

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова...	3
Положение об апелляциях при проведении государственной итоговой аттестации на факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова	4
Рекомендации по оформлению выпускных квалификационных работ	5
Рекомендации по оформлению документов, сопровождающих процедуру подготовки и защиты выпускной квалификационной работы.....	7
График проведения защит бакалаврских работ 2017 г.....	11
Состав Государственной Экзаменационной Комиссии по направлению 04.03.02 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2017 г.....	12
Расписание защит выпускных квалификационных работ.....	13
Аннотации выпускных квалификационных работ	17

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

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

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

Ежегодно Государственная Экзаменационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую

квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме квалификационных работ и ранее выполненных исследований.

В 2016 году Государственной Экзаменационной Комиссией были отмечены работы Гаврикова Александра Владимировича, Рулева Алексея Антоновича и Коваленко Антона Дмитриевича. Дипломами Института Общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН были награждены Антипин Денис Михайлович, Бахия Тамуна и Курбатова Снежана Алексеевна. Дипломами Института Металлургии имени А.А. Байкова РАН были награждены Леонтьев Алексей Павлович, Луковкина Анастасия Романовна и Тихонов Андрей Александрович.

Диплом с отличием в 2016 году получили 9 выпускников бакалаврита ФНМ: Козлов Даниил Андреевич, Тишкин Алексей Александрович, Антипин Денис Михайлович, Морозов Анатолий Владимирович, Леонтьев Алексей Павлович, Гавриков Александр Владимирович, Рулев Алексей Антонович, Курбатова Снежана Алексеевна и Луковкина Анастасия Романовна.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22	23	20	16	18	19	20	21	19
Число студентов, имеющих публикации	14	20	21	22	20	14	15	17	20	20	19
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28	125 9	132 12	135 16	122 11
Число студентов работающих в проектах НИР, поддержанных различными фондами										13	15
Число оценок«отлично»«хорошо»«удовлетв.»	11 4 1	13 7	18 2 1	19 3 1	17 3 0	13 3 0	16 2 0	14 5 0	19 1 0	18 2 1	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	3	3	5	4	4	4	5	3	7	9	
Число дипломов с отличием	8	6	6	7	5	1	3	4	3	9	

**ПОЛОЖЕНИЕ¹ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ
– БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О
МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОSOVA
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.02 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»**
(Принято на заседании ученого совета ФНМ МГУ «01» декабря 2016 года)

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

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

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

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

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГЭК за 5 месяцев до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Экзаменационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 3 недели до защиты. Краткую аннотацию работы, список опубликованных и принятых к печати работ студента (включая тезисы докладов на конференциях) и текст работы в электронном виде для автоматической проверки его оригинальности необходимо представить секретарю ГЭК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

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

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

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждение работы. Защита квалификационной работы

¹ http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/bacalavr/zaschity_bac2017.pdf

происходит в присутствии руководителя и рецензента. В случае их отсутствия по уважительным причинам секретарь ГЭК зачитывает подписанные ими письменные отзывы.

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

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

На этапе подготовки государственной итоговой аттестации факультет обеспечивает проверку текстов выпускных квалификационных работ на объем заимствований, в том числе содержательного, выявление неправомерных заимствований. Если для проверки по решению руководителя работы предоставляется неполный текст квалификационной работы, вместе с ним предоставляется письмо от руководителя работы о необходимости изъятия из проверки тех или иных ее частей.

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

ПОЛОЖЕНИЕ² ОБ АПЕЛЛЯЦИЯХ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ИТОГОВОЙ АТТЕСТАЦИИ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ.

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

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

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

После поступления апелляции секретарь ГЭК направляет в апелляционную комиссию протокол заседания ГЭК, заключение председателя ГЭК о соблюдении процедурных вопросов при проведении государственного аттестационного испытания, письменные ответы обучающегося (при апелляции на результат государственного

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

экзамена) или выпускную квалификационную работу, отзыв и рецензию (при апелляции на результат защиты выпускной квалификационной работы).

Апелляция рассматривается не позднее 2-х рабочих дней со дня ее подачи на заседании апелляционной комиссии, на которое приглашаются председатель ГЭК и обучающийся, подавший апелляцию.

Решение апелляционной комиссии доводится под роспись до обучающегося, подавшего апелляцию не позднее 3-х рабочих дней со дня заседания апелляционной комиссии.

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

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

Решение апелляционной комиссии является окончательным и пересмотру не подлежит.

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

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

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

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

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

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

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются

на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

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

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyaev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: [10.1007/s10717-012-9462-9](https://doi.org/10.1007/s10717-012-9462-9)
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4; <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
3. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of Li_2FePO_4F as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: [10.1021/cm302724a](https://doi.org/10.1021/cm302724a)
4. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
5. Efremova M.V. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24, <http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
6. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

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

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

Рекомендации по оформлению документов, сопровождающих процедуру подготовки и защиты выпускной квалификационной работы

1. Форма предоставления данных о теме работы и руководителе

Тема работы студента 4 курса утверждена и согласована

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

"Согласовано"

(Степень, звание, должность руководителя)

(Подпись руководителя)

(Фамилия Имя Отчество руководителя)

(Адрес электронной почты)

Телефон (моб. и служ.)

2. Правила оформления тезисов

Правила оформления тезисов (Тема работы, Times New Roman, размер 16, выровнять по центру)

Пустая строка размер 8

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

Пустая строка размер 8

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

Пустая строка (размер 12)

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

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

1й абзац отражает научную область или направление науки (чаще всего материаловедения); актуальность работы; место представляемого в Вашей работе исследования среди исследований, ведущихся в мире; не решенную до сих другими и Вами задачу, без решения которой человечество или его некоторая часть, или отрасль товарного производства, образования и т.п. (указать какая) просто не смогут далее существовать. Необходимо также отразить область возможного применения

разрабатываемых материалов или подчеркнуть незыблемую фундаментальность работы, если применение не очевидно (есть на вашем курсе такая работа). В общем и целом, 1й абзац – это подготовка ко 2му абзацу, в котором должна быть сформулирована обоснованная в 1м абзаце цель, а также задачи работы.

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

В 4 абзаце – важнейшие результаты.

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

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

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

3. Требования к отзыву научного руководителя

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

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;
- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

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

4. Пример оформления отзыва руководителя

ОТЗЫВ

Научного руководителя студента 4 курса ФНМ МГУ

Петрова Петра Петровича,

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

«Материал, который изменит будущее мира»

...

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

Степень, должность
кафедра неорганической химии
Химического факультета
МГУ им. М. В. Ломоносова, доцент

Иванов И.И.

30 мая 2017 г.

5. Требования к отзыву рецензента

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

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

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

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

6. Образец согласия рецензента

Секретарю ГЭК ФНМ МГУ

Я, Иванов Иван Иванович, согласен быть рецензентом работы на тему «Материал, который изменит будущее мира» студента 4 курса ФНМ МГУ Петрова Петра Петровича и сообщить свое мнение о работе в письменном отзыве и устном сообщении на защите квалификационной работы в период 06-09 июня 2017.

д.х.н., профессор

(звание, должность)

Лаборатория перспективных материалов с выдающимися свойствами

(место работы)

Ведущего института России (полное название и сокращенное название)

РФ, 123456, г.Москва,

Ул. Необыкновенная, дом 5

Иванов Иван Иванович

+7(987)6543210

+7(495)9390000

Ivanov1865@yandex.ru

ivanovii@lpm.vir.ru

30 мая 2017 года

7. Процедура проведения защит квалификационных работ студентами ФНМ

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

8. Процедура оценки квалификационных работ

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

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

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2017 г.

06.06.2017, вторник		
	11.00	Приветственное слово председателя ГЭК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.
1	11.05	Воронин Олег Сергеевич
2	11.35	Сухоруков Григорий Алексеевич
3	12.05	Синенко Ирина Леонидовна
	12.35-13.05	Перерыв
4	13.05	Окatenко Валерий Дмитриевич
5	13.35	Соболь Александр Григорьевич
	14.05-14.30	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.35	Объявление результатов первого дня защит
07.06.2017, среда		
1	11.00	Морозова Полина Александровна
2	11.30	Полубояринов Антон Сергеевич
3	12.00	Кузина Мария Алексеевна
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Коротков Роман Федорович
5	13.30	Сулимов Артём Витальевич
	14.00-14.15	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов второго дня защит
08.06.2017, четверг		
1	11.00	Устинова Марина Игоревна
2	11.30	Исмагилов Камиль Ильшатovich
3	12.00	Руднев Павел Олегович
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Трибунская Полина Александровна
5	13.30	Манойлов Алексей Игоревич
	14.00-14.15	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов третьего дня защит
09.06.2017, пятница		
1	11.00	Ванеев Александр Николаевич
2	11.30	Блохина Анастасия Дмитриевна
3	12.00	Гущина Ирина Игоревна
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Ильясов Леонид Олегович
	13.30-13.55	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.00-14.20	Объявление результатов четвертого дня защит
		Подведение итогов работы ГЭК. Выступления председателя и членов ГЭК, выступления представителей администрации ФНМ, выступления представителей потенциальных работодателей.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.02 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2017 году**

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

Сафронова Татьяна Викторовна –
секретарь

канд. техн. наук, доцент, с.н.с., химический ф-т
МГУ

Расписание защит 06 июня 2017 г.

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Воронин Олег Сергеевич	Фотонные гетероструктуры на основе анодного оксида алюминия	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич, Кафедра электрохимии, Химический факультет МГУ
2	Сухоруков Григорий Алексеевич	Синтез замещенных производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и изучение ориентационного влияния вводимых групп	ИМЕТ РАН, Лаборатория № 27 новых технологий керамики	акад. РАН, д.х.н., Солнцев Константин Александрович, к.т.н., с.н.с. Чернявский Андрей Станиславович	к.т.н., с.н.с. Титов Дмитрий Дмитриевич, Лаборатория физико-химического анализа керамических материалов, ИМЕТ РАН
3	Синенко Ирина Леонидовна	Выделение $^{225}Ac/^{213}Bi$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами	МГУ, Химический факультет, Кафедра радиохимии, Лаборатория радиофармацевтических препаратов	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. Калмыков Степан Николаевич, асп. Остапенко Валентина Сергеевна	к.х.н., н.с. Яковлев Руслан Юрьевич, Лаборатория радиохимии, ГЕОХИ РАН
4	Окатынко Валерий Дмитриевич	Оксидные соединения с тетраэдрическим окружением d-металла для электрокатализа реакций с участием кислорода	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н. Кирсанова Мария Александровна, к.х.н. Абакумов Артем Михайлович,	к.х.н., доц. Мазо Галина Николаевна, Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, Химический факультет МГУ
5	Соболь Александр Григорьевич	Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., н.с. Макаревич Артем Михайлович	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович, Лаборатория неорганического материаловедения, Химический факультет МГУ

Расписание защит 07 июня 2017 г.

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Морозова Полина Александровна	Создание мемристоров на основе плёнок анодного оксида титана	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН
2	Полубояринов Антон Сергеевич	Влияние добавок перхлоратов и щелочей на размеры сферических частиц диоксида титана в процессе их формирования в водно-спиртовых растворах бутилата титана	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения // ФНМ, кафедра междисциплинарного материаловедения	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., с.н.с. Дмитрий Александрович Чареев, Институт экспериментальной минералогии РАН
3	Кузина Мария Алексеевна	Синтез порошков фосфатов кальция в неводных средах для изготовления остеокондуктивной резорбируемой биокерамики	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения// ФНМ, кафедра междисциплинарного материаловедения	доц., к.х.н. Путляев Валерий Иванович, инж. Ларионов Дмитрий Сергеевич	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич, Лаборатория №20, ИМЕТ РАН
4	Коротков Роман Федорович	Синтез и полимеризация легкоплавких фталонитрильных мономеров, содержащих Si-O-Si фрагменты	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория теоретических основ химической технологии	к.х.н., в.н.с. Кепман Алексей Валерьевич, инж. Джеваков Павел Борисович	к.х.н., начальник группы отделения 14 Киреенко Марина Михайловна, ФГУП "Федеральный центр двойных технологий "Союз"
5	Сулимов Артём Витальевич	Высокотемпературные углепластики с фталонитрильными матрицами, полученные методом вакуумной инфузии	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория теоретических основ химической технологии	к.х.н., с.н.с. Булгаков Борис Анатольевич	к.х.н., зав. лаб. Бермешев Максим Владимирович, Лаборатория кремнийорганических и углеводородных циклических соединений, ИНХС РАН

Расписание защит 08 июня 2017 г.

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Устинова Марина Игоревна	Разработка сольвоотермального метода получения пленок диоксида ванадия	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	к.х.н., асс. Балахонов Сергей Васильевич, Кафедра наноматериалов, ФНМ МГУ
2	Исмагилов Камиль Ильшатович	Химическое газофазное осаждение пленок ВТСП с искусственными центрами пиннинга для сверхпроводящих материалов второго поколения	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	д.х.н., проф Кауль Андрей Рафаилович, инж. Чепиков Всеволод Николаевич	к.х.н., руководитель отдела исследований и разработок Ибрагимов Сергей Акиф оглы, ООО «Зика»
3	Руднев Павел Олегович	Синтез высокодисперсных сложных оксидов висмута с использованием подходов «мягкой химии»	ИОНХ РАН, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья	к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, м.н.с. Гайтко Ольга Максимовна	к.х.н., с.н.с. Рюмин Михаил Александрович, Лаборатория термического анализа и калориметрии, ИОНХ РАН
4	Трибунская Полина Александровна	Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb), интеркалированные анионами ароматических карбоксилатов	ИОНХ РАН, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья	к.х.н., зав. лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, асп. Япрынцев Алексей Дмитриевич	к.х.н., с.н.с. Караванова Юлия Алексеевна, Лаборатория ионики функциональных материалов, ИОНХ РАН
5	Манойлов Алексей Игоревич	Катодные материалы для металл-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов A_2MPO_4F	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., в.н.с. Хасанова Нелли Ракиповна, асп. Федотов Станислав Сергеевич	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович, Лаборатория неорганического материаловедения, Химический факультет МГУ

Расписание защит 09 июня 2017 г.

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Ванеев Александр Николаевич	Синтез наночастиц супероксиддисмутазы 1 и оценка их биологической активности для применения в антиоксидантной терапии в офтальмологии	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической энзимологии, Лаборатория химического дизайна бионаноматериалов для медицинского применения	д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна, асп. Алексахкин Антон Дмитриевич	к.х.н., н.с. Филатова Любовь Юрьевна, Лаборатория физико-химических основ биоконверсии энергии, Химический факультет МГУ
2	Блохина Анастасия Дмитриевна	Синтез и исследование наночастиц магнетит-золото гантелевидной структуры	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической энзимологии, Лаборатория химического дизайна бионаноматериалов для медицинского применения	д.х.н., проф. Клячко Наталья Львовна, асп. Ефремова Мария Владимировна	к.х.н., инж. Низамов Тимур Радикович, Лаборатория Биомедицинские наноматериалы, НИТУ "МИСиС"
3	Гущина Ирина Игоревна	Структуры и люминесцентные свойства твердых растворов $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии, Лаборатория технологии функциональных материалов	доц., д.х.н. Морозов Владимир Анатольевич	к.х.н., доц. Розова Марина Геннадьевна, Лаборатория неорганической кристаллохимии, Химический факультет, МГУ
4	Ильясов Леонид Олегович	Включение квантовых точек в полимерную матрицу с контролируруемыми свойствами	МГУ, Химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, Лаборатория функциональных полимеров и полимерных материалов	к.х.н., доц. Жирнов Артем Евгеньевич	к.ф.-м.н., доц. Карпушкин Евгений Александрович, Кафедра коллоидной химии, Химический факультет МГУ

Фотонные гетероструктуры на основе анодного оксида алюминия

Воронин О.С.

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

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) – яркий пример наноструктурированных материалов, широко используемых в различных областях науки и техники. В частности, создание фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия перспективно в связи с возможностью воспроизводимого получения светоотражающих покрытий без применения дорогостоящих методик. Стоит отметить, что оптическими свойствами фотонных кристаллов, в частности положением фотонной запрещенной зоны, удается легко управлять с помощью варьирования условий электрохимической обработки.

Целью данной работы является разработка метода формирования гетероструктур на основе фотонных кристаллов АОА с ярко выраженной фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра, а также изучение их оптических свойств.

На предварительной стадии подложки высокочистого алюминия (99,99 %, толщина 100 мкм) подвергали электрохимической полировке. Фотонные кристаллы были получены методом анодного окисления алюминия, периодически изменяя плотность тока. В качестве электролита использовали водный 1 М раствор H_2SO_4 . Кроме фотонных кристаллов с постоянным периодом структуры были получены гетероструктуры, состоящие из периодически повторяющихся блоков, каждый из которых содержит отражающие слои различной толщины. Каждый блок – это тонкий индивидуальный фотонный кристалл, который характеризуется собственным положением фотонной запрещенной зоны.

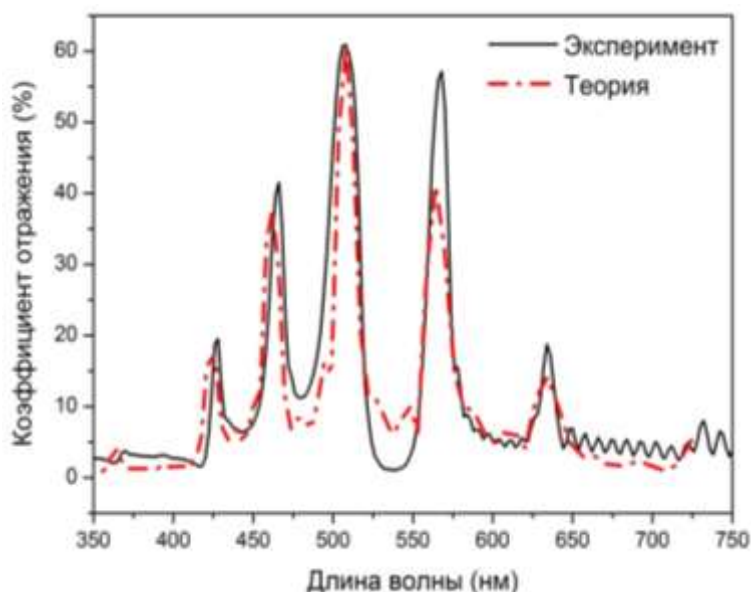


Рис. 1. Спектр зеркального отражения гетероструктуры на основе АОА.

