

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 2018 г.....	11
Состав Государственной Экзаменационной Комиссии по направлению 04.03.02 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2018 г.....	13
Расписание защит выпускных квалификационных работ.....	14
Аннотации выпускных квалификационных работ	20

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 2017 году Государственной Экзаменационной Комиссией были отмечены работы Синенко Ирины Леонидовны, Сухорукова Григория Алексеевича и Морозовой Полины Александровны, Блохиной Анастасии Дмитриевны. Дипломами Института Общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН были награждены Синенко Ирина Леонидовна, Кузина Мария Алексеевна и Морозова Полина Александровна. Дипломами Института Металлургии имени А.А. Байкова РАН были награждены Синенко Ирина Леонидовна, Сухоруков Григорий Алексеевич и Кузина Мария Алексеевна.

Диплом с отличием в 2017 году получили 3 выпускника бакалаврита ФНМ: Ильясов Леонид Олегович, Соболев Александр Григорьевич, Окатенко Валерий Дмитриевич.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Общее число студентов на 4 курсе	20	22	23	20	16	18	19	20	21	19	26
Число студентов, имеющих публикации	20	21	22	20	14	15	17	20	20	19	24
Общее число публикаций, из них статей	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28	125 9	132 12	135 16	122 11	185 27
Число студентов работающих в проектах НИР, поддержанных различными фондами									13	15	14
Число оценок«отлично»«хорошо»«удовлетв.»	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	17 1 1	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	3	5	4	4	4	5	3	7	9	5	
Число дипломов с отличием	6	6	7	5	1	3	4	3	9	3	

**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 2018 г.

04.06.2018, понедельник		
	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	Архипин Анатолий Сергеевич
2	11.35	Гурьянов Константин Евгеньевич
3	12.05	Игнатъев Иван Алексеевич
	12.35-13.05	Перерыв
4	13.05	Берсенева Анна Александровна
5	13.35	Акуленко Алёна Алексеевна
	14.05	Кузенкова Анастасия Сергеевна
	14.35-15.00	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	15.00	Объявление результатов первого дня защит
05.06.2018, вторник		
1	11.00	Пахотина Маргарита Сергеевна
2	11.30	Нестеров Александр Владимирович
3	12.00	Хворостинин Евгений Юрьевич
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Кузовчиков Семён Валерьевич
5	13.30	Колесников Ефим Андреевич
	14.00-14.20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов второго дня защит
06.06.2018, среда		
1	11.00	Чайкун Ксения Викторовна
2	11.30	Старостин Леонид Юрьевич
3	12.00	Кузнецова Анастасия Андреевна
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Кошелёв Даниил Сергеевич
5	13.30	Асландуков Андрей Николаевич
	14.00-14.20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов третьего дня защит

07.06.2018, четверг		
1	11.00	Ярчук Анна Романовна
2	11.30	Милькин Павел Алексеевич
3	12.00	Санин Алексей Олегович
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Садилов Илья Сергеевич
5	13.30	Иголина Елена Дмитриевна
	14.00-14.20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов четвертого дня защит
08.06.2018, пятница		
1	11.00	Колодяжная Юлия Владимировна
2	11.30	Тишкина Анна Андреевна
3	12.00	Мухин Егор Алексеевич
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Сотничук Степан Владимирович
5	13.30	Гордеева Елена Олеговна
	14.00-14.30	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.30-15.00	Объявление результатов пятого 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 2018 году**

1	Комлев Владимир Сергеевич – председатель	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, директор ИМЕТ РАН
2	Баринов Сергей Миронович	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, ИМЕТ РАН
3	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
4	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, директор ИОНХ РАН
5	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ // профессор, Воронежский ГУ
6	Колмаков Алексей Георгиевич	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора ИМЕТ РАН по научной работе
7	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС
8	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ // в.н.с. ИОНХ РАН
9	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
10	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО "Суперокс"
11	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, заведующий ЦКП ИОНХ РАН
12	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
13	Лисичкин Георгий Васильевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
14	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
15	Успенская Ирина Александровна	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
16	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
17	Шляхтин Олег Александрович	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
18	Брылев Олег Александрович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
19	Гаршев Алексей Викторович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ // с.н.с. ИМЕТ РАН
20	Климонский Сергей Олегович	канд. физ.-мат. наук, доцент, ФНМ МГУ
21	Мальков Михаил Аркадьевич	канд. техн. наук, доцент, директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
22	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
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 ВКР бакалавров ФНМ МГУ в 2018 году
Расписание защит 04.06.2018, понедельник

	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Архипин Анатолий Сергеевич	Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолия – трибутилфосфат	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич	к.х.н., с.н.с. Лушников Степан Александрович, лаборатория энергоёмких и каталитически активных веществ, кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ
2	Гурьянов Константин Евгеньевич	Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц., Чаркин Дмитрий Олегович	к.х.н., с.н.с. Мурашова Елена Викторовна, кафедра общей химии, Химический факультет, МГУ
3	Игнатьев Иван Алексеевич	Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с клатратоподобными структурами	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц., Чаркин Дмитрий Олегович	к.х.н., в.н.с. Грибанов Александр Викторович, Лаборатория физико-химического анализа, Химический факультет, МГУ
4	Берсенева Анна Александровна	Сложные оксиды РЗЭ со структурой PbSb ₂ O ₆	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова	д.х.н., в.н.с. Егорышева Анна Владимировна, к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич	к.х.н., с.н.с. Рюмин Михаил Александрович, лаборатория термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН
5	Акуленко Алёна Алексеевна	Мессбауэровское исследование силикатов и фосфатов с пространственно-модулированными магнитными структурами	Лаборатория ядерно-химического материаловедения, кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Соболев Алексей Валерьевич	д.ф.-м.н., проф. Гиппиус Андрей Андреевич, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости, Физический факультет, МГУ

6	Кузенкова Анастасия Сергеевна	Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна, д.х.н., член-корр. РАН Калмыков Степан Николаевич	д.х.н., в.н.с. Ширяев Андрей Альбертович, лаборатория новых физико-химических проблем ИФХЭ РАН
---	-------------------------------------	---	--	---	--

Расписание защит 05.06.2018, вторник

	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Пахотина Маргарита Сергеевна	Уточнение границ существования фаз LiXV_2O_5 при электрохимическом внедрении лития в V_2O_5	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Кривченко Виктор Александрович	к.ф.-м.н., с.н.с. Евлашин Станислав Александрович, Сколковский институт науки и технологий (Сколтех)
2	Нестеров Александр Владимирович	Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич, м.н.с. Дзубан Александр Владимирович	д.х.н., доц. Скокан Евгений Вячеславович, лаборатория термохимии кафедры физической химии, Химический факультет, МГУ
3	Хворостинин Евгений Юрьевич	Сопоставление свойств 3- и 4-замещенных N-этил анилидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты как новых материалов для экстрационного разделения f-элементов	Лаборатория радиофармацевтических препаратов, кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Борисова Наталия Евгеньевна, к.х.н., к.х.н., ст. преп. Иванов Алексей Владимирович	к.х.н., н.с. Дубинина Татьяна Валентиновна, лаборатория медицинской химии кафедры медицинской химии и тонкого органического синтеза, Химический факультет, МГУ

4	Кузовчиков Семен Валерьевич	Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{SO}_4$	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н., проф. Успенская Ирина Александровна, м.н.с. Максимов Алексей Игоревич	д.х.н., проф. Борщевский Андрей Яковлевич, лаборатория термохимии кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ
5	Колесников Ефим Андреевич	Синтез и оптические свойства твердых растворов в тройной системе $\text{CsI}-\text{CuI}-\text{AgI}$	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н., доц. Григорьева Анастасия Вадимовна	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ

Расписание защит 06.06.2018, среда

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Чайкун Ксения Викторовна	Новые люминесцентные материалы на основе комплексов лантанидов с ди-о-галогенанилидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты	Лаборатория физико-химических методов анализа строения вещества, кафедра органической химии, МГУ	к.х.н., ст. преп. Иванов Алексей Владимирович	к.х.н., доц. Трофимова Елена Валентиновна, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, Химический факультет, МГУ
2	Старостин Леонид Юрьевич	Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами $\text{N},\text{N}'\text{O},\text{O}'$ -типа методами ЯМР и ИК	Лаборатория радиофармацевтических препаратов, кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Борисова Наталия Евгеньевна	к.х.н., с.н.с. Бирин Кирилл Петрович, лаборатория новых физико-химических проблем направления «Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем», ИФХЭ РАН

3	Кузнецова Анастасия Андреевна	Легирование полупроводниковых полимеров высшими фторидами фуллера C ₆₀	Лаборатория термохимии кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Луконина Наталья Сергеевна	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович, лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
4	Кошелев Даниил Сергеевич	Синтез и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с некоторыми гетероароматическими карбоновыми кислотами	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., н.с. Белоусов Юрий Александрович, лаборатория химии и физики полупроводниковых материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
5	Асландуков Андрей Николаевич	Комплексы тербия и европия с замещенными бензойными кислотами и их применение в органических светодиодах	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., н.с. Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ

Расписание защит 07.06.2018, четверг

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Ярчук Анна Романовна	Покрытие частиц феррофосфата лития полидопамином и свойства катодного материала на их основе	Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров, кафедра высокомолекулярных соединений, МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Евгений Александрович	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович, лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ

2	Милькин Павел Алексеевич	Керамические биоккомпозиты в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 - CaKPO_4	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович, асп. 1 г/о Орлов Николай Константинович	к.х.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич, лаборатория керамических композиционных материалов (№20), ИМЕТ РАН
3	Санин Алексей Олегович	Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, МГУ	к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович, м.н.с. Визгалов Виктор Анатольевич	к.х.н., руководитель группы Лысков Николай Викторович, Отдел функциональных неорганических материалов ИПХФ РАН
4	Садилев Илья Сергеевич	Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	к.х.н., с.н.с. Кульбакин Игорь Валерьевич, лаборатория функциональной керамики (№ 31), ИМЕТ РАН
5	Иголина Елена Дмитриевна	Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO_2 для применения в косметике	Кафедра наноматериалов, Факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н., асс. Колесник Ирина Валерьевна	к.х.н., с.н.с. Луконина Наталья Сергеевна, лаборатория термохимии, кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ

Расписание защит 08.06.2018, пятница

1	Колодяжная Юлия Владимировна	Разработка синтетического подхода к новым гетероциклическим соединениям с флуоресцентными свойствами и биологической активностью на основе пиримидин N-оксида	Лаборатория органического синтеза, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, МГУ	к.х.н., с.н.с. Седенкова Ксения Николаевна	д.х.н., в.н.с. Аверин Алексей Дмитриевич Лаборатория элементоорганических соединений, Химический факультет, МГУ
2	Тишкина Анна Андреевна	Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Владимир Геннадиевич Петров	к.х.н., в.н.с., зав. лаб. Винокуров Сергей Евгеньевич Лаборатория радиохимии, ГЕОХИ РАН
3	Мухин Егор Алексеевич	Низкотемпературная резорбируемая керамика в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, полученная с использованием формования из высококонцентрированных суспензий	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна, инж.-иссл. Малютин Константин Викторович	к.х.н., в.н.с. Фадеева Инна Вилоровна Лаборатория керамических композиционных материалов (№20), ИМЕТ РАН
4	Сотничук Степан Владимирович	Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур	Кафедра электрохимии Химический факультет, Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, асп. 3 г/о Гончарова Анна Сергеевна	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
5	Гордеева Елена Олеговна	Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., м.н.с. Росляков Илья Владимирович, к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич	к.ф.-м.н., доц. Бограчев Даниил Александрович, Департамент электронной инженерии, Московский институт электроники и математики им. А.Н. Тихонова, НИУ ВШЭ

Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат

Архипин А.С.

Руководитель: к.х.н., доц. Коваленко Н.А.

В настоящее время редкоземельные элементы (РЗЭ) используются во многих отраслях промышленности: при изготовлении постоянных магнитов, люминофоров, а также оптических стекол. Основным экспортером РЗЭ в мире является Китай, а Россия занимает второе место по количеству разведанных запасов. Для обеспечения внутренних потребностей в РЗЭ необходимо снижать зависимость от Китая на рынке, где он является монополистом, и налаживать собственное производство РЗЭ в России. Редкоземельные элементы обладают схожими физико-химическими свойствами, поэтому их разделение и получение соединений индивидуальных элементов является сложной задачей. В настоящее время основным способом разделения РЗЭ является жидкофазная экстракция в многокомпонентной системе, которая может содержать воду, азотную кислоту, нитраты РЗЭ и органический экстрагент. В настоящей работе в качестве экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ, $(C_4H_9O)_3PO$), преимуществами которого являются его низкая стоимость, большая емкость и химическая инертность. Поиск решения проблемы обычно заключается в огромной по объему экспериментальной работе, включающей в себя перебор условий экстракции и составов многокомпонентной системы. Другим вариантом решения поставленной задачи является построение термодинамической модели многокомпонентного раствора. Данный подход позволяет значительно сократить временные и материальные затраты исследователя. Построение термодинамической модели заключается в последовательной (начиная с систем меньшей размерности) обработке экспериментальных сведений о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз. Данные, представленные в литературе, дают весьма ограниченные знания о коэффициентах распределения и разделения РЗЭ и азотной кислоты в равновесных фазах и не содержат информации о полном составе равновесных фаз. Этих данных недостаточно для построения термодинамической модели многокомпонентного раствора.

Целью настоящей работы является изучение жидкофазных равновесий в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат. В качестве объектов исследования были выбраны следующие подсистемы 1) $H_2O - HNO_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$; 2) $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$; 3) $H_2O - HNO_3 - Eu(NO_3)_3 - Gd(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$ и 4) $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - Gd(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$.

Суть эксперимента заключалась в проведении экстракционных опытов и последующем определении составов исходных и равновесных фаз. На первом этапе в делительных воронках смешивали водный азотнокислый раствор нитратов РЗЭ с трибутилфосфатом, после чего смесь перемешивалась и термостатировалась при $25^\circ C$ в течение 12 часов. После этого верхний слой (органический) отбирали шприцом, нижний (водный) сливали из делительной воронки. Для приготовления исходных водных азотнокислых растворов использовали дистиллированную воду, раствор азотной кислоты заданной концентрации и кристаллогидраты нитратов редкоземельных элементов. Для системы с одним РЗЭ (Eu) исследовали 17 составов, с двумя РЗЭ (Sm+Eu и Eu+Gd) – по 21 составу, с тремя РЗЭ (Sm + Eu + Gd) – 3 состава. На втором этапе работы проводили определение составов исходных и равновесных фаз. Для определения содержания РЗЭ (Sm, Eu, Gd) в водных растворах использовали атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Определение содержания РЗЭ в

органических растворах напрямую затруднительно, поэтому было предложено провести количественную экстракцию соли в водный раствор с последующим использованием ИСП-АЭС метода. Данные исследования проводились на Воскресенском заводе минеральных удобрений. Содержание азотной кислоты в исследуемых растворах определяли с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования с раствором NaOH. Для предотвращения расслаивания органические фазы титровали в растворе этилового спирта. В системе $H_2O - HNO_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$ также были измерены плотности всех исходных, водных и органических фаз. Данные о плотностях необходимы для перехода между различными концентрационными шкалами.

