: D.Sc., Professor Rumyantseva M. N.

One of the most topical applications of the metal oxide semiconductors is chemical gas sensors – devices that convert information on the change in the composition of the gas phase into electrical signal. Almost all semiconductors demonstrate this effect; however, the group of wide band gap semiconductor oxides including SnO_2 , ZnO , In_2O_3 , WO_3 , is characterized by record gas sensitivity. The "solid-gas" reactions occur on the surface of semiconductor oxides at temperatures of 250-500 °C. This high temperature is necessary to increase the concentration of free charge carriers, to activate chemical reactions on the surface and to desorb reaction products. An alternative process to thermal heating may be the light irradiation.

Bulk wide band gap metal oxides are transparent in the visible range of the spectrum. To activate the photoactivation mechanisms under visible light irradiation, it is necessary to create new materials containing nanocrystalline semiconductor oxides and photosensitizers that could provide the sensitivity to the visible light.

In the present work, new materials based on nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 , sensitized with Ru(II) heterocyclic complexes, which have gas sensitivity at room temperature under irradiation with visible light were investigated.

SnO_2 and In_2O_3 nanocrystalline semiconductors were synthesized by the precipitation method. According to the results of X-ray diffraction analysis, all studied powders are single-phase. The diffraction pattern of SnO_2 corresponds to a phase with a tetragonal cassiterite structure, In_2O_3 - a phase with a cubic bixbyite structure.

For pure and sensitized SnO_2 and In_2O_3 samples the sensor properties toward NO_2 were investigated at room temperature under periodic illumination conditions with blue ($\lambda_{\text{max}} = 470$ nm), green ($\lambda_{\text{max}} = 525$ nm) and red ($\lambda_{\text{max}} = 630$ nm) light. It was found that SnO_2 does not exhibit photosensitivity and gas sensor properties under measurement conditions. Modification of the surface of semiconductors with organic dyes leads to the appearance of photosensitivity in the visible range and the appearance of a reproducible sensor signal during exposure to NO_2 /air gas mixtures (0.25 - 2 ppm NO_2 in dry air).

The results of thermal analysis of sensitized materials have shown that heterocyclic ruthenium (II) complexes begin to decompose above 200 °C. Therefore, sensor measurements were also carried out toward 20 ppm NH_3 and CO under heating in the temperature range 50-200 °C.

It was found that the sensor signal of modified SnO_2 based samples is approximately 2 times larger than the In_2O_3 ones. For all samples, the maximum value of the sensor signal is ob-

served at $T = 175$ and 200 °C, and the sensor response to ammonia is greater than to carbon monoxide. The observed effect may be due to the ability of Ru^{+3} and Ru^{+4} to form coordination compounds with ammonia. These most stable oxidation states of ruthenium can be formed by Ru^{+2} oxidation to Ru^{+3} and Ru^{+4} during thermal heating.

Publications:

7. Nasriddinov A., *Hybrid materials based on nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 and heterocyclic Ru (II) complexes for gas sensors* // **8th Conference of Young Scientists in General and Inorganic Chemistry**, 2018.
8. Nasriddinov A., *Influence of organic dyes on gas sensor properties of nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 under visible irradiation* // **25th International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists “Lomonosov – 2018”**, 2018, p.421.
9. Nasriddinov A., *Semiconductor gas sensors based on nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 and macrocyclic complexes of Ru(II)* // **16th Conference of Young Scientists "Actual problems of inorganic chemistry: from fundamental research to advanced technologies"**, School of young scientists “Materials for electrochemical energy”, 2017, p.105-106.
10. Nasriddinov A., *Synthesis of sensitized materials based on nanocrystalline SnO_2 and In_2O_3 and macrocyclic complexes of Ru (II) for gas sensors* // **14th Russian annual conference for young scientists and post-graduate students “Physical Chemistry and Technology of Inorganic Materials”**, 2017, p.368-370.
11. Pakhova E., Tokarev S., Lukovskaya E., Rumyantseva M., Nasriddinov A., Jonusauskas G., *Physicochemical and gas sensor properties of the complexes of the derivatives of 1H-imidazo [4,5-F] [1,10] phenanthroline with Ru (II) cation* // **The 5th International Conference “Supramolecular systems at the interface”**, 2017, p.37.
12. Rumyantseva M., Chizhov A., Vasiliev R., Nasriddinov A., Pakhova E., Lukovskaya E., Fedorova O., Gaskov A., *Photosensitive semiconductor materials for gas sensors* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, 2017, p.27.
13. Nasriddinov A., *Synthesis and gas sensor properties of nanocrystalline metal oxides sensitized with organic dyes* // **24th International Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists “Lomonosov – 2017”**, 2017.
14. Naberezhnyi D., Nasriddinov A., Safronova T., Filippov Ya., Larionov D., *Ceramics based on powder mixtures containing brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and sodium salts (Na_2CO_3 , $Na_4P_2O_7$, $NaPO_3$)* // **15th Conference of Young Scientists “Actual problems of inorganic chemistry: modern materials for photonics and optoelectronics”**, 2016, p.85-86.

Нанокompозиты на основе In_2O_3 для газовых сенсоров

Набережный Д.О.

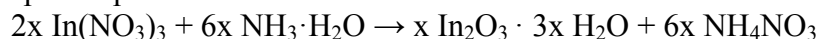
Руководитель: д.х.н., проф. Румянцева М.Н.

Детектирование токсичных и взрывоопасных газов является актуальной проблемой для экологии и промышленности. В качестве рабочего материала газовых сенсоров выступают полупроводниковые оксиды металлов, такие как In_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , ZnO и другие. Их поверхность обладает высокими адсорбционными свойствами и чрезвычайно чувствительна к газовому составу атмосферы. Основными проблемами газовых сенсоров

являются низкая селективность и энергозатраты на нагрев до рабочей температуры. Модификация поверхности полупроводниковых оксидов каталитическими добавками может приводить к снижению рабочей температуры сенсора и повышению селективности материала к конкретному газу. Селективность сенсорного материала и его оптимальная рабочая температура зависят от типа модификатора и способа его введения.

Целью данной работы является изучение влияния модификаторов Ag и CeO_x на реакционную способность поверхности нанокристаллического In₂O₃ при взаимодействии с газами-восстановителями (CO, NH₃) при нагревании и с газами-окислителями (NO₂) при комнатной температуре в условиях облучения светом видимого диапазона. В настоящее время сенсорные свойства нанокомпозитов на основе In₂O₃, модифицированного серебром, изучаются преимущественно по отношению к формальдегиду, этанолу и газам-окислителям. Диоксид церия и композиты CeO₂/Ag находят применение в катализе, сенсорные свойства таких материалов изучены недостаточно. В работе поставлены следующие задачи: 1) синтез нанокристаллического In₂O₃ и композитов на его основе с частицами серебра и CeO_x, исследование их состава, химического состояния поверхности и параметров микроструктуры; 2) исследование сенсорных свойств полученных материалов в условиях облучения светом видимого диапазона при комнатной температуре и в темных условиях при нагревании.

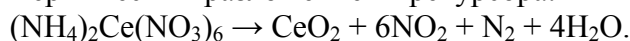
В ходе работы были синтезированы и исследованы три серии образцов. Синтез полупроводниковой матрицы – нанокристаллического In₂O₃ проводили методом химического осаждения из раствора:



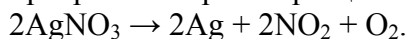
с последующей термической обработкой при 300 °С. Модификацию поверхности серебром для I и II серий образцов проводили путем восстановления под УФ излучением в водном растворе глицерина и этанола, соответственно:



Модификацию поверхности диоксидом церия для II и III серий проводили методом пропитки с последующим термическим разложением прекурсора:



Модификацию поверхности серебром III серии образцов проводили методом пропитки:



Методами РФА, РФЭС, РЭМ было установлено, что при восстановлении под УФ излучением образуется кристаллическая фаза серебра с окисленной поверхностью, представляющая собой агрегаты микронных размеров с ОКР порядка 18 нм. Увеличение температуры отжига приводит к повышению содержания металлического серебра. CeO_x и Ag, нанесенные методом пропитки, представляют собой рентгеноаморфные фазы. Методом ПЭМ установлено, что серебро распределено на поверхности In₂O₃ в виде поликристаллических наночастиц с размерами от 5 до 34 нм.

За счет электронной сенсibilизации с участием частиц серебра наблюдалось повышение сенсорного сигнала на CO и NH₃ при температурах ниже 200 °С. Введение диоксида церия повышает долю окисленного серебра и чувствительность сенсорного композита к таким газам-восстановителям как NH₃.

Публикации студента:

27. Блинова А.А., Блинов А.В., Набережный Д.О., Серов А.В., Храмцов А.Г., *Исследование моющих свойств нового препарата на основе коллоидного серебра* // **Вестник Северо-Кавказского Федерального университета**, 2016, 55, № 4, с. 13-18.
1. Набережный Д.О., Блинов А.В., Серов А.В., Блинова А.А., Надеина А.С., Кравцов А.А., *Исследование влияния параметров дисперсионной среды на устойчивость коллоидного серебра, стабилизированного четвертичными аммониевыми соединениями* // **Наука. Инновации. Технологии. Научный журнал Северо-Кавказского федерального университета**, 2016, № 3, с. 59-68.

2. **Набережный Д.О., Насриддинов А.Ф., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Керамика на основе порошковых смесей, содержащих брусит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соли натрия (Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaPO_3) // XV Конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники", 2016, с. 85-86.**
3. **Набережный Д.О., *Материалы для газовых сенсоров на основе полупроводниковых оксидов металлов, модифицированных наночастицами серебра* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2017** / 2017.**
4. **Набережный Д.О., *Нанокристаллические газочувствительные материалы на основе ZnO и In_2O_3 , модифицированных наночастицами Ag* // **СБОРНИК ТРУДОВ XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"** / 2017.**
5. **Набережный Д.О., *Материалы для газовых сенсоров на основе нанокмозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_x/\text{Ag}$* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2018** / 2018.**

Nanocomposites based on In_2O_3 for gas sensors

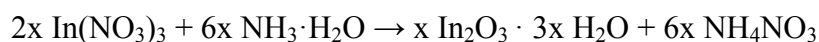
Naberezhnyi D.

Supervisor: Dr. Sci., prof. Rumyantseva M.

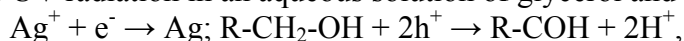
Detection of toxic and explosive gases is important task for the environmental monitoring. Metal oxides such as In_2O_3 , SnO_2 , WO_3 , ZnO are used as sensitive materials in semiconductor gas sensors. Surface of these oxides is characterized by high adsorption properties and is extremely sensitive to the atmospheric gas composition. The main problems of semiconductor gas sensors are low selectivity and high energy consumption necessary for heating up to operating temperature. Modification of the surface of semiconductor oxides by catalytic additives can lead to a decrease of working temperature of the sensor and to an increase in the selectivity of the material to a target gas. The selectivity of the sensor material and its optimum working temperature depend on the type of additive and the method of its introducing into semiconductor matrix.

The aim of the work is to reveal the influence of modifiers Ag and CeO_x on the chemical activity of the surface of nanocrystalline In_2O_3 in the interaction with reducing gases (CO , NH_3) under heating and with oxidizing gases (NO_2) at room temperature under irradiation with visible light. At present, the sensor properties of nanocomposites based on In_2O_3 , modified with silver, are studied mainly to formaldehyde, ethanol and oxidizing gases. Cerium dioxide and composites CeO_2/Ag are used in catalysis, but the sensor properties of such materials have not been investigated sufficiently. The following tasks are set in the work: 1) synthesis of nanocrystalline In_2O_3 and In_2O_3 -based composites with silver and CeO_x particles, investigation of their composition, chemical state of the surface, and microstructure parameters; 2) investigation of the sensor properties of the synthesized materials under irradiation of the visible light at room temperature and under dark conditions with heating.

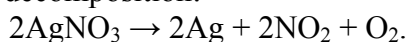
Three series of samples were synthesized and investigated during the work. Synthesis of the semiconductor matrix – nanocrystalline In_2O_3 was effectuated by chemical precipitation from the solution:



followed by heat treatment at 300 °C. Modification of the surface by silver was carried out by photoreduction under UV radiation in an aqueous solution of glycerol and ethanol, respectively:



or by impregnation and thermal decomposition:



Modification of the surface with cerium dioxide was made by impregnation followed by thermal decomposition of the precursor:



Using the XRD, XPS, SEM methods it was found that silver forms metal crystalline phase with 18 nm crystallites combined into micron-sized aggregates. The surface of Ag particles is partially oxidized. An increase in annealing temperature leads to an increase in quantity of metallic silver. CeO_x and Ag deposited by the impregnation method forms X-ray amorphous phases. Using TEM it was found that silver is distributed on the In_2O_3 surface in the form of polycrystalline nanoparticles with size from 5 to 34 nm.

An increase in the sensor signal to CO and NH_3 was observed at temperatures below 200 °C due to electron sensitization effect. An increase in proportion of oxidized silver and an increase in the sensitivity toward NH_3 was observed with the introduction of cerium dioxide.

Publications:

1. Blinova A.A., Blinov A.V., Naberezhnyi D.O., Serov A.V., Khramtsov A.G., *Investigation of washing properties of a new preparation based on colloidal silver* // **Vestnik of the North-Caucasian Federal University**, 2016, 55, № 4, p. 13-18.
2. Naberezhnyi D.O., Blinov A.V., Serov A.V., Blinova A.A., Nadeina A.S., Kravtsov A.A., *Investigation of the effect of dispersion environ parameters at the stability of colloidal silver stabilized by quaternary ammonium compounds* // **The science. Innovation. Technologies. Scientific journal of the North-Caucasian Federal University**, 2016, № 3, p. 59-68.
3. Naberezhnyi D.O., Nasriddinov A.F., Safronova T.V., Filippov Ya.Yu., Larionov D.S., *Ceramics based on powder mixtures containing brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and sodium salts (Na_2CO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NaPO_3)* // **XV Conference of Young Scientists "Actual problems of inorganic chemistry: modern materials for photonics and optoelectronics"**, 2016, p. 85-86.
4. Naberezhnyi D.O., *Gas sensor materials based on semiconductor metal oxides modified with silver nanoparticles* // **Materials of the International Youth Scientific Forum LOMONOSOV-2017** / 2017.
5. Naberezhnyi D.O., *Nanocrystalline gas-sensitive materials based on ZnO and In_2O_3 modified with Ag nanoparticles* // **Collection of the XIV Russian annual conference of young researchers and graduate students "Physico-chemistry and technology of inorganic materials"** / 2017.
6. Naberezhnyi D.O., *Materials for gas sensors based on $\text{In}_2\text{O}_3/\text{CeO}_x/\text{Ag}$ nanocomposites* // **Materials of the International Youth Scientific Forum LOMONOSOV-2018** / 2018.

Получение и исследование фотокаталитических свойств композиционных материалов на основе брукита

Козлов Д.А.