На спектрах зеркального отражения от гетероструктур из анодного оксида алюминия, присутствует более двух полос отражения (рис. 1). Это значит, что синтезированные образцы не являются просто «механической смесью» двух фотонных кристаллов с постоянными периодами структуры. Экспериментально показано, что количество и положение полос в спектре отражения зависит не только от толщины слоев оксидной пленки, формирующих различные блоки, но и от количества слоев в блоке и последовательности их чередования.

Для того чтобы выявить связь между строением модулированного фотонного кристалла и его оптическими свойствами было проведено моделирование дифракционных картин от гетероструктур. Показано точное совпадение полученных при помощи быстрого преобразования Фурье (FFT) теоретических спектров с экспериментальными. Данный факт подтверждает возможность направленного создания гетероструктур на основе пленок анодного оксида алюминия с требуемым оптическим спектром. Анализ спектров на основе уравнения Брэгга-Снелла показал, что все интенсивные максимумы являются результатом дифракции на одной решетке. Рассчитаны порядки дифракции и характерные периоды гетероструктур, которые совпали с суммарной толщиной блоков с различной толщиной слоев.

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

1. Воронин О.С. *Одномерные фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия*//**Материалы молодежного международного научного форума «Ломоносов-2015»**, 13-16 апреля 2015 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2015, С.26, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
2. Воронин О.С. *Гетероструктуры на основе одномерных фотонных кристаллов из анодного оксида алюминия.* //**Материалы молодежного международного научного форума «Ломоносов-2016»** 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2016 г., С. 26, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Воронин О.С., Напольский К.С. *Оптические свойства гетероструктур на основе фотонных кристаллов из анодного оксида алюминия*// **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи**, 22-25 ноября 2016 г., М: ИМЕТ РАН, 2016, С. 227, http://nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник%20материалов_НАНО_2016.pdf
4. Воронин О.С., Напольский К.С. *Одномерные фотонные кристаллы на основе анодного оксида алюминия*//**Сборник тезисов 14 конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 13-15 ноября 2015 г., С. 58, <http://istina.msu.ru/conferences/presentations/57842405>
5. Воронин О.С., Напольский К.С. *Электрохимическое получение блочных оптических гетероструктур из анодного оксида алюминия*// **Сборник тезисов 15 конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 18-20 ноября 2016 г., С.41, <http://istina.msu.ru/conferences/presentations/57842619>
6. Воронин О.С., Напольский К.С. *Одномерные фотонные кристаллы из анодного оксида алюминия и гетероструктуры на их основе*// **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов**, 17–23 апреля 2016 г., С. 45, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM

Синтез замещенных производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и изучение ориентационного влияния вводимых групп.

Сухоруков Г.А.

Руководители: д.х.н., акад. РАН, проф. Солнцев К.А., к.т.н., Чернявский А.С.

Додэкагидро-додэкаклозоборат анион $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ является одним из наиболее химически устойчивых представителей класса полиэдрических соединений бора. Каркас этого аниона, состоящий из трёхцентровых-двухэлектронных и двухцентровых-двухэлектронных связей, построен таким образом, что электронная плотность распределена по нему равномерно. Такая система спаренных электронов получила название 3D-ароматической. Широко известные в классической органической химии

реакции замещения водорода в ароматических соединениях также характерны и для 3D-ароматического аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Химия замещенных производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ чрезвычайно разнообразна в силу большого количества пространственно незатрудненных положений, доступных для замещения, и представляет большой интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения. Однако, закономерности замещения в 3D-ароматическом анионе пока исследованы далеко не так хорошо, как в 2D органических аналогах. Кроме того, получение соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ само по себе является непростой синтетической задачей вследствие высокой токсичности и пожароопасности прекурсоров и продуктов реакции.

В работе по изучению аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и его производных мы поставили перед собой две основные цели. Первая цель - освоение и модификация методики синтеза аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, вторая - синтез производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и изучение закономерностей замещения.

Синтез соли аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ из декаборана по литературным данным осуществляется добавлением раствора борогидрида натрия к раствору декаборана-14 в среде диглима. Схема реакции имеет следующий вид: $B_{10}H_{14} + 2[BH_4]^- \rightarrow [B_{12}H_{12}]^{2-} + 5H_2$. Для изучения процессов замещения синтезировали, выделяли и охарактеризовывали моно-(-Hal, -OH, -C(O)R, -SCN)-замещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ и устанавливали ориентирующее влияние введенных заместителей на последующее замещение. Мы предположили, что на первом этапе исследования наиболее простым и эффективным методом установления способности к замещению в различных по отношению к заместителю положениях в анионах $[B_{12}H_{11}R]^{2-}$ является реакция замещения атомов водорода на атомы дейтерия. Синтез аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ проводили как гетерофазную реакцию, увеличив количество загружаемых в реактор бороводородов в 4 раза по сравнению литературными данными. Время синтеза аниона увеличилось с 7 рабочих дней до 23. Выход целевого продукта по сравнению с литературными данными не изменился и составил 91%. Чистота полученного продукта была подтверждена B^{11} ЯМР спектроскопией. При этом количество операций с токсичным декабораном сократилось в 4 раза.

Были синтезированы следующие замещенные производные аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$: $Cs_2B_{12}H_{11}I$ (Рис.1), $(Et_3NH)_2B_{12}H_{11}SCN$ и $(Bu_4N)_2B_{12}H_{11}(OH)$.

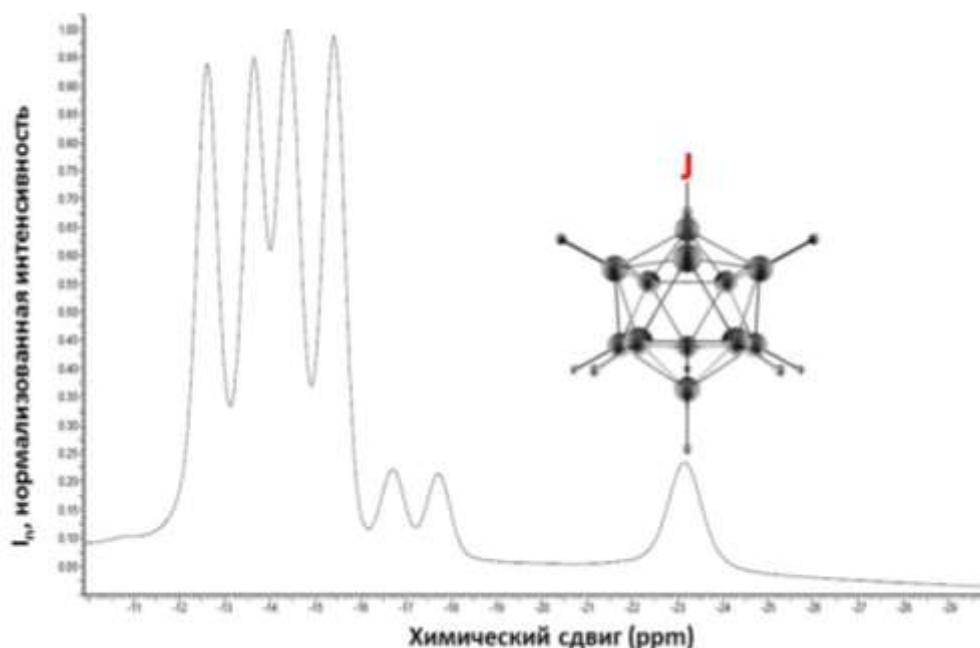


Рис.1: B^{11} ЯМР-спектр соли $Cs_2B_{12}H_{11}I$

В случае с йод- и гидроксо- группами в монозамещенном соединении присутствуют дизамещенные производные. Для каждого замещенного производного была решена задача по отделению примесей и выделены индивидуально чистые соединения, чистота которых подтверждена методом B^{11} ЯМР. Для всех синтезированных солей проведена реакция дейтерирования. Замещение водорода на дейтерий определяли B^{11} ЯМР спектроскопией. Для $Cs_2B_{12}H_{11}I$ провели реакцию полного дейтерирования, которая протекает на протяжении более 70 суток. Наибольший интерес представляет начальный этап этой реакции, на котором происходит замещение в наиболее активных мета- и пара-положениях.

По результатам работы, была предложена усовершенствованная методика получения аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, позволяющая с тем же выходом целевого продукта, сократить количество операций с токсичными прекурсорами. Осуществлен синтез серии производных аниона $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, выделены чистые соединения. Проведена реакция полного дейтерирования. Установлено оптимальное время снятия спектров, составившее один раз в трое-четверо суток. С выбранным интервалом установлена последовательность дейтерирования в различных поясах и вершинах борного остова. Наиболее активное замещение на дейтерий осуществляется в мета-положении. После начала замещения в мета-положении, в процесс дейтерирования включается пара-положение. После замещения большей части атомов водорода в мета и пара-положениях начинается замещение в орто-поясе. Самую высокую скорость дейтерирования наблюдали для гидроксозамещенного производного $[B_{12}H_{12}]^{2-}$, самую низкую - для $[B_{12}H_{11}SCN]^{2-}$. При этом для монойод- и моногидроксо- замещенных после трех дней наблюдали начало дейтерирования в пара-положении.

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

1. Sukhorukov G.A., Komkova M.A., Karpovaa E.V., Sadovnikov A.A., Karyakin A.A. *Estimation of continuity of electroactive inorganic films based on apparent anti-Ohmic trend in their charge transfer resistance* // **Electrochimica Acta**, 2016 г., V. 219, P. 588–591, DOI: [10.1016/j.electacta.2016.09.145](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.145),
2. Сухоруков Г.А., Огарков А.И., Чернявский А.С., Сахаров С.Г., Солнцев К.А. *Новый эффективный метод синтеза водорастворимого кластерного аниона бора $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$* // **Сборник материалов XIII Российской ежегодной конференции молодых учёных и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, 2016 г., ISBN 978-5-4465-1273-7, С.305-307, <http://files.imetran.ru/2016/m/Sbornik.pdf>
3. Sukhorukov G.A., Ogarkov A.I., Chernyavskiy A.S., Sakharov S.G., Solntsev K.A. *Orientation effect of substituent during subsequent substitution in $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ cluster anion* // **Book of abstracts of 7-th European Conference on Boron chemistry «Euroboron»**, 2016г., P.132, https://drive.google.com/file/d/0B_HxRmKDUQ2tUnNDRUc3bldiVKE/view
4. Sukhorukov G.A., Ogarkov A.I., Chernyavskiy A.S., Sakharov S.G., Solntsev K.A. *New efficient method for the synthesis of water-soluble derivative of boron cluster anion 1,2- $[B_{12}H_{10}(OH)_2]^{2-}$* // **Book of abstracts of 7-th European Conference on Boron chemistry «Euroboron»**, 2016 г., P. 131, https://drive.google.com/file/d/0B_HxRmKDUQ2tUnNDRUc3bldiVKE/view
5. Сухоруков Г.А., Комкова М.А., Карякин А.А. *Исследование транспортных характеристик электроактивных покрытий гексацианоферратов переходных металлов методом спектроскопии электрохимического импеданса* // **Сборник материалов XXV Менделеевской конференции молодых ученых**, 2015 г., С.60, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf

Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами

Синенко И.Л.

Руководители: асп. Остапенко В.С., чл.-корр. РАН Калмыков С.Н.

Радиотерапия представляет собой современную отрасль медицины, направленную на лечение различных форм рака и некоторых иммунных заболеваний. Сегодня одним из наиболее перспективных терапевтических радионуклидов является ^{213}Bi (за счет небольшого периода полураспада (45,6 мин), высокой средней энергии α -частиц (8,35 МэВ) и высокой стабильности комплексов с бифункциональными лигандами). ^{213}Bi можно получить генераторным методом из материнского ^{225}Ac . Последний образуется при облучении природного тория протонами средних энергий; однако задача отделения конечного продукта (^{225}Ac) от редкоземельных элементов (РЗЭ) оставалась нерешённой.

Целью данной работы является отделение $^{225}\text{Ac(III)}$ от трудноотделимых РЗЭ $^{140}\text{La(III)}$ и $^{141,143}\text{Ce(III)}$, получение прототипа генератора $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и связывание катионов Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами.

Для разделения актиния и РЗЭ был предложен метод экстракционной хроматографии (ЭХ). Однако литературные данные, описывающие поведение актиния и РЗЭ в широком диапазоне концентраций минеральных кислот, ограничены. Впервые были получены значения коэффициентов удерживания Ac(III) , La(III) и Ce(III) в статических условиях для ЭХ систем на основе N,N,N',N' -тетра-*n*-октилдигликольамида (DGA Resin), Д-2-ЭГФК (LN Resin), октилфенил- N,N -диизобутилкарбамоилфосфин оксида в ТБФ (TRU Resin) при сорбции из азотнокислых растворов (рисунок 1).

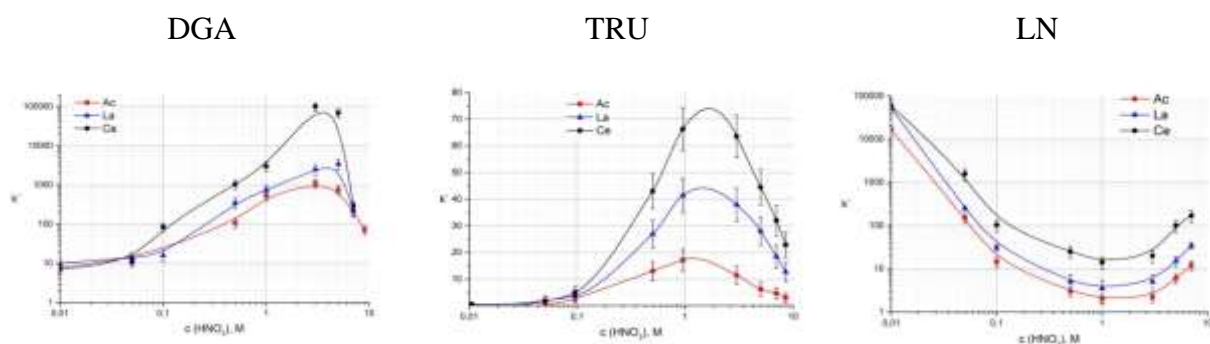


Рис. 1. Коэффициенты удерживания радионуклидов на сорбентах DGA, TRU, LN Resin

Зависимость коэффициентов удерживания (k') от концентрации минеральных кислот имеет резкий характер на сорбенте DGA Resin и LN Resin и пологий – на TRU Resin. Значения k' на DGA Resin резко возрастают от 10^1 в сильноразбавленных растворах азотной кислоты (0,01 – 0,05 М) до 10^4 – 10^5 в концентрированных растворах (5 – 7 М). Обратная зависимость наблюдается на сорбенте LN Resin: значения k' резко уменьшаются с 10^5 в 0,01 М HNO_3 до 10^1 в 1 М HNO_3 . На сорбенте TRU Resin значения k' лежат в диапазоне 10^0 – 10^2 .

Было показано, что LN Resin может быть использован для предварительного концентрирования (0,01 – 0,05 М HNO_3) и для разделения Ac(III) и РЗЭ (0,1 – 0,5 М HNO_3) в динамических условиях, а TRU Resin - для разделения Ac(III) и РЗЭ в диапазоне 2 – 3 М HNO_3 . Хроматографическое разделение ^{225}Ac , ^{140}La и $^{141,143}\text{Ce}$ с использованием сорбентов TRU Resin в 3 М HNO_3 и LN Resin в 0,1 М HNO_3 позволило выделить ^{225}Ac с выходом 95 %.

Полученные результаты легли в основу разработки процедуры выделения ^{225}Ac высокой чистоты из облученного протонами средних энергий природного тория. Выделенный ^{225}Ac был использован для изготовления прототипа генератора $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$, с помощью которого можно непрерывно получать необходимый ^{213}Bi . Была использована анионообменная смола DOWEX 50x8, элюировали накопившийся ^{213}Bi смесью 0,1M HCl/NaI. Выход элюирования ^{213}Bi на исследуемом генераторе уменьшился в течение месяца с 90% до 60%. Проскока ^{225}Ac не наблюдалось.

Дальнейшее применение ^{213}Bi возможно при наличии соответствующих лигандов, обеспечивающих быстрое и количественное связывание катиона при комнатной температуре. Известные на сегодня хелаторы требуют либо повышенных температур, либо продолжительного времени комплексообразования или характеризуются высокой скоростью диссоциации в условиях *in vivo*. В связи с чем на следующем этапе работы в рамках поиска более эффективных лигандов нами было исследовано 2 полиаминополикарбоксилатных лиганда: макроциклический на основе азакраун-эфира (L1) и ациклический (L2) (рис. 2, 3). В первую очередь были рассчитаны константы протонирования лигандов (табл. 1) и константы устойчивости комплексов с Bi^{3+} в диапазоне pH 3 – 7.