В результате экспериментальной работы были проведены экстракционные опыты во всех исследуемых системах, определено содержание РЗЭ (Sm, Eu, Gd) и азотной кислоты в исходных, а также в образованных фазах после экстракции.

Таким образом, были изучены жидкофазные равновесия в исследуемых подсистемах и сделаны следующие выводы: 1) для системы с Sm + Eu коэффициент разделения $\beta_{Sm/Eu}$ увеличивается с увеличением концентрации РЗЭ и азотной кислоты; 2) для системы с Eu + Gd коэффициент разделения $\beta_{Eu/Gd}$ увеличивается с уменьшением концентрации РЗЭ и азотной кислоты; 3) полученные экспериментальные данные могут быть использованы в дальнейшем для построения термодинамических моделей, представляющих интерес с точки зрения разделения РЗЭ.

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

1. Moiseev A.E., Dzuban A.V., Gordeeva A.S., Arkhipin A.S., Kovalenko N.A. *Thermodynamic Properties of Ternary Solutions in the Water–Nitric Acid–Rare Earth Nitrate (Pr, Nd, Sm) Systems at 298.15 K*// **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2016, V. 69, № 7, P. 3295-3302, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00357
2. Архипин А.С. Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат// **Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018»**, 9-13 апреля 2018 [Электронное издание], М. : Издательство «Перо», 2018, С. 907, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113251782>
3. Dement'ev P.D., Arkhipin A.S., Kovalenko N.A. *LIQUID-LIQUID EQUILIBRIA IN THE $H_2O - HNO_3 - (C_4H_9O)_3PO - Nd(NO_3)_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3$ SYSTEM*// **XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017)**, June 26-30, 2017, Akademgorodok, Novosibirsk, Russia, P. 371, <http://www.rcct2017.ru>
4. Kovalenko N.A., Maksimov A.I., Arkhipin A.S., Voronin G.F. *Thermodynamic modeling and experimental investigations in the $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$ system*// **CALPHAD XLVI**, June 11-16, 2017, Saint-Malo, France, P. 211, <https://calphad2017.sciencesconf.org>
5. Kovalenko N.A., Maksimov A.I., Moiseev A.E., Zhilin M.A., Arkhipin A.S., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic Approach to the Separation of Rare Earth Elements*// **14th International Conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design (PPEPPD 2016)**, May 22-26, 2016, Porto, Portugal, P. 17, <https://paginas.fe.up.pt/~ppeppd2016/PPEPPD/Home.html>
6. Архипин А.С. Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат европия (III) – трибутилфосфат// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, [Электронный ресурс], М. : Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8611.htm

Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам

Гурьянов К.Е.

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

Открытие среднетемпературной сверхпроводимости в слоистых арсенидах и пниктидах железа положило начало новой эпохи исследований сверхпроводимости. Хотя исторически первым представителем слоистых пниктидов, обладающих сверхпроводящими свойствами, был оксофосфид лантана-никеля, внимание исследователей было сосредоточено на соответствующих железосодержащих аналогах, поскольку их температура сверхпроводящего перехода значительно выше. Считается, что ответственные за сверхпроводимость элементы структуры представляют собой слои, построенные по типу маккинавита. В этих слоях атомы железа или никеля находятся в тетраэдрическом окружении из атомов 13, 14 или 15 группы элементов.

В настоящей работе мы исследовали 2 серии соединений структурно и химически родственных железоарсенидным сверхпроводникам: $BaNi_2As_2$ со структурой $ThCr_2Si_2$ и Ni_3Te_2 со структурой Cu_2Sb .

Было обнаружено, что твердые растворы замещения As на элементы 16-ой группы не образуются, что мы связываем с высокой стабильностью халькогенидов бария и сравнительно малой устойчивостью низших степеней окисления Fe и Ni в халькогенидных системах. Замещение As на Si, Ge, Sn и Sb для $BaFe_2As_2$ и $BaNi_2As_2$ приводят к различным результатам. В первом случае замещение практически не происходит – протяженность твердых растворов сильно ограничена. Во втором случае область твердых растворов замещения значительно больше, что мы связываем с образованием межслоевых связей, которые, в силу размеров атомов, становятся наиболее выраженными при замещении на Sn.

Для халькогенидов никеля были определены оптимальные условия получения однофазных образцов $Ni_{3-x}Te_2$ – отжиг при $580^\circ C$ в течение 110 часов. При таких условиях синтеза максимальное значение x не превышает 0.1, а уменьшение содержания Ni приводит к появлению примеси $Ni_{1.3}Te$. Введение кобальта или железа в структуру приводит к исчезновению сверхструктуры по отношению к Cu_2Sb , что мы связываем со стабилизацией более высокотемпературной формы Ni_3Te_2 . Замещение Te на Se приводит к аналогичным результатам. Замещение Ni на Co или Fe в соединении $Ni_{3-x}SeTe$ приводит к понижению симметрии до орторомбической с удвоенным параметром a элементарной ячейки.

Таким образом, в ходе дипломной работы впервые было проведено гетеровалентное замещение в анионной позиции $BaMe_2As_2$ ($Me = Fe, Ni$); впервые была продемонстрирована возможность внедрения атомов Pb в структуру $ThCr_2Si_2$ – $BaNi_2As_{1.9}Pb_{0.1}$; были определены оптимальные условия получения однофазных образцов $Ni_{3-x}Te_2$, а также изучены твердые растворы замещения на их основе; замещение Ni или Te в $Ni_{3-x}Te_2$ приводит к исчезновению сверхструктуры по отношению к Cu_2Sb .

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

1. Charkin D.O., Plokhikh I.V., Gurianov K.E., Verchenko V.Yu., Kazakov S.M. *Investigation of the substitution at the anionic positions BaT_2As_2 ($T = Fe, Ni$) superconductors.* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2017, V. 62, №8, P. 1026-1031, DOI: [10.1134/s0036023617080058](https://doi.org/10.1134/s0036023617080058)
2. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плоких И.В. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе $BaFe_2As_2$ и $BaNi_2As_2$ как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и**

- молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017», 2017, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/index_2.htm
3. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе $BaFe_2As_2$ и $BaNi_2As_2$ как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, Суздаль, 2016, <http://conferences.icp.ac.ru/NCCC2016/files/ThesisNCCC2016.pdf>
 4. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых твердых растворов замещения на основе $BaFe_2As_2$ и $BaNi_2As_2$ как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **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_8607.htm
 5. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск твердых растворов замещения на основе $BaFe_2As_2$ как потенциальных сверхпроводящих материалов* // **Материалы XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов» Программа лекций и тезисы докладов**, Звенигород, 2015, <http://docplayer.ru/58676927-Perspektivnye-metody-sinteza-veshchestv-i-materialov.html>
 6. Гурьянов К.Е., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Поиск новых сверхпроводящих материалов в семействе арсенидов железа* // **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов 24 и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/index_2.htm

Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с клатратоподобными структурами

Игнатъев И.А.

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

Интерметаллические соединения с клатратоподобной структурой активно изучаются благодаря широкому спектру интересных для практического применения свойств. Типичным примером является найденный недавно новый структурный тип $Eu_7Cu_{44}As_{23}$, который включает, кроме основоположника, только два изоструктурных аналога – $Sr_7Cu_{44}As_{23}$ и $Eu_7Cu_{44}Sb_{23-8}$. В этих соединениях гостевые атомы Eu или Sr встраиваются в пустоты в кристаллической решетке. Интересно, что $Eu_7Cu_{44}As_{23}$ подвергается ферромагнитному упорядочению при температуре ниже 17.3 К.

Целью работы было исследование твердых растворов на основе соединений, принадлежащих к структурному типу $Eu_7Cu_{44}As_{23}$, чтобы выявить закономерности, влияющие на возможности замещения, а также понять, как легирование меняет магнитные свойства $Eu_7Cu_{44}As_{23}$. Для ее достижения были поставлены следующие задачи: синтез и определение границ твердых растворов замещения на основе соединений, принадлежащих к структурному типу $Eu_7Cu_{44}As_{23}$, изучение магнитной восприимчивости некоторых образцов, анализ полученных результатов.

Вещества были приготовлены методом твердофазного синтеза. В качестве прекурсоров использовались простые вещества. Образцы прессовались в таблетки, затем помещались в запаянные вакуумированные кварцевые ампулы. Для предотвращения реакции между кварцем и образцом ампулы изнутри покрывались тонким слоем пиролитического углерода. Синтез проходил в 3 отжига, в первом из которых

использовался ступенчатый нагрев. Навешивания и промежуточные перетирания проводились в сухом аргоновом боксе.

Протяженные твердые растворы замещения образует лишь $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Eu и As могут полностью замещаться на Sr и Sb, соответственно, и до 45% Cu может замещаться на Ni (на Fe и Co – до 20%). Соответствующие им твердые растворы замещения на основе $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ оказываются приблизительно на порядок уже. Исследование замещения в позиции меди антимонида $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$ показало, что на атомы других 3d-металлов можно заместить не более 3 атомов меди, что существенно меньше, чем в случае арсенида. Кроме того, протяженность твердых растворов указывает на противоположную тенденцию: никель практически не замещает медь, в то время как железо, марганец и хром встраиваются в кристаллическую решетку. Данные магнитных измерений показывают, что при введении никеля в структуру арсенида европия температура ферромагнитного перехода увеличивается. Так, для образца $\text{Eu}_7\text{Cu}_{42}\text{Ni}_2\text{As}_{23}$ температура Кюри составляет 20.85 К. При этом не заметно какого-либо магнитного вклада, обусловленного ионами европия. Другая картина наблюдается в образцах, легированных железом. Железо подавляет магнитное упорядочение в подрешетке европия и соединение ведет себя, как парамагнетик.

Были определены границы твердых растворов замещения меди на 3d-металлы в структурном типе $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Наблюдаемые результаты можно объяснить в предположении, что катионы Eu^{2+} в антимониде европия точно соответствуют по размеру пустотам медь-сурьмяном каркасе. В этом случае возможны только те варианты замещения, которые приводят к расширению каркаса и некоторому ослаблению напряжений, возникающих из-за несоответствия размеров «гостя» и «хозяина». Этим можно объяснить и отсутствие аналога антимонида с несколько более крупным катионом Sr^{2+} .

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

1. Plokhikh I.V., Charkin D.O., Verchenko V.Yu., **Ignatyev I.A.**, Kazakov S.M., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. *Effect of transition metal substitution on the structure and properties of a clathrate-like compound $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$* // **Materials** 2016. V. 9. I. 7. P. 587-601, [DOI: 10.3390/ma9070587](https://doi.org/10.3390/ma9070587)
2. Plokhikh I.V., Charkin D.O., Kuznetsov A.N., Verchenko V.Yu., **Ignatiev I.A.**, Kazakov S.M., Tsirlin A.A., Shevelkov A.V. *New clathrate-like compound $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$: synthesis, crystal and electronic structure, and the effect of As-for-Sb substitution on the magnetic properties* // **Intermetallics** 2018, V. 98, P. 1-10, [DOI: 10.1016/j.intermet.2018.04.005](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.04.005)
3. Игнатъев И.А., Плохих И.В. Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с клатратоподобными структурами// **Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018»**, М.: Издательство «Перо», 2018, С. 392, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113461064/>
4. **Игнатъев И.А.**, Плохих И.В. *Твердые растворы со структурой $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113427361/>
5. **Игнатъев И.А.**, Чаркин Д. О., Плохих И. В., Верченко В.Ю. Казаков С. М., Шевельков А.В. *Твердые растворы со структурой $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$* // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, Суздаль, 2016, С. 143, <http://conferences.icp.ac.ru/NCCC2016/files/ThesisNCCC2016.pdf>
6. **Игнатъев И.А.**, Плохих И.В. *Новые сложные пниктиды меди, европия и стронция* // **Материалы VII научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2016"**, М.: Издательство «Перо», 2016, С. 384, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8607.htm

7. Игнатъев И.А., Чаркин Д.О., Плохих И.В., Казаков С.М. *Новые многокомпонентные пниктиды меди // XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов» Программа лекций и тезисы докладов, 2015, С. 103, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113461151/>*
8. Игнатъев И.А. *Получение новых твердых растворов на основе Cu_2Sb // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm*

Сложные оксиды РЗЭ со структурой $PbSb_2O_6$

Берсенева А.А.

Руководители: д.х.н., в.н.с., Егорышева А.В.; к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е.

Функциональные материалы на основе сложных оксидов РЗЭ находят применение в различных отраслях науки и техники, возрастающие потребности которых требуют, как усовершенствования уже известных материалов, так и поиска новых. В 1970 году Blasse изучал возможности гетеровалентного изоморфного замещения в структурном типе $PbSb_2O_6$ и показал существование значительного числа тройных оксидов, в том числе с редкоземельными катионами. Изучение этих соединений ограничилось расчетом параметров кристаллической решетки и регистрацией оптических спектров поглощения. Кристаллографические базы данных также не содержат сведений об этих соединениях.

Целью нашей работы является поиск и первичная характеристика сложных оксидов РЗЭ со структурой $PbSb_2O_6$ в системах $Ln_2O_3-Fe_2O_3/Ga_2O_3-Sb_2O_5$, где $Ln = La-Gd$. Это позволит более полно изучить данный структурный тип и в будущем создать новые функциональные материалы на их основе. Для достижения поставленной цели следует разработать методики синтеза $Ln(Fe/Ga)_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, где $Ln=La-Gd$, и провести исследования структуры данных соединений, их магнитных, каталитических и люминесцентных свойств.

Проблемы твердофазного синтеза данных антимоноатов связаны с летучестью оксида сурьмы и тугоплавкостью оксидов РЗЭ, что предъявляет противоположные требования к продолжительности и температуре синтеза. Добавление избытка летучего компонента не всегда приводит к желаемому результату. Использование методов синтеза в расплаве солей и соосаждения с последующим отжигом позволило снизить температуру и продолжительность процесса формирования однофазных образцов $Ln(Fe/Ga)_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, а также получить порошки с различной морфологией.