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

Традиционно материалам на основе диоксида титана уделяется большое внимание в гетерогенном фотокатализе. Большое число работ направлено как на исследование фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана различного фазового состава, так и композитных материалов на его основе. Вследствие более простого способа получения, основное внимание уделяется материалам на основе рутила и анатаза, брукит же до сих пор является наименее исследованной модификацией диоксида титана. При этом, в ряде работ отмечаются значительные отличия зонных структур различных модификаций диоксида титана, что может объяснять различия в ФКА подобных материалов. Модификация диоксида титана частицами металлов и полупроводников является одним из наибо-

лее эффективных способов повышения ФКА этого материала при облучении электромагнитным излучением УФ и видимого диапазона. Данные свойства обычно связывают с пространственным разделением фотогенерированных носителей зарядов, и как следствие, увеличением времени жизни электрон-дырочных пар. Несмотря на это, в работах, как правило, недостаточно внимания уделяется исследованию фазового состава диоксида титана и морфологии контакта его с модифицирующими частицами, в связи с чем, отмечаются различия в ФКА идентичных по химическому составу композиционных материалов.

В ходе выполнения представляемой работы было установлено влияние наночастиц полупроводников и металлов на ФКА диоксида титана в модификации брукита. Таким образом, целью данной работы являлось исследование ФКА композитов на основе брукита, модифицированного наночастицами металлов (Au, Ag) и полупроводников (WO_3 , CdSe, BiOI).

Для достижения поставленной цели были синтезированы образцы однофазного брукита с высокой степенью кристалличности. Брукит был получен в ходе гидротермальной обработки в щелочной среде лактатного комплекса титана. Условия получения однофазного брукита были найдены варьированием условий синтеза (температура и концентрация реагентов). Дальнейшая модификация брукита проводилась путем осаждения на его поверхность наночастиц из раствора. Полученные материалы были проанализированы с использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Для исследования оптических свойств всех полученных композитов были использованы методы спектроскопии диффузного отражения (СДО) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ). ФКА полученных материалов исследовалась путем измерения скорости обесцвечивания метилового оранжевого.

Методами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показано, что от микроморфологии кристаллитов диоксида титана зависит микроморфология модифицирующих наночастиц вследствие их гетерогенного зародышеобразования.

Результаты выполненной работы указывают на то, что максимальная ФКА композитов на основе брукита наблюдается при содержании модифицирующих частиц не более 5 мольных процентов, что указывает на увеличение ФКА вследствие взаимного влияния частиц брукита и модификаторов.

Публикации студента:

1. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A.Yu, Khazova K.M., Garshev A.V. *The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity* // **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278.
2. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V., Poluboyarinov A.S., Becerikli A.E., Grünert W., and Garshev A.V. *The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties* // **Applied Catalysis B: Environmental**. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.05.010
3. Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO₂, модифицированного CuO и WO₃* // **Российские нанотехнологии**, 11 (2016), pp. 27–34.
Lebedev V.A., Sudin V.V., Kozlov D.A., Garshev A.V. *Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ modified with CuO and WO₃* // **Nanotechnologies in Russia**, January 2016, Volume 11, Issue 1, pp 20-28 DOI: 10.1134/S1995078016010092
4. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В. *Исследование оптических и фотокаталитических свойств композиционных материалов Ag/TiO₂, Ag/ZnO* // **LI**

- школа ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017), Санкт Петербург, Россия, 11-16 марта, 2017
5. Козлов Д.А., Хазова К.М., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (Ag/ZnO, Ag/TiO₂, Au/ZnO, Au/TiO₂)* // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016), Москва, Россия, 22-25 ноября, 2016

Synthesis and photocatalytic properties of composite materials based on

Kozlov D.A.

Scientific supervisor: PhD in Chemistry, Ass. Prof. Garshev A.V.

Generally, materials based on titania used in heterogeneous photocatalysis.

A large number of papers are dedicated to both at the investigation of the photocatalytic activity (PCA) of different titania modifications and composites based on its. Due to the simpler synthesis method, the main focus is on materials based on rutile and anatase, brookite is still the least investigated modification of titanium dioxide. At the same time, in a number of papers significant differences in the band structures of various titania modifications are noted. It may explain the different PCA of the titania and titania based composite materials which are similar in chemical composition. Modification of titanium dioxide by metal and semiconductor nanoparticles is one of the most effective ways to increase the titania PCA both under UV and visible irradiation. Such effects are usually associated with the spatial separation of photogenerated charge carriers, and hence, the lifetime of electron-hole pairs increases. In spite of this, in the works insufficient attention is paid to the studying of the titania phase composition and the morphology of its contact with modifying particles. It may contribute to different PCA for the composites materials which are similar in chemical composition.

In the presented work, the effect of nanoparticles of semiconductors and metals on the PCA of brookite based nanocomposites was established. Thus, the aim of this work was to investigate the PCA of composites based on brookite modified with metal (Au, Ag) and semiconductor (WO₃, CdSe, BiOI) nanoparticles.

To achieve this aim, samples of single-phase brookite with a high crystallinity were synthesized. Brookite was obtained under hydrothermal conditions using the lactate complex of titanium in alkaline medium. The synthesis conditions for the single-phase brookite had been found by the variation of temperature and concentration of the reagents. Then single-phase brookite have been used for modification by depositing of the nanoparticles from the solution onto titania particles surface. The obtained materials were analyzed using scanning and transmission electron microscopy, X-ray diffraction. To study the optical properties of the obtained composites, the methods of diffuse reflectance spectroscopy (DRS) and electron energy loss spectroscopy (EELS) were used. The PCA of the obtained materials was studied by the measurement of the rate of decoloration process of methyl orange.

X-ray diffraction and transmission electron microscopy data showed the effect of titania crystallite micromorphology on the micromorphology of modifying nanoparticles due to their heterogeneous nucleation.

The results of the work indicate that the maximum PCA of composites based on brookite is observed when the content of modifying particles is not more than 5 mole percent, such increase of PCA likely caused by the mutual influence of the brookite and modifier particles.

Publications:

1. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A.Yu, Khazova K.M., Garshev A.V. *The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity* // **Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**. DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278.
2. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V., Poluboyarinov A.S., Becerikli A.E., Grünert W., and Garshev A.V. *The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties* // **Applied Catalysis B: Environmental**. DOI:10.1016/j.apcatb.2016.05.010
3. Lebedev V.A., Sudin V.V., Kozlov D.A., Garshev A.V. *Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO₂ modified with CuO and WO₃* // **Nanotechnologies in Russia**, January 2016, Volume 11, Issue 1, pp 20-28 DOI: 10.1134/S1995078016010092
4. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Khazova K.M., Garshev A.V. *Studying the optical and photocatalytic properties of the Ag/TiO₂, Ag/ZnO composites* // **51-th Winter School School on Condensed State Physics (Petersburg Nuclear Physics Institute)**, Saint Petersburg, Russia, 11-16 March, 2017
5. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Khazova K.M., Garshev A.V. *Synthesis and photocatalytic properties of composites (Ag/ZnO, Ag/TiO₂, Au/ZnO, Au/TiO₂)* // **VI All-Russian conference on nanomaterials (Nano 2016)**, Moscow, Russia, 22-25 November, 2016

Получение плёнок иодида меди (I) с помощью реакционного полииодидного расплава CH₃NH₃I-I₂ для применения в качестве дырочно-проводящего материала перовскитных солнечных элементов

Соколова Ю.П.

Руководитель: к.х.н., зав.лаб. Тарасов А.Б.

Перовскитная фотовольтаика на данный момент является наиболее динамично развивающейся областью солнечной энергетики. Солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических перовскитов сочетают в себе высокую эффективность с дешевизной и простотой изготовления. Принцип работы таких элементов основан на пространственном разделении фотогенерируемых электрон-дырочных пар, образующихся в светопоглощающем слое, с помощью электрон- и дырочно-проводящих материалов. Используемые в настоящее время органические дырочно-проводящие материалы обладают низкой химической и фотостабильностью, а также высокой стоимостью по сравнению с неорганическими аналогами, которые более стабильны, дешевы и могут характеризоваться на несколько порядков более высокой проводимостью. Одним из самых перспективных среди них считается иодид меди (I), однако эффективность элементов на его основе пока не превысила 17,6%, что объясняется, в частности, неоптимальной морфологией пленки, нанесенной классическими методами.

В 2016 году был открыт жидкий при комнатной температуре полииодидный расплав (РПР) в системе CH₃NH₃I-I₂. С его помощью удалось в одну стадию получить однородные и сплошные крупнозернистые пленки перовскита из металлического свинца. Поскольку расплав содержит элементарный йод, взаимодействие с ним металлической меди может открыть исследователям принципиально новые способы получения дырочно-проводящего слоя иодида меди непосредственно в составе необходимых слоев солнечного элемента, поэтому исследования в данном направлении весьма актуальны.

Целью данной работы являлась разработка методики получения тонких сплошных пленок иодида меди путем взаимодействия реакционного полииодидного расплава состава

ва $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ с металлической медью. Для этого необходимо было провести анализ фаз, образующихся при взаимодействии расплава с металлической медью, установить влияние условий проведения синтеза на морфологию пленок иодида меди CuI , предложить оптимальные условия получения пленок иодида меди различной толщины в процессе конверсии меди с помощью РПП, изучить оптические и электрические свойства пленок CuI , полученных при контакте расплава с металлической медью и, на основании полученных данных, сделать вывод о перспективах использования описанного метода применительно к перовскитным солнечным элементам.

В результате проведенных исследований найдены принципиально новые способы получения как толстых (~1-2 мкм), так и тонких (~200 нм) однофазных пленок иодида меди в реакции конверсии меди расплавом состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$, установлен состав побочной фазы, образующейся при взаимодействии РПП с медью и определены условия ее существования, получены сплошные пленки иодида меди различной толщины, состоящие из крупных зерен, монолитных в направлении нормали к поверхности, а также измерены их функциональные свойства.

Таким образом, получение дырочно-проводящего слоя иодида меди для перовскитных солнечных элементов путем конверсии меди реакционным полииодидным расплавом $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ является новым и потенциально перспективным подходом, который может позволить повысить эффективность наиболее дешевых и стабильных перовскитных батарей на основе неорганических дырочно-проводящих материалов.

Публикации студента:

1. Andrey A. Petrov, Iuliia P. Sokolova, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov, et al., *Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor Stoichiometry* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2017, 121, №38, p. 20739–20743
2. Ivan A. Rodionov, Iuliia P. Sokolova, Oleg I. Silyukov, Alena A. Burovikhina, Sergey A. Fateev, and Irina A. Zvereva, *Protonation and photocatalytic activity of the $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ layered oxide in the reaction of hydrogen production* // **International Journal of Photoenergy**, 2017, p. 1–8
3. Родионов И.А., Силуков, О.И., Соколова, Ю.П., Уткина, Т.Д., Числов, М.В., Зверева, И.А., *Фотокаталитические свойства и гидратация слоистых перовскитоподобных титанатов $\text{A}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ($\text{A}=\text{Li, Na, K}$; $\text{Ln}=\text{La, Nd}$)* // **Журнал общей химии**, 2012, Т. 82, № 7, с. 1064-1070
4. Ю. П. Соколова, *Получение плёнок иодида меди (I) с помощью расплава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ для применения в качестве дырочно-проводящего материала перовскитных солнечных элементов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, Москва, 2018
5. Ю. П. Соколова, *Получение плёнок иодида меди (I) с помощью расплава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ для применения в качестве дырочно-проводящего материала перовскитных солнечных элементов* // **VIII Конференция для Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ РАН**, Москва, 2018
6. I. P. Sokolova, *Properties of the layered oxide $\text{Rb}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ – a potential photocatalyst for hydrogen production* // **IX International Chemistry Conference for young scientists “Mendeleev-2015”**, St. Petersburg, 2015, p. 129
7. Ю. П. Соколова, *Гидратация и фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных титанатов* // **Нанотехнологии. Наука и производство**, 2013, 1, с. 36–43
8. Ю.П. Соколова, *Гидратация и фотокаталитические свойства слоистых перовскитоподобных титанатов* // **XXIII Менделеевский конкурс студентов-химиков**, Казань, 2013, с. 26–26

Synthesis of copper (I) iodide films by means of reactive polyiodide melts $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ intended for use as hole-conducting material of perovskite solar cells

Sokolova I.P.

Advisor: PhD, Head of the laboratory Tarasov A.B.

At the moment perovskite photovoltaics is the most dynamically evolving area of solar energetics. Solar cells based on hybrid organic-inorganic perovskites combine high efficiency with cheapness and ease of their manufacture. The principle of operation of such cells is based on the spatial separation of photogenerated electron-hole pairs formed within the light-absorbing layer by means of charge-selective materials. Organic hole-conductive materials, which are widely used now, have low chemical and photostability, as well as high cost compared to inorganic analogs, which are more stable, less expensive and characterized by several orders of magnitude higher conductivity. Copper iodide (I) is considered to be one of the most promising material, however the efficiency of the elements based on it has not yet exceeded 17.6%, which may be due to the non-optimal morphology of the film applied by classical methods.

In 2016, reactive polyiodide melt (RPM) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$, liquid at room temperature, was discovered. Now it is possible to obtain the homogeneous and continuous coarse-grained perovskite films in one-step in reaction of metallic lead with the RPM. The melt contains elementary iodine, so the interaction of metallic copper with it could become fundamentally new way of obtaining a hole-conducting layer of copper iodide directly in the composition of the necessary layers of a solar cell. Therefore, studies in this direction are very relevant.

The aim of this study was to develop a technique for obtaining thin continuous films of copper iodide by reacting of the melt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ with metallic copper. It was necessary to determine the phases formed during the interaction of the melt with metallic copper, to establish the effect of the synthesis conditions on the morphology of the copper iodide films, to find the optimal conditions for obtaining copper iodide films of different thickness during the conversion of copper by the RPM, to study the optical and electrical properties of the films CuI , obtained in reaction of the melt with metallic copper and, on the basis of the data obtained, to draw a conclusion about the prospects of using the described method in the perovskite solar cell fabrication process.

As a result of this study, brand new methods of the production of both thick ($\sim 1\text{-}2\ \mu\text{m}$) and thin ($\sim 200\ \text{nm}$) monophase films of copper iodide in the copper conversion reaction by a melt of the composition $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ were found, the composition of the by-product, formed in the interaction of the RPM with copper, and the conditions for its existence were determined, continuous copper iodide films of various thicknesses, consisting of large grains, monolithic in the direction of the normal to the surface were obtained, and their functional properties were measured.

Thus, the preparation of a hole-conducting copper iodide layer for perovskite solar cells by conversion of copper with a reactive polyiodide melt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I-I}_2$ is a new and potentially promising approach that can improve the efficiency of the most stable low-cost perovskite solar cells based on inorganic hole-conducting materials.