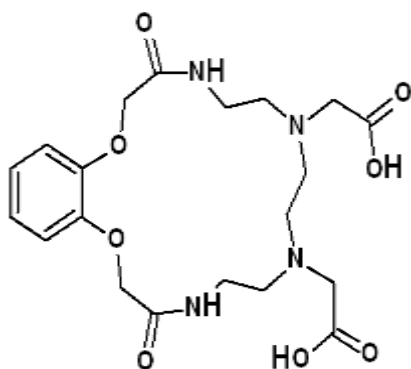


Рис. 2. Лиганд L1

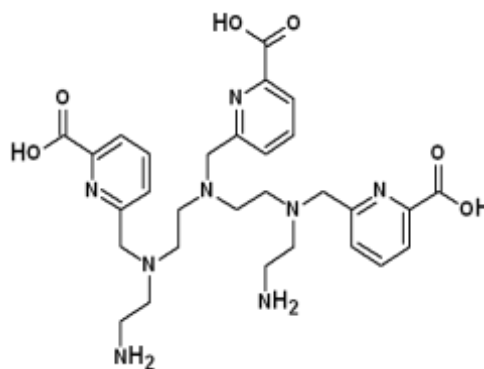


Рис. 3. Лиганд L2

Таблица 1. Константы протонирования лиганда L1 и L2 в воде ($\mu=0.1\text{M}$) при 25°C

	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
L1	$9,6 \pm 0,1$	$18,0 \pm 0,1$	$21,0 \pm 0,1$		
L2	$10,5 \pm 0,1$	$20,7 \pm 0,1$	$27,9 \pm 0,1$	$32,0 \pm 0,1$	$35,8 \pm 0,1$

Из полученных данных следует, что: лиганд L2 образует комплексы с Bi^{3+} стехиометрии 1:1, рассчитанные значения констант комплексообразования для BiL2 не изменяются в исследованном диапазоне pH (в пределах погрешности) и равны $\lg K=26,1 \pm 0,9$, что коррелирует с константами комплексообразования схожих лигандов с трёхзарядными катионами, описанными в литературе. В то же время, лиганд L1 комплексов с катионами висмута в исследованных условиях не образует. Далее была определена степень мечения ^{213}Bi лигандом L2 в зависимости от его концентрации. Были исследованы различные буферные системы, применяемые в медицинских исследованиях: ацетатный, фосфатные (различного состава), карбонатный и MES (2-(N-морфолино)этансульфоновый). Было определено, что наиболее оптимальными являются фосфатные и MES буферные системы. Вследствие того, что фосфатный буфер представляется наиболее биосовместимой системой, то он и был выбран нами для дальнейших исследований. Полученные результаты показали, что уже при концентрации лиганда 10^{-3}M происходит полное ($97,0 \pm 0,5\%$) связывание катионов висмута. Кроме того, была показана устойчивость комплексов BiL2 в условиях *in vitro* (физиологический раствор и сыворотка крови) в течение суток.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/IrinaSL/>):

1. Ostapenko V., Sinenko I., Arefyeva E., Lapshina E., Ermolaev S., Zhuikov B., Kalmykov S. *Sorption of protactinium(V) on extraction chromatographic resins from nitric and hydrochloric solutions*// **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2016, 306, №3, P. 707-711, DOI: [10.1007/s10967-016-499](https://doi.org/10.1007/s10967-016-499)
2. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, 2017, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/index.htm
3. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами // **Материалы X Международной конференции молодых ученых по химии «Менделеев-2017»**, СПбГУ, 2017, С. 548, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/56927144/?_sig=89e832ca5897fd55812cd61cf28561c3
4. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Экстракционно-хроматографическое поведение Ac(III) , La(III) , Ce(III) и Pa(V) // **Материалы Седьмой Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям**, РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2016, С. 86, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/35741493/?_sig=f61cff103447e4c697dd3f0e061a9b5b
5. Арефьева Е.С., Синенко И.Л., Остапенко В.С. Экстракционно-хроматографическое поведение протактиния в минеральных кислотах// **Материалы Седьмой Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям**, РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2016, С. 21, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/35741529/?_sig=a03ef99ec6b3014845a74b578d698748
6. Синенко И.Л. Определение коэффициентов распределения Ac , La и Ce на сорбентах TRU, LN и DGA Resin// **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, СамГТУ, 2016, С. 55, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680726/?_sig=e27046e946152957945e60b3eda6a24d
7. Остапенко В.С., Синенко И.Л. Выделение ^{230}Pa из облученной ториевой мишени// **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
8. Арефьева Е.С., Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение ^{64}Cu из облученной Zn мишени// **Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
9. Остапенко В.С., Синенко И.Л. Выделение ^{230}Pa из облученной ториевой мишени// **Материалы VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015»**, С. 465, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/12217362/?_sig=767a7682784f178f70d7edbffb4d4aab
10. Синенко И.Л. Определение коэффициентов распределения Ac , La , Ce и Pa на сорбентах TRU, LN и DGA Resin// **Материалы VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015»**, С. 123, http://istina.msu.ru/conferences/presentations/19433592/?_sig=f32c6d51815b66de4421a12b4a432a29
11. Синенко И.Л. Экстракционно-хроматографическое поведение Ac , La и Ce // **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов**

и молодых ученых «Ломоносов-2015», [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7116.htm

12. Синенко И.Л. Создание молибденовых оболочек для ториевой мишени. Совместное растворение Mo и Th// **Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2014, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2745.htm

Оксидные соединения с тетраэдрическим окружением d-металла для электрокатализа реакций с участием кислорода

Окатыенко В.Д.

Руководители: к.х.н., н.с. Кирсанова М.А., к.х.н., с.н.с. Абакумов А.М.

В условиях роста потребления энергии, ухудшения экологической ситуации и ограниченности природных ресурсов необходим переход к зеленой энергетике. В связи с непостоянством и непредсказуемостью возобновляемых источников необходимы эффективные системы хранения и переработки энергии. Множество исследований направлено на изучение различных систем электрохимического хранения энергии, к которым, в частности, относятся обратимые топливные элементы. Их работа основана на реакции обратимого разложения воды на водород и кислород. В связи с высокими кинетическими затруднениями удовлетворительное значение силы тока достигается при высоких перенапряжениях, что делает практическое использование таких систем невозможным без бифункционального катализатора, то есть катализатора, эффективного для работы и в режиме электролизера, и в режиме топливного элемента. Известные на текущий момент катализаторы не нашли широкого применения на практике в силу своей недостаточной эффективности и/или высокой стоимости.

В качестве бифункциональных катализаторов в литературе широко исследованы простые и сложные оксиды переходных металлов, в частности, соединения со структурой перовскита, в которых атомы переходного металла находятся в октаэдрическом окружении. Для оксидных соединений в качестве одного из возможных механизмов реакции предложен механизм с участием кислорода решетки, т.е. в каталитическом цикле участвуют кислородные вакансии. Это позволяет предположить, что эффективный катализатор должен обладать кислородной нестехиометрией. В связи с этим в качестве объекта исследования был выбран сложный оксид $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ как возможный катализатор для реакций обратимого разложения воды. Кристаллическая структура содержит атомы кобальта в тетраэдрическом окружении, которое является координационно-ненасыщенным по сравнению с октаэдрическим и обуславливает высокую мобильность атомов кислорода в решетке. Кроме того, соединение характеризуется широким диапазоном кислородной нестехиометрии ($0 \leq \delta \leq 1,5$) и высокой электропроводностью ($\lambda \sim 2,5$ См/см при 50°C). Задачами данной работы были подбор оптимального режима синтеза с учетом требований электрокатализа и исследование электрокаталитических свойств в реакциях восстановления и окисления кислорода.

Для синтеза мы использовали комбинацию методов мягкой химии и высокотемпературного отжига. В качестве прекурсоров выступали нитраты бария и иттрия и ацетат кобальта (II), которые растворяли в воде с последующим добавлением аммиачного раствора ЭДТА при $\text{pH} = 9-10$. Образовавшийся после выпаривания порошок подвергали последовательным термическим обработкам при 650°C и 1100°C по 5 часов каждая. Полученные образцы характеризовали методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Также

проводили иодометрическое титрование для определения степени нестехиометрии по кислороду и электрохимические измерения на вращающемся дисковом электроде.

Все полученные образцы кристаллизуются в пространственной группе $R\bar{6}_3mc$, что находится в соответствии с литературными данными для $YBaCo_4O_{7+\delta}$. Данные электронной дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения подтверждают выводы, сделанные о кристаллической структуре на основе порошковой рентгеновской дифракции, а также указывают на наличие сверхструктуры за счет дополнительного упорядочения атомов кислорода. В соответствии с результатами, полученными методом иодометрического титрования, индекс кислородной нестехиометрии для разных образцов находится в пределах 0,6 – 0,8. По данным измерений методом БЭТ, удельная площадь поверхности образца $YBaCo_4O_{7,62}$ ($\delta = 0,62$ по данным иодометрического титрования) составляет 3,26 м²/г. Рассчитанная на основе электрохимических измерений удельная активность составила 2,79 мА/см² для реакции восстановления кислорода и 1,19 мА/см² для реакции выделения кислорода. Удельные активности для бифункционального перовскитного катализатора $LaNiO_3$, который был использован в качестве стандартного образца сравнения для обеих реакций, составляют 1,08 и 0,38 мА/см² соответственно. $YBaCo_4O_{7+\delta}$ демонстрирует более высокие значения активности как для реакции выделения кислорода, так и для реакции восстановления кислорода, т.е. проявляет ярко выраженную бифункциональность.

Таким образом, в ходе работы получен бифункциональный катализатор с возможностью его дальнейшего применения.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/vok1995/>):

1. Окатынко В.Д. *Оксидные соединения с тетраэдрическим окружением d-металла для электрокатализа реакций с участием кислорода*// **Материалы VIII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы-2017»**, [Электронный ресурс], М.: Перо, 2017 г., С. 317.
lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/index.htm
2. Окатынко В.Д., Колесник И.В. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **XXV Менделеевская конференция молодых ученых. Сборник тезисов**, Томск, 19-25 апреля, 2015 г., С. 19,
istina.msu.ru/media/publications/article/673/106/42353293/Mendeleevskaya_konferentsiya_-_2015.pdf.
3. Окатынко В.Д., Колесник И.В., Напольский К.С. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Тезисы докладов**, М.: ИОНХ РАН, 2015 г., С. 154,
istina.msu.ru/media/publications/article/0b6/10b/42353286/Sbotnik_2015.pdf.
4. Окатынко В.Д. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **Сборник XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015 г.,
istina.msu.ru/media/publications/article/681/b07/42353265/Okatenko.doc
5. Окатынко В.Д., Колесник И.В., Напольский К.С. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Тезисы докладов**, Пансионат Березки, Московская область, 2014 г., С. 35,
istina.msu.ru/media/publications/article/1f1/cad/42353271/theses.pdf
6. Окатынко В.Д., Колесник И.В., Напольский К.С. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **Сборник материалов XIII конференции молодых ученых «Актуальные**

проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», Звенигород, 2014 г., С. 119.

istina.msu.ru/media/publications/article/218/5d8/42353276/Sbornik_molodyeuchenyie-2014.pdf

7. Окатынко В.Д. *Спектроскопия комбинационного рассеяния как метод исследования катализаторов полного окисления метана in situ*// **Сборник XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014 г., С. 80, istina.msu.ru/media/publications/article/c2e/681/42353260/Sbornik_tezisov_Lomonosov_-2014.pdf

Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл

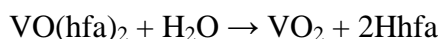
Соболь А.Г.

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

Оксиды переходных металлов могут обладать интересными функциональными свойствами, связанными с особенностями кристаллической и электронной структуры. Диоксид ванадия при близкой к комнатной температуре (68°C) претерпевает сверхбыстрый переход диэлектрик-металл (ДМ) с изменением электрического сопротивления (на 5 порядков) и оптической прозрачности для ТГц- и ИК-излучения. Это создает перспективную возможность использования материалов на основе VO₂ в сверхбыстрых оптических затворах, болометрах, сенсорах, термохромных покрытиях, «умных» окнах. Для практического применения требуются тонкие эпитаксиальные пленки диоксида ванадия, обладающие высокими характеристиками перехода ДМ и устойчивые к многократному циклированию.

Получение качественных пленок диоксида ванадия с высокими показателями перехода диэлектрик-металл является сложной задачей вследствие большого разнообразия соединений в системе V-O. Структура и свойства эпитаксиальных пленок диоксида ванадия значительно зависят от многих параметров: соотношения ванадий-кислород, примесей полиморфных модификаций VO₂, дефектов на границах зерен, внутренних напряжений в пленках. Для получения пленок диоксида ванадия используют как сложные в аппаратном исполнении и затратные физические методы, так и менее трудоемкие химические методы, однако последние не позволяют получить пленки с высокими физическими характеристиками перехода ДМ. Цель данной работы – изучить возможность низкотемпературной рекристаллизации пленок VO₂/r-Al₂O₃, полученных методом химического газофазного осаждения из металлоорганических прекурсоров (МОСVD), путем термической обработки при температурах до 650°C и выявить основные факторы, влияющие на состав, морфологию, кристаллическую структуру и физические свойства пленок.

Осаждение эпитаксиальных пленок VO₂ проводили на подложки из r-сапфира в инертной атмосфере аргона по реакции пиролиза гексафторацетилацетоната ванадила:



Полученные образцы подвергали температурной обработке при температурах 550-650°C продолжительностью 15-120 минут. Для исследования влияния условий отжига

образцов на их состав, структуру и морфологию использовали РФА, КР-спектроскопию, СЭМ, АФМ, ДОЭ, ПЭМ. Определение физических характеристик перехода диэлектрик-металл проводили путем измерения сопротивления на 4-хконтактной схеме и измерения интенсивности отражения излучения в ИК-диапазоне.

В результате работы была доказана применимость метода МOCVD для синтеза эпитаксиальных пленок $\text{VO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$ и изучено влияние параметров последующего температурного отжига на параметры перехода диэлектрик-металл, что позволило оптимизировать процесс получения пленок. Установлены основные закономерности процесса рекристаллизации пленок, и выявлены оптимальные условия термической обработки для получения пленок с рекордными характеристиками перехода ДМ ($R_{25}/R_{80} \approx 5$ порядков, ширина петли гистерезиса $< 1.5^\circ\text{C}$). Для объяснения возможности низкотемпературной температурной обработки предложена химическая модель процессов, основанная на влиянии наличия примеси легкоплавких окисленных фаз на границах зерен. Схематическое изображение модели представлено на рис. 1.

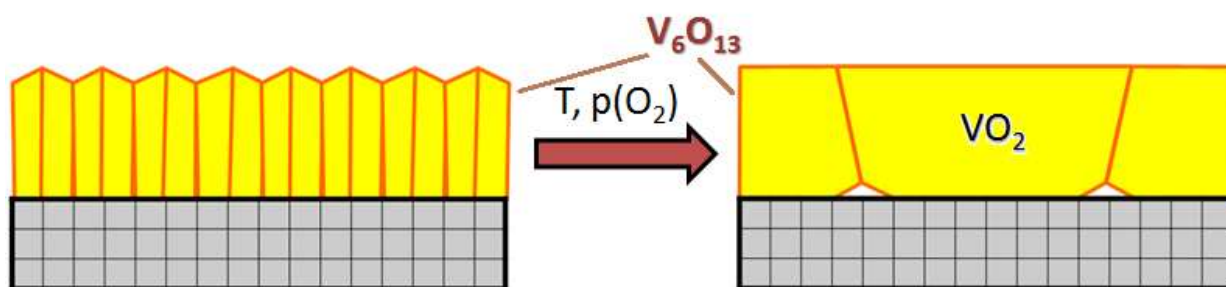


Рис. 1. Схема протекания низкотемпературной рекристаллизации пленок VO_2

Публикации студента (istina.msu.ru/profile/SweetDreamsAreMadeOfThis/):

1. Соболь А.Г., Макаревич А.М. Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл// **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Сборник тезисов, 23-28 апреля 2017 г., Уфа, С. 23, <http://chemeco.ru/mendeleev/>
2. Соболь А.Г. Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл// **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 г. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/page/390>
3. Соболь А.Г., Садыков И.И., Макаревич А.М., Кауль А.Р. Рекристаллизационный отжиг эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл// **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 18-20 ноября 2016 г., С. 113-114, <http://istina.msu.ru/publications/article/57398899/>
4. Соболь А.Г. Особенности рекристаллизационного отжига пленок диоксида ванадия, полученных методом МOCVD// **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 г. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 89, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
5. Соболь А.Г., Макаревич А.М. Рекристаллизационный отжиг пленок диоксида ванадия, полученных методом МOCVD// **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 13-15 ноября 2015 г., С. 213-214, <http://istina.msu.ru/publications/article/57398925/>
6. Соболь А.Г., Макаревич А.М. Химическое газофазное осаждение термохромных пленок диоксида ванадия// **XXV Менделеевская конференция молодых ученых**,

Сборник тезисов, 19-25 апреля 2015г., Томск, С. 22,
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf

7. Соболь А.Г. *Химическое газофазное осаждение термохромных пленок диоксида ванадия*// **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13-17 апреля 2015 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 89, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Создание мемристоров на основе анодного оксида титана

Морозова П.А.

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

В настоящее время быстро развиваются альтернативные магнитной записи способы хранения информации, а также устройства, работа которых не зависит от внешней среды. Примером таких устройств являются мемристоры, принцип работы которых основан на переключении между высоко- и низкорезистивным состояниями, соответствующими цифровой логике «0» и «1». Они имеют высокую плотность записи, и на сегодняшний день плотность записи мемристоров превосходит Flash-память-устройства. Кроме того, время нахождения мемристора в низкорезистивном состоянии удовлетворяет требованиям к устройствам записи информации. Мемристивные ячейки имеют структуру металл-полупроводник-металл, где полупроводниковый слой может быть нестехиометричным кислородным соединением, в котором под действием протекающего тока происходит транспорт дефектов. Для реализации работы ячеек памяти используют кросс-бар (cross-bar) подключение, где металлические контакты располагаются крест-накрест, а оксидный слой помещен между ними. При этом выбор металла верхнего и нижнего электродов должен быть таким, чтобы в одном случае формировался «рабочий» контакт – выпрямляющий, а в другом случае – омический невыпрямляющий контакт. Образующийся из-за формирования области пространственного заряда со стороны полупроводника барьер Шоттки экранируется за счет миграции кислородных вакансий как заряженных частиц под действием электрического поля к области контакта металл-оксид, из-за чего происходит уменьшение энергетического барьера, и устройство переключается.