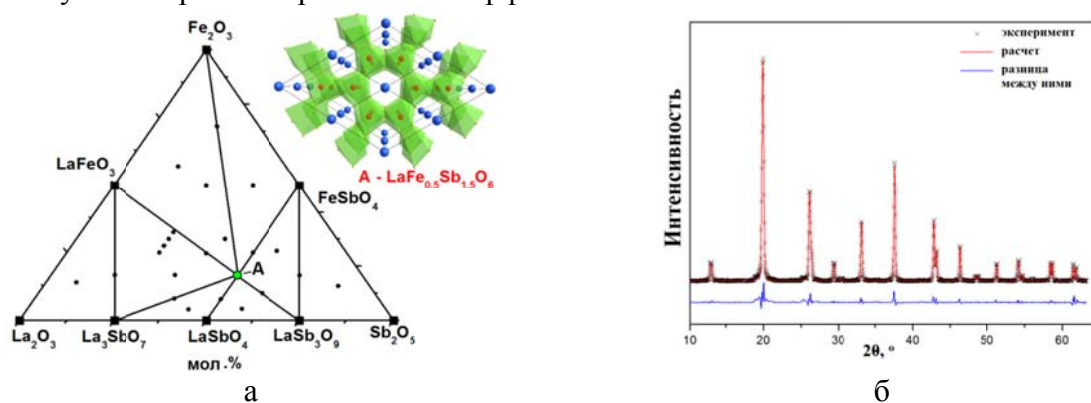


Рис.1. Изотермическое сечение системы $La_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$ в субсолидусной области при $900^\circ C$ и структура $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$ (а). Дифрактограмма $LaFe_{0.5}Sb_{1.5}O_6$, $\lambda=0.119546$ нм (б).

Впервые методом перекрещивающихся разрезов построено изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_y$ в субсолидусной области при 900°C (Рис.1а). Показано, что в системе реализуется единственный тройной оксид $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Расчет структуры по методу Ритвельда ($R_{\text{wp}}=4.97$) показал (Рис.1б), что соединение относится к структурному типу PbSb_2O_6 (пр. гр. $P-31m$) и имеет параметры кристаллической решетки $a=b=5.2514(1)$, $c=5.2012(1)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Структура представляет собой чередующиеся слои, состоящие из шестичленных колец, образованных связанными по ребру октаэдрами FeO_6 и SbO_6 (Рис.1а). Атомы La заполняют октаэдрические полости между слоями октаэдров железа и сурьмы, таким образом, что лантан-кислородные полиэдры не имеют общих вершин. Такая структура может представлять интерес с точки зрения создания новых люминофорных материалов. Показано влияние метода синтеза на морфологию частиц $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Образцы, синтезированные твердофазным методом (Рис.2а) и методом соосаждения (Рис.2б), состояли из агрегированных квазисферических частиц, в то время как синтез в расплаве солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) привел к образованию гексагональных пластин с толщиной 40 нм и поперечным размером 4–6 мкм (Рис.2в).

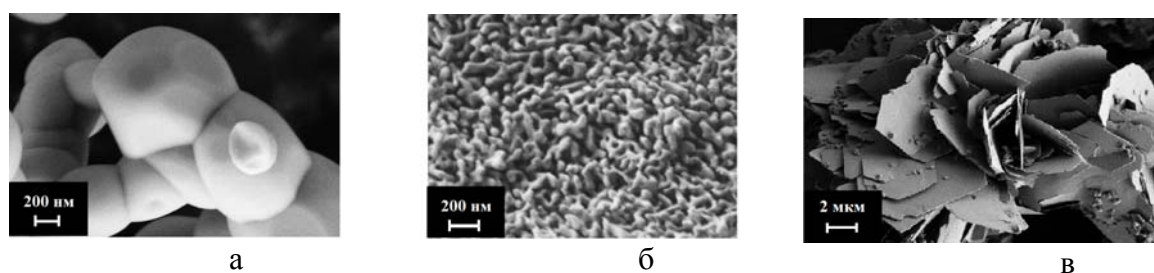


Рис.2. $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, синтезированный твердофазным методом (а), методом соосаждения с последующим отжигом (б) и методом в расплаве солей (в).

Построено изотермическое сечение системы $\text{Ce}_2\text{O}_x\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_y$ и показано, что в данной системе реализуется соединение $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 . Методом XANES установлено, что церий находится в степени окисления +3. Дальнейшее исследование показало, что в соединениях $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 реализуются в широком ряду $\text{Ln}=\text{La--Sm}$. Параметры решеток этих соединений, определенные методом Ритвельда, монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса РЗ иона. Магнитные измерения показали, что все синтезированные соединения парамагнитны. Поскольку сложные оксиды РЗЭ с железом продемонстрировали перспективность их использования в качестве катализаторов окисления СО, нами были проведены первичные каталитические тесты. Они показали, что все соединения ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеют высокую эффективность в реакции окисления СО. Наилучшие результаты продемонстрировали Ce- и La-содержащие образцы. Полное окисление СО наблюдалось около 280°C , соответственно. При многократном использовании La-содержащего катализатора наблюдается хорошая повторяемость результатов, что указывает на его стабильность. Частичная замена железа галлием в этом соединении привела к значительному повышению температуры 100% конверсии СО, что указывает на возможную связь активных центров катализатора с ионами железа. Также на примере La-содержащего соединения была показана зависимость каталитической активности от морфологии синтезированных образцов.

Изучение галлий содержащих соединений $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ показало, что они реализуются в более широком ряду РЗЭ ($\text{Ln}=\text{La--Gd}$). Параметры кристаллических решеток этих соединений незначительно меньше железосодержащих аналогов, и монотонно уменьшаются при увеличении порядкового номера РЗЭ. Для изучения возможности использования данного структурного типа в качестве матрицы люминофора нами был синтезирован ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($x=0-0.15$). Форма спектра люминесценции синтезированных образцов полностью соответствовала люминесценции иона Pr^{3+} в октаэдрическом окружении.

Таким образом, было показано существование двух новых рядов сложных оксидов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Sm}$) и $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La}-\text{Gd}$) со структурой PbSb_2O_6 . Разработаны методики синтеза данных соединений с различной морфологией. Рассчитана структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, и определены параметры кристаллической решетки синтезированных соединений. Показана высокая каталитическая эффективность соединений ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в реакции окисления CO. На примере твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ продемонстрировано перспективность их дальнейшего изучения в качестве матрицы люминофора.

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

1. Егорышева А.В., Берсенева А.А., Кувшинова Т.Б., Гайтко О.М. *Синтез нанокристаллического BiSbO_4* // **ЖНХ**, 2017, Том 62, № 9, С. 1161-1167
Egorysheva A.V., Berseneva A.A., Kuvshinova T.B., and Gaitko O.M. *Synthesis of Nanocrystalline BiSbO_4* // **Rus. J. Inorg. Chem.**, 2017, V.62, № 9, P.1161-1167, DOI: [10.1134/S0036023617090042](https://doi.org/10.1134/S0036023617090042)
2. Егорышева А.В., Эллерт О.Г., Гайтко О.М., Берсенева А.А., Максимов Ю.В., Дудкина Т.Д. *Магнитные свойства твердых растворов со структурой типа пирохлора $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$, $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$)* // **Неорганические материалы**, 2016, Т. 52, № 10, С.1106-1115
Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gaitko O.M., Berseneva A.A., Maksimov Yu V., Dudkina T.D. *Magnetic properties of $\text{Pr}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{SbO}_7$ and $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{FeSbO}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) pyrochlore solid solutions* // **Inorg. Mater.**, 2016, V.52, № 10, P.1035-1044, DOI: [10.1134/S0020168516100071](https://doi.org/10.1134/S0020168516100071)
3. Egorysheva A.V., Ellert O.G., Gajtko O.M., Berseneva A.A., Maksimov Yu V., Svetogorov R.D. *Subsolidus phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ system and characterization of layered ternary oxide $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$* // **Ceram. Int.**, 2016, V.42, № 12, P. 13976-13982, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.211>
4. Берсенева А.А. *Разработка методики синтеза нанокристаллического BiSbO_4* // **Материалы XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, г. Уфа, Россия, 23-28 апреля 2017 г, С.7, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
5. Берсенева А.А., Егорышева А.В. *Разработка методики синтеза нанокристаллического BiSbO_4* // **Сборник тезисов VII Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**, г. Москва, Россия, 11-14 апреля 2017 г. С 19-20, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf
6. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Берсенева А.А., Эллерт О.Г., Иванов В.К. *Синтез фотоактивных материалов на основе сложных оксидов сурьмы* // **Сборник тезисов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии «Химия и технология материалов, включая наноматериалы»**, г. Екатеринбург, Россия, 26-30 сентября 2016 г. С 26-27, <https://istina.msu.ru/publications/article/74524124/>
7. Берсенева А.А. *Поиск соединений со структурой типа пирохлора в системах $\text{La}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{O}$, $\text{Pr}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{O}$ и $\text{Bi}-\text{M}-\text{Fe}-\text{Sb}-\text{O}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Pr}$)* // **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, г. Самара, Россия, 17-23 апреля 2016 г, С.7, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
8. Берсенева А.А., Егорышева А.В. *Соединения со структурой типа пирохлора в системах $\text{Bi}_2\text{O}-\text{Ln}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_5$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$)* // **Сборник тезисов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**, г. Москва, Россия, 12-15 апреля 2016 г. С 26-27, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/6_konferentciya_molodih_uchenih_tezisi_2016.pdf

9. Берсенева А.А. Егорышева А.В., *Фазовые равновесия в системе $La_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$* // **Сборник тезисов V Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**, г. Москва, Россия, 14-17 апреля 2015 г., С 16-17, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2015.pdf
10. Берсенева А.А. *Поиск соединений со структурой типа пирохлора в системе $La_2O_3-Fe_2O_3-Sb_2O_5$* // **Материалы XII Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, г. Москва, Россия, 13-17 апреля 2015 г, С.17, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Мессбауэровское исследование силикатов и фосфатов с пространственно-модулированными магнитными структурами

Акуленко А.А.

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

Соединения переходных металлов с конкурирующими обменными взаимодействиями привлекают повышенный интерес ученых из-за широкого спектра проявляемых этими соединениями электрофизических свойств, которые позволяют рассматривать данные соединения как потенциальные функциональные материалы. В частности, некоторые железосодержащие фосфаты и силикаты с фрустрированными магнитными обменными взаимодействиями при переходе в магнитоупорядоченное состояние образуют пространственно-модулированные геликоидальные магнитные структуры. Такие необычные явления изучаются различными методами, среди которых мессбауэровская спектроскопия, как локальный резонансный метод может позволить получить дополнительную информацию об особенностях магнитной структуры таких соединений.

В связи с этим, основной целью работы была разработка обобщенного подхода к интерпретации и анализу мессбауэровских спектров таких сложных локально-неоднородных с точки зрения магнетизма магнитоупорядоченных соединений, поскольку в настоящее время такого подхода фактически не существует.

Для достижения поставленной цели в работе проводилось измерение мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в таких соединениях, как Fe_3PO_7 , $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, а также $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в широком диапазоне температур, включающем точки магнитных фазовых переходов. Для интерпретации полученных спектров были использованы как различные варианты их обработки в рамках модельных и немодельных представлений, так и теоретическое полуэмпирическое и количественное (в рамках теории функционала плотности) моделирование сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe (изомерный сдвиг, параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП), магнитное сверхтонкое поле).

В результате проведенного исследования для всех объектов исследования были впервые получены результаты, подтверждающие сложную пространственно-модулированную магнитную структуру. Полуэмпирические и количественные расчеты параметров тензора ГЭП позволили провести модельную обработку сложных спектров ниже температур магнитного упорядочения. На основании анализа сверхтонких магнитных полей в этой области на ядрах ^{57}Fe была выявлена и проанализирована анизотропия сверхтонкого магнитного поля, которая связана с дипольным магнитным вкладом в результирующее экспериментальное поле. Для соединения $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ был установлен и проанализирован существенный орбитальный вклад в экспериментально наблюдаемое сверхтонкое поле. Кроме того, выявлена степень ангармонизма пространственно-модулированной магнитной структуры в Fe_3PO_7 и $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

В результате проделанного исследования был предложен общий подход к анализу сложных мессбауэровских спектров для неколлинеарных пространственно-модулированных магнитоупорядоченных соединений, в которых главная ось ГЭП не совпадает с направлением сверхтонкого магнитного поля, который в дальнейшем может быть применен другими исследователями.

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

1. Sobolev A.V., Akulenko A.A., Glazkova I.S., Pankratov D.A. and Presniakov I.A., *Modulated magnetic structure of Fe_3PO_7 as seen by ^{57}Fe mössbauer spectroscopy* // **PHYSICAL REVIEW B**, 2018 V. 97, №10, P. 104415–1–104415–9, DOI: [10.1103/physrevb.97.104415](https://doi.org/10.1103/physrevb.97.104415)
2. Sobolev A.V., Rusakov V.S., Moskvina A.S., Belik A.A., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Demazeau G., Presniakov I.A., *^{57}Fe mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic $3R-AgFeO_2$* // **Journal of Physics Condensed Matter**, 2017, V. 29, P. 275803, DOI: [10.1088/1361-648X/aa70ae](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa70ae)
3. Акуленко А.А., Мессбауэровское исследование ферросиликатов с пространственно-модулированными магнитными структурами // **Материалы XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2018, <https://istina.msu.ru/publications/article/113252755/>
4. Sobolev A.V., Glazkova I.S., Akulenko A.A., Sergueev I., Chumakov A.I., Belik A.A., Presniakov I. A., *^{61}Ni Nuclear resonance scattering study of magnetic hyperfine interactions in the double-perovskites A_2NiMnO_6 ($A = Sc, In, Tl$)* // **Book of Abstracts of International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME 2017**, St.Petersburg September 3–8, 2017, pp. 151-151, <https://istina.msu.ru/publications/article/73214808/>
5. Akulenko A.A., Sobolev A.V., Presniakov I.A., Glazkova I.S., *Spatially modulated spin ordering in compounds with a langasite type crystal structure: ^{57}Fe mössbauer reinvestigation* // **Book of Abstracts of International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect - ICAME 2017**, St.Petersburg, September 3–8, 2017, pp. 105–105. <https://istina.msu.ru/publications/article/73214264/>
6. Акуленко А.А., Соболев А.В., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., Белик А.А., *Мессбауэровское исследование смешано-валентных ортофосфатов железа $Fe_3^{2+}Fe_4^{3+}(PO_4)_6$ и $NaFe_4^{2+}Fe_3^{3+}(PO_4)_6$* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 17-19 ноября 2017 г., с. 23-24, <https://istina.msu.ru/publications/article/90199891/>
7. Акуленко А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование ферросиликата $Ba_3SbFe_3Si_2O_{14}$* // **Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2017, <https://istina.msu.ru/publications/article/100925761/>
8. Акуленко А.А., Мессбауэровское исследование локальных кристаллической и магнитной структур оксофосфата железа(III) Fe_3PO_7 // **XV Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**. Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 18-20 ноября 2016 г., С. 25-26, <https://istina.msu.ru/publications/article/100925706/>
9. Акуленко А.А., Соболев А.В., Панкратов Д.А., Глазкова Я.С., Пресняков И.А., *Мессбауэровское исследование локальных кристаллографической и магнитной структур оксофосфата железа (III) Fe_3PO_7* // **Сборник материалов XIV**

Международной конференции Мессбауэровская спектроскопия и ее применения, Казань, 28 сентября -1 октября 2016г., с. 50–50,
<https://istina.msu.ru/publications/article/29018154/>

10. Акуленко А.А., Синтез и мессбауэровское исследование двойных перовскитов R_2NiMnO_6 ($R = La, Sc$), допированных зондовыми атомами ^{57}Fe // 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. 21-22,
<https://istina.msu.ru/publications/article/100925697/>

Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов

Кузенкова А.С.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю., д.х.н., чл.-корр. РАН Калмыков С.Н.