Publications:

6. Andrey A. Petrov, Iuliia P. Sokolova, Michael Grätzel, Eugene A. Goodilin, Alexey B. Tarasov, et al., *Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ Morphology and Precursor Stoichiometry* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2017, 121, №38, p. 20739–20743

7. Ivan A. Rodionov, Iuliia P. Sokolova, Oleg I. Silyukov, Alena A. Burovikhina, Sergey A. Fateev, and Irina A. Zvereva, *Protonation and photocatalytic activity of the Rb₂La₂Ti₃O₁₀ layered oxide in the reaction of hydrogen production* // **International Journal of Photoenergy**, 2017, p. 1–8
8. I. A. Rodionov, O. I. Silyukov, Yu P. Sokolova, T. D. Utkina, M. V. Chislov, and I. A. Zvereva, *Photocatalytic properties and hydration of perovskite-type layered titanates A₂Ln₂Ti₃O₁₀ (A = Li, Na, K; Ln = La, Nd)* // **Russian Journal of General Chemistry**, , 2012, 82, №7, p. 1191–1196
9. I. P. Sokolova, *Synthesis of copper (I) iodide films by means of melt CH₃NH₃I-I₂ intended for use as hole-conducting material of perovskite solar cells* // **International scientific conference of students and young scientists "Lomonosov-2018"**, Moscow, 2018
10. I. P. Sokolova, *Synthesis of copper (I) iodide films by means of melt CH₃NH₃I-I₂ intended for use as hole-conducting material of perovskite solar cells* // **VIII conference for young scientists on general and inorganic chemistry IGIC RAS**, Moscow, 2018
11. I. P. Sokolova, *Properties of the layered oxide Rb₂La₂Ti₃O₁₀ – a potential photocatalyst for hydrogen production* // **IX International Chemistry Conference for young scientists "Mendeleev-2015"**, St. Petersburg, 2015, p. 129
12. I.P. Sokolova, *Hydration and photocatalytic properties of layered perovskite-like titanates* // **Nanotechnology. Science and production**, 2013, 1, p. 36–43
13. I.P. Sokolova, *Hydration and photocatalytic properties of layered perovskite-like titanates* // XXIII Mendeleev competition of students-chemists, Kazan', 2013, p. 26–26

Синтез и исследование фторидных соединений редкоземельных элементов с люминесцентными свойствами

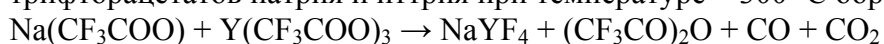
Аносов Андрей Александрович

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д. М.

Фторидные материалы широко распространены во многих промышленных и научных областях, таких как биовизуализация, производство лазеров, оптических материалов и даже солнечных батарей благодаря высокой прозрачности, низкой энергии фононов, низкой стоимости и простоте получения. Особый интерес в оптике получили фториды, допированные редкоземельными элементами (РЗЭ), обладающие люминесцентными свойствами. Некоторые из них, например, NaY_{0,78}Yb_{0,2}Er_{0,02}F₄, обладают способностью при поглощении ИК-излучения испускать видимое. Это свойство называется ап-конверсия. Ап-конверсионные материалы могут быть получены в виде порошков, пленок и наночастиц различными методами, однако, для всех оптических применений существуют общие требования, такие как низкая примесность, фазовая однородность и малое количество дефектов. Эти требования ограничивают спектр методов получения данных материалов.

Целью данной работы является получение неорганических люминесцентных материалов на основе фторидов РЗЭ и выявление факторов, влияющих на их эмиссионные свойства.

Одним из самых универсальных подходов для получения фторидных материалов является термолит фторированных карбоксилатов. Так при совместном разложении трифторацетатов натрия и иттрия при температуре ~ 300 °С образуется NaYF₄:



Методом термолиты можно получить как частицы и порошки, так и пленки фторидов РЗЭ с интенсивной ап-конверсионной люминесценцией. В рамках работы порошки фторидов РЗЭ составов RE₃F₃, AREF₄ и AF-AREF₄ (RE = Y, Lu, Nd, Yb, Er, Tm, Ho; A = Li,

Na) были получены методом термолиты спиртовых гелей с такими гелеобразующими агентами как диэтилентриамин и трифторуксусная кислота. Установлено, что влияние аминных гелеобразующих агентов приводит к пирогидролиты и образованию оксофторидов. Также проведена серия экспериментов по низкотемпературному ($T = 400-600$ °C) отжигу эвтектического состава NaF-NaYF₄ ($T_{пл} = 632$ °C).

Показана возможность получения чистой фазы β -NaYF₄ при перекристаллизации эвтектики с последующей отмывкой от NaF.

Ап-конвертирующие порошки составов RE_{0,78}Yb_{0,2}Ln_{0,02}F₄, ARE_{0,78}Yb_{0,2}Ln_{0,02}F₄ и AF-ARE_{0,78}Yb_{0,2}Ln_{0,02}F₄ (RE = Y, Lu; Ln = Er, Tm, Ho; A = Li, Na) были исследованы методом оптической спектроскопии при возбуждающем лазерном излучении ($\lambda = 980$ нм). Установлено, что наибольшей интенсивностью и эффективностью преобразования энергии обладают порошки состава NaY_{0,78}Yb_{0,2}Er_{0,02}F₄, что согласуется с литературными данными. Показано влияние матрицы на эффективность и интенсивность ап-конверсионной люминесценции.

Выполнен коллоидный синтез ап-конвертирующих наночастиц фторидов в смесях органических растворителей на основе октадецена методом термолиты и по обменной методике. Частицы были выделены из коллоидных растворов, отмыты и охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Показано, что более низкая температура разложения натриевого прекурсора может приводить к получению примесных фаз с недостатком натрия. Также был предложен высококипящий растворитель для синтеза частиц, не исследованный ранее – дибутилфталат. Показано, что полученные в дибутилфталате частицы способны ап-конвертировать.

Для нанесения пленок методом вытягивания из раствора с последующим отжигом была сконструирована установка, позволяющая получать многослойные ап-конвертирующие фторидные покрытия. Получены пленки NaYF₄:Yb, Er на которых наблюдается ап-конверсия.

Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразонами

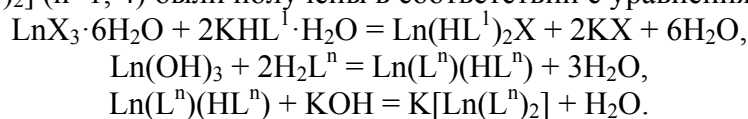
Коваленко А.Д.

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

Материалы на основе соединений лантанидов обладают особыми оптическими свойствами, такими как узкие полосы люминесценции, постоянство положения полос люминесценции и большие времена жизни, что делает их незаменимыми в различных областях науки и техники. Перспективными материалами являются координационные соединения (КС) лантанидов, которые благодаря введению органического лиганда могут демонстрировать высокие коэффициенты молярной экстинкции и достаточную подвижность носителей заряда для их применения в биовизуализации и органических светоизлучающих диодах (OLED).

Особый интерес в качестве лигандов вызывают N-замещенные 2-тозиламинобензилидены, комплексы d-элементов с которыми демонстрируют интенсивную люминесценцию и уже зарекомендовали себя как эмиссионные слои OLED. В то же время, синтез комплексов лантанидов с подобными лигандами еще не был изучен и является сложной и интересной научной задачей. Поэтому целью работы является синтез, исследование структуры и люминесцентных свойств комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразонами, а также возможности их применения в биовизуализации и светоизлучающих устройствах.

В работе было получено пять различных лигандов (H_2L^n), отличающихся арилоильным заместителем $-C(O)-R^n$ ($R^1 = Ph$, $R^2 = 2$ -гидроксифенил, $R^3 = 4$ -пиридин, $R^4 = 2$ -нафтил, $R^5 = 2$ -хлор-4-фторфенил). Комплексы $Ln(HL^1)_2X$ ($X = Cl, NO_3$), $Ln(L^n)(HL^n)$ ($n=1-4$) и $K[Ln(L^n)_2]$ ($n=1, 4$) были получены в соответствии с уравнениями реакций:



По данным рентгеноструктурного анализа все комплексы лантанидов содержат моноядерные фрагменты $[Ln(H_xL^n)_2]^{(2x-1)+}$ ($x = 0, 0.5, 1$), строение которых, как и координационное окружение Ln^{3+} , не зависят от состава комплексов.

Комплексы $Eu(HL^1)_2Cl$, $Eu(L^1)(HL^1)$, $Eu(L^2)(HL^2)$ демонстрируют сильную зависимость интенсивности ионной люминесценции от температуры, которая объясняется температурно-активированным процессом переноса энергии с 5D_0 уровня иона Eu^{3+} на вышележащий триплетный уровень лиганда, в то время как в комплексах $Eu(L^3)(HL^3)$, $Eu(L^4)(HL^4)$ люминесценция европия практически отсутствует за счет переноса энергии на состояние с переносом заряда с лиганда на металл. Подобная зависимость интенсивности люминесценции от температуры позволила предложить $Eu(HL^1)_2Cl$, $Eu(L^1)(HL^1)$, $Eu(L^2)(HL^2)$ в качестве люминесцентных термометров, чувствительность которых достигает 12 %/К. Была предложена универсальная формула, предсказывающая значения чувствительности люминесцентного термометра, основанного на трехуровневой системе, с погрешностью менее 20%.

Комплексы иттербия демонстрируют высокую интенсивность инфракрасной (ИК) люминесценции, квантовые выходы которой достигают 1.4%, и низкую токсичность, что позволяет рекомендовать их в качестве материалов для биовизуализации. Эффективность электролюминесценции OLED, основанных на комплексах $K[Yb(L^n)_2]$ ($n=1, 4$), достигает 385 mkWt/Wt, что является одним из рекордных значений.

Публикации студента:

1. Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.D., Lepnev L.S., Ilina E.G., Utochnikova V.V., *The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-benzoylhydrazonell Dalton Transactions*, 2018, doi: 10.1039/C7DT04387B.
2. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.D., Marciniak L., Ananyev I., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P., *Highly NIR emitting lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazonell Dalton Transactions*, 2015, doi: 10.1039/C5DT01161B.
3. Khudoleeva V., Tselikh L., **Kovalenko A.**, Kalyakina A., Goloveshkin A., Lepnev L., Utochnikova V., *Surface modified terbium-europium fluorides for temperature sensing: does sensitivity depend on the ligand?ll Journal of Luminescence*, 2018, accepted.
4. Уточникова В.В., Коваленко А.Д., Лепнев Л.С., Бурлов А.С., Кузьмина Н.П. *Бис(2-(тозиламино)бензилиден-N-алкил(арил, гетарил)аминаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойстваll Патент РФ № 2586096 28.10.2014.*
5. Коваленко А.Д., Рублев П.О., Бурлов А.С., Уточникова В.В., *Люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразоламиll Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель", 15-16 февраля 2018, ИНЭОС РАН, 2018.*
6. Коваленко А.Д., *Синтез, характеристика комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-(арилоил)-гидразолами и изучение их люминесцентных свойствll Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018», секция Инновации в химии: достижения и перспективы, 2018.*
7. Khudoleeva V., Kovalenko A., Rublev P., Utochnikova V., *Approaches to improve lanthanide NIR luminescent featuresll MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop*, 2017, С.49.

8. Kovalenko A., Khudoleeva V., Rublev P., Utochnikova V., *Approaches to increase lanthanide NIR luminescence*// **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop**, 2017, С.68.
9. Kovalenko A., Rublev P., Burlov A., Utochnikova V., *Synthesis and luminescent properties of lanthanide complexes with substituted 2-tosylaminobenzoylhydrazones* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry**, 2017.
10. Коваленко А.Д., Люминесцентные свойства КС лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоилгидразоном// **Сборник тезисов XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2017"**, 2017.
11. Коваленко А.Д., Уточникова В.В., *Синтез комплексов лантанидов с замещёнными 2-тозиламинобензоилгидразонами и исследование их люминесцентных свойств*// **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, Звенигород, 17-19 ноября 2017 г. Тезисы докладов, 2017.
12. Коваленко А.Д., *Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоилгидразоном, демонстрирующие интенсивную инфракрасную люминесценцию*// **сборник тезисов XXVI менделеевской конференции молодых учёных**, Самара, 2016.
13. Коваленко А.Д., *Синтез, характеристика и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоилгидразоном*// **Материалы XXIII Международного молодежного научного форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, 2016.
14. Markelova M., Kovalenko A., Utochnikova V., Solodukhin N., Zaitsev K., Kuzmina N., Kaul A., *Ferromagnetic luminescent materials for antitumor hyperthermia and biovisualization*// **Book of Abstracts. International conference "Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges**, Nizhny Novgorod, Russia, 2015, С.77.
15. Kovalenko A., Kalyakina A., Solodukhin S., Zaitsev K., Marciniak L., Brase S., Van Deun R., Kuzmina N., *Magnetic nanoparticles with luminescent shell: a basis for biomarkers and theranostic agents with the effect of hyperthermia*// **Book of Abstract The 9th International Conference on f-Elements 2015**, 2015, С. МС07.
16. Коваленко А.Д., *Синтез и люминесцентное модифицирование наночастицы $La_{0,8}Ag_{0,15}MnO_{3+\delta}$* // **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 – 17 апреля 2015 года, г. Москва, Тезисы докладов**, Москва, 2015.
17. Коваленко А.Д., *Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бидентатным N,N-донорным лигандом*// **XIV Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, Звенигород, 2015.
18. Коваленко А.Д., *Синтез и характеристика комплексов лантанидов с основанием Шиффа*// **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы"**, Звенигород, 14-16 ноября 2014 г, Звенигород, 2014.
19. Коваленко А.Д., *Синтез и характеристика комплексов лантанидов с основанием Шиффа*// **Материалы XXIV Менделеевской конференции молодых ученых**, ВолГТУ Волгоград, 2014.
20. Коваленко А.Д., *Синтез и характеристика комплексов лантанидов с N,N-донорным основанием Шиффа в анионной форме*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, Москва, 2014.
21. Коваленко А.Д., *Синтез и характеристика комплексов лантана и лютеция с бидентатными азот-донорными лигандами*// **Материалы XIX Международного молодежного научного форума "Ломоносов-2013"**, Москва, 2013.

Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)-hydrazones

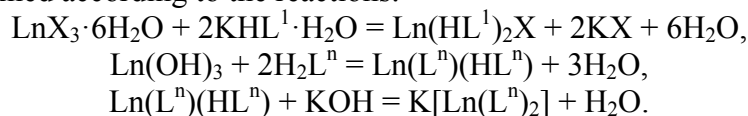
Kovalenko A.D.

Scientific advisor: Dr., senior scientist Utochnikova V.V.

Materials based on lanthanide compounds possess unique optical properties, such as line-like luminescence bands, constant position of luminescence bands and long luminescence lifetimes, that makes them indispensable in various fields of science and engineering. Particularly promising are lanthanide coordination compounds which can possess high molar absorption coefficient and sufficient charge carrier mobility for their application in bioimaging and organic light emitting diodes (OLEDs).

N-substituted 2-(tosylamino)-benzylidenes attract particular interest as organic ligands as their complexes with d-elements possess intensive photoluminescence and have been proved as OLED emitting layers. At the same time, synthesis of lanthanide complexes with such ligands is a difficult task that has not yet been solved. Therefore, the main goal of this work is synthesis and investigation of the structure and luminescence properties of lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene N-(aryloyl)-hydrazones as well as their approbation as materials for bioimaging and OLEDs.