Аморфный оксид титана является полупроводником n-типа с сильной нестехиометрией по кислороду, в котором реализуется высокая подвижность кислородных вакансий, что обуславливает возможность его применения в качестве основы для создания мемристоров. Также метод анодного окисления может быть легко совмещен с фотолитографией и методикой магнетронного напыления, что позволяет сформировать кросс-бар архитектуру, требуемую для реализации микроустройств для хранения информации. В связи с этим целью данной работы – создание высокоэффективных мемристоров на основе анодного оксида титана.

Оксид титана получен анодированием Ti подложки с чистотой 99,6% в электролитах различного состава. Затем на поверхность оксида титана наносились металлические контакты (Au, Cr) методом магнетронного напыления. Определение типа проводимости и плотности состояний носителей заряда проводилось с помощью спектроскопии импеданса (метода Мотта-Шоттки) в диапазоне частот 1-500 Гц с амплитудой потенциала поляризации 5 мВ, потенциал поляризации изменялся от -0,8В до 0,5В относительно Ag/AgCl электрода. Вольтамперные характеристики измерялись методом циклической вольтамперометрии в диапазоне напряжений ±(0.8-2) В с различными скоростями развертки. Так же изучалась хроноамперометрическая зависимость при приложении напряжений переключений $U_{SET}=0.8$ В и $U_{RESET}=-0.6$ В и напряжения чтения $U_{READ}=0.2$ В.

Был получен мемристор с биполярным типом переключения на основе TiO_2 барьерного типа с высокой воспроизводимостью переключений при потенциостатическом анодировании при 60В в 0.16М $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Соотношение сопротивлений $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}=34$, потенциал переключения 1.5В. Так же мы получили мемристивное устройство на основе пористого анодного оксида титана с использованием электролита на основе этиленгликоля, содержащего NH_4F и H_2O . Полученный образец имел потенциалы переключения -0.6В и 0.8В. С помощью метода Мотта-Шоттки определен тип проводимости анодного оксида титана - n-тип, определены плотности состояний носителей заряда. При разных скоростях развертки потенциала 1, 10, 50 мВ/с были получены различные соотношения $R_{\text{off}}/R_{\text{on}} = 131, 7.5, 10.1$, соответственно. Кроме того, было показано, что при увеличении продолжительности воздействия напряжения переключения наблюдается увеличение стабильности значений тока. Это может быть объяснено диффузионными затруднениями при переносе заряженных дефектов.

С помощью различных методик были получены образцы, демонстрирующие биполярные высоковоспроизводимые переключения при потенциалах -0.6;0.8В и -1.5;1.5В на основе барьерного и пористого анодного оксида, являющихся полупроводниками n-типа. В плёнках пористого типа соотношение $R_{\text{off}}/R_{\text{on}}$ имеет порядок 10^2 , а длительность нахождения в низкорезистивном состоянии достигает 4 месяцев. Увеличение продолжительности воздействия напряжения переключения приводит к уменьшению сопротивления в низкорезистивном состоянии и увеличению стабильности значений тока, что может быть связано со диффузионными затруднениями при переносе дефектов, экранирующих барьер Шоттки.

Публикации студентки http://istina.msu.ru/profile/Polina_A.Melnikova/:

1. Морозова П.А., Петухов Д. И. Мемристивные элементы на основе анодного оксида титана // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2017 XXIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных, Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 2017, ISBN 978-5-317-05504-2, МАКС Пресс, Москва, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/index.htm
2. Морозова П.А., Создание мемристоров на основе анодного оксида титана // XXVII Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Уфа, 2017, ISBN 978-5-94524-178-7. Издательство "Диалог", С. 57, <http://istina.msu.ru/publications/article/56774283/>
3. Морозова П.А., Петухов Д. И., Изучение мемристивных свойств структуры $\text{Au/TiO}_2/\text{Ti}$ // XV Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники». Программа лекций и тезисы докладов, 2016, г. Звенигород, Московская обл., С. 83–84, <http://istina.msu.ru/publications/article/42351973/>
4. Мельникова П.А., Создание мемристоров на основе плёнок анодного оксида титана // Ломоносов-2016. XXIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных. Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 2016, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
5. Мельникова П.А., Петухов Д.И., Бойцова О.В., Исследование возможности создания мемристоров на основе анодного оксида титана // 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 г. Москва, 2015, С. 160–161, http://www.nanometer.ru/2015/10/08/konferencia_465722.html
6. Бойцова О.В., Мельникова П.А., Исследование чувствительности сенсоров на основе кантилеверов из анодного оксида алюминия // Полифункциональные химические

- материалы и технологии: Материалы Международной научной конференции**, 2015, Т. 3, Издательский дом ТГУ Томск, С. 156–158,
http://conference.tsu.ru/materials/&conference_page=text&pageid=138
7. Мельникова П. А., *Исследование чувствительности сенсоров на основе кантилеверов из анодного оксида алюминия* // **XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов**. Национальное образование г.Томск, 2015, С. 59, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf
 8. Мельникова П.А., Бойцова О.В., *Микромеханические сенсоры на основе кантилеверов из пористого оксида алюминия* // **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 14 - 17 апреля 2015 года, г. Москва, Тезисы докладов, ИОНХ РАН Москва, Россия, С. 140–141, <http://smu-igic.narod.ru/conf2015.html>
 9. Мельникова П.А. *Амплитудно-частотные характеристики сенсоров на основе кантилеверов из анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 2015, ISBN 978-5-317-04946-1. МАКС Пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
 10. Мельникова П.А., *Изучение работы вспомогательного слоя стрептавидина на кантилевер из пористого оксида алюминия* // **XXI Международная конференция студентов и аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 2014, Москва, МГУ, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm
 11. Мельникова П.А., Клименко А.А., Бойцова О.В., *Исследование амплитудно-частотных характеристик сенсоров из анодного оксида алюминия* // **XIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, Тезисы докладов, Звенигород Москва, 2014, С. 109–110, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html

Влияние добавок перхлоратов и щелочей на размеры сферических частиц диоксида титана в процессе их формирования в водно-спиртовых растворах бутилата титана

Полубояринов А.С.

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

На данный момент наиболее используемым сорбентом в хроматографии является диоксид кремния. Однако область применения SiO_2 ограничена его устойчивостью: при $\text{pH} > 8$ происходит его растворение. Более того, возможно протекание необратимой адсорбции щелочных соединений, например, при анализе биологических образцов. По этим причинам в настоящее время происходит поиск способов получения сферических частиц с контролируемым размером и морфологией из других, более устойчивых соединений.

Благодаря своей стабильности, химической ($1 < \text{pH} < 14$) и механической, а также развитой поверхности, TiO_2 считается одним из перспективных кандидатов на замену оксида кремния в качестве сорбента для высокоэффективной жидкостной хроматографии. В этой области применения частицы оксида титана должны обладать сферической морфологией при среднем диаметре микросфер 1-5 мкм и среднеквадратичном отклонении не более 30%, порами, средний размер которых должен превышать 6 нм, а также механической стабильностью, достаточной для выдерживания давлений до 400 атм.

Одним из способов получения сферических частиц оксида титана является гидролиз его алкоксидов. Однако полученный таким образом материал не удовлетворяет требованиям к монодисперсности при размерах сферических частиц более 0,8 - 1 мкм. Мы предлагаем сузить распределение частиц по размерам путем добавления NaOH, Ba(OH)₂, NaClO₄, Ba(ClO₄)₂ на стадии синтеза. Теоретически, выбранные добавки могут оказывать влияние как на значение дзета-потенциала, так и на ход процессов роста частиц. В случае щелочей, увеличение концентрации гидроксил-ионов в реакционной среде может также ускорить процесс гидролиза. Ожидается, что оба эффекта могут привести к сужению распределения частиц по размерам.

Таким образом, целью данной работы является определение зависимости среднего размера сферических частиц TiO₂ и их распределения по размерам от концентрации использованной добавки, а также последующая их обработка, термическая или гидротермальная.

Синтез образцов проводили путем гидролиза бутилата титана Ti(OBu)₄ в этиловом спирте при охлаждении до 0°C. Поскольку требуемое содержание воды в спирте ниже, чем в азеотропе, этанол абсолютировали путем его кипячения с оксидом кальция CaO с последующей перегонкой. Термическую обработку проводили в муфельной печи в диапазоне температур от 400 до 700°C с шагом в 100°C. Гидротермальную обработку проводили в водной среде, в стальных ячейках с тефлоновыми вкладышами, степень заполнения составляла 50%. Для изучения кристалличности образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА), в том числе в термоприставке. Морфология и степень агрегации частиц были исследованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Распределение частиц по размерам изучали методами РЭМ, статического светорассеяния (ССР) и динамического светорассеяния (ДСР). Удельную площадь поверхности и размер пор измеряли методом низкотемпературной сорбции азота, анализ изотерм сорбции-десорбции проводился по моделям ВЕТ и ВЖН.

Было показано, что использование добавок позволяет получать не агрегированные частицы сферической морфологии с узким распределением по размерам. При этом большей концентрации добавки соответствует меньший размер частиц. Показана возможность получения монодисперсных крупных, диаметром 2.4 мкм, частиц путем использования затравки. По данным рентгенофазового анализа (РФА) полученные в процессе гидролиза частицы являются рентгеноаморфными. Показано, что гидротермальная обработка приводит к частичной кристаллизации частиц с образованием фаз анатаза и брукита. Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Шерера, совпадает с данными РЭМ.

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

1. 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**, 2016, V. 195, P. 39–47, [DOI:10.1016/j.apcatb.2016.05.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010)
2. Полубояринов А.С., Челпанов В.И. *Определение зависимости размеров сферических частиц диоксида титана от концентрации добавки в процессе синтеза* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 10-14 апреля 2017 года, <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/>
3. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Poluboyarinov A.S., Kolesnik I.V., Garshev A.V. *Amorphous phase content in titania catalysts: quantitative measurements and influence on photocatalytic properties* // **Absrats of NaNoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition**, Kenes Exhibitions Israel, 2016, P. 480, <http://www.kenesexhibitions.com/nanoisrael2016/poster-4/>

Синтез порошков фосфатов кальция в неводных средах для изготовления остеокондуктивной резорбируемой биокерамики

Кузина М.А.

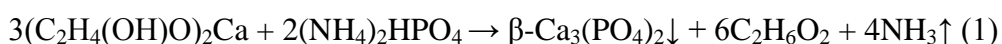
Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И.; инж. Ларионов Д.С.

Актуальная задача современного материаловедения – создание биокерамики нового поколения на основе широкого ряда фосфатов кальция для замены и регенерации костной ткани. В настоящее время перспектива этого направления видится в создании макропористой керамики со специальной архитектурой из резорбируемых фосфатов кальция методами 3D-печати. В этой связи возникает задача синтеза порошков фосфатов кальция с отношением Ca/P равным 1.5 и менее, удовлетворяющих требованиям к порошкам для стереолитографической печати. Сложность получения фосфатов кальция в водной среде связана, в частности, с устойчивостью одного из ортофосфатов – гидроксиапатита, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Альтернативой синтезу в водной среде является синтез в неводном высококипящем растворителе в диапазоне температур от 90 до 350°C, что позволяет получать порошки кристаллических фосфатов (в частности, трикальцевого фосфата) требуемой морфологии.

Таким образом, целью работы является разработка научно-обоснованных подходов к созданию макропористой биокерамики на основе микрокристаллического ортофосфата кальция $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$ (ТКФ), синтезированного в неводных растворах. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: 1) выбор высококипящих неводных растворителей и растворимых в них кальций- и фосфоросодержащих прекурсоров для получения микрокристаллического ТКФ; 2) выявление оптимальных методик синтеза, исследование полученных образцов и установление зависимости размера и формы частиц от температуры и времени синтеза; 3) апробация полученных порошков для стереолитографической печати макропористых имплантатов.

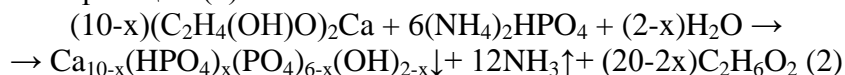
При выборе неводной среды для синтеза фосфатов кальция были опробованы протонные (этанол, 1,4-гександиол и 1,6-гександиол, этиленгликоль, диэтиленгликоль), апротонные (трибутилфосфат, диметилсульфоксид) растворители, ионные жидкости ([emim]Br и [emim] [NTf₂]), калий-натриевые нитратные расплавы. В итоге были сформулированы главные требования к растворителю для синтеза фосфатов кальция: высококипящий, протонный, невязкий растворитель, в котором растворяются фосфаты аммония. Наиболее удобным растворителем по всем критериям является этиленгликоль.

Источником ионов кальция при получении ТКФ в этиленгликоле служил этиленгликолят кальция. В качестве источника фосфат-ионов использовали коммерческий гидрофосфат аммония или кристаллическую фосфорную кислоту, синтезированную нами. Общий механизм образования ортофосфата кальция (ТКФ) в этиленгликоле описывает реакция (1) – реакция кислотно-основного взаимодействия с удобными легко удаляемыми побочными продуктами. Раствор соли фосфата аммония или фосфорной кислоты медленно прикапывался к раствору этиленгликолята кальция в этиленгликоле. В попытках варьирования размеров частиц и для кристаллизации аморфного осадка в кристаллический ТКФ осадок перемешивали в ЭГ 1-8 ч при температуре сливания от 25 до 150°C. Затем полученный порошок осаждали центрифугированием, промывали, высушивали и опционально обжигали при температуре 900°C в течение 2 часов.



Для изучения пороговых значений содержания воды, приводящих к образованию примесей, ряд синтезов проводили в среде вода-этиленгликоль с содержанием воды 1-

10%. Для pH=5.5-7 в присутствии воды происходит образование нестехиометрического гидроксипатита по реакции (2):



Полученные в ходе работы прекурсоры и образцы исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, динамического светорассеяния, ИК-спектроскопии.

Одним из существенных результатов проделанной работы является методика синтеза, перспективная для получения ряда микрокристаллических фосфатов кальция растворным методом без сложноудаляемых сопутствующих продуктов реакции. Этим методом можно получать фосфаты заранее заданного сложного состава, в частности, перспективные резорбируемые материалы на основе двойных фосфатов $Ca_{3-x}M_{2x}(PO_4)_2$ ($M=Na,K$), а также композиты ТКФ/пирофосфат кальция/полифосфаты кальция. В ходе исследования удалось решить проблему низкой растворимости фосфатного компонента и баланса кислотных/основных форм в растворе за счет использования сильного сопряженного основания $C_2H_4(OH)O^-$ (гидроксигликолят-ион) для эффективного связывания протонов в очень слабую сопряженную кислоту. Синтезированные неводным методом порошки ТКФ могут быть использованы для изготовления макропористой (остеокондуктивной) керамики.

Публикации студентки (istina.msu.ru/profile/mariyakuzina/):

1. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Синтез порошков фосфатов кальция в неводных средах для изготовления остеокондуктивной резорбируемой биокерамики*// **Сборник материалов XXVII Менделеевского конкурса студентов-химиков**, 23-28 апреля 2017 г., Уфа, Россия, <http://www.chemeco.ru/mendeleeev/>
2. Путляев В.И., Ларионов Д.С., Кузина М.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В.. *Нанокристаллические порошки фосфатов кальция, синтезированные в неводных средах*// **Материалы VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**, 22-25 ноября 2016 г., Москва, Россия, С.121-122, https://istina.msu.ru/media/publications/article/c5c/c26/37041138/NANO_2016_Putlyaev.pdf
3. Kuzina M., Larionov D., Putlyaev V. *Microcrystalline calcium phosphate synthesis in non-aqueous medium*// **Challenges and prospects for solid state chemistry (CPSSC-2016)**, 9-10 сентября 2016 г., Севилья, Испания, С. 17, <https://istina.msu.ru/media/publications/article/ddc/a48/40092918/Seville.pdf>
4. Путляев В.И., Кузина М.А., Ларионов Д.С., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Зувев Д.М., Евдокимов П.В., Тихонов А.А. *Синтез порошков фосфата кальция в неводных средах*// **Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий**, 21-23 апреля 2016 г., Москва, Россия, С. 65-66, https://istina.msu.ru/media/publications/article/292/de5/36403997/Larionov_RHTU_65_66.pdf
5. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Ильина А.А. *Синтез микрокристаллических фосфатов кальция с заданным составом в сольво- и ионотермальных условиях*// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, 11-15 апреля 2016 г., Москва, Россия, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8607.htm
6. Kuzina M., Larionov D., Klimashina E., Safronova T., Putlyaev V. *Mixed-anionic calcium phosphate powders for bioresorbable ceramics*// **11th Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015**, 21-24 октября 2015 г., Нови Сад, Сербия, С. 68 https://istina.msu.ru/media/publications/article/51b/b4b/11902549/Book_of_Abstracts_SM-ESR-2015_Kuzina_68.pdf

7. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Получение бифазной керамики на основе конденсированных фосфатов*// **Сборник материалов XXV Менделеевской конференции молодых ученых**, 19–25 апреля 2015 г., Томск, Россия, С. 16, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf
8. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Резорбируемая бифазная керамика на основе конденсированных фосфатов кальция*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, 13–17 апреля 2015 г., Москва, Россия, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7110.htm
9. Кузина М.А., Ларионов Д.С. *Синтез конденсированных фосфатов аммония как прекурсоров для получения бифазной керамики*// **Сборник материалов Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»**, 7–11 апреля 2014 г., Москва, Россия, С. 59, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf

Синтез и полимеризация легкоплавких фталонитрильных мономеров, содержащих Si-O-Si фрагменты

Коротков Р.Ф.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Кепман А.В., инж. Джеваков П.Б.