Одной из важнейших задач современной ядерной энергетики является разработка эффективных, недорогих, простых и экологических методов обращения с радиоактивными отходами и реабилитация загрязненных радионуклидами территорий. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется перспективным углеродным наноматериалам. Среди них выделяется оксид графена (ОГ), который представляет из себя монослой углерода с различными функциональными кислородсодержащими группами (карбоксильные, эпоксидные, гидроксильные, фенольные и др.). Благодаря своей структуре, а также большой площади удельной поверхности ($2500 \text{ м}^2/\text{г}$), дешевизне, простоте получения и нетоксичности, ОГ нашёл применение в самых различных областях.

Целью данной работы является установление сорбционных закономерностей радионуклидов (^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{152}\text{Eu}/^{241}\text{Am}$, $^{232,233}\text{U}$) на различных образцах ОГ. Для её достижения были в том числе поставлены следующие задачи: изучение механизмов сорбции радионуклидов на образцах ОГ, синтезированных методами Хаммерса (HGO), Броди (BGO) и Тура (TGO); исследование взаимодействия мембран на основе ОГ с радионуклидами; исследование методов обращения с отработанным ОГ после сорбции.

Образцы ОГ были синтезированы следующие методами: метод Хаммерса (окисление графита KMnO_4 в среде H_2SO_4 и NaNO_3), метод Тура (окисление графита KMnO_4 в среде H_2SO_4 и H_3PO_4) и метод Броди (окисление графита HNO_3 в среде NaClO_3). Из литературных данных известно, что в образцах HGO и TGO наблюдается высокая дефектность структуры и преобладание карбонильных и карбоксильных групп, а в случае образцов BGO – низкая дефектность структуры и преобладание гидроксильных групп. Кроме проведения сорбционных экспериментов, исследуемые образцы с сорбированными радионуклидами были охарактеризованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК-спектроскопии, спектроскопии рентгеновского поглощения, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Сорбционные эксперименты показали, что по отношению к высоко заряженным катионам (U(VI) , Am(III)) лучшими сорбционными свойствами обладают HGO и TGO. В свою очередь ^{137}Cs сорбируется на всех образцах ОГ значительно хуже и взаимодействие происходит по другому механизму.

При изучении зависимостей сорбции радионуклидов от значений pH и ионной силы, были выяснены механизмы сорбции. Было показано, что сорбция Sr(II) протекает по двум механизмам: образование внутрисферных комплексов (при $\text{pH} > 5$) и ионный обмен ($\text{pH} < 5$). Для Cs(I) наблюдается слабая зависимость сорбции от pH в широком диапазоне значений и сильная зависимость от ионной силы, что говорит о том, что механизм

взаимодействия – ионный обмен. Было также установлено влияние присутствия различных конкурирующих катионов (K, Na, Ca и Mg) на сорбцию Cs(I) и Sr(II).

Были проведены эксперименты по исследованию транспорта радионуклидов (U(VI), Am(III), Cs(I) и T) через мембраны на основе оксида графена, полученных из полиимида под действием лазера (LIG-мембраны). Было показано, что свойства поверхности мембран (гидрофильная или гидрофобная) оказывает влияние на пропускание U(VI) и не влияет на пропускание T. При повышении значения pH раствора диффузия радионуклидов через мембрану сильно снижется из-за сорбции на поверхности.

В качестве метода обращения с образующимися после сорбции ОГ было предложено проводить отжиг образцов. В работе была проведена серия отжигов оксида графена, сорбировавшего Eu(III), Sr(II) и Cs(I) при различных температурах и различном времени. Полученные образцы были охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Было установлено, что отжиг позволяет значительно минимизировать объём образца, максимально избавиться от углерода и перевести сорбат в форму соли.

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

1. Кузенкова А.С., Романчук А.Ю., Маслаков К.И., Калмыков С.Н. *Выделение Am(III) из жидких радиоактивных отходов с использованием оксида графена* // **Вопросы радиационной безопасности**, 2015, №3, с. 77-82, <https://elibrary.ru/item.asp?id=24833984>
2. Romanchuk A.Yu., Kuzenkova A.S., Slesarev A.S., Tour J.M., Kalmykov S.N. *Cs(I) and Sr(II) sorption onto graphene oxide* // **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 2016, №34(6), p. 1-9, DOI: [10.1080/07366299.2016.1245067](https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1245067)
3. Кузенкова А.С. *Влияние метода синтеза оксида графена на его сорбционные свойства* // **Сборник материалов XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13-17 апреля 2015, Москва, Россия, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7116.htm
4. Кузенкова А.С. *Сорбционные свойства оксида графена в зависимости от температуры синтеза и метода очистки образца* // **Сборник тезисов XIV конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза вещества и материалов»**, 13-15 ноября 2015, Звенигород, Россия, С. 156, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/75388397/>
5. Кузенкова А.С. *Сорбция Sr и Cs на оксиде графена* // **Сборник материалов XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, Москва, Россия, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
6. Кузенкова А.С., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. *Изучение сорбционных свойств оксида графена* // **Сборник тезисов седьмой Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям**, 12-16 сентября 2016, Озёрск, Россия, с. 59, <http://www.spsl.nsc.ru/FullText/konfe/PX2016.pdf>
7. Кузенкова А.С. *Изучение сорбционных свойств оксида графена* // **Сборник тезисов XV конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 18-20 ноября 2016, Звенигород, Россия, с. 137, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/75388712/>
8. Кузенкова А.С. *Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов* // **Сборник материалов XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ – 2017»**,

- 20 апреля 2017, Москва, Россия, [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10954.htm
9. Кузенкова А.С., Сорбция Sr(II) и Cs(I) на оксиде графена // Сборник тезисов XXVII Менделеевской конференции молодых учёных, 23-28 апреля 2017, Уфа, Россия, С. 43, <https://istina.msu.ru/publications/article/56774283/>
10. Кузенкова А.С. Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов // Сборник материалов Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2018», 11 апреля 2018, Москва, Россия, [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/5000/>

Уточнение границ существования фаз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при электрохимическом внедрении лития в V_2O_5

Пахотина М.С.

Руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с. Кривченко В.А.

Благодаря сравнительно высокой удельной энергии литий-ионные аккумуляторы являются наиболее часто используемыми электрохимическими накопителями энергии в современных электронных устройствах, однако уже сейчас ряд приложений требует достижения еще более высоких характеристик. Проблема увеличения энергоэффективности современных накопителей энергии прежде всего связана с разработкой и исследованием новых активных электродных материалов. Среди наиболее перспективных катодных материалов можно выделить пентаоксид ванадия (V_2O_5), удельная емкость которого в разы превышает соответствующие значения (<200 мАч/г) для традиционных материалов положительного электрода (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4). Наиболее значимым недостатком данного материала является деградация ёмкости вследствие необратимых структурных фазовых переходов в процессе литирования, которые связывают с образованием ω -фазы, соответствующей структуре $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (где $x > 2$). При этом считается, что материал со структурой $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ может обратимо циклироваться в диапазоне $0 < x < 1,8$. Оксид ванадия (V), как и традиционные катодные материалы, обладает низкой электронной проводимостью. Поэтому при формировании положительного электрода необходимо использовать проводящую добавку, которая обеспечивала бы кинетику переноса ионов лития в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Как правило, в работах по исследованию электрохимических характеристик пентаоксида ванадия в качестве такой добавки использовались различные углеродные сажи. При этом удельная емкость материала не превышала 260 мАч/г. Однако публикации последних лет указывают на то, что при использовании в качестве проводящих добавок графена или его производных обратимая удельная емкость катодного материала на основе V_2O_5 может превышать 350 мАч/г, при этом без образования ω -фазы. Это не соответствует традиционному представлению о фазово-структурных изменениях V_2O_5 в процессе глубокого литирования.

В связи с этим, основной целью данной работы является уточнение границ существования фаз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при электрохимическом внедрении ионов лития. Кроме того, было исследовано влияние типа проводящей добавки на удельные характеристики электродов на основе $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. В ходе проведенной работы решались следующие задачи: синтез и исследование структурных свойств проводящих добавок на основе производных графена; формирование электродов на основе V_2O_5 и различных проводящих добавок, а также исследование их электрохимических характеристик; исследование влияния типа/количества проводящей добавки (коммерческая сажа, восстановленный оксид графена (ВОГ), углеродные нанотрубки) на удельные характеристики электродов;

исследование фазового состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в процессе литирования/делитирования методом рентгенофазового анализа.

ВОГ был получен путем гидротермального восстановления оксида графена ($T=180^\circ\text{C}$, время – 4 часа), синтезированного методом Хаммерса. Структура и свойства проводящих добавок исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Электронная проводимость добавок оценивалась с помощью четырех-зондового метода. Элементный состав проводящих добавок устанавливали РФЭ-спектроскопией. Положительные электроды получали посредством нанесения на алюминиевую фольгу пасты на основе V_2O_5 , проводящей добавки и полимерного связующего (PVDF). В качестве растворителя использовался N-метил-2-пирролидон. Морфология электродов исследовалась с помощью РЭМ. Электрохимические измерения проводились в кнопочных элементах питания формата 2032. В качестве противоиэлектрода использовали металлический литий, либо электрод на основе $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В качестве электролита использовался 1М раствор LiClO_4 в ЭК/ДМК, либо в ПК/ДМЭ. Состав фаз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ исследовали методом *in situ* рентгенофазового анализа. Для этого электрохимическую ячейку разряжали на токе 20 мкА до 2,1 В и проводили *in situ* съёмку дифрактограмм.

В работе было показано, что использование ВОГ в качестве проводящей добавки позволяет достичь удельной ёмкости катодного материала на основе V_2O_5 более 300 мАч/г, что значительно превышает ёмкость электродов на основе коммерческой сажи. Ресурсные электрохимические испытания образцов отразили высокую стабильность материала, что подтверждает более глубокое литирование без образования ω -фазы. Такое поведение материала может быть связано с более однородным распределением частиц графена по объёму катодного покрытия и с большей площадью контакта с частицами активного вещества, в отличие от сферических частиц сажи, обеспечивая тем самым лучший электронный транспорт в катодном материале. Данная особенность микроструктуры электрода позволяет проводить более однородное и глубокое литирование частиц V_2O_5 . Предположение о более однородном распределении ВОГ подтверждают данные РЭМ, согласно которым в композите с сажой наблюдается множество агломератов V_2O_5 , которые не контактируют с углеродной добавкой, в то время, как чешуйки ВОГ равномерно покрывают кристаллы активного материала. Данные рентгенофазового анализа согласуются с ранее описанными в литературе фазовыми превращениями и подтверждают предположение о более глубоком литировании материала: существовании обратимых форм $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, где $x>2$.

Таким образом, в результате работы была уточнена граница стабильности фазы $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и достигнуты значения удельной энергоёмкости пентаоксида ванадия, превышающие классические представления.

Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима

Нестеров А.В.

Руководители: к.х.н., доцент Коваленко Н.А., м.н.с. Дзубан А.В.

В настоящее время для получения РЗЭ высокой чистоты используют, чаще всего, технологию жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов. Несмотря на длительное (не менее полувека) использование экстракции, условия проведения процессов подбираются, как правило, экспериментально, строгой физико-химической модели процессов не существует, термодинамические свойства фаз, представленные в литературе, разрознены и внутренне не согласованы. Для оптимизации условий разделения и выделения солей РЗЭ необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентной (от 4-х и более компонентов) водно-органической солевой системы.

В общем случае для этого необходимо обладать информацией о физико-химических свойствах как минимум в двойных и тройных подсистемах. Среди всех РЗЭ, соли празеодима и неодима являются, как правило, наиболее преобладающими в исходных маточных растворах. Также в смесях достаточно часто присутствует высаливатель, как правило, нитрат щелочноземельного металла. В качестве объекта исследования в данной работе мы выбрали азотнокислые растворы нитратов кальция, празеодима и неодима.

Целью настоящей работы стало описание фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-твёрдое в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Для достижения поставленной цели в ходе работы были сформулированы следующие задачи: критический анализ имеющихся литературных данных, измерение давления пара и измерение плотности растворов в тройных подсистемах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, выбор термодинамической модели для описания свойств фаз и оптимизация её параметров.

Одним из наиболее удобных способов определения термодинамических свойств компонентов в системах с летучими компонентами является измерение давления пара. В литературе описано большое количество методов исследования равновесия жидкость – пар. Для водных растворов солей, не содержащих азотную кислоту, то есть с одним летучим компонентом – водой, мы остановили свой выбор на статическом методе, который заключается в непосредственном измерении давления насыщенного пара над жидкостью при постоянной температуре. Он прост в реализации и не требует больших объемов веществ. Азотнокислые растворы изучали методом переноса: при пропускании тока инертного газа над исследуемым раствором поток насыщается парами летучих веществ. Анализируя количества веществ, переносимых определённым объёмом газа, можно рассчитать их парциальные давления.

В результате было измерено давление паров при 15, 25 и 35°C над 12 водными растворами в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с точностью не хуже 1% статическим методом и определено парциальное давление воды и азотной кислоты над 6 азотнокислыми растворами нитрата кальция при 25°C с точностью не хуже 1% методом переноса. Для обеспечения возможности представления и работы с результатами измерений в различных концентрационных шкалах для всех растворов после измерений давления пара была также определена плотность.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в изучаемых системах проводили при помощи модели Питцера. На основе модели Питцера для бинарных подсистем с добавлением параметра тройного взаимодействия удалось описать свойства растворов тройных систем.