Five different ligands (H_2L^n) with different aryloyl substituent $-C(O)-R^n$ ($R^1 = Ph$, $R^2 = 2$ -hydroxyphenyl, $R^3 = 4$ -pyridine, $R^4 = 2$ -naphthyl, $R^5 = 2$ -chloro-4-fluorophenyl) were obtained in the work. Complexes $Ln(HL^1)_2X$ ($X = Cl, NO_3$), $Ln(L^n)(HL^n)$ ($n=1-4$) and $K[Ln(L^n)_2]$ ($n=1, 4$) were obtained according to the reactions:



According to X-ray crystallography data, all the obtained complexes consist of mononuclear species $[Ln(H_xL^n)_2]^{(2x-1)+}$ ($x = 0, 0.5, 1$), their structure, as well as Ln^{3+} coordination environment, does not depend on the complex composition.

$Eu(HL^1)_2Cl$, $Eu(L^1)(HL^1)$, $Eu(L^2)(HL^2)$ possess strong dependence of ionic luminescence intensity on temperature, which is described by temperature-activated back energy transfer from europium 5D_0 level to ligand triplet level T_1 , while europium luminescence in $Eu(L^3)(HL^3)$, $Eu(L^4)(HL^4)$ is quenched by the energy transfer from europium 5D_0 level to ligand-to-metal charge transfer (LMCT) state. This dependence of europium luminescence intensity on temperature allows to propose $Eu(HL^1)_2Cl$, $Eu(L^1)(HL^1)$, $Eu(L^2)(HL^2)$ as luminescence thermometers which demonstrates sensitivity values up to 12 %/K. The formula predicting the sensitivity of luminescence thermometer based on three-level system with error less than 20% was proposed.

Ytterbium complexes possess high-intensity near infrared (NIR) luminescence, its quantum yield values reached 1.4%. Taking into account the low toxicity of ytterbium complexes, they can be recommended as materials for bioimaging. Electroluminescence efficiency of OLEDs based on $K[Yb(L^n)_2]$ ($n=1, 4$) reached 385 mkWt/Wt, which is one of the highest values for Yb-based OLEDs in NIR range.

Publications:

1. Kovalenko A.D., Bushmarinov I.S., Burlov A.D., Lepnev L.S., Ilina E.G., Utochnikova V.V., *The peculiarities of complex formation and energy transfer processes in lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-benzoylhydrazone*// **Dalton Transactions**, 2018, doi: 10.1039/C7DT04387B.
2. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P., *Highly NIR emitting lanthanide complexes with*

- 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone*// **Dalton Transactions**, 2015, doi: 10.1039/C5DT01161B.
3. Khudoleeva V., Tselikh L., **Kovalenko A.**, Kalyakina A., Goloveshkin A., Lepnev L., Utochnikova V., *Surface modified terbium-europium fluorides for temperature sensing: does sensitivity depend on the ligand?*// **Journal of Luminescence**, 2018, accepted.
 4. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Lepnev L.S., Burlov A.S., Kuzmina N.P., *Bis (2-(tosylamino)-benzylidene-N-alkyl (aryl, hetaryl) aminates lanthanides exhibiting luminescent properties*// **Patent application** RU2014143425A 28.10.2014.
 5. Kovalenko A.D., Rublev P.O., Burlov A.S., Utochnikova V.V., *Luminescence properties of lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)-hydrazones* // **Book of abstract of IV Russian Day of Rare Earths**, 2018, Moscow, Russia.
 6. Kovalenko A.D., *Synthesis, characterization of lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(aryloyl)-hydrazones and study of their luminescence properties*// **Book of abstract of Lomonosov International Conference of Young Researchers**, 2018, Moscow, Russia.
 7. Khudoleeva V., Kovalenko A., Rublev P., Utochnikova V., *Approaches to improve lanthanide NIR luminescent features*// **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop**, 2017, C.49.
 8. Kovalenko A., Khudoleeva V., Rublev P., Utochnikova V., *Approaches to increase lanthanide NIR luminescence*// **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop**, 2017, C.68.
 9. Kovalenko A., Rublev P., Burlov A., Utochnikova V., *Synthesis and luminescent properties of lanthanide complexes with substituted 2-tosylaminobenzoylhydrazones* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry**, 2017.
 10. Kovalenko A.D., *Luminescence properties of lanthanide CCs with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(benzoyl)-hydrazone*// **Book of abstract of XXIV Lomonosov International Conference of Young Researchers**, 2017, Moscow, Russia.
 11. Kovalenko A.D., Utochnikova V.V., *Synthesis of lanthanide complexes with substituted 2-(tosylamino)-benzylidenes and investigation of their luminescence properties*// **Book of abstract of XVI Conference of Young Researchers «Actual Problems of Modern Chemistry»**, 2017, Zvenigorod-Moscow, Russia.
 12. Kovalenko A.D., *Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(benzoyl)-hydrazone, exhibit high infrared luminescence*// **Book of abstract of XXVI Mendeleev International Conference of Young Researchers**, 2016, Samara, Russia.
 13. Kovalenko A.D., *Synthesis, characterization and luminescence properties of lanthanide complexes with 2-(tosylamino)-benzylidene-N-(benzoyl)-hydrazone*// **Book of abstract of XXIII Lomonosov International Conference of Young Researchers**, 2016, Moscow, Russia.
 14. Markelova M., Kovalenko A., Utochnikova V., Solodukhin N., Zaitsev K., Kuzmina N., Kaul A., *Ferromagnetic luminescent materials for antitumor hyperthermia and biovisualization*// **Book of Abstracts. International conference “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges**, Nizhny Novgorod, Russia, 2015, P.77.
 15. Kovalenko A., Kalyakina A., Solodukhin S., Zaitsev K., Marciniak L., Brase S., Van Deun R., Kuzmina N., *Magnetic nanoparticles with luminescent shell: a basis for biomarkers and theranostic agents with the effect of hyperthermia*// **Book of Abstract The 9th International Conference on f-Elements 2015**, 2015, P. MC07.
 16. Kovalenko A.D., *Synthesis and luminescence modification of nanoparticles $La_{0.8}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$* // **Book of Abstract of V Conference of Young Scientists in General and Inorganic Chemistry**, 2015, Moscow, Russia.
 17. Kovalenko A.D., *Synthesis and luminescence properties of lanthanide complexes with bidentate N,N-donor ligand*// **Book of Abstract of XIV Conference of Young Scientists "Actual Problems of Modern Chemistry"** 2015, Zvenigorod-Moscow, Russia.
 18. Kovalenko A.D., *Synthesis and characterization of lanthanide complexes with Schiff base*// **Book of Abstract of XIII Conference of Young Scientists "Actual Problems of Modern Chemistry"**, 2014, Zvenigorod-Moscow, Russia.

19. Kovalenko A.D., *Synthesis and characterization of lanthanide complexes with Schiff base*// **Book of Abstract of XXVI Mendeleev International Conference of Young Researchers**, 2014, Volgograd, Russia.
20. Kovalenko A.D., *Synthesis and luminescence properties of lanthanide complexes with N,N-donor Schiff base in anion form*// **Book of Abstract of Lomonosov International Conference of Young Researchers**, 2014, Moscow, Russia.
21. Kovalenko A.D., *Synthesis and characterization of lanthanum and lutetium complexes with bidentate Nitrogen-donor ligands*// **Book of Abstract of XIX Lomonosov International Conference of Young Researchers**, 2013, Moscow, Russia.

Термодинамические функции свинца, олова и германия в твердом и жидком состоянии: критический анализ и аппроксимация данных

Жилин М.А.

Руководитель: к.х.н., н.с. Бабкина Т.С.

Основу термодинамических расчетов составляют надежные сведения о термодинамических свойствах индивидуальных компонентов, относительно которых отсчитываются стандартные функции образования фаз. Поэтому составители термодинамических справочников всегда начинают с представления свойств именно однокомпонентных систем. Теплоемкость является одним из важнейших термодинамических свойств, так как позволяет рассчитать разность энтальпий, энтропию и энергию Гиббса. В настоящее время для описания температурной зависимости теплоемкости используются полиномиальные модели, которые позволяют адекватно описывать экспериментальные данные в определенных интервалах температур и не подходят для экстраполяции за пределы этих интервалов. Для описания температурной зависимости теплоемкости во всем интервале существования твердой фазы Г.Ф. Ворониным было предложено использовать линейную комбинацию функций Планка-Эйнштейна. Этот метод нуждается в проверке и доказательстве корректности получаемых результатов.

Целью работы было проверить возможность использования вышеуказанного подхода для получения набора самосогласованных термодинамических функций индивидуальных веществ (Pb, Sn, Ge) в твердом состоянии и описания поведения теплоемкости расплава. Для достижения поставленной цели были поставлены задачи: поиск и критический отбор литературных сведений, при отсутствии литературных данных, либо необходимости их уточнения, проводилось дополнительное экспериментальное исследование с последующей совместной обработкой полученных значений.

Экспериментальное исследование термических свойств веществ проводили методами адиабатической калориметрии, калориметрии сброса и дифференциально-сканирующей калориметрии. Для описания зависимости теплоемкости и приращения энтальпии для твердой фазы использовали линейную комбинацию функций Планка-Эйнштейна в программном комплексе CpFit, для расплава была сделана попытка описания свойств с использованием «модели двух состояний».

Проведен критический анализ литературных данных по теплоемкости и приращению энтальпии свинца, олова и германия, на основании чего определены условия проведения термодинамических экспериментов для получения недостающей информации. Измерены: теплоемкость олова в интервале 90-160К, приращение энтальпии олова и свинца в расплавах металлов, уточнены параметры фазовых переходов. На примере свинца, олова и германия проведено согласование данных из разных источников и протестирована методика описания температурной зависимости теплоемкости кристаллических фаз с ис-

пользованием линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна. Получено аналитическое описание свойств жидких металлов.

Показано, что линейная комбинация ограниченного числа функций Планка-Эйнштейна позволяет описать температурную зависимость теплоемкости свинца, олова и германия во всем интервале существования твердой фазы. Для Sn, Ge и Pb разница между значениями стандартной энтропии при 298.15 K, рассчитанной с помощью линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна и при экстраполяции к 0 K по закону кубов Дебая, попадает в пределы погрешностей оценки $S^0_{298.15}$. Оптимизированные значения термодинамических функций свинца, олова и германия в твердом и жидком состоянии уточняют имеющиеся справочные данные и могут быть использованы в современных электронных термодинамических базах данных.

Публикации студента:

Страница в истине <https://istina.msu.ru/profile/ZhilinMA/>

1. Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A., **Zhilin M.A.**, Babkina T.S., Phiri A.M. *A thermodynamic description of data for pure Pb from 0 K using the expanded Einstein model for the solid and the two state model for the liquid phase*// **Calphad**, 2018, 60, с. 144-155.
2. Жилин М.А. *Оптимизация описания термодинамических свойств свинца, олова и германия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, Москва, Россия, 9-13 апреля, 2018

English version

A thermodynamic functions for solid and liquid pure Pb, Sn and Ge: critical analysis and approximation of data.

Zhilin M.A.

Руководитель: Ph.D., R. Babkina T.S.

Reliable data of pure elements thermodynamic properties are basis for all thermodynamic calculations because standard functions of phase formation are counted relative to them. Therefore, the compilers of thermodynamic reference books always begin with a representation of the properties of single-component systems. The heat capacity is one of the most important thermodynamic properties of substances, because it allows us to calculate the enthalpy increment, entropy, and Gibbs energy from it. Nowadays polynomial models are used to evaluate the temperature dependence of specific heat, which can adequately describe the experimental data only at certain temperature ranges and are not suitable for extrapolation beyond those ranges. Voronin G.F. was proposed to use a linear combination of Planck-Einstein functions to describe the temperature dependence of the heat capacity from 0K to melting point. This method requires verification and proof of the obtained results.

The aim of the work was to test the possibility of using such an approach to obtain a set of self-consistent thermodynamic functions of pure substances (Pb, Sn, Ge) in the solid state and define the behavior of the heat capacity of the melt. To accomplish this aim, assignments were set up: the collection and critical review of literary information, carry out additional experiments where necessary and the calculation.

An experimental investigation of the thermal properties of substances was carried out by the methods of adiabatic calorimetry, drop calorimetry and differential-scanning calorimetry. To describe the heat capacity and enthalpy increment for the solid phase, the CpFit software complex was used, an attempt to apply the "two-state model" for the melt was made.

In work result the critical analysis of the literature data on heat capacity and enthalpy increment of lead, tin, and germanium was carried out, additional experiments were carried out. The heat capacity of tin in the interval 90-160 K, increment of the enthalpy of tin and lead melts

have been measured, the parameters of the phase transitions have been refined. On the example of lead, tin, and germanium, the data was reconciled from different sources and the technique for describing the temperature dependence of the heat capacity of crystalline phases was tested using a linear combination of Planck-Einstein functions. An analytical description of the properties of liquid metals was obtained.

It is shown that a linear combination of a limited number of Planck-Einstein functions makes it possible to describe the temperature dependence of the heat capacity of lead, tin, and germanium from 0 K to the melting point. For Sn, Ge, and Pb, the difference between the values of the standard entropy at 298.15 K, calculated using the linear combination of the Planck-Einstein functions and extrapolation to 0 K according to the Debye-cubes law, falls within the error estimates of $S^0_{298.15}$. The optimized values of thermodynamic functions of lead, tin, and germanium in solid and liquid states refine the available reference data and can be used in modern thermodynamic databases

Publications:

Страница в истине <https://istina.msu.ru/profile/ZhilinMA/>

1. Khvan A.V., Dinsdale A.T., Uspenskaya I.A., **Zhilin M.A.**, Babkina T.S., Phiri A.M. *A thermodynamic description of data for pure Pb from 0 K using the expanded Einstein model for the solid and the two state model for the liquid phase* // **Calphad**, 2018, 60, с. 144-155.
2. **Zhilin M.A.** *Optimization of description of the thermodynamic properties of lead, tin and germanium* // **International scientific conference of students, graduate students and young scientists "Lomonosov-2018"**, Moscow, Russia, April 9-13, 2018

Получение пленок с электронной проводимостью из золей нанокремния

Давыдова Д.В.

Руководители: в.н.с., к.х.н. Дорофеев С.Г. , инж. Бубенов С.С.

Кремний – классический полупроводник, который является основой для 95% полупроводниковых устройств. Преимущество нанокремния (нк-Si) по сравнению с объемным кремнием это возможность диспергирования нк-Si в различных средах, что дает возможность легкого получения полупроводниковых пленок из золей нк-Si методом струйной печати. Недостатком пленок нк-Si, получаемых из золей, является их очень низкая электронная проводимость. Из-за чего при измерениях на воздухе наблюдаемая проводимость ионная, вызванная адсорбцией воды.

Цель данной работы состоит в получении пленок с электронной проводимостью из золей нанокремния. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: найти способ получения однородных пленок из золей нк-Si, научиться измерять плотность пленок из нк-Si и найти способ ее увеличения; провести измерение электрофизических свойств пленок нк-Si и установить зависимость электропроводности от плотности пленок нк-Si.