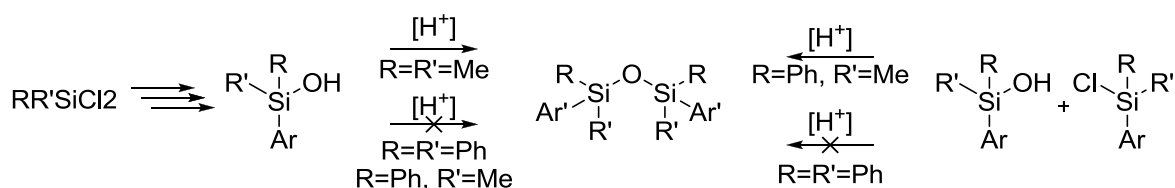
С развитием аэрокосмической отрасли полимерные композиционные материалы (ПКМ) активно вытесняют металлические сплавы ввиду более высокой удельной прочности. Использование ПКМ позволяет снижать массу летательного аппарата, увеличивая тем самым его грузоподъемность. Разработка высокотемпературных матриц, пригодных для переработки в композит технологически эффективными инъекционными методами, позволит расширить области применения ПКМ. Фталонитрильные связующие являются уникальным классом термостойких связующих, но обладают некоторыми ограничениями при использовании, например, узкий интервал между температурами стеклования и отверждения. Ранее был предложен подход, заключающийся во введении гибких силоксановых фрагментов в структуру мономера для понижения их температур стеклования, что приводило к снижению температур переработки таких мономеров. Однако недостатком таких мономеров является наличие гидrolитически нестойкой Si-O-S связи.

Таким образом, целью работы стала разработка синтетического пути для получения нового класса легкоплавких фталонитрильных мономеров, содержащих устойчивый к гидролизу фрагмент Si-O-Si с различными заместителями при атомах кремния, и последующая полимеризация. Задачами нашей работы являются: разработка синтетического пути получения мономеров, их синтез и характеристика, отработка условий получения с высокими выходами, изучение их реологических свойств и температур стеклования, дальнейшая полимеризация и изучение термических свойств полученных отвержденных матриц.

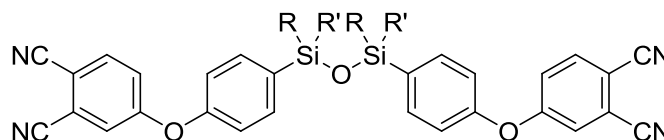
Нами был разработан синтетический путь получения мономера с метильными заместителями при атомах кремния. Однако по причине затрудненности протекания реакций межмолекулярной дегидратации для молекул, содержащих фенильные заместители при атомах кремния, нами были разработаны иные синтетические пути.

Синтезированные нами новые мономеры – это стабильные на воздухе соединения с рекордно низкими температурами стеклования для фталонитрильных мономеров за счёт наличия гибкого дисилоксанового мостика, которые также обладают низкими значениями вязкости расплавов (для мономера **1** 25,5 сПз при $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, для мономера **2** 450 сПз при

T = 150 °C), что позволяет использовать их в таком методе формирования композитов, как вакуумная инфузия и инъекция в форму.



Мономер	R	R'	T _g , °C
Me₂Si	Me	Me	4
MePhSi	Me	Ph	37



Полученные мономеры были отверждены в присутствии 4% (масс.) аминифеноксibenзола по ступенчатой программе отверждения с максимальной температурой 375 °C. Согласно результатам ТМА и ТГА для отвержденной матрицы из мономера **1** для полученных отвержденных матриц составляет T_{hd} = 468 °C, а T_{5%} = 503 °C (воздух) и T_{5%} = 495 °C (аргон). Для отвержденной матрицы из мономера **2** T_{hd} = 469 °C, а T_{5%} = 500 °C (воздух) и T_{5%} = 522 °C (аргон).

Полученные нами мономеры обладают низкими температурами стеклования (4 °C и 37 °C для мономеров **1** и **2** соответственно), а отвержденные матрицы обладают термоустойчивостью, характерной для фталонитрильных матриц.

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

1. Dzhevakov P.B., Korotkov R.F., Bulgakov B.A., Babkin A.V., Kepman A.V., Avdeev V. V. *Synthesis and polymerization of disiloxane Si–O–Si-linked phthalonitrile monomer*// **Mendeleev Communications**, 2016, № 26, P. 527-529, DOI: [10.1016/j.mencom.2016.11.023](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.023)
2. Коротков Р.Ф. *Получение 1,3-бис(4-(3,4-динитрилфенилокси)фенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана*// **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, издательство СамГТУ Самара, 2016, С. 34, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
3. Коротков Р.Ф., Сулимов А.В., Джеваков П.Б., Бабкин А.В., Кепман А.В., *Новая термостабильная матрица: получение и свойства*// **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции**, издательство ИФХЭ РАН Москва, 2016, С. 65, <http://elibrary.ru/item.asp?id=26798009>
4. Коротков Р.Ф., *Получение низкоплавких фталонитрильных связующих, содержащих линкер дисилоксанового мостика*//«**Ломоносов-2016: XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых**», 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 47, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8603/uid104198707d4ffbe699da244b33415156dab3b6cade5344.doc

Высокотемпературные углепластики с фталонитрильными матрицами, полученные методом вакуумной инфузии

Сулимов А.В.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Булгаков Б.А.

На сегодняшний день все большее распространение получают полимерные композиционные материалы (ПКМ), ввиду сравнимых с алюминиевыми сплавами механических параметров при меньшем удельном весе. ПКМ на основе фталонитрильных связующих отличаются высокими термическими свойствами отвержденной матрицы ($T_{\text{разм}} > 400 \text{ }^\circ\text{C}$), таким образом, использование подобных материалов максимально перспективно в авиационной промышленности. Основным недостатком фталонитрильных связующих для ПКМ является узкий технологический интервал перерабатываемости, связанный с близостью температур плавления исходного мономера (170-200 $^\circ\text{C}$) и начала полимеризации (220-250 $^\circ\text{C}$). Исходя из того, что фосфаты известны в качестве антипиренов, нами было предложено введение фосфатного мостика для получения легкоплавких фталонитрильных мономеров, пригодных для формования ПКМ инъекционными методами. Вакуумная инфузия является наиболее перспективным методом формования ПКМ ввиду возможности формования крупных монолитных деталей сложной формы и отсутствия необходимости использовать дорогостоящее оборудование, однако для инфузии пригодны связующие только с низкими значениями вязкости ($\eta < 1000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$).

Таким образом, целью данной работы стала разработка легкоплавкого фталонитрильного связующего и углепластика на его основе методом вакуумной инфузии. Для её достижения была поставлена задача получения фталонитрильного связующего с низким значением вязкости, изучение механических и термических свойств отвержденной матрицы и дальнейшее формование углепластика на основе полученного связующего методом вакуумной инфузии с исследованием функциональных свойств.

Для решения поставленных задач нами были синтезированы 9 новых фосфорсодержащих бис-фталонитрилов. Кроме того, был синтезирован мономер, содержащий две независимые термореактивные группы - 4-(3-пропаргиллоксифенокси)фталонитрил с температурой плавления 118 $^\circ\text{C}$ и вязкостью расплава $\eta = 43 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. Схема синтеза мономеров, полученных в данной работе, приведена на рис. 1.

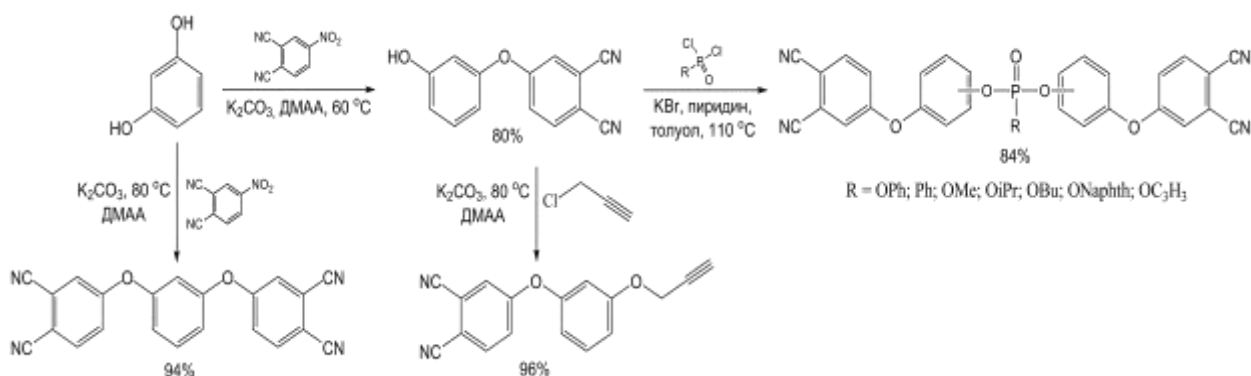


Рис. 1. Схема синтеза используемых соединений

В результате эксперимента нами были получены с высоким выходом мономеры, устойчивые к гидролизу, что подтверждено тем, что продукт был выделен методом флеш-хроматографии на силикагеле с высоким выходом, а также двумерной ТСХ. Мета-

ориентированный мономер с фенокси-группой при фосфоре обладает температурой стеклования $T_{ст} = 22$ °С, кроме того, после отверждения с 4% АФБ матрица на его основе демонстрирует характерные для класса фталонитрилов параметры ($T_{разм} > 400$ °С, $T_{разл} > 500$ °С). С использованием классического фталонитрильного мономера 4,4-(1,3-фениленбис(окси))дифталонитрила были разработаны составы связующих РН-2 и РН-3, пригодные для вакуумной инфузии по своим вязкостным характеристикам. Исследование механических свойств материалов показало, что прочность находится на уровне высокотемпературных ПКМ ($\tau_{12}^{25} = 66-78.1$ МПа, $\sigma_{11}^{25} = 600-669$ МПа) и сохраняются при повышении температуры до 300 °С не менее, чем на 85% ($\tau_{12}^{300} = 64-72.6$ МПа, $\sigma_{11}^{300} = 536-691$ МПа). ПКМ на основе связующего РН-3 демонстрирует лучшие механические характеристики.

В ходе работы был синтезирован новый фталонитрильный мономер, содержащий фосфатный фрагмент с низкой температурой стеклования $T_{ст} = 22$ °С, в отвержденном состоянии сохраняющий высокие термические параметры, присущие фталонитрильным матрицам. Был предложен совершенно новый подход к формованию высокотемпературных углепластиков методом вакуумной инфузии, и продемонстрирована его эффективность. Результаты работы могут найти применение в аэрокосмической отрасли для производства деталей сложной формы из ПКМ для высокотемпературных применений, например, лопаток газотурбинных двигателей.

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

1. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Afanasiev D.V., Solopchenko A.V., Afanaseva E.S., Kepman A.V., Avdeev, V.V. *Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding* // **Mendelevov Communications** 2017 г., V. 27, №3, P. 257–259, DOI: [10.1016/j.mencom.2017.05.013](https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.05.013)
2. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Timoshkin I.A., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Avdeev V.V. *Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process* // **Journal of Composite Materials**, 2017 г., DOI: [10.1177/0021998317699452](https://doi.org/10.1177/0021998317699452)
3. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V., Kepman A.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. *Dual-curing thermosetting monomer containing both propargyl ether and phthalonitrile groups* // **Journal of Applied Polymer Science**, 2017 г., V. 133, 44786, DOI: [10.1002/APP.44786](https://doi.org/10.1002/APP.44786)
4. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B., Bogolyubov A.A., Sulimov A.V., Kepman A.V., Kolyagin Y.G., Guseva D.V., Rudyak V.Y., Chertovich A.V. *Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane- and phosphate bridges* // **European Polymer Journal**, 2016 г., V. 84, P. 205–217, DOI: [10.1016/j.eurpolymj.2016.09.013](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.013)
5. Коротков Р.Ф., Сулимов А.В., Джеваков П. Б., Бабкин А. В., Кепман А. В. *Новая термостабильная матрица: получение и свойства* // **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции**, 2016 г., ИФХЭ РАН, Москва, С. 65, <http://yalchikconference.ru/media/users/yalchikconference-gmail-com/Thesis2016.pdf>
6. Сулимов А.В., Булгаков Б.А. *Формование углепластика на основе фталонитрильного связующего методом вакуумной инфузии* // **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции (2016 г.)**, ИФХЭ РАН, Москва, С. 126, <http://yalchikconference.ru/media/users/yalchikconference-gmail-com/Thesis2016.pdf>
7. Сулимов А.В., Солопченко А.В. *Получение композиционного материала методом вакуумной инфузии на основе высокотемпературного связующего* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016 г., Москва,

https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8603.htm

8. Сулимов А.В., Булгаков Б.А. *Высокотемпературный углерод на основе фталонитрильного связующего, полученный методом вакуумной инфузии*. // XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, 2016 г., СамГТУ, С. 110, http://chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf

Разработка сольвотермального метода получения пленок диоксида ванадия

Устинова М.И.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

Диоксид ванадия (VO_2) при 67°C испытывает структурный переход с изменением проводимости на 4-5 порядков. Переходу диэлектрик-металл сопутствует изменение оптической прозрачности на 90% в ИК и ТГц диапазонах. Эти уникальные качества делают VO_2 перспективным ключевым компонентом целого ряда электронных устройств – болометров, резонаторов, переключателей, термических, оптических сенсоров. В данной работе изучается не использовавшийся ранее для получения пленок VO_2 сольвотермальный синтез. Известно, что такой способ синтеза применяют для получения вискеров, наночастиц или наносеток диоксида ванадия, но получение пленок остается до сих пор неизученным направлением. **Целью работы** является разработка сольвотермального метода получения VO_2 в форме пленок и нанопорошков, включающая выяснение химизма сольвотермального процесса и установление влияния физико-химических факторов синтеза.

Для получения фазы VO_2 в виде порошков и пленок использовали реакцию восстановления V_2O_5 изопропанолом. Сольвотермальный синтез выполняли в автоклавах при $200\text{-}230^\circ\text{C}$ в режиме постоянной температуры. Среди значимых физико-химических факторов синтеза рассматривали степень заполнения автоклава (f), температуру (T), время (τ) и температурный градиент вдоль оси автоклава. Сольвотермальный раствор исследовали методами ИК-спектроскопии, МАЛДИ и анализа по Фишеру. Порошки и пленки характеризовали с помощью РФА, спектроскопии КР, СЭМ и термического анализа. Более детально структура пленок на $\text{c-Al}_2\text{O}_3$ изучена просвечивающей электронной микроскопией. Зависимость электросопротивления пленок от температуры изучалась четырехконтактным методом.

Показано, что гетерогенная реакция V_2O_5 с изопропанолом в зависимости от значений величин f , T и τ проходит на различную глубину, при этом могут быть получены как оксиды $\text{V}_x\text{O}_{2x+1}$, так и $\text{V}_x\text{O}_{2x-1}$, а продуктами окисления спирта во всех случаях являются ацетон и вода. Наряду с этим происходит образование легко гидролизующихся алкоксидных комплексов ванадия. Удаление воды из сферы реакции путем добавления в автоклав молекулярных сит в 3-4 раза ускоряет реакцию при тех же значениях f и T . Установлено, что нанопорошок диоксида ванадия представляет собой гидрат метастабильного полиморфа $\text{V-VO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, одновременно в пленках на c-сапфире кристаллизуется смесь фаз $\text{VO}_2(\text{M})$ и V_2O_3 , причем последняя образует тонкий (80 нм) эпитаксиальный слой на интерфейсе с подложкой $\text{c-Al}_2\text{O}_3$. Этот результат говорит о различии механизмов образования VO_2 в порошках и в пленках, а также о важной роли явления эпитаксиальной стабилизации фаз.

В результате исследования установлены пути управления фазовым составом продуктов сольвотермального синтеза диоксида ванадия в порошке и пленках.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/marinaest/>):

1. Устинова М.И. *Разработка сольвоотермального метода получения пленок диоксида ванадия*// **Материалы Международных молодежных научных форумов «Ломоносов-2016, 2017»**, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov-2016/data/section_33_8298.htm, <https://istina.msu.ru/publications/-article/56929654/>.
2. Устинова М.И., Шароваров Д.И., Макаревич А.М., Кауль А.Р. *Сольвоотермальный синтез тонких пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл*// **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 2016 г., С.123-124, <https://istina.msu.ru/publications/article/56929858/>

МОСVD ВТСП-слоев с искусственными центрами пиннинга для сверхпроводящих материалов второго поколения.

Исмагилов К.И.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., инж. Чепилов В.Н.

Соединение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ является одним из наиболее широко используемых высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Получение и подготовка сверхпроводящего материала зависит от области его применения. Одной из важнейших областей является перенос электрической энергии, что требует получения сверхпроводящего материала в виде лент или проводов. Получение $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на протяженных лентах химическим газофазным осаждением из металлорганических прекурсоров исследуется в Лаборатории Химии Координационных Соединений. Использование сверхпроводящих лент часто происходит в присутствии магнитного поля, при этом могут возникать вихри Абрикосова, из-за движения которых в сверхпроводнике возникает сопротивление. При добавлении непроводящей добавки можно добиться закрепления этих вихрей (обеспечить их пиннинг) на этих добавках непроводящей фазы, поэтому отдельный интерес вызывает влияние пиннирующих добавок на свойства образцов в магнитном поле.

Целью данной работы является оптимизация получения ВТСП слоев $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в присутствии пиннирующих добавок $BaZrO_3$. Основными параметрами для определения качества полученных лент являются критический ток (ток, который материал способен проводить без сопротивления), в том числе критический ток во внешнем магнитном поле. Известно, что для слоев $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в присутствии пиннирующих добавок оптимальная скорость роста и подачи прекурсора отличается от оптимальной скорости для пленок без добавок. Необходимо провести исследование и сравнение образцов с различным содержанием добавок $BaZrO_3$ при различной скорости роста пленок.