Публикации студента: <https://istina.msu.ru/profile/alexnest87/>

1. Нестеров А.В. *Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима*// **Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы–2018»**, 9-13 апреля 2018 - Издательство «Перо» Москва, 2018, С. 933, <https://istina.msu.ru/collections/108864671/>
2. Dzuban A.V., Nesterov A.V. *Thermodynamic properties of ternary aqueous solutions in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$* // **Abstracts of the XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017, June 26-30, Academgorodok, Novosibirsk)**. - NIIC SB RAS Novosibirsk, 2017, P. 235, <https://istina.msu.ru/collections/64151967/>
3. Dzuban A.V., Nesterov A.V. *Thermodynamic properties of mixed solutions of rare earths and calcium nitrates*// **29th European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT-2017)**, Bucharest, Romania, 18-21 May 2017, Book of Abstracts, 2017, P. 256, <https://istina.msu.ru/publications/article/71975994/>

4. Нестеров А.В., Дзубан А.В. Термодинамические свойства растворов в системе $H_2O - HNO_3 - Ca(NO_3)_2 - Pr(NO_3)_3$ // **Материалы VII научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2016»**, [Электронный ресурс], Издательство «Перо» Москва, 2016, С. 682, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
5. Polyakov A.Yu, Nesterov A.V., Goldt A.E., Zubyuk V., Dolgova T., Yadgarov L., Visic B., Fedyanin A.A., Tenne R., Goodilin E.A. *Optical properties of multilayer films of nanocomposites based on WS2 nanotubes decorated with gold nanoparticles*// **Journal of Physics: Conference Series**, V.643, №1, DOI: [10.1088/1742-6596/643/1/012046](https://doi.org/10.1088/1742-6596/643/1/012046)
6. Polyakov A.Yu, Nesterov A.V., Goldt A.E., Lebedev V.A., Tenne R., Goodilin E.A. *Synthesis and study of ordering in thin films of nanocomposites based on WS2 nanotubes and gold nanoparticles*// **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**, V. 2, Интерконтакт Наука Москва, 2015, P. 556–559, <https://istina.msu.ru/publications/article/11089736/>
7. Нестеров А.В., Поляков А.Ю. Синтез и исследование оптических свойств плёнок композитного наноматериала на основе нанотрубок WS2 и наночастиц золота// **Тезисы докладов на Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2015»** - Макс Пресс Москва М Москва, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7116.htm

Сопоставление свойств 3- и 4-замещенных N-этил анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты как новых материалов для экстракционного разделения f-элементов.

Хворостинин Е.Ю.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Борисова Н.Е.

Одна из наиболее важных проблем радиохимии - переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов (ВАО). В связи с темпами развития ядерной энергетики, актуальность переработки только растет. К сожалению, экстрактанты, применяемые в экстракционных технологиях (SANEX, GANEX, TRUEX), обладают рядом существенных недостатков: недостаточной радиационной и химической стойкостью, низкой селективностью и эффективностью. Многие из применяемых соединений после окончания циклов экстракции и переработки оставляют твердые радиоактивные остатки (фосфор или серу содержащие ВАО), которые трудно хранить. На данный момент существует концепция лигандов CHNO типа, которые не оставляют твердых остатков. К такому концепту лигандов относятся анилиды 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты.

Целью данной работы является изучение комплексообразование по отношению к f-элементам и экстракционных свойств 3- и 4-замещенных анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты. Задачами данной работы является получение 3- и 4-замещенных анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты и их комплексов с f-элементами, изучение влияния заместителей на константы равновесия реакции комплексообразования и экстракционные свойства.

Синтез анилидов проведен согласно схеме 1. На первом этапе были синтезированы соответствующие замещенные анилины **1** и **2**, для их получения были использованы две принципиально разные схемы синтеза, отталкиваясь от доступных исходных реагентов. В дальнейшем, анилины вводи в реакцию с хлорангидридом 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты и получали амиды **3** с умеренными выходами. Строение всех полученных соединений установлено на основании данных физико-химических методов анализа, а состав подтвержден данными элементного анализа или масс-спектрометрии

высокого разрешения. В работе также были использованы соединения, синтезированные в лаборатории ранее.

Для синтезированных соединений, а также их изомеров, полученных в лаборатории ранее, исследованы реакции комплексообразования с ионами f-элементов в растворе методом спектрофотометрии. В работе были исследованы диапазоны низких концентраций исходных реагентов (около $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-5}$ М). Состав комплексов в растворе определен с помощью метода изомолярных серий (метод кривых Жоба) и титриметрического метода. Состав комплексов 1:1. Константы равновесия реакций комплексообразования были вычислены на основании данных спектрофотометрического титрования. Были получены логарифмы констант порядка 5-6, что говорит о прочном комплексообразовании.

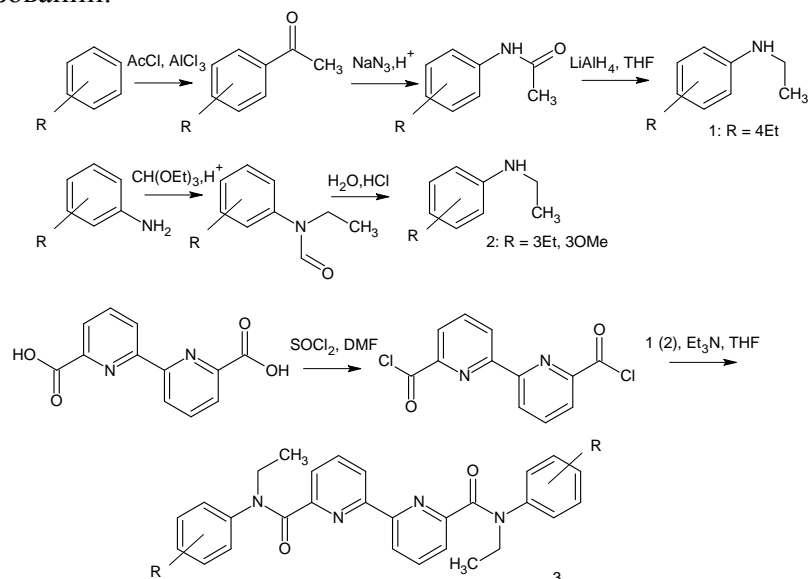


Схема 1. Методика синтеза

Экстракционные исследования были выполнены по отношению к паре изотопов Eu-152/Am-241 в условиях радиометрических количеств ионов металлов. Извлечение проводилось из 3М азотной кислоты в 0.05М раствор органического реагента в нитробензоле. Методом гамма-спектрометрии были получены коэффициенты распределения и константы разделения (табл.1).

Таблица 1. Коэффициенты распределения и константы разделения Eu/Am

	4-Ome	4-Me	3-Et	3-Me
Коэф. распр. Am	6.45	6.07	19.7	16.5
Коэф. распр. Eu	0.64	0.72	1.9	1.39
Конст. разд. Am/Eu	10	8.44	10.37	11.87

На основании данных коэффициентов распределения и констант разделения можно судить о разумной селективности и потенциальной применимости в качестве экстрактантов.

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Кузовчиков С.В.

Руководители: д.х.н., проф. Успенская И.А., м.н.с. Максимов А.И.

Соединения лития широко применяются при производстве химических источников тока, керамики, стёкол, некоторых видов лубрикантов, лёгких сплавов. Существенная доля в потреблении соединений лития приходится на выплавку алюминия, спрос на соединения Li растёт в связи с развитием рынка электроприборов и электромобилей, для которых требуются литий-ионные аккумуляторы. Извлечение чистых солей лития из рапы (воды соляных озёр) экономически целесообразнее, чем вскрытие руды, поэтому многие производители обращают внимание на водно-солевые растворы как потенциальный источник литиевого сырья. Традиционный эмпирический подход к разработке схемы извлечения подразумевает подбор условий для каждого конкретного сырья и необходимость получения большого количества экспериментальных данных, что очень трудозатратно. Альтернативой эксперименту является построение термодинамических моделей изучаемых систем. Термодинамическая модель – это аналитическая зависимость энергии Гиббса системы от температуры, давления и состава. Термодинамическое моделирование многокомпонентной системы позволит оптимизировать условия максимального извлечения лития из сырья с любым исходным составом, а также даст возможность оценить перспективность разработки новых технологий выделения лития из морской воды и воды соляных озёр.

В настоящее время при построении термодинамических моделей многокомпонентных систем принято следовать схеме последовательного увеличения размерности задачи, т.е. сначала моделируются бинарные подсистемы, потом тройные и т.д. При этом очень важно при параметризации моделей систем малой размерности использовать надёжные исходные экспериментальные данные, что предполагает процедуру предварительной критической оценки имеющихся литературных данных.

Целью данной работы является моделирование термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ в широком температурном и концентрационном интервалах. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Критический обзор имеющихся экспериментальных данных. Определение областей устойчивости твёрдых фаз, существующих в исследуемой системе.
2. Анализ и выбор термодинамических моделей солевых систем, представленных в литературе.
3. Определение параметров выбранной (или выбранных) термодинамической модели систем $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ в широком температурном и концентрационном интервале (вплоть до насыщения).
4. Определение параметров тройного взаимодействия.

В процессе выполнения работы был использован следующий подход:

- 1) изучение системы ведется в порядке возрастания размерности – индивидуальные вещества, бинарные подсистемы, тройная система.
- 2) проверка адекватности моделей, представленных в литературе.
- 3) для подсистем, термодинамические модели которых в литературе отсутствуют, проведение полной процедуры оптимизации.

Расчётная часть работы была выполнена в программной среде MATLAB, при этом были использованы современные методы расчётной химической термодинамики.

Разработка и усовершенствование оригинального программного обеспечения была одной из задач, поставленной в ходе этой работы.

Основными результатами этой работы по изучению и моделированию термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ являются:

- 1) Определение параметров термодинамической модели Питцера для систем $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
- 2) Определение параметров стабильности для твёрдых фаз, существующих в системах $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.
- 3) Описание фазовых равновесий в тройной системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты могут быть использованы при моделировании процесса извлечения соединений лития из морской воды и рапы из солёных озёр. Термодинамические свойства индивидуальных фаз, изо- и политермические сечения фазовых диаграмм являются фундаментальными физико-химическими характеристиками и представляют интерес для фундаментальной науки как справочные данные.

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

1. Кузовчиков С.В., Максимов А.И. *Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl}$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{SO}_4$* // **Материалы IX научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы – 2018»** 9 – 13 апреля 2018, М: «Перо», 2018, С. 926, <https://istina.msu.ru/collections/108864671/>
2. Косова, Д.А., Кузовчиков С.В., Дружинина А.И., Тифлова Л.А., Монаенкова А.С. *Термодинамические и термохимические свойства гексагидрата сульфата аммония магния $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$* // **Конференция по термическому анализу и калориметрии (RTAC-2016)**, Санкт-Петербург, 2016, С. 277–281, <https://istina.msu.ru/collections/28482732/>
3. Kosova, D.A., Kliueva A.A., Kuzovchikov S.V, Uspenskaya I.A. *Phase equilibria in binary systems urea - ammonium methanesulfonate and water - ammonium methanesulfonate* // **Summer School and Workshop in Calorimetry 2016**, Lyon, 2016, P. 3, <https://istina.msu.ru/collections/28482844/>
4. Кузовчиков С.В., Косова Д.А., Дзубан А.В. *Синтез и термоаналитические исследования гексагидрата сульфата аммония-магния* // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Звенигород, 13 - 15 ноября 2015 г, 2015, С. 126–127, <https://istina.msu.ru/collections/11653580/>

Синтез и оптические свойства твердых растворов в тройной системе CsI-CuI-AgI

Колесников Е.А.

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

В настоящее время активно разрабатываются различные типы фотовольтаических устройств, в том числе перовскитные солнечные ячейки, в которых роль светопоглощающего компонента играют сложные иодиды. Однако существенным недостатком большинства составов является склонность к деградации при окислении, воздействии ультрафиолетового излучения и других факторов. Перспективным выглядит путь использования неорганических иодидов, обладающих большей стабильностью, чем органо-неорганические составы. Практический потенциал могут иметь соединения со структурой, отличной от перовскита, однако имеющие небольшие значения запрещенной

зоны (1,2-1,8 эВ). Для этого объектом исследования была избрана тройная система CsI-CuI-AgI.

Целью работы было изучение оптических и люминесцентных свойств соединений в тройной системе CsI-CuI-AgI. В ее рамках решались задачи по синтезу двойных иодидов в тройной системе CsI-CuI-AgI, изучению фазовых равновесий и областей гомогенности в бинарной системе CsCu₂I₃-CsAg₂I₃, полученных методом твердофазного синтеза, исследованию спектров оптического поглощения и люминесцентных спектров составов в бинарной системе CsCu₂I₃-CsAg₂I₃, а также изучению времени жизни носителей заряда индивидуальных соединений и твердых растворов в системе CsI-CuI-AgI, анализ квазибинарности сечения Cs₃Cu₂I₅-Cs₂AgI₃.

Для получения соединений тройной системы CsI-CuI-AgI использовался твердофазный метод синтеза в ампуле при пониженном давлении по реакции $(1+y)\text{CsI}+x\text{CuI}+(2-x)\text{AgI}\rightarrow\text{Cs}_{1+y}\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x}\text{I}_{3+y}$. Анализ свойств полученных составов проводился с помощью методов рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии.

В результате были синтезированы образцы смешанных иодидов различных составов. Изучение их оптических и люминесцентных свойств показало значительно меньшее значение максимума фотолюминесценции по сравнению с оптической шириной запрещенной зоны, оцененной из данных СДО. Вероятной причиной этого является наличие глубоких примесных уровней, связанных с дефектностью. Также было показано, что в диапазоне составов от CsCu₂I₃ до CsAg₂I₃ возможно существование твердых растворов на основе CsCu₂I₃ (пространственная группа Cmcm) и CsAg₂I₃ (пространственная группа Pbnm). По спектрам СДО были оценены значения оптической E_g для соединений, находящихся в системе CsI-CuI-AgI. Обнаружено наличие состава, оптические характеристики которого сильно отличаются от других в данной системе.

Изучение оптических характеристик полученных соединений показало, что значение E_g у большинства образцов составляет более 3 эВ, однако состав CsCuAgI₃ имеет ширину запрещенной зоны менее чем 2 эВ, что позволяет использовать его в фотовольтаике.