Опробовав различные методики нанесения пленок, был выбран метод осаждения золя нк-Si в центробежном поле. Для определения поверхностной плотности применяли 2 методики: по поглощению рентгеновской флуоресценции золота, напыленного на подложку перед нанесением пленки нк-Si и по спектрам оптического поглощения пленки нк-Si. Для определения толщин пленок было использовано три метода: степ-профилометрия, СЭМ скола пленок и оптическая профилометрия. Для постепенного повышения плотности пленок нк-Si применяли термический отжиг в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при различных температурах.

Пленки нк-Si, получаемые из золей накапыванием и осаждением в центробежном поле имеют плотность в 5-10 раз ниже теоретической. Отжиг увеличивает плотность

пленок. При электронапылении пленок из золей nc-Si в спирте получается композит nc-Si с полимером. При отжиге пленок nc-Si в вакууме при 1000 °C происходит разрушение пленок, до 900 °C пленки стабильны.

По данным измерениям переходных и выходных ВАХ полевых транзисторов изготовленных на исследованных пленках nc-Si легированных фосфором и оттоженных в интервале температур от 300 °C до 1000 °C, пленки имеют электронный тип проводимости. Подвижность электронов в оттоженных пленках nc-Si, легированного фосфором, немонотонно зависит от температуры измерений и имеет максимум при 110 °C достигая $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Публикации студента:

1. Давыдова Д.В. *Определение плотности пленок, полученных из золей нанокремния // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»*, МГУ им. М.В. Ломоносова, 2017.
2. Davydova D., Dorofeev S., Kononov N., Bubenov S. *Low-density nanosilicon films deposited from sols // MSU-IFW-ILTPE joint workshop. synthesis, theoretical examination and experimental investigation of emergent materials*, 2017.

Fabrication of films with electron conductivity from nanosilicon sols

Davydova D.V.

Advisors: Ph.D. Dorofeev S., engr. Bubenov S.

Silicon is a classical semiconductor, which is the basis for 95% of semiconductor devices. Advantage of nanosilicon (nc-Si) in comparison with bulk silicon is the possibility of nc-Si dispersion in various media, which makes it easy to obtain semiconductor films from nc-Si sols by inkjet printing. The disadvantage of nc-Si films obtained from sols is their very low electron conductivity. Because of that, conductivity observed by the measurements in air is ionic, caused by adsorption of water.

The purpose of this work is to obtain films with electronic conductivity from sols of nanosilicon. To achieve this goal, the following tasks were set: to find a method for obtaining homogeneous films from nc-Si sols, to learn how to measure the density of nc-Si films and to find a way to increase it, to measure the electrophysical properties of nc-Si films and to establish the dependence of the electrical conductivity on the density of nc-Si films.

After testing various methods of films deposition, we chose the nc-Si sol sedimentation in centrifugal field. Two methods were used to determine the surface density: by absorbing the X-ray fluorescence of gold deposited on the substrate prior to deposition of the nc-Si film and from the UV-visible absorption spectra of the nc-Si film. To determine film thicknesses, three methods were used: step-profilometry with preliminary vacuum deposition of a titanium layer (200 nm) to prevent probe failure in loose films, SEM of cross sections of the films and optical profilometry with preliminary deposition of Al film to align the optical characteristics of the nc-Si film and substrate. To gradually increase the density of nc-Si films, thermal annealing was used in vacuum sealed quartz ampoules at different temperatures.

nc-Si films obtained from sols by drop-casting or by precipitation in a centrifugal field have a density of 5-10 times lower than the theoretical value. Thermal annealing increases the density of the films. Electrospray deposition of nc-Si sols in alcohol yields a nc-Si - polymer composite films. Annealing of nc-Si films in a vacuum at 1000 °C leads to the destruction of the films, but up to 900 °C the films are stable. The mobility of electrons in annealed nc-Si films doped with phosphorus does not monotonically depend on the measurement temperature and has a maximum of $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

According to measurements of the transient and output I–V curves of the field-effect transistors fabricated from the investigated nc-Si films doped with phosphorus and refined in the temperature range from 300 °C to 1000 °C, films have an electronic conductivity type.

Publications:

1. Davydova D. *Determination of the density of films obtained from the sols of nanosilicon // The International Scientific Conference of Students, Post-Graduate Students and Young Scientists "Lomonosov-2017", Moscow State University. M.V. Lomonosov, 2017.*
2. Davydova D., Dorofeev S., Kononov N., Bubenov S. *Low-density nanosilicon films deposited from sols // MSU-IFW-ILTPE joint workshop. synthesis, theoretical examination and experimental investigation of emergent materials, 2017.*

Синтез и люминесцентные свойства слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu-Tb), интеркалированных бензолдикарбоксилатами и сульфобензоатами

Абдусаторов Б.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. А.Е. Баранчиков, асп. А.Д. Япрынцеv

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) представляют собой новый класс слоистых анионообменных соединений состава $Ln_2(OH)_5X \cdot nH_2O$ (где $Ln =$ редкоземельный элемент и $X =$ интеркалированный анион). Интерес к новому классу соединений обусловлен возможностью сочетания специфических свойств РЗЭ (оптических, магнитных, каталитических) и интеркалированных в их межслоевое пространство анионов с целью создания полифункциональных материалов. Люминесцентные свойства катионов РЗЭ в данных соединениях можно варьировать, как путем изменения катионного состава СГ РЗЭ (введение катионов тербия и европия), так и путем изменения анионного состава, сенсibiliзирующего или гасящего люминесценцию РЗЭ. Среди интеркалируемых органических анионов особый интерес представляют ароматические бензолкарбоксилаты, комплексы РЗЭ с которыми известны своей высокой стабильностью, интенсивной и управляемой люминесценцией (путем внедрения заместителей и гетероатомов в ароматический цикл). Целью данной работы стала разработка методов синтеза и изучение люминесцентных свойств слоистых гидроксидов РЗЭ (Y, Eu-Tb), содержащих бензолкарбоксилат-анионы (терефталата, фталата, изофталата, 2-сульфобензоата, 3-сульфобензоата и 4-сульфобензоата).

Для синтеза слоистых гидроксидов РЗЭ, содержащих органические анионы, использовали два подхода. Первый заключался в получении слоистых гидроксохлоидов/нитратов РЗЭ и последующим проведением с их участием анионообменных реакций при pH 5-7, в т.ч. в условиях гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработки при 140-200°C. Второй подход был основан на проведении одностадийного гомогенного гидролиза солей РЗЭ в присутствии интеркалируемого иона в условиях ГТМВ обработки. Анализ состава, структуры, морфологии и люминесцентных свойств полученных продуктов проводили с использованием методов рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии, термического и химического анализа.

Предложен одностадийный метод синтеза СГ РЗЭ, интеркалированных анионами бензолкарбоксилатов, в условиях гидротермально-микроволновой обработки. Он позволяет получить кристаллические фазы СГ РЗЭ, содержащие терефталат и 4-сульфобензоат анионы. Впервые показано, что ГТМВ-обработка может являться эффективным подхо-

дом к увеличению скорости протекания анионообменных реакций. При проведении анионообменных реакций с бензолдикарбоксилатами увеличение температуры ГТМВ-обработки приводит к увеличению размера ОКР СГ РЗЭ, а в случае сульфобензоатов – к аморфизации продукта. Установлено, что все интеркалированные анионы сенсibiliзируют люминесценцию Eu^{3+} в слоистых гидроксидах. Варьирование состава твердых растворов СГ $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_{0.1x}\text{Tb}_{0.9x}$, интеркалированных 4-сульфобензоатом, позволяет управлять переносом энергии возбуждения между катионами Tb^{3+} и Eu^{3+} .

Публикации студента:

1. Абдусаторов Б.А., Япрынцев А.Д. *Синтез и люминесцентные свойства слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu-Tb), интеркалированных бензолдикарбоксилатами и сульфобензоатами.* **VIII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии**, г. Москва, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН), Россия, 11-14 апреля 2017.
2. Абдусаторов Б.А., Япрынцев А.Д. *Гибридные материалы на основе слоистых гидроксидов редкоземельных элементов (Y, Eu-Tb) и ароматических дикарбоксилатов и сульфобензоатов: синтез и люминесцентные свойства.* **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2018»**, Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Россия, 9-13 апреля 2018.
3. Andreev M.N., Klimonsky S.O., Petukhov D.I., Abdusatorov B.A., Bezzubov S.I., Kuznetsov D.V., Drozdov, A.A., Karandashev V.K. *Микроструктура и оптические свойства стекла чашики Ликурга*, **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials** (Moscow, 14-16 June 2017), С.38
4. Абдусаторов А.Б., Кунецов А.В. *Керамика на основе порошковых смесей, содержащих монетит CaHPO_4 и карбонаты биосовместимых ионов*, **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017»**, Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Россия, 9- 13 апреля 2017.

Hybrid materials of layered rare earth hydroxides (Y, Eu-Tb) and aromatic dicarboxylates or sulfobenzoates: synthesis and luminescent properties

Abdusatorov B.A.

Supervisor: *PhD, Senior Research Scientist A.E. Barantchikov,*
PhD student A.D. Yapryntsev

Layered rare earth hydroxides (LRHs) represent a new family of layered host compounds of $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{X}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ composition, where Ln = rare earth element and X = intercalated anion. 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 multi-functional materials. The luminescent properties of rare earth cations in these compounds can be tuned both by changing the cation composition of the LRHs (solid solutions containing terbium and europium) and by intercalating anions which can sensitize or quench the rare-earth luminescence. Among intercalated organic anions benzene carboxylates have particular interest due to the stability, intense and controlled luminescence (by introducing substituents and heteroatoms in the aromatic ring) of their complexes with rare-earth cations. In the present work, we focused our

efforts on the development of novel techniques for the synthesis and the analysis of luminescent properties of the layered rare-earth (Y, Eu-Tb) hydroxides intercalated with benzene carboxylate anions (terephthalate, phthalate, isophthalate, 2-sulfobenzoate, 3-sulfobenzoate and 4-sulfobenzoate).

Two methods have been used to obtain layered rare-earth hydroxides containing organic anions. The first one included the synthesis of layered rare-earth hydroxochlorides/nitrates followed by anion-exchange reactions at pH 5-7 under ambient conditions or using microwave-assisted hydrothermal treatment (HMT) at 140-200°C. The second method was based on a one-step homogeneous hydrolysis of rare-earth salts in the presence of intercalating anions under HMT. The composition, structure, morphology and luminescent properties of the obtained products were analyzed using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, luminescent and IR spectroscopy, thermal and chemical analysis.

A novel one-step synthetic technique based on hydrothermal-microwave treatment for the synthesis of LRHs intercalated with benzene carboxylates was proposed. It allowed to obtain crystalline LRHs containing terephthalate and 4-sulfobenzoate anions. For the first time it was shown, that HMT could be an effective approach to increase the rate of anion exchange reactions. In the case of anion exchange reactions with benzene carboxylates, the increase in temperature of HMT resulted in an increase in LRH particle size while in the case of sulfobenzoates it leads to the amorphization of the product. It was found, that all the intercalated anions sensitize the luminescence of Eu^{3+} in layered hydroxides. The variation of the composition of $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_{0.1x}\text{Tb}_{0.9x}$ solid solutions intercalated by 4-sulfobenzoate, allows to control the excitation energy transfer between Tb^{3+} and Eu^{3+} cations.

Student publications:

1. Abdusatorov B. A., Yapyntsev A. D. *Synthesis and luminescent properties of layered rare earth hydroxides (Y, Eu-Tb) intercalated with benzoate and sulfobenzoate*. **VIII Conference of Young Scientists General and Inorganic chemistry, Moscow, Institute of General and inorganic Chemistry, Kurnakova of the Russia Academy of Sciences (IIC RAS)**, 11-14, April 2017.
2. Abdusatorov B. A., A. D. Yapyntsev *Hybrid layered rare earth hydroxides (Y, Eu-Tb) containing aromatic dicarboxylates or sulfobenzoates: synthesis and luminescent properties*, **XXV International scientific conference of students and young scientists "Lomonosov-2018"**, Moscow state University M. V. Lomonosova, Russia, April 9-13, 2018.
3. Andreev M. N., Klimonsky S. O., Petukhov D. I., Abdusatorov B. A., Bezzubov S. I., Kuznetsov D. V., Drozdov, A. A., Karandashev V. K. [The microstructure and optical properties of the Licurgus cup glass](#), **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of emergency Materials** (Moscow, 14-16 June 2017), P.38.
4. Abdusatarov A. B., A. V. Kunetsov *Ceramic based on powder mixtures containing monetite CaHPO_4 and carbonates of biocompatible ions*, **XXIV international scientific conference of students and young scientists "Lomonosov-2017"**, Moscow State University named M.V. Lomonosov, Russia, 9 April 13, 2017.

Диэлектрические и люминесцентные свойства тройных фосфатов кальция, цинка и редкоземельных элементов

Абдурахмонов С.Д.

Руководители: д.х.н., проф. Лазорьяк Б.И., асп. Жуковская Е.С.

Светодиоды считаются наиболее перспективными твердотельными источниками света из-за их выдающихся свойств: высокой энергоэффективности и световой стабильности, и в настоящее время широко используются в различных областях промышленности. Получение однофазных люминофоров представляет значительный интерес из-за их превосходных показателей цветопередачи и простой электрооптической конструкции для управления различными цветами по сравнению со смешанными люминофорами. Структура витлокита благоприятствует изовалентным и гетеровалентным замещениям. Заселение разных катионных позиций в структуре ионами переходных металлов и РЗЭ происходит согласно их размерам, что открывает возможность для целенаправленного размещения катионов по пяти позициям и, соответственно, получения сегнетоэлектриков, антисегнетоэлектриков и люминофоров с заданными характеристиками.

Целью данной работы является получение и исследование витлокитоподобных фосфатов состава $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, где $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{Sc}$ с заданными физико-химическими свойствами, также установление закономерностей в системе состав – структура – свойства полученных соединений.

Фосфаты $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}, \text{Sc}$) приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств CaCO_3 (х.ч.), R_2O_3 (х.ч.), ZnO (х.ч.) и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Синтез проводили на воздухе в алундовых тиглях при температуре 1323 К в течение 100 ч с тремя промежуточными перетираниями.

Дифрактограммы синтезированных образцов состава $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{La-Er}, \text{Bi}$) мало отличались от эталонной дифрактограммы для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (№70-2065). Для образцов с $\text{R} = \text{Tm-Lu}$, наблюдается наличие примеси фосфата соответствующего редкоземельного элемента. Величина сигнала ГВГ для $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ незначительна (~0.1-0.2 ед. от кварцевого эталона), что говорит о наличии центра симметрии у полученных соединений. Диэлектрические исследования показали наличие антисегнетоэлектрического фазового перехода первого рода. При нагревании фазовому переходу предшествует характерный максимум на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса диэлектрических потерь $\text{tg } \delta(T)$. Температура Кюри для полученных образцов лежит в температурном интервале 550-600 °С. Температуры фазового перехода, полученные методами диэлектрической спектроскопии и ДСК показывают хорошую сходимость. Исследование люминесцентных свойств выявило, что соединение $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ проявляет интенсивную люминесценцию в красной области спектра, а интенсивность люминесценции и положение линий в спектре не зависит от условий синтеза и обработки образца жидким азотом. При этом наблюдается увеличение интенсивности люминесценции для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ по сравнению с $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$ в 1,5 раза.