Для получения тонких пленок $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ на металлических лентах мы используем в качестве подложки ленту, верхним слоем которой является текстурированная пленка $LaMnO_3$. Такая поверхность позволяет эпитаксиально передать текстуру от пленки $LaMnO_3$ к растущему на ней $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ в «с»-ориентации. Осаждения проводятся из металлорганических соединений методом возгонки прекурсоров при нагревании и низком давлении и осаждения с термическим разложением в МОСVD (metalorganic chemical vapor deposition) установке. В качестве прекурсоров использовались β -дикетонаты соответствующих металлов: $Y(thd)_3$, $Cu(thd)_2$, $Ba(thd)_2 \cdot tetr$, $Zr(thd)_4$, где «-thd»: $(CH_3)_3C-CO-CH-CO-C(CH_3)_3$, а «tetr»: $CH_3O(C_2H_4O)_4CH_3$. Прекурсоры в виде таблетки стачиваются в испаритель, возгоняются без разложения при температурах до $360^\circ C$ при давлении 3.5 мбар, переносятся потоками газов Ar и O_2 в зону реакции, где разлагаются до оксидов на разогретой пластине до $\approx 1000^\circ C$ ленте. Осаждение сверхпроводящего слоя происходит при перематке ленты-подложки, поэтому основные

возможности для изменения параметров осадений были: температура пластины, скорость стачивания таблетки прекурсора, скорость перемотки ленты, количество слоев.

Некоторые параметры для осаждения на этой установке были исследованы ранее. В качестве эксперимента было проведено осаждение 5 образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ с различным количеством добавки (0-20% мольных) BaZrO_3 , остальные параметры были постоянны: температура разложения 950°C , 7 слоев со скоростью перемотки 4 мм/с и постоянной подачей прекурсора $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Измеряя критический ток, мы установили, что такое содержание BaZrO_3 разрушает сверхпроводящие свойства материала несильно, при переходе от 0 к 20% содержания BaZrO_3 теряется около 30% критического тока, в то время как 5 и 10% данной добавки критический ток вообще не понизили.

Для нагревания ленты и пластины использовался металлический плоский меандр, одной из проблем было перегорание меандра: такой меандр был не надежен, он мог произвольно перегореть после любого количества проведенных экспериментов. Это не позволяет провести желаемую серию опытов на одном и том же нагревательном элементе. Для борьбы с этим меандр был заменен на спираль из того же сплава, ожидалось, что спираль будет более стабильна и будет перегорать значительно реже. Однако при замене нагревательного элемента распределение температур в зоне осаждения сильно поменялось, оно искривилось и стало дугообразным: вход и выход в зону осаждения не догревались, либо центральная часть перегревалась. Такого искривления температурного профиля было достаточно, чтобы получаемые образцы оказывались имеющими низкий критикток. Было проведено много опытов по осаждению при варьировании многих параметров, были проведены измерения температурного профиля и попытки выровнять его, однако получить хорошие образцы так и не удалось: критические токи были либо хуже, либо не было совсем. Мы вернулись к старому способу нагрева с помощью плоского меандра.

Так как последний раз осаждения с меандром проводились около 6-ти месяцев назад, было решено повторить некоторые ранее удачные эксперименты. Была проведена серия опытов по нанесению $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ без пиннинга с изменением температуры: 910 , 930 , 950 , 960 , 975°C , остальные параметры были постоянны: 3 слоя со скоростью 2 мм/с и скоростью роста ВТСП 200 нм/мин. Для 975 и 960°C критические токи были наибольшими и составляли 225 А.

При 960°C критический ток достигал наивысшего значения, поэтому была проведена серия экспериментов при постоянной температуре 960°C и варьировании скорости подачи прекурсора, меняющей скорость роста пленки, и количества слоев, при постоянной скорости перемотки: 50 нм/мин 12 слоев, 100 нм/мин 6 слоев, 15Гц 2 слоя, 200 нм/мин 3 слоя, 200 нм/мин 5 слоев. Среди этих образцов отличился образец при 15Гц 5 слоях: критический ток оказался ≈ 300 А.

В результате установлено, что наличие пиннигующей добавки не разрушает сверхпроводящие свойства материала, что позволяет предположить их применимость в магнитном поле. Также предварительные эксперименты показали, что сниженная скорость роста допированных образцов положительно сказывается на устойчивости критического тока к магнитному полю.

Публикации студента (http://istina.msu.ru/profile/Kamil_Ism/):

1. Исмагилов К.И. МОСVD ВТСП-слоев с искусственными центрами пиннинга для сверхпроводящих материалов второго поколения//**Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017 г., <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/>
2. Исмагилов К.И. МОСVD Оптимизация процесса получения эпитаксиальных пленок YSZ// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015 г., https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Синтез высокодисперсных сложных оксидов висмута с использованием подходов «мягкой химии».

Руднев П.О.

Руководители: к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е., м.н.с, асп. 4 г/о Гайтко О.М.

Сложные оксиды висмута BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, где $\text{M}=\text{Fe}$, Ga , Al , а также соединения со структурой типа пирохлора $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ обладают широким спектром функциональных свойств. В частности, BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ проявляют фотокаталитическую активность в видимой области спектра. $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ являются сцинтилляционными материалами, характеризующиеся малыми временами высвечивания. Успешное использование этих материалов невозможно без создания технологии их получения в высокодисперсном состоянии. Основные методы синтеза данных соединений (соосаждение с последующим отжигом, золь-гель, синтез в гидротермальных условиях для двойных оксидов и твердофазный синтез для пирохлора) либо приводят к образованию неоднородных и сильнозагрязненных образцов, либо к формированию крупнокристаллических и сильно агломерированных частиц.

Целью работы является разработка методик синтеза высокодисперсных порошков сложных оксидов висмута с использованием подходов «мягкой химии». В качестве оптимального метода нами был выбран гидротермально-микроволновой синтез, обладающий рядом существенных преимуществ: высокой скоростью протекания реакции, возможностью направленного изменения фазового состава, равномерным нагревом всего объема реакционной среды, обеспечивающим фазовую и морфологическую однородность продукта. Для достижения поставленной цели необходимо изучить фазообразование в соответствующих системах и исследовать влияния условий синтеза (исходных реагентов, концентрации минерализатора, температуры и времени синтеза, степени заполнения автоклава и способа подготовки прекурсоров) на фазовый состав и морфологию продуктов реакции.

Были изучены процессы кристаллизации в системе $\text{NaOH}-\text{Bi}(\text{NO}_3)_3-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3-\text{H}_2\text{O}$ в гидротермально-микроволновых условиях. Подготовка прекурсоров проводилась двумя способами. При первом способе $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ суспензировали в растворе NaOH . Второй способ заключался в том, что $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ предварительно растворяли в HNO_3 , а затем прикапывали полученный раствор к раствору NaOH . Концентрацию NaOH варьировали от 2 до 16М. Полученные смеси подвергали гидротермально-микроволновой обработке при температурах 200 и 230°C в течение 3 часов.

Было установлено, что способ подготовки прекурсоров полностью определяет фазовый состав продукта. Однофазный образец BiFeO_3 был получен с использованием первого способа подготовки прекурсоров. Изменение температуры обработки и степени заполнения автоклава оказало существенное влияние на морфологию полученных ферритов. В зависимости от температуры синтеза и степени заполнения автоклава были получены: сферические частицы с рыхлой поверхностью (230°C, 30%) или прямоугольные параллелепипеды с размером граней 1-3 мкм (200°C, 50%). Однофазный образец $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ удалось получить при использовании второго способа подготовки прекурсоров. Полученный образец состоял из слабо агрегированных частиц субмикронного размера, имеющих форму практически правильной четырехугольной призмы.

Для получения пирохлора $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ было изучено взаимодействие солянокислых растворов висмута, железа и сурьмы с аммиаком и моноэтаноламином, и определено влияние условий соосаждения на реакционную способность полученных гидроокисей. Методом соосаждения с последующим отжигом синтезированы порошки пирохлора $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$, размер кристаллитов которого в зависимости от условий синтеза

изменялся от 20 до 130 нм. Применение этого метода позволило снизить температуру и время синтеза (550°C, 1 ч.), по сравнению с методом твердофазной реакции (930°C, более 100 ч.). Недостатком методики стало то, что однофазный пирохлор без примеси BiOCl получается лишь в очень узком диапазоне условий. В связи с этим было решено синтезировать пирохлор $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ в гидротермальных условиях при микроволновом воздействии.

По аналогии с синтезом двойных ферритов были использованы два способа подготовки прекурсоров. Пирохлор $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$ был получен по методике, аналогичной примененной при синтезе $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Синтезированные образцы пирохлора представляют собой сферические агломераты 100-200 нм в диаметре, состоящие из хорошо различимых кристаллитов с размером ~20 нм. Просвечивающая микроскопия высокого разрешения показала, что кристаллиты имеют одну и ту же ориентацию, указывающую на их направленную агрегацию. Данные SAED также показывают, что сферы, состоящие из отдельных кристаллитов, демонстрируют практически монокристалльную дифрактограмму. Показано, что размеры частиц не зависят от концентрации раствора NaOH , от температуры и времени синтеза. Отсутствие данной зависимости свидетельствует о нерастворимости пирохлора в гидротермально-микроволновых условиях, что объясняет невозможность роста кристаллитов по механизму Оствальдовского созревания. Полученные экспериментальные результаты хорошо объясняются с точки зрения теории кристаллизации по механизму ориентированного срачивания.

Получить $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ гидротермально-микроволновым методом по аналогии с ферритами не удалось. Варьирование прекурсоров, состава минерализатора и его концентрации, а также температуры и времени синтеза не привело к формированию целевой фазы. По-видимому, это связано с высоким энергетическим барьером реакции. Однако, гидротермально-микроволновая обработка позволила получить высокорекреационные осадки для их дальнейшего использования в качестве прекурсоров для синтеза в расплаве солей. В результате чего удалось получить однофазные галлат и алюминат висмута с субмикронным размером частиц.

Таким образом, нами разработаны методики синтеза сложных оксидов висмута BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$. Синтезированы субмикронные порошки BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, а также нанокристаллического $\text{Bi}_{1,8}\text{Fe}_{1,2}\text{SbO}_7$. Проведена первичная аттестация их фотокаталитических и сцинтилляционных характеристик.

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

1. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O., Ellert O.G., Ivanov, V.K. *Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with visible-light photocatalytic activity.* // **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2016, V. 2016, № 13-14, P. 2193–2199, DOI:[10.1002/ejic.201501159](https://doi.org/10.1002/ejic.201501159), DOI: [10.1002/ejic.201501159/supinfo](https://doi.org/10.1002/ejic.201501159/supinfo)
2. Кувшинова Т.Б., Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Баранчиков А.Е., Дудкина Т.Д. *Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора.* // **ЖНХ**, 2015, Т. 60, №10, С. 1294-1298. Kuvshinova T.B., Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O., Baranchikov A.E., Dudkina T. D. *Synthesis of nanocrystalline ternary bismuth iron antimony oxide with pyrochlore structure* // **Rus. J. Inorg. Chem.** 2015. V.60. № 10. P.1179-1183, DOI: [10.1134/S0036023615100113](https://doi.org/10.1134/S0036023615100113)
3. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Кувшинова Т.Б., Япрынцеv А.Д. *Кристаллизация в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ при гидротермально-микроволновом воздействии.* // **ЖНХ**, 2015, Том 60, №11, стр. 1425-1431. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Rudnev P.O., Kuvshinova T.B., Yapryntsev A.D. *Crystallization in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ system upon microwave-assisted hydrothermal*

- synthesis* // **Rus. J. Inorg. Chem.** 2015. V. 60. № 11. P. 1304-1310,
DOI: [10.1134/S0036023615110042](https://doi.org/10.1134/S0036023615110042).
4. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Веселова В.О., Иванов В.К. *Синтез высокодисперсных сложных оксидов висмута со структурой мюллита для сцинтилляционных приложений.* // **Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.** г. Екатеринбург, Россия, 26–30 сентября 2016г, Т. 2а, С. 277, <http://istina.msu.ru/conferences/presentations/56929998/>
 5. Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., Гайтко О.М., Руднев П.О. *Синтез фотокатализатора видимого диапазона на основе сложного оксида висмута.* // **Сборник научных трудов V международной конференции по фотонике и информационной оптике,** г. Москва, Россия, 3-5 февраля 2016г, С. 305-306,
<http://elibrary.ru/item.asp?id=25890545>
 6. Руднев П.О. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллических сложных оксидов висмута.* **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов,** Самара, Россия, 17-23 апреля 2016г, С.22,
<http://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680575/>
 7. Руднев П.О. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллических сложных оксидов висмута.* **Сборник тезисов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии,** г. Москва, Россия, 12-15 апреля 2016г.
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/6_konferentciya_molodih_uchenih_tezisi_2016.pdf
 8. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Эллерт О.Г., Руднев П.О. *Кристаллизация в системе $NaOH-Bi(NO_3)_3-Fe(NO_3)_3-Sb_2O_3-H_2O$ при гидротермально-микроволновом воздействии.* // **Сб. тез. XXVII симпозиума «Современная химическая физика»,** г. Туапсе, 25 сентября – 1 октября, 2015, С. 65,
<https://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680279/>
 9. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Kuvshinova T.B., Rudnev P.O., Ellert O.G., *Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with the visible-light photoactivity.* // **Book of abstracts 3d Int. Conf. on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, ACIN 2015,** Belgium, Namur, 13-17 July 2015, P.56,
<http://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680511/>
 10. Руднев П.О. *Синтез твердых растворов $Bi_{1.8}Fe_{(1.2-x)}Ga_xSbO_7$ со структурой пирохлора.* **XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов,** г. Томск, Россия, 19-25 апреля 2015г, С. 20,
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf
 11. Гайтко О.М., Кувшинова Т.Б., Руднев П.О., Егорышева А.В. *Низкотемпературный синтез нанокристаллического $Bi_{1.2}Fe_{1.8}SbO_7$ со структурой пирохлора.* // **Сборник тезисов Третьей Международной конференции стран СНГ «Золь-гель 2014»,** г. Суздаль, Россия, 8-12 сентября 2014 г., С. 167.
<http://www.isc-ras.ru/sites/default/files/conferencesite/1110/sol-gel-abstracts-2014.pdf>
 12. Руднев П.О. *Синтез новых магнитных пирохлоров на основе сложных оксидов висмута.* **Материалы XXI Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»,** г. Москва, Россия, 7-11 апреля 2014г, С.93, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
 13. Руднев П.О. *Синтез твердых растворов $Bi_{1.8}Fe_{(1.2-x)}Ga_xSbO_7$ со структурой пирохлора.* **Сборник тезисов IV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии,** г. Москва, Россия, 15-18 апреля 2014г,
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2014.pdf

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (Y, Eu, Gd, Tb), интеркалированные анионами ароматических карбоксилатов

Трибунская П.А.

Руководители: зав. лаб., к.х.н. Баранчиков А.Е., асп. Япрынцев А.Д.

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс анионообменных соединений, являющихся химическими аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания специфических свойств лантанидов (магнитных, оптических, каталитических) и интеркалированных в межслоевое пространство лигандов для создания полифункциональных материалов. Так, интеркаляция некоторых анионов органических и неорганических кислот в межслоевое пространство СГ РЗЭ, содержащих Tb или Eu, приводит к сенсбилизации их люминесценции. Среди органических анионов, сенсбилизующих люминесценцию РЗЭ, особое место занимают ароматические карбоксилаты, свойства которых можно плавно менять введением в их структуру заместителей и гетероатомов. Однако, к настоящему времени информация о возможностях получения СГ РЗЭ, содержащих анионы ароматических карбоксилатов, является крайне фрагментарной.

Целью работы является разработка методов получения слоистых гидроксидов РЗЭ, интеркалированных анионами ароматических карбоксилатов (бензоата, фталата, изофталата и терефталата).

Получение гибридных соединений на основе СГ РЗЭ и анионов ароматических карбоксилатов проводили двумя способами. В первом случае проводили анионообменные реакции между предварительно полученными методом гомогенного осаждения слоистыми гидроксохлоридами/нитратами РЗЭ (Y, Eu, Gd и Tb) и солями ароматических карбоксилатов (бензоатом, фталатом, изофталатом, терефталатом и рядом сульфобензоатов) при различных значениях pH и температуры. Другой способ синтеза заключался в гомогенном осаждении слоистых гидроксидов РЗЭ (Eu, Gd и Tb) из водных растворов, содержащих хлориды РЗЭ, соли ароматических карбоксилатов и гексаметилентетрамин (ГМТА). Анализ состава, структуры и свойств полученных соединений проводили методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии, химического анализа, люминесцентной спектроскопии и др.