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

1. Dustov M., Golovina D.I., Polyakov A.Y., Goldt A.E., Eliseev A.A., Kolesnikov E.A., Sukhorukova I.V., Shtansky D.V., Wolfgang G., Grigorieva A.V. *Silver Eco-Solvent Ink for Reactive Printing of Polychromatic SERS and SPR Substrates* // *Sensors*, 2018, V. 18, № 2, P. 521, DOI: [10.3390/s18020521](https://doi.org/10.3390/s18020521)
2. Колесников Е.А. *Оптические и люминесцентные свойства составов в тройной системе CsI-CuI-AgI* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля, 2018, Москва, Россия, <https://istina.msu.ru/conferences/108677320/>
3. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Шевельков А.В. *Синтез и исследование оптических свойств Cs_xCu₂I_{2+x} (x=1, 3)* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, тезисы докладов, 17-19 ноября, 2017, Звенигород, С. 70-71, <https://istina.msu.ru/conferences/86032796/>
4. Колесников Е.А. *Синтез и исследование свойств фазы CsCu₂I₃* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/55645477/>
5. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение плёнок ZnO для применения в солнечной энергетике* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**,

- сборник материалов, 22-25 ноября, 2016, Москва, Россия, С. 240-241, http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник%20материалов_НАНО_2016.pdf
6. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. *Obtaining of the thin layers of $CH_3NH_3PbI_3$ and ZnO for application in solar power engineering* // **3rd International Fall School on Organic Electronics**, book of abstracts, 18-23 September, 2016, Moscow Region, Russia, P. 81, http://www.ifsoe.ru/resources/2016/documents/book_of_abstracts_IFSOE.pdf
 7. Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение тонких композитных пленок $CH_3NH_3PbI_3/ZnO$ и $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ для применения в фотовольтаических устройствах* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, <https://istina.msu.ru/conferences/18686996/>
 8. Колесников Е.А., Белич Н.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение тонких композитных пленок $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ для применения в солнечной энергетике* // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 12-15 ноября, 2015, Звенигород, <https://istina.msu.ru/conferences/10655878/>
 9. Kolesnikov E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A. *Synthesis of $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ composite films for application in solar power engineering* // **2nd International Fall School on Organic Electronics**, 20-25 September, 2015, Moscow Region, Russia, <https://istina.msu.ru/conferences/10655878/>
 10. Колесников Е.А. *Получение тонких композитных пленок $CH_3NH_3PbI_3/TiO_2$ для применения в солнечной энергетике*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Новые люминесцентные материалы на основе комплексов лантанидов с ди-о-галогенанилидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты.

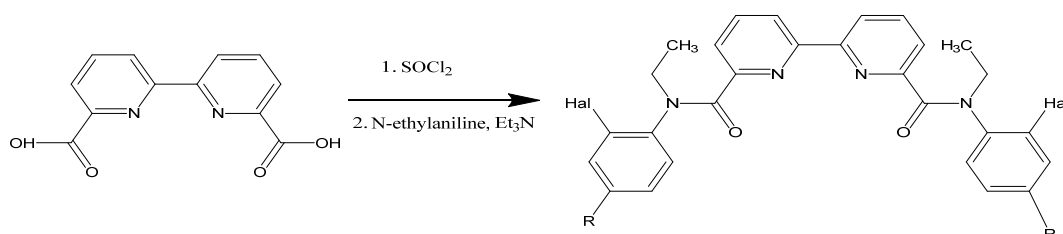
Чайкун К.В.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Иванов А.В.

В последнее время широко исследуются лиганды O,N,N,O-типа для связывания f-элементов, в частности диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Их комплексы с лантанидами представляют собой перспективные люминесцентные материалы. Известно, что введение тяжелых атомов в структуру лиганда улучшает люминесцентные свойства комплексов. Поэтому представляет интерес исследование новых лигандов, содержащих в структуре атомы галогенов.

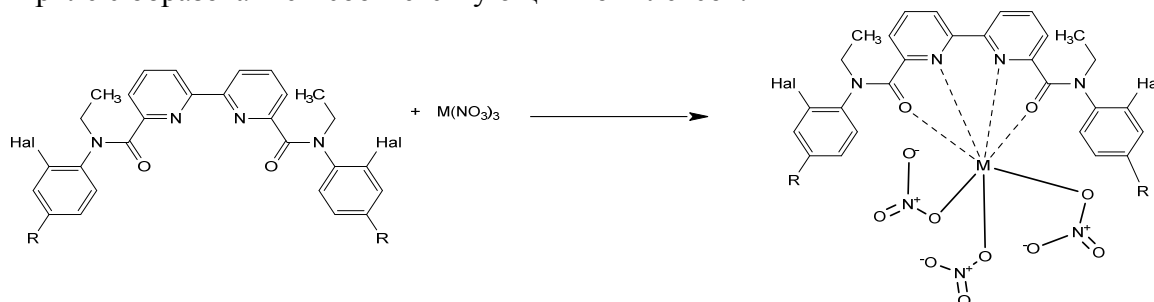
Целью данной работы является получение лигандов, содержащих атомы галогенов в своей структуре, на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, а также изучение люминесцентных свойств комплексов на основе таких лигандов. Для этого были поставлены следующие задачи: получить о-галогензамещенные анилины, провести ацилирование анилинов хлорангидридами кислот бипиридинового ряда, синтезировать комплексы f-элементов на основе полученных лигандов, изучить фотофизических свойства комплексов.

Ранее нами был предложен способ синтеза о-броманилинов. Для получения о-иоданилинов проводилось взаимодействие иода с анилином в среде метилен/вода/водный раствор $NaHCO_3$. На основе 2-бром-N-этиланилина, 4-алкил-2-бром-N-этиланилинов, 4-алкил-2-иод-N-этиланилинов нами синтезирован ряд диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты:



R= Et, n-Hex, cycloHex, Hal= Br, I.

Полученные лиганды взаимодействуют с нитратами редкоземельных элементов в ацетонитриле с образованием соответствующих комплексов:



M= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены различными физико-химическими методами (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, РСА).

Исследование фотофизических свойств галогенсодержащих комплексов, показало увеличение времени жизни люминесценции по сравнению с аналогичными соединениями, не содержащими в своей структуре атомов галогенов.

Таким образом, в ходе работы получены комплексы f-элементов с галогенсодержащими лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и фенантролина, а также изучены люминесцентные свойства этих комплексов.

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

1. Ivanov A.V., Kharcheva A.V., Borisova N.E., Chaykun K.V. *Complexes of lanthanide nitrates with bis(2-bromoanilides) of 2,2'-bipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid. Investigation of luminescent properties* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School "Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds". Book of Abstracts.** Типография ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Nizhny Novgorod, 2017. P.148.
<http://chugaev2017.iomc.ras.ru/pdf/chugaev2017-book-of-abstracts.pdf>
2. Чайкун К.В. *Комплексы РЗЭ с новыми лигандами бипиридинового ряда. Исследование состава и люминесцентных свойств* // **Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»** [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2017, Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы, Неорганическая химия, студенты», 10-14 апреля 2017 г. МГУ, г. Москва, Россия, С.10,
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10951_doc_name.htm

Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами N,N',O,O'- типа методами ЯМР и ИК

Старостин Л.Ю.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Борисова Н.Е.

Комплексы лантаноидов с лигандами, содержащими пиридинный и бипиридинный фрагменты, являются интересными и перспективными люминесцентными материалами благодаря эффекту «антенны» – поглощению энергии лигандом и передаче её иону металла с последующим испусканием. В нашей лаборатории активно исследуются производные диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты строения **1** (Рис. 1). Исследования показали перспективность лантаноидных комплексов данных лигандов в качестве люминесцентных материалов. Наличие бензольного кольца в структуре лиганда предполагает зависимость люминесцентных свойств и строения итогового комплекса от типа и положения заместителей в бензольном кольце лиганда.

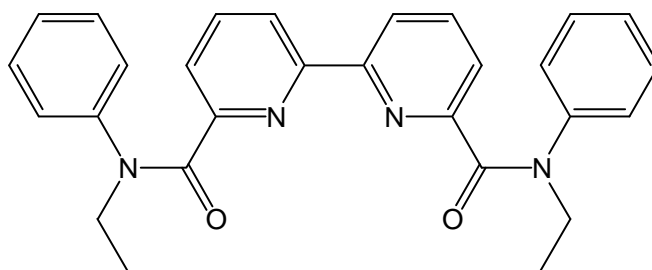


Рис.1. Лиганд строения 1.

Целью данной работы является исследование структуры комплексов лантаноидов с лигандами, имеющими заместители в различные положения в бензольном кольце и выявление зависимостей структуры от типа и положения заместителя.

Для исследования кристаллических комплексов сравнивались ИК-спектры для серии лигандов и комплексов ионов лантаноидов. Для исследования строения экстрагируемых комплексов в растворе сравнивались ПМР, 2D COSY и NOESY-спектры орто- и паразамещённых лигандов и их комплексов с ионами европия, самария и лантана.

По данным ИК-спектроскопии можно наблюдать смещение амидных полос в комплексах в область меньших волновых чисел в среднем на 25 см^{-1} относительно лигандов, для некоторых комплексов наблюдается расщепление полос поглощения. Положение характеристических полос поглощения комплексов слабо зависит от природы и положения заместителей.

В ПМР-спектрах комплексов самария наблюдается смещение сигналов протонов пиридиновой и N-этильной групп в область слабого поля, уширения пиков по сравнению с комплексами лантана не наблюдается. Сигналы протонов пиридиновой и N-этильной групп в комплексе европия уширены и смещены в область сильного поля относительно комплексов лантана; сигналы протонов бензольного кольца, пиридиновой и N-этильной групп в комплексе тербия уширены и смещены в область слабого поля по сравнению с комплексами лантана. При замещении орто-положения фенильной группы наблюдается асимметрия протонов N-этильной группы в случае комплексов тербия, самария и лантана и протонов N-этильной и N-ароматической групп в случае комплексов европия. Это объясняется действием двух факторов: затруднением вращения соответствующих групп с одновременным выходом иона металла из плоскости пиридиновых колец.

Следовательно, хотя метод ИК-спектроскопии позволяет установить комплексообразование по изменению характерных полос поглощения лиганда при образовании комплекса, но он не позволяет получать тонкие характеристики комплексов в

зависимости от заместителей. Метод ЯМР позволяет решать задачи установления строения комплексов в растворе на основании регистрации спектров на ядрах ^1H и ^{13}C , кроме того, он дает возможность оценки степени удаления протонов от магнитных ядер лантаноидов по анализу лантанид-индуцированного уширения сигналов.

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

1. Старостин Л.Ю. *Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами N,N'O,O'- типа методами ЯМР и ИК // Международный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2018» секция «Инновации в химии», 9-13 апреля, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113461030/>*
2. Старостин Л.Ю. *Получение компонентов композита «аэрогель/вискеры» на основе оксидов ванадия и исследование их физико - химических свойств// Материалы молодежного международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014», 7-11 апреля 2013 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2013, С.105, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_29_2737.htm*
3. Старостин Л.Ю., Балахонов С.В. *Синтез аэрогелей VO_x и создание катодов на их основе для литий-ионных аккумуляторов// Материалы молодежного международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013», 8-13 апреля 2013 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2013, С.128, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm*

Легирование полупроводниковых полимеров высшими фторидами фуллерена C_{60}

Кузнецова А.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Луконина Н.С.

Органическая электроника в настоящее время является активно развивающейся областью научного знания. Хотя большинство полупроводниковых приборов, используемых человечеством, построено на основе неорганических соединений, большое внимание в настоящее время сосредоточено на возможности замены неорганических соединений на органические. Это связано с рядом преимуществ органических полупроводников: (1) большое количество разнообразных органических соединений, среди которых можно найти материалы с требуемыми электронными характеристиками; (2) легкость и дешевизна технологии нанесения пленок органических соединений (в основном, растворные), возможность нанесения на гибкие подложки; (3) высокие коэффициенты поглощения материалов в видимом диапазоне, что позволяет делать очень тонкие пленки материалов; (4) малое число внутренних дефектов по сравнению с аморфными неорганическими полупроводниками. Транспортные характеристики основных носителей заряда играют ключевую роль при создании эффективных устройств, улучшение этих характеристик возможно контролируемым легированием.

Большинство органических сопряженных полимеров обладают дырочным типом проводимости, и поэтому для них рассматривают акцепторные примеси. Целью настоящей работы стало изучение возможности применения высокоакцепторных производных фуллеренов, высших фторидов $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ и $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$, в качестве легирующей добавки к поли(3-гексилтиофен-2,5-диилу) (РЗНТ) и поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV).

Наличие взаимодействия между высшими фторидами фуллерена и сопряженными полимерами подтверждено методом спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазоне. Так, в спектрах поглощения растворов смесей полимеров с легирующей добавкой зарегистрировано появление и рост новых полос поглощения с линейной

зависимостью от концентрации акцептора, связанных с образованием или анионов фторидов фуллерена, или комплекса с переносом заряда между органическим полупроводником и акцептором. Кроме того, показано, что высшие фториды эффективно тушат флуоресценцию выбранных полимеров. Исходные вещества и полученные смеси проанализированы методом масс-спектрометрии МАЛДИ.

Для пары РЗНТ/ $C_{60}F_{48}$ сконструированы устройства с архитектурой ИТО/не- или *p*-легированный полимер/Ag, и зарегистрированы их вольт-амперные характеристики. Нанесение активного слоя осуществляли методом центрифугирования. Варьирование растворителя для нанесения (хлорбензол, 1,2-дихлорбензол) позволило варьировать толщину получаемых пленок. Морфология активного слоя была исследована методом АСМ. Продемонстрировано увеличение подвижности носителей заряда в РЗНТ даже при небольших весовых количествах $C_{60}F_{48}$.

Публикации студентки: http://istina.msu.ru/profile/Anastasia_A_Kuznetsova/

1. Кузнецова А.А. *Изучение *p*-легирования органических полимеров фторсодержащими производными фуллерена*//**Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10 - 14 апреля 2017 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, С. 68, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/10317/uid86678_d97364e8968da3697e8bd67f3cf57a90530025d0.doc
2. Кузнецова Анастасия Андреевна. *Анализ базы данных "горячих" частиц Чернобыльского происхождения: размер и выгорание частиц западного следа и остальных направлений*//**Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11 - 15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 34, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/8609/uid86678_a515aad25dde3b23d123cd23b058b91a4d3911a3.doc
3. Кузнецова Анастасия Андреевна. *Диагностика лавовых включений и топливных горячих частиц для прогнозирования дальнейшего разрушения чернойбыльской «лавы»*//**Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13 - 17 апреля 2015 года, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 38, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/7116/uid86678_9ebef13e0ee6b6e9c39c8d05b5f9450bbd70d177.doc

Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с некоторыми гетероароматическими кислотами

Кошелев Д.С.