В результате работы были получены витлокитоподобные фосфаты состава $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, где $\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}$. Исследованы их нелинейно-оптические, электрофизические и люминесцентные свойства. Установлено, что полученные соединения являются центросимметричными и кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{3}c$. Синтезированные фосфаты проявляют антисегнетоэлектрические свойства. Показано, что замена Ca^{2+} на Zn^{2+} приводит к увеличению интенсивности люминесценции.

Dielectric and luminescent properties of triple phosphates of calcium, zinc and rare earth elements

Abdurakhmonov S.D.

Supervisors: D.Sc, Professor Lazoryak B.I., PhD student Zhukovskaya E.S.

White light-emitting diodes (WLEDs) are considered as the most promising solid-state light sources because of their outstanding properties of high energy efficiency and light stability, and are now widely used in various industries. The formation of phosphors with single phase is one of the important factors because of their excellent color rendering indexes and the electro-optical design being simple to control the different colors in comparison to mixed phosphors. The whitlockite structure favors isovalent and heterovalent substitutions. The occupancy of different cationic positions in the structure by ions of transition metals and REE occurs according to their size, which opens the possibility for the purposeful substitution of cations in five positions and, accordingly, the obtaining of ferroelectrics, antiferroelectrics and phosphors with given characteristics.

This work aimed to obtain and study the whitlockite-like phosphates $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$, where R = REE, Y, Bi, Sc with specified physico-chemical properties, and also the establishment of regularities in composition-structure-properties of the obtained compounds.

The phosphates $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ (R = REE, Y, Bi, Sc) were prepared by solid-state reaction method from stoichiometric mixtures of CaCO_3 (99.9%), R_2O_3 (99.9%), ZnO (99.99%) и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.9%). The mixture was heated in alumina crucibles at 1323 K for 100 h with several intermediate grindings.

The diffraction patterns of synthesized samples $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ (R = La-Er) differed only slightly from the standard diffraction pattern for $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (№70-2065). For samples with R = Tm-Lu, an impurity of the phosphate of corresponding rare-earth element is observed. A very weak SHG response ($\sim 0.1\text{-}0.2$ unit of quartz etalon) detected for $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ strongly suggests a centrosymmetric crystal structure. Dielectric investigations revealed the presence of an antiferroelectric first-order phase transition. When heated, the phase transition is preceded by a characteristic maximum on the temperature dependences of permittivity $\varepsilon(T)$ and the dielectric loss tangent $\tan \delta(T)$. The Curie temperature of the obtained samples lies in the temperature range 550-600 °C. DSC anomalies are observed whose positions agree well with the dielectric constant anomalies. Investigation of luminescent properties revealed that the compound $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ exhibits intense luminescence in red region of spectrum, and the luminescence intensity and the position of spectral lines do not depend from the conditions of preparation and processing of the sample by liquid nitrogen. The luminescence intensity of $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ is about 1.5 times higher than that of $\text{Ca}_9\text{Eu}(\text{PO}_4)_7$.

Whitlockite-like phosphates $\text{Ca}_8\text{ZnR}(\text{PO}_4)_7$ were obtained, where R = REE, Y, Bi, Sc, as a result. Their nonlinear optical activity, electrophysical and luminescent properties were investigated. The obtained phosphates are centrosymmetric and crystallize in R3c space group. The synthesized phosphates exhibit antiferroelectric properties. It is shown that substitution of Ca^{2+} by Zn^{2+} leads to increasing of luminescence intensity.

Метаматериалы на основе массива золотых и серебряных нанонитей в матрице анодного оксида алюминия

Леонтьев А.П.

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

Актуальной задачей современного материаловедения является поиск методов получения гиперболических метаматериалов, способных управлять потоком электромагнитного излучения оптического диапазона. Данный класс материалов перспективен для создания на их основе новых типов антенн электромагнитного излучения, сред с отрицательным показателем преломления, гиперлинз и элементов, позволяющих получать изображение нанообъектов с размером менее длины волны видимого света, высокочувствительных оптических сенсоров. Для достижения гиперболического закона дисперсии необходимо ограничить свободное движение электронов вдоль одной или двух координат, что реализуется в том числе в массиве сонаправленных металлических наностержней в диэлектрической матрице.

Целью данной работы стало получение прозрачных нанокомпозитов на основе золотых и серебряных наностержней в матрице анодного оксида алюминия с точным контролем их геометрических параметров.

Массивы золотых и серебряных наноструктур были получены с помощью темплатного электроосаждения с применением матриц анодного оксида алюминия (АОА), обладающих цилиндрическими каналами. В определённых условиях анодирования поры упорядочиваются в двумерный гексагональный массив, что обеспечивает высокую плотность их расположения и узкое распределение по размерам. В ходе работы было установлено, что увеличение температуры электролита приводит к значительному ускорению формирования оксидных плёнок и смещению нижней и верхней границ смешанного режима анодирования в область меньших напряжений. Из-за этого снижается степень упорядочения пористой структуры плёнок, полученных в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В. Для формирования массивов металлических наностержней использовали пористые плёнки, синтезированные при температуре электролита 20 °С, так как они обладают узким распределением каналов по размерам, практически не уступают по прозрачности плёнкам, полученным при 0 °С, и при этом образуются более чем в 4 раза быстрее.

Золотые и серебряные наностержни формировали в матрице АОА с помощью потенциостатического электроосаждения в трёхэлектродной электрохимической ячейке из коммерчески доступных электролитов, содержащих 10 г/л $\text{Au}[\text{CN}]_2^-$ и 12 г/л $\text{Ag}[\text{CN}]_2^-$, соответственно. Ограничение заряда осаждения позволило точно контролировать длину наностержней в широком диапазоне от 200 нм до 2 мкм. На спектре пропускания полученных нанокомпозитов наблюдаются два минимума, соответствующие возбуждению поперечного и продольного движения электронов проводимости в металле. Положение резонансных мод зависит от химического состава наностержней и их геометрических параметров, а интенсивность – от угла падения света.

Увеличение длины наностержней приводит к уменьшению прозрачности нанокомпозитов, что не позволяет перемещать положение длинноволнового резонанса в широком диапазоне длин волн. Для решения этой проблемы было предложено уменьшить степень заполнения матрицы металлом путём блокировки части пор. Последнее было достигнуто с помощью увеличения напряжения в процессе получения пористой плёнки АОА. При этом часть пор увеличивается в размере, а оставшиеся прекращают свой рост. Изменение верхней границы напряжения, до которой происходило его увеличение, позволяет точно контролировать долю заблокированных пор. С уменьшением объёмного заполнения пор металлом наблюдается красный сдвиг длинноволнового резонанса.

Публикации студента:

1. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S., *Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching* // **Electrochimica Acta**, 2017, 226, p. 60-68.
2. Веденеев А.С., Рыльков В.В., Напольский К.С., Леонтьев А.П., Клименко А.А., Козлов А.М., Лузанов В.А., Николаев С.Н., Темиряева М.П., Бугаев А.С., *Эффекты электронного увлечения золота в порах анодного оксида алюминия: обратимое резистивное переключение в цепочке точечных контактов* // **Письма в «Журнал экспериментальной и теоретической физики»**, 2017, 106, № 6, с. 387-391
3. Леонтьев А.П., Росляков И.В., Веденеев А.С., Напольский К.С., *Формирование тонких мембран анодного оксида алюминия и их использование в качестве матриц при темплатном электроосаждении* // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, 2016, 5, с. 88-94.
4. Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S., *Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction* // **Electrochimica Acta**, 2015, 155, с. 466-473.
5. Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А., Новиков В.Б., Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В., *Оптические эффекты в магнитных гиперболических метаматериалах* // **XXII Международный симпозиум «Нанопластика и нанопластика»**, Нижний Новгород, Россия, 12 – 15 марта 2018.
6. Леонтьев А.П., Росляков И.В., Напольский К.С., *Влияние температуры электролита на морфологию пористых пленок анодного оксида алюминия* // **ЛП школа ПИЯФ и молодёжная конференция по физике конденсированного состояния**, Санкт-Петербург, Россия, 12 – 17 марта 2018.

Metamaterials based on arrays of gold and silver nanowires in anodic aluminium oxide matrix

Leontev A.P.

Scientific advisor: Ph.D., leading researcher Napolskii K.S.

The development of preparation methods of hyperbolic metamaterials, which can manipulate the flow of light, is one of the challenges of modern material science. This class of materials is promising for creation of a new type of antennas for electromagnetic radiation, media with a negative refractive index, hyperlenses and objects allowing the imaging in subwavelength range, high-sensitive optical sensors. For implementation of hyperbolic dispersion law free movement of electrons has to be limited along one or two coordinate axis that occurs for example in arrays of co-directional metallic nanorods embedded in dielectric matrix.

The aim of the present work is design of transparent nanocomposites based on gold and silver nanorods embedded in anodic aluminium oxide matrix with precise control of geometrical parameters.

Arrays of gold and silver nanostructures were prepared using templated electrodeposition using anodic aluminium oxide (AAO) with cylindrical channels as a porous matrix. Under certain anodizing conditions the channels are arranging in hexagonal lattice that provides high pore density and narrow pore size distribution. It has been shown that the increase in electrolyte temperature leads to significant acceleration of oxide film formation and shift of the lower and upper boundaries of mixed regime to lower voltages. As a consequence, the degree of pore ordering for AAO films obtained in 0.3 M oxalic acid at 40 V decreases with temperature. To create arrays of metallic nanorods the matrices synthesised at the temperature of 20 °C were used,

because they possess narrow pore size distribution, have the transparency almost the same as films obtained at 0 °C and in comparison with the latter are formed more than 4 times faster.

The potentiostatic electrodeposition of gold and silver into AAO matrices was carried out in a three-electrode electrochemical cell using commercial electrolytes containing 10 g/l $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ and 12 g/l $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, respectively. The control of deposition charge allows one to control the length of the nanorods in the range from 200 nm to 2 μm precisely. On the transmission spectrum of obtained nanocomposites two minima was observed, which correspond to excitation of transversal and longitudinal plasmons. The position of the resonant modes depends on chemical composition and geometrical parameters of nanorods, the intensity of resonant absorbance depends on the incidence angle of light.

The increase in the length of the nanorods leads to the decrease in the transparency of nanocomposites that did not allow to tune the position of longitudinal resonance though the wide range of wavelengths. To reduce the filling factor of AAO template with metal, partial blocking of pores was realised. The increase in anodization voltage during AAO formation results in the rise of interpore distance. This process accompanies by the increase of pore diameter of part of the pores, whereas other pores stop growing. The change of the upper limit of anodizing voltage allows one to control the number of blocked channels precisely. The red shift of longitudinal resonance with the decrease in pore filling factor with metal is experimentally observed.

Publications:

1. Noyan A.A., Leontiev A.P., Yakovlev M.V., Roslyakov I.V., Tsirlina G.A., Napolskii K.S., *Electrochemical growth of nanowires in anodic alumina templates: the role of pore branching* // **Electrochimica Acta**, 2017, 226, p. 60-68.
2. Vedeneev A.S., Rylkov V.V., Napolskii K.S., Leontiev A.P., Klimenko A.A., Kozlov A.M., Luzanov V.A., Nikolaev S.N., Temiryazeva M.P., Bugaev A.S., *Effects of electron drag of gold in pores of anodic aluminum oxide: Reversible resistive switching in a chain of point contacts* // **JETP Letters**, 2017, 106, №6, p. 411-415.
3. Leontiev A.P., Roslyakov, Vedeneev A.S., Napolskii K.S., *Preparation of Thin Anodic Alumina Membranes and Their Utilization for Template Electrodeposition*, **Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 2016, 10, № 3, p. 548-553.
4. Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S., *Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction* // **Electrochimica Acta**, 2015, 155, c. 466-473.
5. Pomozov A.R., Kolmychek I.A., Gan'shina E.A., Novikov V.B., Volkova O.Yu., Leontiev A.P., Napolskii K.S., Murzina T.V., *Optical effects in magnetic hyperbolic metamaterials* // **XXII Symposium "Nanophysics and Nanoelectronics"**, Nizhny Novgorod, Russia, March, 12 – 15, 2018.
6. Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Napolskii K.S., *Influence of electrolyte temperature on the morphology of anodic aluminium oxide porous film* // **The 52nd School on Condensed State Physics**, Saint Petersburg, Russia, March, 12 – 17, 2018.

Однодоменные частицы гексаферрита стронция с высокой степенью замещения железа на алюминий

Горбачев Е.А.

Руководитель: к.х.н., доцент Трусов Л.А.

Увеличение коэрцитивной силы (H_c) магнитных ферритов – очень важная, но сложная задача, решение которой необходимо для расширения области их применения. Частичное замещение атомов железа в структуре гексаферритов М-типа на алюминий

($M\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) долгое время вызывало интерес ученых возможностью регулирования коэрцитивной силы материала в широких пределах. Однако для получения гексаферритов с высоким содержанием алюминия ($x > 2$), необходимо проведение синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к образованию полидоменных частиц и падению коэрцитивной силы. Таким образом, до недавнего времени не было получено гексаферритов с H_C выше 13 кЭ. В 2012 году было сообщено о получении гексаферрита $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ с $H_C = 18.1$ кЭ, однако намагниченность насыщения данного материала была существенно ниже теоретической.

Целью настоящей работы является получение однодоменных частиц гексаферрита стронция с высокими степенями замещения ионов железа алюминием и изучение их магнитных свойств. Были поставлены следующие задачи: 1) разработать методику синтеза однофазных образцов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 6$) с однодоменными частицами; 2) определить фазовый состав образцов и морфологию частиц в зависимости от химического состава шихты, температуры и продолжительности отжига; 3) исследовать магнитные свойства полученных образцов: магнитные гистерезисы, температуры Кюри, поглощение миллиметрового электромагнитного излучения; 4) установить особенности кристаллической структуры образцов в зависимости от состава и определить их влияние на магнитные свойства.

Для синтеза образцов была разработана модификация цитратно-нитратного метода гомогенизации. Лимонную кислоту и нитраты металлов ($\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Fe}, \text{Al}$) в мольном соотношении 3:1 растворяли в дистиллированной воде. Далее растворы подвергали упариванию на песчаной бане. При этом происходило самовозгорание цитратного расплава. Полученный пористый прекурсор отжигали в платиновом тигле при температурах 900 – 1400°C и различных временах выдержки. Магнитные гистерезисы были получены методами СКВИД- и вибрационной магнетометрии в магнитных полях до 9 Тл при 5 – 300 К. Кристаллическая и магнитная структуры образцов были исследованы с помощью порошковой дифракции синхротронного рентгеновского (ESRF, Гренобль, НИЦ КИСИ), а также нейтронного (ФДВР, ОИЯИ, Дубна) излучений. Поглощение миллиметрового излучения было изучено с помощью терагерцовой спектроскопии в диапазоне 100 – 400 ГГц.