Предложен одностадийный метод получения слоистых гидроксидов РЗЭ (Eu-Tb), интеркалированных анионами ароматических карбоксилатов (терефталатом и фталатом); в случае терефталат-содержащего гидроксида выявлено влияние состава реакционной смеси (соотношения РЗЭ:ГМТА и РЗЭ:терефталат) на состав получаемого продукта. Установлено, что анионный обмен между слоистыми гидроксонитратами/хлоридами и анионами ароматических карбоксилатов происходит в узком диапазоне pH (6-7); повышение температуры позволяет расширить этот диапазон до pH 5-7. Показано, что слоистые гидроксиды РЗЭ (Eu-Tb), интеркалированные анионами бензойной, терефталевой, изофталевой и фталевой кислот, обладают выраженными люминесцентными свойствами; параметры интенсивности, вероятности спонтанного излучения и коэффициенты ветвления люминесценции переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ Eu^{3+} , рассчитанные в рамках модели Джажжа-Офельта, коррелируют с положением триплетного уровня соответствующих ароматических карбоксилатов.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/TribunskayaPA/>):

1. Трибунская П.А., Япрынцева А.Д. *Интеркаляция терефталат-анионов в структуру твердых растворов состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$* // **VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов, Москва 12-15 апреля 2016 г., С. 215-216, http://smu-igic.narod.ru/CYS_IGIC_VI_Abst.pdf
2. Трибунская П.А. *Интеркаляция терефталат-аниона в структуру твёрдых растворов СГ РЗЭ состава $(Y_{1-x}Eu_x)_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Трибунская П.А., Япрынцева А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В. К. *Интеркаляция анионных форм аминокислот в структуру слоистого гидроксонитрата иттрия* // **Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства»**, Тезисы докладов Международного симпозиума, Санкт-Петербург, 24-26 ноября 2015 г., СПб.: ИХС РАН, С. 216, <http://elibrary.ru/item.asp?id=24865678>
4. Япрынцева А.Д., Трибунская П.А. *Синтез твердых растворов слоистых гидроксолей иттрия и европия* // **Сборник трудов всероссийской молодежной конференции с международным участием «Химическая технология функциональных наноматериалов»**, М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015, С. 238-239, http://nano.muctr.ru/conf/ctfnm_2015
5. Трибунская П.А., Япрынцева А.Д. *Получение твёрдых растворов $(Y_{1-x}Ln_x)_2(OH)_5NO_3 \cdot nH_2O$ ($Ln = Eu, Tb, Ce$) методом гидротермально-микроволновой обработки* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015, С. 97, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Катодные материалы для металл-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов A_2MPO_4F

Манойлов А.И.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Хасанова Н.Р., асп. Федотов С.С.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются благодаря своим высоким показателям удельной энергоёмкости и способности к многократному перезаряду. Однако новые области применения ЛИА (электротранспорт, сетевые накопители и др.) требуют использования батарей с высокими показателями удельной энергоёмкости и мощности. Материалы на основе фторидофосфатов $(Li,Na)_2MPO_4F$ ($M = Ni, Co$) активно исследуются как перспективные катодные материалы, обладающие большой теоретической ёмкостью (>200 мАч/г) при извлечении более одного иона Li^+ на одну формульную единицу.

Целью данной работы стал синтез и комплексное исследование катодных материалов на основе фторидофосфатов A_2MPO_4F ($A = Li, Na$). Для достижения данной цели необходимо было отработать методики синтеза чистых $LiNaCoPO_4F$ и Li_2CoPO_4F , изучить кристаллическую структуру полученных соединений, изучить возможность варьирования рабочего потенциала исследуемых материалов (исследование твёрдых растворов $LiNaCo_{1-x}Mn_xPO_4F$), изучить их электрохимические свойства.

Образцы $\text{LiNaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($x = 0 - 0.33$) получены путем двухстадийного керамического синтеза с привлечением метода сублимационной сушки. Фосфаты $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0 - 0.4$), синтезированные на первой стадии, смешивали с эквимольным количеством NaF и отжигали с последующей закалкой, что приводило к образованию целевых фаз. Для образцов состава $\text{LiNaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($x = 0 - 0.33$) установлено образование двух различных структурных типов в зависимости от условий отжига: низкотемпературной фазы со слоистой структурой и высокотемпературной с каркасной структурой. Низкотемпературная модификация $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ обладает пространственной группой $P2_1/c$ с параметрами элементарной ячейки $a = 6.8387(6) \text{ \AA}$ $b = 11.2339(11) \text{ \AA}$ $c = 5.0764(5) \text{ \AA}$, $\beta = 90.357(6)$. Высокотемпературная модификация кристаллизуется в пространственной группе $Pnma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 10.9269(15) \text{ \AA}$ $b = 6.3187(14) \text{ \AA}$ $c = 11.3688(24) \text{ \AA}$. Следует отметить, что соединение $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ со слоистой структурой было получено и охарактеризовано впервые. Было показано, что с увеличением доли марганца в твёрдых растворах параметры элементарной ячейки закономерно увеличиваются.

Для обеих модификаций $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ было проведено уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. Согласно результатам уточнения в кристаллической структуре обеих модификаций присутствуют протяженные каналы, пригодные для диффузии ионов щелочных металлов. Было показано, что обе модификации проявляют способность к обратимому циклированию при высоких потенциалах (до 5.2 В отн. Li/Li^+) демонстрируя разрядную ёмкость 45% от теоретической для слоистой фазы и 30% от теоретической для каркасной.

Были найдены оптимальные условия сольвотермального синтеза фторидофосфата $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$. Установлено, что использование пропиленгликоля в качестве растворителя и гидроксида кобальта $\text{Co}(\text{OH})_2$ как исходного реагента по кобальту, а также присутствие в реакционной смеси хлорид аниона являются важными факторами, приводящими к получению чистой фазы.

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

1. Манойлов А.И. Фторидофосфаты $\text{LiNaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ как катодные материалы литий-ионных аккумуляторов. // Сборник «Материалы VII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы». Москва, 11-15 апреля 2016 г., С. 403, <https://istina.msu.ru/publications/article/42883958/>
2. Manoylov A.I., Fedotov S.S., Khasanova N.R., Руднев П.О. Fluorophosphates $\text{LiNaCoPO}_4\text{F}$ as cathode materials for lithium ion batteries. // 1st International conference of young scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science», 2016 г., Суздаль, тезисы, С. 41-42, <https://istina.msu.ru/publications/article/42883885/>
3. Манойлов А.И., Федотов С.С., Хасанова Н.Р. Синтез и исследование катодных материалов на основе фторидофосфатов $\text{LiNaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ для литий-ионных аккумуляторов. // Сборник тезисов XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, С. 154-155, <https://istina.msu.ru/publications/article/42883934/>
4. Манойлов А.И., Федотов С.С., Хасанова Н.Р. Синтез и исследование катодных материалов на основе фторидофосфатов $\text{LiNaCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ для литий-ионных аккумуляторов // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015» [Электронный ресурс] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/index.htm

Синтез наночастиц супероксиддисмутазы 1 и оценка их биологической активности для применения в антиоксидантной терапии в офтальмологии

Ванеев А.Н.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л.; асп. Алексахин А.Д.

В настоящее время ведется активный поиск новых средств для лечения заболеваний глаз, связанных с воспалительными процессами. Одним из таких заболеваний является увеит - воспаление сосудистой оболочки глаза. Данная проблема актуальна, поскольку при отсутствии должной терапии увеит часто приводит к слепоте. В патогенезе увеита важную роль играет окислительный стресс, результатом которого может быть появление большого количества активных форм кислорода, и поэтому введение антиоксидантов может оказаться эффективным. Антиоксидантные ферменты, такие как супероксиддисмутаза (СОД) и каталаза, обладают на порядки большей эффективностью по сравнению с низкомолекулярными антиоксидантами, поскольку ферменты способны многократно вступать в реакцию с субстратом. Однако местное введение нативных ферментов (в виде глазных капель) оказывается неэффективным в связи с их быстрым выведением. Поэтому важно создать систему, которая будет обладать большим временем удерживания в области глазных тканей.

Целью данной работы было получение наночастиц СОД на основе блок-иономерных комплексов, покрытых хитозаном. Полимерная оболочка должна снизить иммуногенность препарата, а хитозан, благодаря своим мукоадгезивным свойствам, увеличить время удерживания.

На первом этапе были получены наночастицы СОД на основе блок-иономерных комплексов с полиионами (рис. 1). Для этого к раствору СОД добавляли раствор протамина(поликатион), а затем раствор полианиона ПЭГ-ПГ (сополимер метоксиполи(этиленгликоль)₁₁₃-блок-поли(L-глутаминовой кислоты натриевая соль)₅₀). Затем добавляли глутаровый альдегид (0,5% водный раствор) для сшивки аминокрупп СОД и полимеров. Побочные продукты и непрореагировавшие реагенты удаляли центрифугированием на фильтрах (поры мембраны 100 кДа). Концентрацию белка определяли путем спектрофотометрического анализа. Активность наночастиц определяли с использованием реакции автоокисления пирогаллола.



Рис.1. Схема синтеза наночастиц.

В результате проделанной работы были получены отрицательно заряженные наночастицы СОД диаметром 45 нм. Было установлено оптимальное соотношение СОД:Протамин:ПЭГ-ПГ. Эксперименты по высвобождению СОД показали, что СОД в составе наночастиц высвобождается из диализных капсул медленнее, чем нативная СОД. Так, за 24 часа из раствора с нативным ферментом высвободилось 90% СОД, за это же время из раствора с наночастицами только 30%. Это свидетельствует о том, что СОД прочно связана с полимерами, и, благодаря этому, частицы могут обладать большим временем циркуляции по сравнению с нативным ферментом. Наночастицы СОД при

хранении в запаянных ампулах в течение 3 недель сохраняли свою активность и размеры. Установлено, что наночастицы СОД под воздействием хитозана с высокой молекулярной массой (~100 кДа) разрушаются. При добавлении низкомолекулярного хитозана (молекулярная масса 5 кДа, раствор в воде 1 мг/мл) размеры частиц незначительно увеличиваются (с 45 нм до 50 нм), разрушения частиц не происходит. Покрытие наночастиц хитозаном подтверждается изменением дзета-потенциала (с отрицательного на положительный). Наночастицы СОД интернализуются в клетки НЕК 293, при этом нативная СОД не проникает внутрь. Наночастицы, покрытые хитозаном, также интернализуются в клетки.

Таким образом, были получены наночастицы СОД на основе блок-иономерных комплексов, покрытых хитозаном. СОД внутри частиц прочно связана с полимерами, и, благодаря этому, может обладать большим временем циркуляции по сравнению с нативным ферментом.

Публикации студента: (http://istina.msu.ru/profile/Vaneev_AN/):

1. Ванеев А.Н. *Двухслойные наночастицы супероксиддисмутазы, покрытые хитозаном, для применения в офтальмологии*// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017»**, 10-14 апреля, 2017 г. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017 г., <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/>
2. Klyachko N.L., Zaitseva E.A., Aleksashkin A.D., Ereemeev N.L., Nikol'skaya I.I., Binevsky P.V., Chesnokova N.B., Beznos O.V., Manickam D., Nukolova N.V., Vaneev A.N., Majouga A.G., Belova A.B., Gorelkin P.V., Filatova L.Yu., Kabanov A.V., Kost O.A. *Superoxide dismutase 1 incorporated into polymeric nanoparticles as a prospective therapeutic agent for the treatment of eye inflammation* // **IX International Congress "Biotechnology: State of the Art and Perspectives"**, 20-22 February, 2017 г., Moscow, Russia, V.1, P.174
<http://www.bimos.ru/download.htm?id=1356>
3. Vaneev A., Aleksashkin A., Abakumova T., Kost O., Kabanov A., Klyachko N. *Synthesis of double-layer nanoparticles of superoxide dismutase covered by chitosan for ophthalmic applications*// **IX International Congress «Biotechnology: State of the Art and Perspectives»**, 20-22 February, 2017, Moscow, Russia, V. 2., P. 460,
<http://www.bimos.ru/download.htm?id=1357>
4. Kost O.A., Zaitseva E.A., Aleksashkin A.D., Vaneev A., Manickam D., Nikol'skaya I.I., Chesnokova N.B., Binevsky P.V., Beznos O.V., Kabanov A.V., Klyachko N.L. *Superoxide dismutase 1-containing nanozyme for treatment of eye inflammation*// **7th International Conference "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances of Toxicology and Ecology Issues"**, Final Program/Abstract Book, 8-15 May 2016 г., Heraclion, Crete, Greece, P. 50, http://www.bionanotox.org/files/Abstract_Book_Bionanotox2016.pdf
5. Ванеев А.Н. *Оптимизация методики синтеза двухслойных наночастиц супероксиддисмутазы*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ- 2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8612.htm
6. Aleksashkin A., Vaneev A., Abakumova T., Nukolova N., Klyachko N., Kabanov A. *NanoZYME technique as applied to antioxidant enzyme, SOD, has high potential in the treatment of diseases related to oxidative stress*// **8th International Conference and Exhibition on «Pharmaceutics & Novel Drug Delivery Systems»** March 07-09, 2016 г., Madrid, Spain, P.125,
<http://istina.msu.ru/media/publications/article/859/ac0/42818328/Tezisyi.pdf>

Синтез и исследование наночастиц магнетит – золото гантелевидной структуры

Блохина А.Д.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л., асп. 2 г/о Ефремова М.В.

В последнее десятилетие рассматривается возможность использования магнитных наночастиц (НЧ) оксидов железа, в том числе, магнетита Fe_3O_4 , в качестве контрастных агентов в МР-томографии, для лечения раковых заболеваний методом гипертермии, а также для транспортировки и адресной доставки лекарств. Однако НЧ магнетита сами по себе нестабильны и могут проявлять токсичность в физиологических условиях, а также легко окисляться. Выходом из этой ситуации может быть создание гибридных наноматериалов на основе магнетита и золота; выбор последнего обусловлен его стабильностью и биосовместимостью. Также возможно получение более сложных систем на основе гантелевидных НЧ, в частности, наноконтейнеров для адресной доставки лекарств.

В связи с этим, целью данной работы являлся синтез и физико-химическое исследование гантелевидных НЧ магнетит-золото (рис. 1, а), а также капсул на их основе. В задачи исследования входили: синтез гантелевидных НЧ различной формы и размеров, исследование структуры и магнитных свойств частиц, синтез капсул и изучение их способности разрушаться под действием внешнего магнитного поля.

Гантелевидные НЧ на основе Fe_3O_4 -Au различной морфологии получали путем разложения пентакарбонила железа на поверхности НЧ Au. Далее полученные образцы были использованы для синтеза капсул на основе поливинилового спирта (ПВС) различной молекулярной массы. Капсулы на основе ПВС образуются посредством самосборки полимера и магнитных НЧ (рис. 1, б).

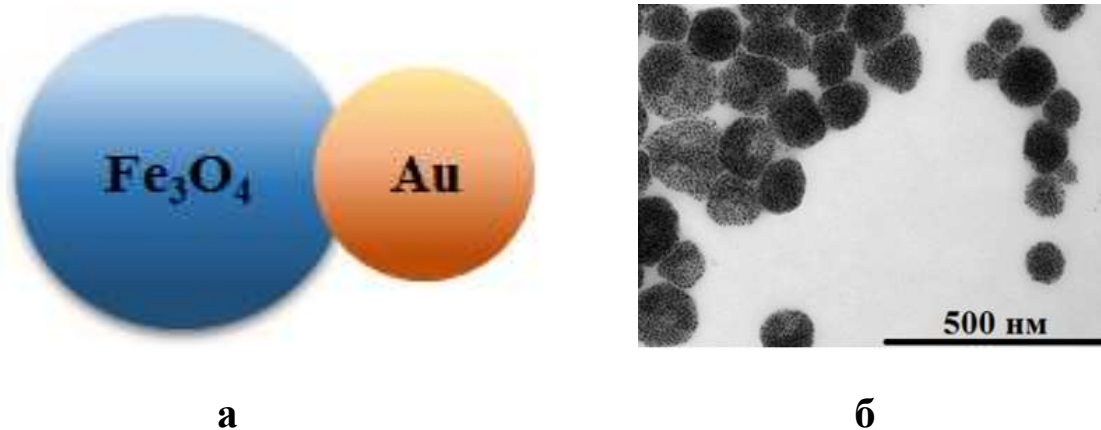


Рис. 1. Схематическое изображение НЧ Fe_3O_4 Au со структурой типа «гантель» (а); ПЭМ-микрофотографии капсул на основе образца D-1 и ПВС (46 кДа) (б)

Согласно результатам просвечивающей электронной микроскопии, все полученные образцы обладают гантелевидной структурой. По данным рентгенофазового анализа, все пики на дифрактограммах принадлежат фазам магнетита и золота. По результатам измерения магнитных свойств, образцы обладали нелинейной зависимостью намагниченности от величины внешнего магнитного поля.

Были получены две серии нанокapsул с использованием частиц разного размера и формы, а также ПВС разной молекулярной массы. Было показано, что размер частиц и молекулярная масса полимера влияет на способность частиц образовывать капсулы, а также на размер самих капсул. Для изучения способности высвобождения содержимого

капсул при внешнем воздействии, образец помещали в переменное низкочастотное магнитное поле. По результатам ПЭМ можно говорить о разрушении капсул сферической формы под действием поля. Кроме того, полученные капсулы были загружены такими веществами, как противоопухолевый препарат доксорубин и краситель нильский красный. Согласно результатам флуоресцентной микроскопии оба препарата содержались в капсулах. Показано, что доксорубин, загруженный в капсулы, под действием внешнего магнитного поля с параметрами 410 Hz и 110 мТ действительно высвобождается.