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

Координационные соединения (КС) лантанидов перспективны для использования в качестве люминофоров в таких востребованных областях как биовизуализация и OLED (Organic Light-Emitting Diode) из-за своих уникальных люминесцентных свойств. Общим требованием к люминесцентному материалу является наличие высокого квантового выхода, однако существуют также специфические требования к физико-химическим свойствам вещества в зависимости от применения. Например, для биовизуализации необходима высокая растворимость, высокое поглощение органического лиганда и нетоксичность, а для OLED – высокая подвижность носителей заряда и растворимость или летучесть. По данным литературы основными изучаемыми объектами для этих применений среди КС лантанидов, являются β -дикетонаты и ароматические

карбоксилаты. Так, β -дикетонаты обладают высокой растворимостью и летучестью, однако оптически малостабильны. Ароматические карбоксилаты лантанидов отличаются значительной стабильностью, но обычно малорастворимы. В данной работе для решения проблемы растворимости ароматических карбоксилатов лантанидов предлагается использовать в качестве анионных лигандов в составе КС лантанидов анионы сопряженных гетероароматических кислот. Ожидается, что высокое сопряжения и наличие гетероатома также приведет к росту поглощения, растворимости и стабильности КС в растворе, а также к повышению подвижности носителей заряда. В качестве таких кислот были выбраны бензофуран-2-карбоновая (H(bfc)), бензоксазол-2-карбоновая (H(boz)), бензотиазол-2-карбоновая (H(btz)) и 1-нафтотиазол-2-карбоновая (H(ntz)) кислоты (Рис. 1), отличающиеся природой и количеством гетероатомов в своем составе, а также степенью сопряжения.

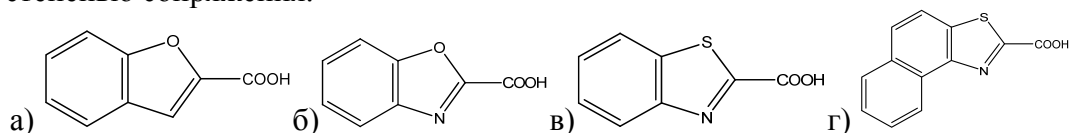
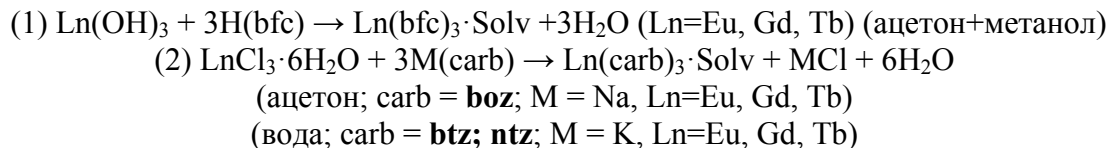


Рис. 1. Синтез и структурные формулы: а) бензофуран-2-карбоновой (H(bfc)), б) бензоксазол-2-карбоновой (H(boz)), в) бензотиазол-2-карбоновой (H(btz)) г) нафтотиазол-2-карбоновой (H(ntz)) кислоты

Таким образом, целью настоящей работы стал синтез КС лантанидов с анионами вышеперечисленных гетероароматических кислот и их тестирование в качестве люминесцентных материалов. В задачи работы входили: 1) синтез гетероароматических кислот, 2) синтез КС с анионами полученных кислот, 3) изучение люминесцентных и физико-химических свойств полученных КС, 4) тестирование полученных КС как люминесцентных материалов.



Все кислоты были ранее описаны в литературе, но в нашей работе методики их синтеза были оптимизированы или разработаны заново. Поскольку кислоты H(boz) и H(btz) имеют склонность к декарбоксилированию в водном растворе, их выделяли в виде солей Na(boz) и K(btz). Соответственно, для получения КС лантанидов в растворе были использованы реакции нейтрализации (1) и обмена (2). Состав полученных соединений был подтвержден совокупностью методов ТГА, РФА и элементного анализа.

Все соединения оказались хорошо растворимы в органических растворителях и достаточно растворимы в воде (вплоть до 1,75 г/л), а поглощение лигандов в их составе было достаточно велико – до $\epsilon=15000$ л/(моль·см) для бициклических кислот и до $\epsilon=64000$ л/(моль·см) для трипицлической. Все КС европия демонстрировали интенсивную люминесценцию за счет эффективной сенсibilизации иона европия анионными лигандами, что позволило успешно применить КС европия в биовизуализации [1] и OLED. Проведенные исследования показали, что полученные КС нетоксичны при концентрации 50 мкмоль/л в воде и 400 мкмоль/л в ДМСО и обладают подвижностью носителей заряда.

Таким образом, можно заключить, что направленный выбор лигандов – карбоксилат-анионов - действительно позволил получить растворимые КС европия для применения в биовизуализации и OLED.

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

1. Utochnikova V.V., Koshelev D.S. et al. *Europium 2-benzofuranoate: Synthesis and use for bioimaging* // **Opt. Mater. (Amst). North-Holland**, 2017. Vol. 74. P. 191–196, DOI: [10.1016/j.optmat.2017.05.038](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.05.038)
2. Utochnikova V. V., Koshelev D.S. et al. *Lanthanide heterometallic terephthalates: Concentration quenching and the principles of the “multiphotonic emission”* // **Opt. Mater. (Amst). Elsevier Ltd**, 2017. Vol. 74. P. 201–208, DOI: [10.1016/j.optmat.2017.02.052](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.052)
3. Кошелев Д.С., Уточникова В.В., Медведько А.В. *Люминесцирующие хорошо растворимые ароматические карбоксилаты лантанидов* // **Сборник тезисов XVI конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, г. Звенигород, 17-19 ноября 2017 г., <http://www.chem.msu.ru/rus/events/2017-11-act-inorg/>
4. D.S. Koshelev, Utochnikova V.V. *Multiphotonic emission in the complexes of lanthanids* // **Book of abstract of the 4th Conference-School for Young Researchers «Physicochemical Methods in Coordination Chemistry»**, 2-6 октября, 2017 г, Н.Новгород, Россия, С. 180, <http://chugaev2017.iomc.ras.ru/pdf/chugaev2017-book-of-abstracts.pdf>
5. Кошелев Д.С., Гришко А.Ю., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства биметаллических комплексов лантанидов* // **Сборник тезисов XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, 23-28 апреля 2017 г. г. Уфа, Россия, С.18, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
6. Кошелев Д.С., Уточникова В.В., Медведько А.В. *Кумарилат европия для люминесцентной биовизуализации* // **Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»** [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2017, Секция «Инновации в химии: достижения и перспективы, Неорганическая химия, студенты», 10-14 апреля 2017 г. МГУ, г. Москва, Россия, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10951.htm
7. Кошелев Д.С., Гришко А.Ю., Уточникова В.В. *Люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов и дибензоилметанатов лантанидов* // **Сборник тезисов конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, 18-20 ноября 2016 г. г. Звенигород, С.69, <http://www.chem.msu.ru/rus/events/2016-10-act-inorg/>
8. Кошелев Д.С., Уточникова В.В. *Влияние времени жизни возбужденного состояния лантанида на люминесцентные свойства гетерометаллических терефталатов состава $(Ln_xY_{1-x})_2(tph)_3 \cdot 4H_2O$ ($Ln=Eu, Tb$)* // **Материалы международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**. Секция: «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», г. Москва, Россия, 11-15 апреля 2016 г. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm

Комплексы тербия и европия с замещенными бензойными кислотами и их применение в органических светодиодах

Асландуков А.Н.

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

В течение последних нескольких десятилетий координационные соединения (КС) лантанидов находят применение во многих областях исследований, в том числе в качестве эмиссионных слоев для органических светоизлучающих диодов (OLED). В качестве люминесцентных материалов среди множества классов КС лантанидов особый интерес заслуживают ароматические карбоксилаты, поскольку они обладают эффективной люминесценцией, высокой термической и УФ стабильностью. Однако их широкое

использование в качестве эмиссионных слоев затруднено, так как они не обладают собственной подвижностью носителей заряда. Для улучшения транспортных свойств эмиссионного слоя эмиттер вводят в слой транспортного материала — матрицы, — однако в случае КС лантанидов стандартный подход к выбору матрицы приводит к низкой эффективности электролюминесценции. В данной работе был применен новый подход к выбору матрицы, а именно использование в её качестве транспортного материала, который может непосредственно координировать ион лантанида и сенсibilизировать его люминесценцию.

Целью данной работы является разработка и использование этого нового подхода к выбору материала матрицы для создания эффективных OLED на основе карбоксилатов тербия и европия. В качестве объектов исследования были выбраны разнолигандные 2,3,5,6-тетрафторбензоаты европия $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ с молекулами матриц Q (Q = Phen, BPhen, Рис.1а) и 2-феноксibenзоаты тербия $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{PO}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ с молекулами матриц PO (PO = PO1-PO4, Рис.1б). Задачами являются: 1) синтез и определение состава данных комплексов, 2) изучение их фотолюминесцентных свойств, 3) тестирование полученных комплексов в OLED, 4) анализ полученных данных для определения перспективности предложенного подхода.

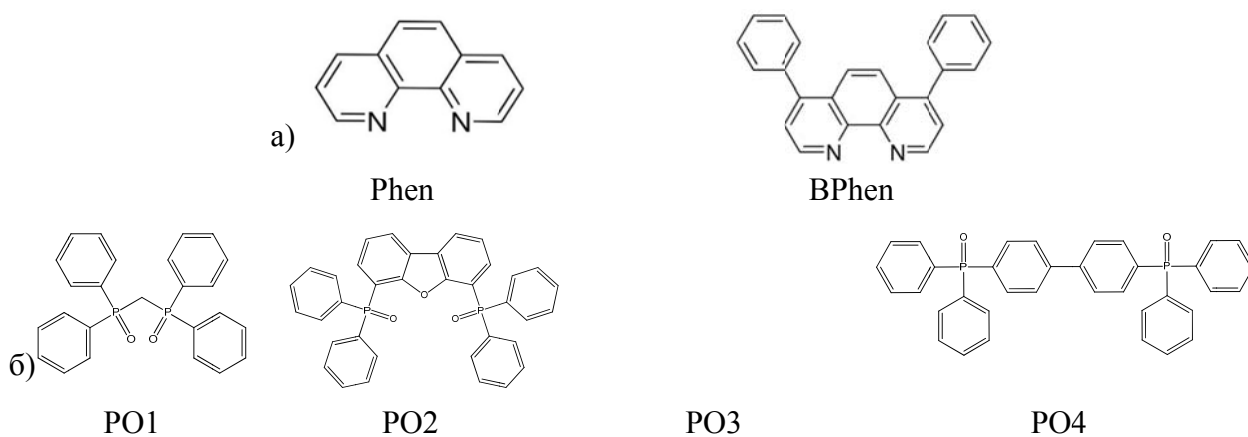


Рис.1 Молекулы материалов матриц для а) КС европия и б) КС тербия

Были синтезированы комплексы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ (Q=Phen, BPhen), $\text{TbCl}_3(\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{PO}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (PO=PO1-PO4), состав которых устанавливали по совокупности данных термического анализа и ^1H ЯМР спектроскопии. Все комплексы обладают интенсивной ионной люминесценцией. Квантовые выходы комплексов $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ (Q=Phen, BPhen) составляют 45%, а квантовые выходы комплексов $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{PO}) \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (L = Cl⁻, pobz⁻; PO = PO1-PO4) достигают 100%, что обусловлено эффективным переносом энергии $\text{Q} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и $\text{PO} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, соответственно.

Электролюминесценцию полученных соединений тестировали в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/EML/ETL/Al, где EML – эмиссионный слой, ETL – электрон-транспортный слой (TAZ, TPBi или BPhen). Оказалось, что в отсутствие матрицы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ не обладают электролюминесценцией вплоть до пробоя, что связано с чрезвычайно низкой подвижностью носителей заряда. Введение эмиттеров в матрицы приводит к возрастанию токов, в результате чего в спектре электролюминесценции появляются узкие эмиссионные полосы ионной люминесценции исследуемых комплексов (Рис. 2). Оптимизация гетероструктуры OLED позволяет достичь яркости 75 Кд/м² при 14В, что является рекордным значением для OLED на основе КС тербия, нанесенных из раствора.

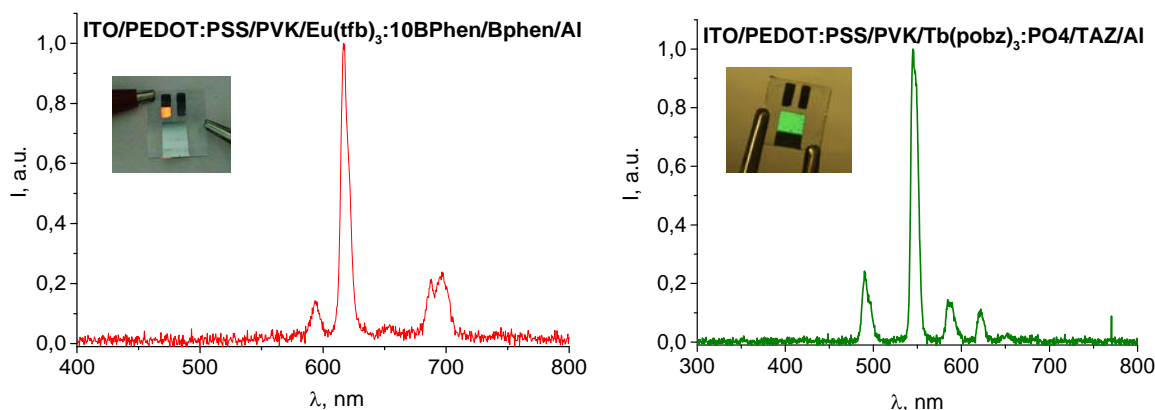


Рис.2 Спектры электролюминесценции OLED (во вкладках фотографии устройств)

Таким образом, на примере выбранных систем было показано, что предложенный подход работает и позволяет получить OLED с узкими эмиссионными полосами интенсивной ионной люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} .