Размеры полученных частиц гексаферритов варьируются в интервале от 50 до 600 нм, что меньше критического диаметра магнитного домена для гексаферрита. Увеличение содержания алюминия в гексаферрите приводит к падению намагниченности насыщения, росту коэрцитивной силы и частоты ферромагнитного резонанса (ФМР). В серии $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ коэрцитивная сила достигает 36 кЭ, а частота ФМР 250 ГГц. Образцы, содержащие кальций, проявляют значительно более высокие коэрцитивные силы при той же намагниченности насыщения. Для образца $\text{Sr}_{0.54}\text{Ca}_{0.46}\text{Fe}_{6.5}\text{Al}_{5.5}\text{O}_{19}$ с уменьшением температуры коэрцитивная сила проходит через максимум при 180 К, достигая 42 кЭ, что на 17% выше, чем при комнатной температуре. Ориентирование частиц данного образца в полимере приводит к росту H_C до 40 кЭ при $M_R/M_S = 0.9$.

Таким образом, были получены однодоменные частицы гексаферритов $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 6$), которые проявляют рекордные среди ферритов значения коэрцитивной силы и частоты ФМР.

Публикации студента:

1. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P. E., *Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity* // **Chemical Communications**, 54, 479-482.
2. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange-coupled $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$ composite* // **Mendelevov Communications**, 2018, doi: 10.1016/j.mencom.2018.07.020.
3. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Слепцова А.Е., Козлякова Е.С., Лебедев В.А., Козлов Д.А., Росляков И.В., Горшунов Б.П., Казин П.Е., *Кристаллическая и магнитная структуры*

гексагональных ферритов с гигантской коэрцитивной силой // ЛП Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния, Санкт-Петербург, Россия, 12-17 марта, 2018, с. 90.

4. Sleptsova A.E., Trusov L.A., Gorbachev E.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Ca-Al Substituted strontium hexaferrite with giant coercivity and extremely high FMR frequency // Moscow International Symposium on Magnetism, Moscow, Russia, July 1-5, 2017, p. 759.*
5. Gorbachev E.A., Sleptsova A.E., Trusov L.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Hard ferrite materials with record-high coercivity and FMR frequencies // International Baltic Conference on Magnetism, Svetlogorsk, Russia, August 20-24, 2017, p. 45.*

Single-domain strontium hexaferrite particles with high substitution degree of iron by aluminium

Gorbachev E.A.

Scientific advisor: ph.d., associate professor Trusov L.A.

The increase of magnetic ferrites coercivity is very important for expanding their industrial applications, however it is a difficult issue. Partial substitution of iron atoms by aluminium in M-type hexaferrites ($M\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $M = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$) has been of a great interest due to a possibility to vary their coercive fields in a broad range. However, the production of highly Al-substituted hexaferrites ($x > 2$) requires very high temperatures and generally leads to multidomain particles, which exhibit very low coercivity. Thus, till recently the hexaferrites having coercivity over 13 kOe has not been obtained. In 2012, hexaferrite material $\text{SrFe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ with the coercivity of 18.1 kOe was reported, but its saturation magnetization was significantly lower than theoretical value.

The goal of this work was to synthesize single-domain strontium hexaferrite particles having high aluminium content and to study their magnetic properties. The following tasks were assigned: 1) to develop a technique for synthesis of single-domain hexaferrite particles of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 6$) compositions; 2) to study phase composition and particles morphology with respect to precursor composition, temperature and annealing time; 3) to investigate the magnetic properties of the samples: the magnetic hysteresis, Curie temperatures and millimeter waves absorption; 4) to study the crystal structure details and their impact on the magnetic properties of the hexaferrites.

We developed a modification of citrate-nitrate homogenization method to produce the samples. Citric acid and metal nitrates (Sr, Ca, Fe, Al) with mole ratio 3:1 were dissolved in distilled water. Then the solution was evaporated in a sand bath until the auto-combustion of the citrate melt. The obtained porous precursor was annealed in a platinum crucible at temperatures 900 – 1400°C and various exposure times. The magnetic hystereses were examined by SQUID and VSM measurements at fields up to 9 T and at temperatures 5 – 300 K. Magnetic and crystal structures of the samples were studied via synchrotron x-ray (ESRF, Grenoble and NRC Kurchatov Institute, Moscow) and neutron (HRFD, JINR, Dubna) powder diffraction. The absorption of millimeter waves was studied by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) at 100 – 400 GHz.

Particle sizes of obtained hexaferrites range from 50 to 600 nm, which are less than critical domain diameter. The increase of x leads to the drop of the saturation magnetization and the rise of the coercivity and the natural ferromagnetic resonance frequency (FMR). In samples $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ the coercivity and FMR frequency reach 36 kOe and 250 GHz, correspondingly. Ca-doped samples display higher coercivities at similar magnetizations. At low tempera-

tures the coercivity of $\text{Sr}_{0.54}\text{Ca}_{0.46}\text{Fe}_{6.5}\text{Al}_{5.5}\text{O}_{19}$ passes through maximum of 42 kOe at 180 K, that is 17% higher than room temperature value. The particle alignment in a polymer also leads to the growth of H_C up to 40 kOe at loop squareness $M_R/M_S = 0.9$.

Thus, single-domain hexaferrite particles of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ and $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0 - 6$) compositions were obtained. The samples demonstrate record-high coercivity values and FMR frequencies among modern ferrite materials.

Publications:

1. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P. E., *Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity* // **Chemical Communications**, 54, 479-482.
2. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange-coupled $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$ composite* // **Mendeleev Communications**, 2018, doi: 10.1016/j.mencom.2018.07.020.
3. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Kozlyakova E.S., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Roslyakov I.V., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Crystal and magnetic structures of hexagonal ferrites having giant coercivity // **LII PNPI School and Youth Conference on condensed state physics**, Saint Petersburg, Russia, March 12-17, 2018, p. 90.
4. Sleptsova A.E., Trusov L.A., Gorbachev E.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Ca-Al Substituted strontium hexaferrite with giant coercivity and extremely high FMR frequency* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, Russia, July 1-5, 2017, p. 759.
5. Gorbachev E.A., Sleptsova A.E., Trusov L.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Hard ferrite materials with record-high coercivity and FMR frequencies* // **International Baltic Conference on Magnetism**, Svetlogorsk, Russia, August 20-24, 2017, p. 45.

Коллоидные частицы гексаферрита стронция: морфология, модификация поверхности, упорядочение

Анохин Е.О.

Руководитель: к.х.н., доцент Трусов Л.А.

Коллоиды магнитотвёрдых частиц гексаферритов – это новый и малоизученный класс магнитных жидкостей. В отличие от традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц, частицы в подобных системах несут значительный постоянный магнитный момент, что определяет их особое поведение во внешних магнитных полях и сложную структурную организацию.

Цель данной работы – разработать методы получения коллоидных частиц гексаферрита стронция различной морфологии и методы модификации их поверхности, а также изучить их организацию в растворе. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать магнитотвёрдые наночастицы гексаферрита стронция различной морфологии; 2) получить на их основе стабильные водные коллоидные растворы; 3) исследовать структурную организацию частиц в растворах; 4) разработать методики функционализации частиц покрытиями диоксида кремния; 5) изучить микроструктуру покрытий и стабильность модифицированных коллоидных частиц в водной среде.

Коллоидные частицы были охарактеризованы с помощью метода рентгенофазового анализа, магнитных измерений в постоянных полях, просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Магнитные жидкости на основе данных частиц исследованы с помощью спектрофотометрии в видимой области, метода динамического светорассеяния, магнитных измерений в постоянных и переменных полях, просвечивающей оптической и растровой криоэлектронной микроскопий, а также с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния.

В работе предложена стратегия контроля размера и формы наночастиц гексаферрита стронция при синтезе методом кристаллизации боратных стёкол. Получены стабильные водные коллоидные растворы с частицами гексаферрита стронция пластинчатой ($d/h > 10$) и изотропной ($d/h = 1.5$) формы. Установлено поведение коллоидов в состоянии «парамагнитного газа» под действием переменного магнитного поля различной частоты: вращение, вращение с отставанием по фазе и колебания около некоторого положения равновесия. С помощью МУРР изучена структурная организация частиц в концентрированном состоянии «жидкого кристалла». Показано, что под действием магнитного поля частицы образуют нитевидные динамические агрегаты из параллельно ориентированных пластинчатых частиц, а варьирование кислотности среды приводит к изменению расстояния между частицами. С помощью криоэлектронной и оптической микроскопии изучено структурирование конденсата на микроуровне.

С помощью гидролиза ТЭОС получены композиты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ со структурой «ядро-оболочка». Средняя толщина покрытия варьируется от 15 до 25 нм; подобные композиты могут быть диспергированы в воде под действием ультразвука; полученные золи остаются в коллоидном состоянии более 24 часов. Разработана методика перевода коллоидных растворов в щелочную среду без потери коллоидной стабильности с помощью кислотного гидролиза силиката; при этом происходит модификация поверхности частиц тонким слоем диоксида кремния (менее 5 нм). Показано, что коллоиды модифицированных частиц сохраняют стабильность в интервале pH от 6 до 11. Подобные частицы были использованы для дальнейшего доращивания с помощью ТЭОС для получения стабильных в коллоидном виде нанокомпозитов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

Таким образом, в данной работе получены коллоидные частицы гексаферрита стронция с различной морфологией, разработаны различные методики модификации их поверхности покрытиями диоксида кремния, а также изучена структурная организация частиц в состояниях «парамагнитного газа» и «жидкого кристалла».

Публикации студента:

28. Zykin M.A., Babeshkin K.A., Magdysyuk O.V., Anokhin E.O., Schnelle W., Felser C., Jansen M., Kazin P.E., *Slow Spin Relaxation in Dioxocobaltate(II) Anions Embedded in the Lattice of Calcium Hydroxyapatite* // **Inorganic Chemistry**, 2017, 56, 14077-14083, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02237.
1. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange coupled $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$ composite* // **Mendeleev Communications**, 2018, 28, doi: 10.1016/j.mencom.2018.07.020.
2. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Слепцова А.Е., Елисеев А.А., Горбачев Е.А., Казин П.Е., *Модификация коллоидных наночастиц гексаферрита стронция диоксидом кремния* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2016, 8, 5-12.
3. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Горбачев Е.А., Елисеев А.А., Казин П.Е., *Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2015, 7, 22–30.

4. Anokhin E.O., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Uvarov O.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Silica coated strontium hexaferrite hard-magnetic colloidal nanoparticles // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017)*, Moscow, Russia, July 1-5, 2017.

Strontium hexaferrite colloidal particles: morphology, surface modification and ordering

Anokhin E.O.

Scientific advisor: ph.d., associate professor Trusov L.A.

Colloids based on hard magnetic hexaferrite particles are new and not clearly understood class of magnetic fluids. Unlike traditional ferrofluids based on superparamagnetic particles, particles in such systems carry a significant permanent magnetic moment, which determines their special behavior in external magnetic fields and a complex structural organization.

The goal of this work was to develop methods for obtaining colloidal particles of strontium hexaferrite of various morphologies and methods for modifying their surface, and also to study their structural organization in solution. The following tasks were set: 1) to synthesize hard magnetic strontium hexaferrite nanoparticles of various morphologies; 2) to obtain stable aqueous colloids based on these particles; 3) to study the structural organization of the particles in the solution; 4) to develop methods for the particles functionalization by silica coatings; 5) to study the microstructure of the coatings and the colloidal stability of the modified colloidal particles.

Colloidal particles are characterized using XRD, magnetic measurements in permanent field, transmission and scanning electron microscopy. Ferrofluids based on these particles are studied using spectrophotometry in the visible region, the dynamic light scattering method, magnetic measurements in DC and AC fields, optical and scanning cryo-electron microscopy, and also using small-angle synchrotron X-ray scattering.

The strategy to control the size and shape of strontium hexaferrite nanoparticles obtained by borate glasses crystallization was proposed. Stable aqueous colloids with strontium hexaferrite plate-like ($d/h > 10$) and isotropic ($d/h = 1.5$) particles were obtained. Various modes of behavior of the colloidal particles in a state of "paramagnetic gas" in alternating magnetic field are shown: the rotation, lagging and rotation, and oscillations around the equilibrium position. The structural organization of the particles in a concentrated "liquid crystalline" state was studied using SAXS. It was shown that in a magnetic field the particles formed filamentary dynamic aggregates of parallel-oriented particles; varying the acidity of the medium led to the change of the distance between the particles. Using cryo-electron and optical microscopy we revealed the structure of the condensate at the micro level.

Using hydrolysis of TEOS, composites of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$ with a core-shell structure were obtained. The average thickness of the coating varied from 15 to 25 nm; such composites could be dispersed in water using sonication; the resulting sols remained in the colloidal state for more than 24 hours. A technique of transferring of the colloidal particles to an alkaline medium without loss of the colloidal stability by acidic hydrolysis of silicate was developed; while the surface of the particles was modified by a thin layer of silica (less than 5 nm). It was shown that the colloids of the modified particles remained stable in the pH range from 6 to 11. Similar particles were used for further growth by TEOS in order to obtain colloidal stable nanocomposites $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{SiO}_2$.

Thus, in this work strontium hexaferrite colloidal particles of various morphologies were obtained, different methods for modifying their surface with silica coatings were developed, and the structural organization of the particles in the low-concentration state of "paramagnetic gas" and concentrated "liquid crystalline" state was studied.

Publications:

1. Zykin M.A., Babeshkin K.A., Magdysyuk O.V., Anokhin E.O., Schnelle W., Felser C., Jansen M., Kazin P.E., *Slow Spin Relaxation in Dioxocobaltate(II) Anions Embedded in the Lattice of Calcium Hydroxyapatite* // **Inorganic Chemistry**, 2017, 56, 14077-14083, doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b02237.
2. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange coupled SrFe_{10.7}Al_{1.3}O₁₉/Co composite* // **Mendeleev Communications**, 2018, 28, doi: 10.1016/j.mencom.2018.07.020.
3. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Kazin P.E., *Surface modification of strontium hexaferrite colloidal nanoparticles by silica coating* // **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2016, 8, 5-12.
4. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Gorbachev E.A., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Study of the stability of aqueous colloids based on hard-magnetic strontium hexaferrite nanoparticles* // **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2015, 7, 22–30.
5. Anokhin E.O., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Uvarov O.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Silica coated strontium hexaferrite hard-magnetic colloidal nanoparticles* // **Moscow International Symposium on Magnetism (MISM 2017)**, Moscow, Russia, July 1-5, 2017.

Сорбция и диффузия газовых смесей в полимерах и компози- тах на их основе

Тишкин Алексей Александрович

Руководитель: к.х.н., асс., Петухов Д.И.