Таким образом, в работе были синтезированы и охарактеризованы гантелевидные НЧ на основе Fe₃O₄ и Au, а также капсулы, которые можно использовать в качестве контейнеров, способных разрушаться под действием внешнего переменного магнитного поля.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/BlokhinaAnastasia/>)

1. [Blokhina A.D., Efremova M.V., Majouga A.G., Klyachko N.L. Synthesis and investigation of the nanocapsules as drug carriers based on dumbbell-like magnetite-gold nanoparticles // 8th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues» Final Program/Abstract Book, 7-14 May, 2016, Heraklion, Crete, Greece, P. 35, <http://www.bionanotox.org/abstract-book>](#)
2. [Блохина А.Д., Ефремова М.В., Гаранина А.С., Гребенников И.С., Абакумов М.А., Щетинин И.В., Савченко А.Г., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л. Синтез, физико-химическая характеристика и биологическое тестирование гибридных наночастиц магнетит – золото// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, \[Электронный ресурс\], М.: МАКС Пресс, 2016 г., \[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8612/uid89843_544d76fe536158d0f1afa16ccb02cf175c0cd8.doc\]\(https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8612/uid89843_544d76fe536158d0f1afa16ccb02cf175c0cd8.doc\)](#)
3. [Efremova M.V., Tcareva I.O., Blokhina A.D., Grebennikov I.S., Garanina A.S., Abakumov M.A., GolovinYu.I., Savchenko A.G., Majouga A.G., Kabanov A.V., Klyachko N.L. Magnetic field-sensitive carriers for biomolecules immobilization on the basis of magnetite-gold hybrid nanoparticles// **2nd International Scientific Conference «Science of the Future»**, Book of Abstracts \(in print\), September 20-23, 2016 г., Kazan, Russia. <http://sf-conf.com/assets/files/Proceedings-of-the-conference2016.pdf>](#)
4. [Efremova M.V., Tcareva I.O., Blokhina A.D., Grebennikov I.S., Garanina A.S., Abakumov M.A., GolovinYu.I., Savchenko A.G., Majouga A.G., Klyachko N.L. New hybrid materials on the basis of magnetite and magnetite-gold nanoparticles for biomedical application// **ECI conference «Nanotechnology in Medicine: From Molecules to Humans»**, Abstract Book, July 3-7, 2016 г., Herrnstern, Austria, P. 5, \[http://dc.engconfintl.org/nanotech_med/29/\]\(http://dc.engconfintl.org/nanotech_med/29/\)](#)
5. [Ефремова М.В., Блохина А.Д., Гаранина А.С., Гребенников И.С., Абакумов М.А., Щетинин И.В., Савченко А.Г., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л. Гибридные материалы на основе наночастиц магнетита и золота – синтез, структурное исследование и тестирование на живых системах// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, \[Электронный ресурс\], М.: МАКС Пресс, 2016 г., \[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8298/uid16705_0de23f86c80f13c9909d13f118e0db121cd7c41c.doc\]\(https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8298/uid16705_0de23f86c80f13c9909d13f118e0db121cd7c41c.doc\)](#)
6. [Блохина А.Д., Ефремова М.В., Гаранина А.С., Гребенников И.С., Абакумов М.А., Щетинин И.В., Савченко А.Г., Мажуга А.Г., Клячко Н.Л. Синтез и физико-химическое исследование наночастиц магнетита и магнетит – золото// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, \[Электронный ресурс\], М.: МАКС Пресс, 2015 г., \[https://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/6862/uid89843_bcef4cfaba28f9e156ee2201ab96b23e33267b19.doc\]\(https://lomonosovmsu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/6862/uid89843_bcef4cfaba28f9e156ee2201ab96b23e33267b19.doc\)](#)

Влияние условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$

Гущина И.И.

Руководитель: в.н.с, доц., д.х.н., Морозов В.А.

В настоящее время особое внимание исследователей уделяется люминесцентным материалам, которые могут быть использованы в качестве люминофоров для светодиодов белого свечения (White Light-Emitting Diodes (WLED)). Такие светодиоды являются весьма перспективными для замены флюоресцентных ламп и ламп накаливания благодаря высокой надежности, длительному времени жизни и высокому КПД. Самым известным методом создания WLED является комбинирование красного, синего и зеленого люминофоров. Однако существует проблема, что эффективность излучения красного люминофора в 8 раз ниже эффективности излучения синего и зеленого люминофоров. Молибдаты и вольфраматы калия и редкоземельных элементов с шеелитоподобной структурой (CaWO_4), содержащие катионы Eu^{3+} , рассматриваются как перспективные материалы для создания красных люминофоров для трехцветных WLED.

Поэтому настоящая работа посвящена изучению влияния концентрации Eu^{3+} и условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($0 \leq x \leq 1$). Цель данной работы: выявить зависимость влияния температуры получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов, то есть решить принципиальную задачу химии твердого тела, кристаллохимии и материаловедения, а именно выявления взаимосвязи состав-структура-свойства.

Твердые растворы $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x=0-1$) получены методом твердофазного синтеза при температурах 923, 1073 и 1173 К. Рентгенографическое исследование твердых растворов $\text{KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$, полученных при температуре 923 К и медленном охлаждении до комнатной температуры, показало их изоструктурность с шеелитоподобным $\alpha\text{-KEu}(\text{MoO}_4)_2$ (пр. гр. $P\bar{1}$). Замещение Gd^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.053\text{\AA}$) на Eu^{3+} ($r_{\text{VIII}} = 1.066\text{\AA}$) приводит к увеличению объема элементарной ячейки в $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ с увеличением содержания Eu^{3+} . При увеличении температуры отжига до 1073 К происходит переход для образца $\text{KEu}(\text{MoO}_4)_2$ из триклинной α -фазы в моноклинную β -фазу с несоизмерно-модулированной структурой ($I2/b(\alpha\beta)00$). Для твёрдых растворов состава $0 \leq x \leq 0.7$ не происходит изменения структуры, для образцов $x = 0.8$ и $x = 0.9$ наблюдается образование двухфазной области. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 1173 К происходит образование орторомбической γ -фазы для $\text{KGd}(\text{MoO}_4)_2$, триклинная модификация сохраняется только для состава $x = 0.3$, а также происходит расширение области существования моноклинной модификации при $0.8 \leq x \leq 1$. Для остальных твёрдых растворов наблюдаются образования двухфазных областей.

Исследование люминесцентных свойств $\alpha\text{-KGd}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$ показало, что изменение концентрации Eu^{3+} не влияет на положение и форму полос в спектрах возбуждения люминесценции (ВЛ) и фотолюминесценции (ФЛ). Спектры ВЛ (рис. 1а) характеризуются полосами переходов $\text{Eu}^{3+} 4f^6-4f^6$ в области 300-500 нм и широкой полосой в области от 200-350 нм (полоса переноса заряда (СТ)). Спектры ФЛ всех Eu-содержащих молибдатов и вольфраматов содержат только полосы, соответствующие переходам $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ ($j = 0, 1, 2, 3, 4$) катиона Eu^{3+} (рис. 1б). Для всех исследованных составов наибольшей интенсивностью обладает переход $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ (электрический дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов ($\lambda_{\text{макс}} \sim 610-620$ нм).

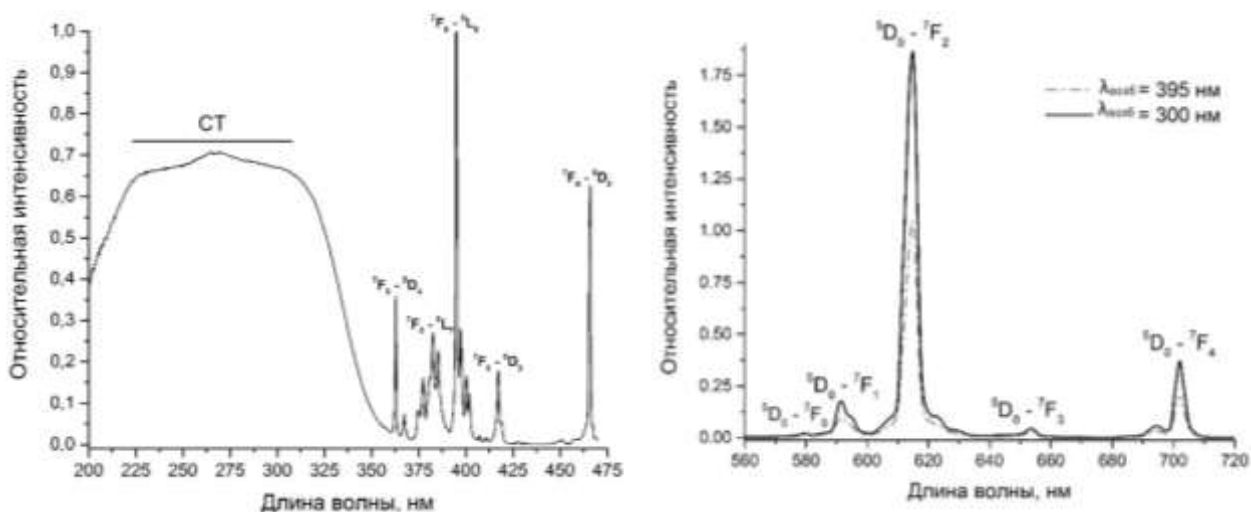


Рис 1. (а) Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{эм} = 615$ нм) и (б) спектры фотолюминесценции ($\lambda_{возб} = 300$ нм и 395 нм) α -KGd_{0.8}Eu_{0.2}(MoO₄)₂.

Интенсивность перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ зависит от содержания Eu^{3+} и достигает максимума при $x = 0.5$, как при использовании $\lambda_{возб} = 300$ нм, так и при $\lambda_{возб} = 395$ нм. При этом изменение длины волны возбуждения с 395 нм на 300 нм ведет к увеличению интенсивности люминесценции перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ практически в 2 раза. Выявленные изменения в интенсивности люминесценции показывают, что для образцов $0.1 \leq x < 1$ механизм СТ является более эффективным для возбуждения люминесцентных центров, чем прямое возбуждение. Кинетика затухания люминесценции для α -KGd_{1-x}Eu_x(MoO₄)₂ показала, что время жизни люминесценции (τ) практически не изменяется при значениях $x = 0.1 - 0.5$ и составляет 590 мкс, что соответствует обычно наблюдаемым значениям τ для катионов Eu^{3+} в шелитоподобных соединениях. Дальнейшее увеличение x приводит к резкому уменьшению времени жизни вследствие эффекта концентрационного тушения, достигая минимума при $x = 1$.

Увеличение температуры отжига до 1073 К приводит к сильным изменениям в спектрах поглощения и возбуждения люминесценции. Переход KEu(MoO₄)₂ из низкотемпературной триклинной α -фазы в высокотемпературную несоразмерно модулированную β -фазу приводит к уменьшению интенсивности перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$. Максимальная интенсивность перехода ${}^5D_0 - {}^7F_2$ наблюдается для $x = 0.5$, после чего происходит резкое уменьшение интенсивности люминесценции. На спектрах возбуждения люминесценции наблюдается сильное уменьшение отношения интенсивности полосы переноса заряда к интенсивности полос прямых переходов европия.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/home/profile/>):

1. Гущина И.И. Зависимость условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2 (0 < x < 1)$, VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, тезисы, 11 - 14 апреля 2017, <http://smu.imet.ac.ru/ncd-0-1-644/news.html>
2. Гущина И.И. Influence of annealing conditions on the structure and luminescent properties of $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2 (0 < x < 1)$ solid solutions, The Fourth International Scientific Conference: «Advances in Synthesis and Complexing», People's Friendship University of Russia Russian Federation, Т. 1, тезисы, 24 - 28 апреля 2017, Р. 62, <http://conferencerudn.com/wp-content/uploads/2013/05/AdvancesInSynthesis-vol-2.pdf>
3. Гущина И.И. Зависимость условий получения на структуру и люминесцентные свойства твёрдых растворов $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2 (0 < x < 1)$, VII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Инновации в химии:

- достижения и перспективы», 10 - 14 апреля 2017 г., Москва, тезисы, <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/page/367>
4. Гущина И.И., Морозов В.А., Дейнеко Д.В., Савон А.Е. *Изучение структуры и люминесцентных свойств твердых растворов $KGd_{1-x}Eu_x(MoO_4)_2$* . **XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии химия и технология материалов, включая наноматериалы**, 26 - 30 сентября 2016 г. г. Екатеринбург, Т. 2, тезисы, С. 266-266, <https://mendeleev2016.uran.ru/>
 5. Гущина И.И., Шлѐнская Н.Н., Васильев Р.Б. *Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе*, **XXV Менделеевская конференция молодых ученых на базе Национального исследовательского Томского политехнического университета**, Россия, г. Томск, 19 - 25 апреля 2015 г, тезисы, С. 11, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
 6. Гущина И.И. *Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе*, **Материалы XXII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 13-17 апреля 2015 г., тезисы, С. 13, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7114.htm
 7. Гущина И.И., Шлѐнская Н.Н. *Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе*, **53-я Международная научная студенческая конференция МНСК**, Новосибирск, тезисы, 2015, С. 103, <http://e-lib.nsu.ru/reader/bookView.html?params=UmVzb3VyY2UtNDM0/cGFnZTAwMQ>
 8. Гущина И.И., Шлѐнская Н.Н., Васильев Р.Б. *Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц CdSe и гетероструктур CdSe/CdS и CdSe/ZnS на их основе*, **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 2015 г., г. Звенигород, тезисы, С. 81, <http://istina.msu.ru/publications/article/30250882/>
 9. Гущина И.И., Шлѐнская Н.Н., Васильев Р.Б. *Коллоидный синтез и исследование квазидвумерных наночастиц сульфида кадмия* **XIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы»**, Звенигород, 14 - 16 ноября 2014 г, тезисы, С. 65-65, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
 10. Гущина И.И. *Коллоидный синтез и исследование квазидвумерных наночастиц сульфида кадмия* **XXI Международная конференция студентов и аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2014»**, 7-11 апреля 2014 г., С. 38, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm

Включение квантовых точек в полимерную матрицу с контролируемыми свойствами

Ильясов Л.О.

Руководитель: к.х.н., доц. Жирнов А.Е.

В нашей лаборатории исследуются системы на основе полимерной матрицы полиметилметакрилат (ПММА)/полипропиленоксид (ППО), где ППО используется в качестве пластификатора. Данные системы отличаются тем, что при полимеризации ПММА с введением ППО значительно снижается температура стеклования, при этом сохраняется прозрачность матрицы. Таким образом, при введении достаточного количества ППО удастся получить образцы эластичной прозрачной полимерной матрицы.

Ранее в нашем исследовании были предприняты попытки синтезировать флуоресцентные наноконпозиционные материалы на основе квантовых точек (КТ) CdSe и матрицы ПММА или ПММА/ППО. Было обнаружено, что при отсутствии в материале ППО максимум спектра флуоресценции оставался таким же, как и для дисперсии КТ в гексане, однако максимум спектра флуоресценции КТ смещается в коротковолновую область при увеличении содержания ППО в продукте. Соответственно, прямой подход к синтезу подобных наноконпозиционных материалов не позволяет получить стабильных флуоресцентных свойств.

Основной целью нашей работы было создание флуоресцентных материалов на основе квантовых точек CdSe (КТ) и полимерной матрицы с различным содержанием ППО со стабильными флуоресцентными свойствами. Были сформулированы следующие задачи: 1) исследовать влияние размеров КТ, свойств матрицы на обнаруженный эффект; 2) исследовать свойства полученных наноконпозитов; 3) получить образцы, для которых положение максимума флуоресценции КТ остается неизменным независимо от содержания ППО.

Мы использовали полиметилметакрилат (ПММА) в качестве основы и полипропиленоксид (ППО) в качестве пластификатора. Квантовые точки были синтезированы методом взрывной нуклеации. Мономер ММА и ППО при комнатной температуре находятся в жидком состоянии, соответственно, для создания наноконпозита мы полимеризовали коллоидный раствор КТ в смеси мономера и ППО. Для изоляции КТ методом эмульсионной полимеризации были получены микрочастицы ПММА с включенными КТ. В качестве агента сшивки вводили диметакрилат этиленгликоля (12 масс.% по отношению к мономеру). Частицы затем высушили и охарактеризовали методом динамического светорассеяния, средний размер составил 100 нм. Для получения наноконпозитов с микрочастицами ПММА их распределяли в мономерной смеси ММА/ППО и полимеризовали. Для всех синтезированных образцов были исследованы их свойства методами флуоресцентной спектроскопии, термомеханического анализа, динамометрии.

В процессе исследований было показано, что влияние матрицы на спектр флуоресценции КТ не зависит от их размера (было получено три серии образцов – с КТ размера 2,7 нм, 3,3 нм и 4,2 нм). Была выдвинута гипотеза, что смещение спектра флуоресценции происходит из-за изменения свойств матрицы, а именно диэлектрической проницаемости, которая, как было обнаружено, линейно возрастает при увеличении доли ППО. Однако в соответствии с существующей теорией флуоресценции при этом максимум спектра флуоресценции должен смещаться в длинноволновую область, то есть, наблюдаемый нами эффект не связан с изменением диэлектрической проницаемости матрицы, по крайней мере, напрямую. Для того, чтобы избежать влияния матрицы, КТ были помещены в микрочастицы ПММА, и затем были получены образцы наноконпозитов с этими частицами. Было обнаружено, что максимум спектра флуоресценции не менялся для образцов с добавлением ППО и без него. Также были исследованы механические свойства образцов, содержащих наночастицы полимера (вплоть до 10 масс.%). Показано, что ПММА с распределенными наночастицами имеет схожие с чистым ПММА механические свойства. Немного понижается температура стеклования, в то время как модуль Юнга и предел вынужденной эластичности почти не изменяют свое значение.

Таким образом, были изучены свойства систем на основе эластичной матрицы ПММА/ППО и КТ. Показано, что изменение спектра флуоресценции КТ происходит из-за изменения свойств матрицы. Синтезированы образцы наноконпозитов, в которых КТ изолированы в сшитых полимерных микрочастицах. Подобное изолирование приводит к получению прозрачных флуоресцентных эластичных материалов без смещения спектра флуоресценции, то есть с предсказуемыми и стабильными флуоресцентными свойствами.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/illeo98>):

1. Ильясов Л.О. *Включение квантовых точек в полимерную матрицу с контролируемыми свойствами*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, Тезисы, 10-14 апреля 2016 г., Москва, Россия <https://Lomonosov-msu.ru/rus/event/4000/>
2. Ильясов Л.О. *Влияние состава полимерной матрицы на свойства нанокompозита на основе квантовых точек CdSe*// **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, 17-23 апреля 2016, Самара, Россия, Сборник тезисов, С. 62, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
3. Ильясов Л.О. *Создание наноструктурированных органических стекол на основе ПММА*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, Тезисы, 11-15 апреля 2016 г., Москва, Россия https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8603/uid86586_006316a06184d8dbb4f16c78e6746b5e34f7eb6d.doc
4. Ильясов Л.О. *Зависимость свойств нанокompозита на основе квантовых точек CdSe от состава полимерной матрицы полиметилметакрилат-полипропиленоксид*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, Тезисы, 13-17 апреля 2015 г., Москва, Россия https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7110/uid86586_6bdbb5d0ff47cdcca6b6710aeb2a7372e9145aae.doc
5. Ильясов Л.О., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М. *Зависимость свойств нанокompозита на основе квантовых точек CdSe от состава полимерной матрицы ПММА-ППО*// **VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»**, 10-13 ноября 2015 г., Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 651-652, http://files.imetran.ru/SbornikDFMN/Sbornik_DFMN2015.pdf

Для заметок