В настоящее время в науке всё большее внимание уделяется исследованию материалов, которые могут быть использованы в процессах мембранного газоразделения. При этом в первую очередь обращают внимание на транспортные свойства данных мембранных материалов. Как известно, в промышленных процессах газоразделения, в основном, используются непористые полимерные мембранные материалы, в которых градиент концентрации газов и паров, растворённых в полимере, является движущей силой процесса. Однако, проницаемость мембранного материала и его селективность зависят от коэффициентов сорбции и диффузии газов, а в случае промышленно важных процессов газоразделения (например, очистка попутного газа) необходимо понимать влияние газов на данные параметры при совместном транспорте.

Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния сорбции тяжёлых углеводородов на диффузионные и сорбционные характеристики стеклообразных полимеров с целью создания высокоселективных стабильных полимерных мембран. Для выполнения данной задачи в рамках работы производилось исследование сорбционных характеристик перфтор-2-метил-3-этилдioxсола; изучение сорбции одиночных газов в полимере PIM-1; исследование течения смеси газов через мембрану и совместное влияние газов на сорбционные характеристики друг друга.

В данной работе для измерения коэффициентов растворимости газов в полимере мы использовали объёмный десорбционный метод с хроматографическим детектированием. Данный метод отличается высокой надёжностью и точностью, а также достаточно прост в исполнении. В рамках работы был исследован транспорт различных газов через мембраны перфтор-2-метил-2-этилдioxсола и через мембраны PIM-1.

На первом этапе работы было произведено исследование сорбционных свойств мембран перфтор-2-метил-2-этилдioxсола. Показано, что изотермы сорбции газов ли-

нейны в исследуемом диапазоне давлений, из данной зависимости были определены коэффициенты растворимости для различных газов (все данные имеют размерность $\text{см}^3(\text{н.у.})/(\text{см}^3(\text{полимера}) \cdot \text{атм})$): N_2 – 0.68; O_2 – 0.77; CO_2 – 4.10; CH_4 – 1.18, что соотносится с данными для полимеров аналогичного строения: для полимера AF2400 коэффициенты растворимости данных газов составляют 0,64; 0,88; 3,4; 1,23, соответственно. Кроме того, для O_2 и CO_2 были построены температурные зависимости коэффициентов сорбции, на основании которых было рассчитано значение энтальпии сорбции: -8 кДж/моль. При исследовании полимера PIM-1 было показано, что изотермы сорбции N_2 и O_2 также линейны: коэффициенты растворимости составили 2,13 и 2,08, соответственно. Однако, изотермы сорбции CH_4 , CO_2 , $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и C_4H_{10} нелинейны и описываются моделью бимодальной сорбции. Экстраполяция зависимости позволяет рассчитать максимальное значение коэффициента сорбции этих газов: 7,97; 15,28; 92,59; 202,25. Кроме того, для полимера PIM-1 измерена совместная сорбция газов: метана и бутана; кислорода и азота.

На основании данных, полученных в работе, нами были сделаны следующие выводы: показано, что для полимера перфтор-2-метил-2-этилдioxола изотермы сорбции газов линейны в исследуемом давлении, что позволяет использовать закон Генри для описания данных изотерм и определения коэффициентов сорбции. Полученные значения свидетельствуют, что данный полимерный материал не уступает существующим аналогам. Для полимера PIM-1 показано, что изотермы сорбции различных газов будут описываться двумя моделями: сорбции Генри и бимодальной сорбции.

Список публикаций.

1. Petukhov D.I., Buldakov D.A., Tishkin A.A., Lukashin A.V., Eliseev A.A. Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes// Beilstein journal of nanotechnology, №8, p. 561-570, 2017.
2. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Тишкин А.А., Елисеев А.А. Transport properties of anodic alumina membranes in liquid media// XII International Conference of Nanostructured Materials (NANO 2014), Сборник тезисов, p.401, 2014.
3. Тишкин А.А., Петухов Д.И. Изучение транспорта жидкостей и ионов через мембраны анодного оксида алюминия с заданными параметрами структуры// XXV Менделеевская конференция молодых учёных. Сборник тезисов, с.65, 2015.
4. Тишкин А.А., Петухов Д.И. Сорбция и диффузия газовых смесей в полимерах и композитах на их основе// Материалы международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2018», сборник тезисов, с.185, 2018.
5. Тишкин А.А., Петухов Д.И. Получение эмульсий типа масло-вода с использованием мембран анодного оксида алюминия// XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», с.113, 2014.

Sorption and diffusion of gas mixtures in polymers and composites based on them

Tishkin Aleksei

Scientific adviser: Ph.D., Assistant Petukhov Dmitry

Recently there has been an increased interest in study of materials for membrane gas separation. The most important properties of such materials are connected with membrane transport ability. Industrial methods of gas separation usually involve non-porous polymeric membranes, and the driving force for transport is the activity gradient of the gas absorbed in the

membrane. Membrane permeability and selectivity depend on sorption and diffusion coefficients, and it is essential to realize the influence of gas properties on these parameters during the joint membrane transport in industrial processes, such as purification of associated petroleum gas.

Therefore, the goal of this work is to study the influence of heavy hydrocarbons sorption on vitreous polymers sorption and diffusion properties with a view to create highly selective polymeric membranes with high stability. To reach this goal, the study of perfluoro-2-methyl-3-ethyl dioxol sorption properties, the study of sorption of separate gases in the first polymer with intrinsic microporosity (PIM-1), the study of gas transport through the membrane and joint influence of gases on their properties were performed.

In this work, the bulk desorption method with chromatographic detection was used to measure the gas solubility coefficients in the polymer. This method is not only highly reliable and accurate, but also rather simple to perform. Within the project, the transport of various gases through perfluoro-2-methyl-3-ethyl dioxol and PIM-1 membranes was studied.

In the first step, the study of perfluoro-2-methyl-3-ethyl dioxol membrane sorption properties was performed. The solubility coefficients for various gases were determined as $N_2 - 0.68$; $O_2 - 0.77$; $CO_2 - 4.10$; $CH_4 - 1.18 \text{ cm}^3 \text{ (stp)/cm}^3 \text{ polymer atm}$). These values correspond with data for polymers with similar contents, as for the AF2400 polymer the coefficients for these gases are 0,64; 0,88; 3,4; 1,23 respectively. Besides, the temperature dependence of O_2 and CO_2 sorption coefficients was determined, and the enthalpy was calculated as -8 kJ/mol according to these data. The study of the PIM-1 membrane showed that N_2 and O_2 sorption isotherms were also linear, and the solubility coefficients were found to be 2,13 and 2,08 respectively. However, the sorption isotherms of other gases (CH_4 , CO_2 , $i-C_4H_{10}$ and C_4H_{10}) were nonlinear, and they exhibit dual-mode sorption behavior, as they usually do for vitreous polymers. Extrapolation of a nonlinear model helped to calculate the maximum values of sorption coefficients for these gases: 7,97; 15,28; 92,59; 202,25, respectively. The joint sorption of mixtures of methane with butane and oxygen with nitrogen in the PIM-1 membrane was also measured.

According to the received data, the following conclusions can be drawn: the sorption isotherms of perfluoro-2-methyl-3-ethyl dioxol are linear within the studied pressure limits, and it is possible to use Henry's law to describe these isotherms and to determine sorption coefficients. It was shown that the essential parameters of this polymer are not lower than its existing analogues. The PIM-1 sorption isotherms differ for various gases and they exhibit either Henry's sorption or dual-mode sorption behavior.

List of publications.

1. Petukhov D.I., Buldakov D.A., Tishkin A.A., Lukashin A.V., Eliseev A.A. Liquid permeation and chemical stability of anodic alumina membranes// Beilstein journal of nanotechnology, №8, p. 561-570, 2017.
2. Petukhov D.I., Buldakov D.A., Tishkin A.A., Eliseev A.A. Transport properties of anodic alumina membranes in liquid media// XII International Conference of Nanostructured Materials (NANO 2014), Book of abstracts, p.401, 2014.
3. Tishkin A.A., Petukhov D.I. The study of the transport of liquids and ions through anodic aluminum oxide membranes with given structure parameters// 25th Mendeleev International conference for young scientists. Book of abstracts, p.65, 2015.
4. Tishkin A.A., Petukhov D.I. Sorption and diffusion of gas mixtures in polymers and composites based on them// 25th Lomonosov International conference of students, graduate students and young specialists, Book of abstracts, p.185, 2018.
5. Tishkin A.A., Petukhov D.I. Manufacture of oil-water emulsions using anodic aluminum oxide membranes// 21st Lomonosov International conference of students, graduate students and young specialists, Book of abstracts, p.113, 2014.

«Диффузия индивидуальных газов и газовых смесей через мезопористые мембраны в промежуточном режиме течения»

Подголин С.К.

Руководитель: к.х.н., доцент Елисеев А.А., к.х.н., м.н.с. Петухов Д.И.

Мембранные технологии получили широкое распространение за последние несколько десятилетий в промышленной и бытовой очистке. Последние достижения в области мембранного материаловедения позволили уменьшить средний диаметр пор мембран до нескольких нанометров. Сегодня мембраны со средним диаметром пор в интервале от 5 до 100 нм широко используются в газовой и жидкостной фильтрации, включая ультрафильтрацию, первапорацию, плазмаферез, а также в качестве твердого суппорта для формирования асимметричных газоселективных мембран. Все это обуславливает высокий научный интерес к изучению механизмов транспорта через мезопористые среды. Однако необходимым условием для корректного описания процессов массопереноса через каналы нанометрового размера является понимание процесса взаимодействия молекул газа со стенками пор мембраны и передача импульса от молекул газа к стенкам поры.

В качестве области, в которой потенциально могут использоваться результаты данного исследования можно выделить создание реактивных двигателей на холодной тяге, обладающих такими преимуществами, как простота конструкции, возможность безопасной эксплуатации и малый удельный вес. Существенным недостатком таких систем являются низкие значения реактивной тяги и удельного импульса. В связи с этим, целью данной работы было изучение передачи импульса молекулами газа при взаимодействии со стенками пор нанопористых мембран с различными диаметрами каналов и построение модели таких взаимодействий.

Для проведения экспериментов была сконструирована опытная установка, представляющая собой вакуумную систему с заключенной в нее конструкцией подвеса ячейки с мембраной и тензOMETрического датчика, предназначенного для регистрации тягового усилия мембран, создаваемого потоком газа, протекающим через мембрану. Поток газа задавался регуляторами потока, а давление до и после мембраны регистрировалось при помощи датчиков давления, расположенных в свободном объеме установки и перед вводом газа в объем измерительной ячейки. При проведении эксперимента свободный объем установки откачивался до давления 1 мбар, после чего в ячейку с мембраной подавали поток газа.

Были проведены эксперименты по регистрации тягового усилия в зависимости от трансмембранного давления и химической природы протекающего газа для нанопористых мембран с различной длиной и диаметром каналов в диапазоне от 25 до 300 нм. Было показано, что передача импульса мембране существенно зависит от реализуемого механизма течения и характера взаимодействия молекул со стенками пор мембраны. Так же показано, что для мембран с большим диаметром пор (более 200 нм) наблюдается линейная зависимость величины переданного импульса от скорости потока газа в режиме вязкого течения газа в наноканалах (приближение сплошной среды), а для мембран с меньшим диаметром пор (менее 100 нм) характерно нелинейное поведение, ввиду переноса газа по механизму кнудсеновской диффузии, при котором передача импульса от молекул газа к мембране происходит за счет незеркальных соударений.

В целом, для нанопористых мембран характерно изменение создаваемого тягового усилия во времени. В начальный момент времени значение тягового усилия имеет пиковый характер, после чего снижается (в течение 10-20 с) и стабилизируется в режиме стационарного течения. Такой характер передачи импульса объясняется перераспределением профиля давления в каналах мембраны с течением времени. Максимально достигнутые значения удельного тягового усилия составляют 0,24 и 0,028 Н/см² в стационарном и

нестационарном режимах. Была оценена доля полезных взаимодействий в зависимости от молекулярной массы газа и условий проведения измерений. Было показано, что степень извлечения полезного импульса составляет до 20% тепловой скорости молекул в режиме стационарного течения и достигает 100% в нестационарном режиме.

« The diffusion of individual gases and gas mixtures through mesoporous membrane in the transitional flow region »

Podgolin S.K.

Supervisor: PhD., associate professor Eliseev A.A., PhD., research assistant Petukhov D.I.

Membrane technology has been widely spread over the past few decades in industrial and household purification processes. Recent advances in the field of membrane materials have made it possible to reduce the average pore diameter of membranes to several nanometers. Today, membranes with an average diameter in the range of 5 to 100 nm are widely used in gas and liquid filtration, including ultrafiltration, pervaporation, plasmapheresis, and successfully utilized as solid supports in asymmetric gas-selective membranes. All this causes a high scientific interest in the study of mechanisms of transport through mesoporous media. However, the necessary condition for a correct description of mass transfer processes through nano-sized channels is the understanding of the process interaction of gas molecules with pore walls and impulse transfer from gas molecules to the walls of the pores.

The results of this study are potentially attractive, in the fields of cold-thrust propulsion systems that have advantages such as simplicity of design, the possibility of safe operation and low specific weight. A significant disadvantage of such systems is low values of reactive thrust and specific impulse. In this regard, the aim of this work was investigation of impulse transfer characteristics for gas molecules penetrating the nanoporous membranes with different channel diameters and elaborating a model for the process.

To carry out the experiments a vacuum system was designed and constructed with membrane cell and tensometric sensor enclosure to record the traction force of the membranes produced by the flow of gas flowing through the membrane. The gas flow was regulated by the flow controllers, and the pressure before and after the membrane was registered by means of pressure transducers located in the free volume of the unit and before entering the gas into the membrane cell. During the experiment, the free volume of the unit was evacuated to a pressure of 1 mbar, and a gas stream was fed into the cell with the membrane.

Experiments were carried out to register the traction force depending on the transmembrane pressure and the chemical nature of the flowing gas for nanoporous membranes with different lengths and channel diameters in the range from 25 to 300 nm. It was shown that the transfer of momentum to the membrane essentially depends on the gas flow mechanism and the nature of the interaction of molecules with pore walls. For membranes with a large diameter of the pores (more than 200 nm), a linear dependence of the transmission impulse on the gas flow rate is observed as governed by a viscous gas flow regime in nanocannals (continuous medium approximation), while for membranes with smaller pore diameter (less than 100 nm) a nonlinear behavior is typical, due to the gas transfer by the Knudsen diffusion mechanism, where impulse transfer occurs through absorption-desorption mechanism at the pore walls.

In general, nanoporous membranes are characterized by time-dependent trust. At the initial moment the value of thrust has a peak character, than decreasing (within 10-20 s) and stabilizing in the stationary flow regime. The behavior of impulse transfer is explained by the redistribution of the pressure profile in the membrane channels over time. The maximum achieved values of the thrust force are 0.24 and 0.028 N / cm² in stationary and non-stationary flow regimes. An effective impulse transfer rate was estimated depending on the molecular weight of the gas and

the measurement conditions. It was shown that the recovery of the useful impulse attains 20% of the thermal velocity of gas molecules in the stationary flow regime and ~100% in the non-stationary regime.