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

1. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Lukasz M., Bushmarinov I.S., Vashchenko A.A., Kuzmina N.P. *Lanthanide tetrafluorobenzoates as emitters for OLEDs: New approach for host selection* // **Organic Electronics**, 2017, V. 44, P. 85–93, DOI: [10.1016/j.orgel.2017.01.026](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.01.026)
2. Utochnikova V.V., Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Zaitsev K.V., Kalyakina A.S., Averin A.A., Ananyev I.V., Churakov A.V., Kuzmina N.P. *Highly luminescent, water-soluble lanthanide fluorobenzoates: Syntheses, structures and photophysics. part II: Luminescence enhancement by p-substituent variation* // **European Journal of Inorganic Chemistry**, 2017, V. 2017, P. 107–114. DOI: [10.1002/ejic.201600843](https://doi.org/10.1002/ejic.201600843)
3. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Калякина А.С., Солодухин Н.Н., Асландуков А.Н., Bräse S., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные фторзамещенные ароматические карбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства, и органические светодиоды на их основе* // **Заявка на выдачу патента РФ № 2017124389**, 10.07.2017, положительное решение от 23.04.2018
4. Уточникова В.В., Ващенко А.А., Латипов Е.В., Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Далингер А.И., Петрашкевич М., Вацадзе С.З., Кузьмина Н.П. *Способ получения эмиссионного слоя на основе соединений редкоземельных элементов и органический светоизлучающий диод* // **Заявка на выдачу патента РФ № 2017116620**, 12.05.2017, положительное решение от 26.04.2018
5. Асландуков А.Н. *Комплексы тербия в OLED: новый подход к выбору материала матрицы* // **Материалы IX научной конференции студентов молодых ученых «Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018»**, 9-13 апреля 2018, С.384, <https://istina.msu.ru/publications/article/113251691/>
6. Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Hoffmann M., Уточникова В.В. *Замещенные бензоаты европия и тербия в OLED* // **Материалы Всероссийской конференции «IV Российский день редких земель»**, 15-16 февраля 2018, ИНЭОС РАН, 2018, <https://istina.msu.ru/publications/article/113251656/>
7. Асландуков А.Н., Горячий Д.О., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Lanthanide aromatic carboxylates as emitters for OLEDs: New approach for host selection* // **Book of Abstracts of 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds»**, Nizhny Novgorod, 2017, P. 158, <https://istina.msu.ru/publications/article/81544523/>

8. Latipov E.V., Aslandukov A.N., Vashchenko A.A., Utochnikova V.V. *The peculiarities of lanthanide aromatic carboxylate use in OLEDs* // **Book of Abstracts of MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop: Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, Moscow, 2017, P. 70, <https://istina.msu.ru/publications/article/78583436/>
9. Асландуков А.Н. *Паразамещенные тетрафторбензоаты лантанидов: синтез, строение и люминесцентные свойства* // **Материалы XXVII Менделеевской конференции молодых ученых**, Уфа, 2017, С. 6, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
10. Асландуков А.Н. *Тетрафторбензоат европия для OLED: новый подход к выбору материала хоста* // **Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2017, <https://istina.msu.ru/publications/article/78583478/>
11. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н. *Синтез и изучение люминесцентных характеристик координационных соединений лантанидов с модифицированной пентафторбензойной кислотой* // **Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
12. Асландуков А.Н. *Фото- и электролюминесцентные свойства 2,3,5,6-тетрафторбензоата европия* // **XV Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**. Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 18-20 ноября 2016 г., С. 27-28, <https://istina.msu.ru/publications/article/61961227/>
13. Solodukhin N.N., Aslandukov A.N., Kalyakina A.S., Zaitsev K.V., Utochikova V.V. *Substituted tetrafluorobenzoic acids and luminescent lanthanide complexes based on them* // **Book of Abstracts of XVII International Krutyn Summer School 2015**, Poland, Warsaw, 2015, P. 37, <https://istina.msu.ru/publications/article/10324286/>
14. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н., Калякина А.С., Зайцев К.В., Уточникова В.В. *Синтез и исследование люминесцентных свойств паразамещенных тетрафторбензоатов лантанидов* // **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. 31-32, <https://istina.msu.ru/publications/article/11622000/>
15. Асландуков А.Н., Солодухин Н.Н. *Синтез и изучение люминесцентных характеристик координационных соединений лантанидов с модифицированной пентафторбензойной кислотой* // **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13-17 апреля 2015 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Покрытие частиц феррофосфата лития проводящим полимером и свойства катодного материала на их основе

Ярчук А. Р.

Руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Е. А.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее положение на рынке автономных источников питания. Они широко применяются в военной технике, медицине, измерительных и вычислительных приборах, а также бытовых и

промышленных электронных устройствах. Несмотря на большой объем производства литий-ионных аккумуляторов, проблема повышения их эффективности и удешевления до сих пор остается весьма актуальной, о чем свидетельствует большое количество публикаций и конференций по данной тематике. При этом особое внимание уделяется материалам положительного электрода (анода); в промышленном производстве литий-ионных аккумуляторов в основном используется весьма дорогостоящий и токсичный LiCoO_2 . В связи с этим актуальна задача поиска материалов, способных его заменить. Наиболее перспективной альтернативой на сегодняшний день является LiFePO_4 . Обладая высоким напряжением разряда (3,45 В) и высокой теоретической удельной емкостью (170 мА·ч/г), катодные материалы на основе LiFePO_4 отличаются относительно низкой стоимостью, экологической безопасностью и термической устойчивостью в полностью заряженном состоянии. В то же время низкая электронная проводимость таких материалов (10^{-9} См/см) не позволяет достичь теоретически рассчитанной удельной емкости. Перспективными способами решения этой проблемы считаются модификация поверхности, создание углеродсодержащих композитов, катионное и анионное допирование, а также контроль размера и морфологии частиц LiFePO_4 .

Таким образом, целью данной работы является создание равномерного углеродного покрытия на поверхности частиц феррофосфата лития, позволяющего обеспечить высокую электропроводность катодного материала, благодаря которой возможно достижение теоретически рассчитанной удельной емкости LiFePO_4 на высоких скоростях разряда.

Изучение структуры коммерческого феррофосфата лития методом ПЭМ показало, что распространенный метод спекания частиц LiFePO_4 с сажей или органическими прекурсорами не позволяет достичь необходимого результата. Альтернативным решением является использование полимеров в качестве источника углерода. Известно, что поликонденсация допамина в присутствии различных материалов приводит к образованию на их поверхности равномерной пленки полидопамина, толщину которой можно контролировать путем изменения концентрации допамина в растворе и времени обработки.

В данной работе были изучены условия, влияющие на поликонденсацию допамина (рН, время, наличие посторонних ионов), а также отработана методика модификации катодных материалов полидопamiном с использованием частиц LiFePO_4 , полученных гидротермальным методом. При поликонденсации допамина в дисперсии частиц феррофосфата лития в течение 24 ч (массовое соотношение допамина к LiFePO_4 1:10) были получены частицы, покрытые слоем полидопамина толщиной 3–5 нм (рис. 1).

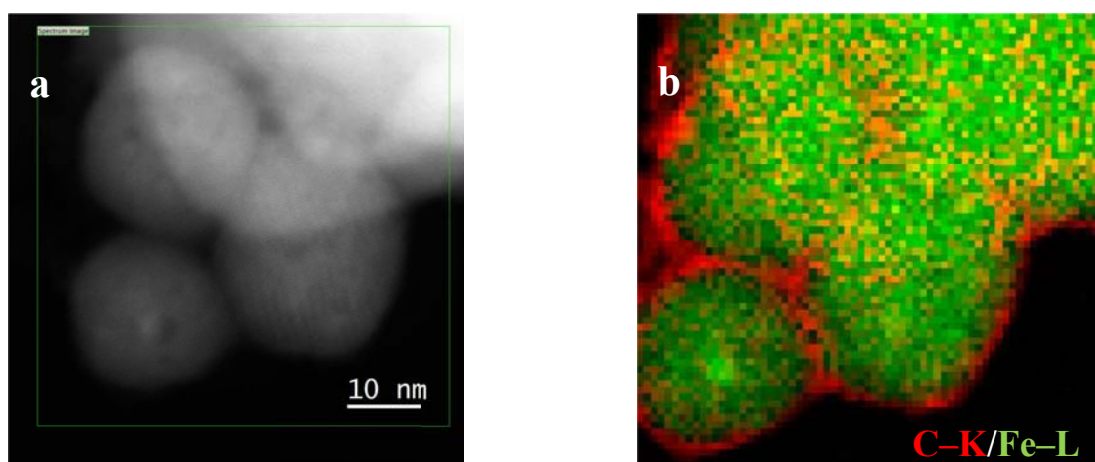


Рис. 1 Изображения частиц LiFePO_4 , покрытых слоем полидопамина, после отжига:
(а) сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (HAADF-STEM);
(б) спектроскопия характеристических потерь энергии электронами (EELS) C–K и Fe–L

Стабилизация полученных пленок была осуществлена путем высокотемпературного отжига. Изучение электрохимических свойств полученного материала показало, что модифицированные частицы обладают удельной емкостью ≈ 160 мА·ч/г. Аналогичным образом полидопамином был покрыт изоструктурный феррофосфат лития $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$.

Таким образом, покрытие частиц феррофосфата лития полидопамином позволяет достичь удельной емкости близкой к теоретической на высоких скоростях разряда. Кроме того, разработанный метод является универсальным и может быть использован для улучшения электрохимических свойств различных наноразмерных неорганических материалов.

Публикации студентки: https://istina.msu.ru/profile/Anna_Iarchuk/

1. Karpushkin E.A., Kharochkina E.S., Iarchuk A.R., Gallyamov M.O., Sergeyev V.G. *Hydrothermal Transformations of Ascorbic Acid*// **Russian Journal of General Chemistry**, 2017, том 87, № 12, С. 2858-2864, [DOI:10.1134/S1070363217120167](https://doi.org/10.1134/S1070363217120167)
2. Карпушкин Е.А., Харочкина Е.С., Ярчук А.Р., Галлямов М.О., Сергеев В.Г. *Гидротермальные превращения аскорбиновой кислоты* // **Журнал общей химии**, 2017, том 87, № 12, С. 2044-2051, <https://istina.msu.ru/publications/article/90005329/>
3. Ярчук А.Р. *Покрытие частиц феррофосфата лития полидопамином и свойства катодного материала на их основе* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 2018], М: Макс-пресс, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/110584097/>
4. Ярчук А.Р. *Модификация частиц феррофосфата лития полидопамином и катодный материал литий-ионных аккумуляторов на их основе* // **Материалы научной студенческой конференции ВМС**, 2017, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/94138227/>
5. Ярчук А.Р. *Модификация частиц феррофосфата лития полидопамином и катодный материал литий-ионных аккумуляторов на их основе* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 2017, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/index.htm
6. Ярчук А.Р. *Влияние условий гидротермального синтеза LiFePO_4 на состав и морфологию продукта (Стендовый)*// **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, СамГТУ, 2016 [Электронный ресурс], С. 26, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
7. Ярчук А.Р. *Влияние условий гидротермального синтеза LiFePO_4 на состав и морфологию продукта (Устный)*//**Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 2016, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/index.htm
8. Iarchuk A., Karpushkin E., Bogomolov A. *Combined analysis of X - ray diffraction patterns and IR spectra of LiFePO_4 (Стендовый)*// **Tenth Winter Symposium on Chemometrics**, Самара, Россия, 2016, [Электронный ресурс], с 42, <http://wsc.chemometrics.ru/media/files/conferences/wsc10/documents/WSC-10%20abstract%20book.pdf>

Керамические биокompозиты в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$

Милькин П.А.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., асп. 1 г/о Орлов Н.К.

Несмотря на все преимущества аутотрансплантатов как золотого стандарта в регенеративной медицине костной ткани, их большими недостатками являются большой период времени восстановления кости, ограниченная доступность и самое важное – необходимость повторного хирургического вмешательства. Перспективными материалами, решающие данные проблемы, являются синтетические костные трансплантаты, в частности керамические материалы на основе биосовместимых фосфатов кальция. В идеальном случае, такой материал должен обладать достаточной растворимостью для постепенной замены имплантата нативной костной тканью; способствовать её росту (проявлять остеиндуктивные свойства), выделяя при растворении необходимые неорганические компоненты; иметь высокие прочностные характеристики для временного выполнения опорно-двигательных функций кости. В настоящее время чаще используют керамику на основе гидроксиапатита (ГА, основной неорганический компонент кости) и трикальциевого фосфата (ТКФ). Однако ввиду низкой резорбции этих фаз, имплантат неспособен полностью заместиться, повышая в результате вероятность повторного повреждения. Поэтому современные методики лечения требуют материалы с большей способностью к резорбции. Одним из способов повысить уровень резорбции является уменьшение энергии кристаллической решётки ТКФ путём замещения части ионов кальция на ионы щелочных металлов. Ранее было показано, что избыточное содержание натрия серьезно разупрочняет керамику, а высокое содержание калия ведет к цитотоксичности. Понимание условий и границ замещения предполагает знание фазовой диаграммы тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$, составы которой позволяют найти компромисс необходимых свойств биокерамики, исключая недостатки каждого из компонентов.

Целью данной работы является разработка керамических материалов для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью по сравнению с ГА и β -ТКФ, на основе фосфатов кальция и щелочных металлов тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$.

В работе были изучены процессы спекания тройных фосфатов кальция, калия и натрия, получены керамические образцы данных соединений различными методами, исследованы механические характеристики, а также изучена кинетика растворения керамических материалов на основе тройных фосфатов.

Синтезированные в работе материалы, в частности, промежуточная апатитоподобная фаза $\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_4$ (фаза “А”) обладает высокой растворимостью и может быть использована для создания на её основе резорбируемой биокерамики.

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

1. Орлов Н.К., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Милькин П.А. *Резорбция кальцийфосфатной биокерамики $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($M=\text{Na}, \text{K}$) в модельных растворах* // **Неорганические материалы**, 2018, Т.54, №8, С. 523-531, [DOI: 10.7868/S0002337X18050147](https://doi.org/10.7868/S0002337X18050147)
2. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *Фазовые равновесия в системе $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$* // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**, 2015, т.2., С. 577-581, <https://istina.msu.ru/publications/article/11119813/>

3. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Орлов Н.К., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Филиппов Я.Ю., Тихонов А.А., Милькин П.А., *Остеокондуктивная биокерамика в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-CaNaPO}_4\text{-CaKPO}_4$* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, 18 декабря 2017, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/91600906/>
4. Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Зуев Д.М., Путляев В.И., Милькин П.А., *Остеоиндуктивные композиты полимер(ПЛА, ПКЛ)/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ с улучшенными свойствами* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, Школа молодых ученых «Материалы для электрохимической энергетики», 17-19 ноября 2017, С. 99-100, <https://istina.msu.ru/publications/article/88762530/>
5. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Гаршев А.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *3D-печать резорбируемой остеокондуктивной биокерамики на основе порошков $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи**, 22-25 ноября 2016, С. 612-613, <https://istina.msu.ru/publications/article/36126000/>
6. Orlov N.K., Milkin P.A., Evdokimov P.V., Putlyayev V.I., *Thermal analysis study of phase transformation in the $\text{CaNaPO}_4\text{-CaKPO}_4$ system* // **Abstracts of XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016)**, 2016, V. 2, P. 269-272, <https://istina.msu.ru/publications/article/78214052/>
7. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *Макропористая биокерамика с различной морфологической архитектурой в сборник // Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий*, **Материалы конференции**, 21 – 23 апреля 2016, С. 63-64, <https://istina.msu.ru/publications/article/36403934/>
8. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А., *Формование остеокондуктивной кальцийфосфатной керамики методами 3d-печати* // **XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах**, 2016, Т. 2, С. 56-56, <https://istina.msu.ru/publications/article/28938705/>
9. Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Safronova T.V., Orlov N.K., Milkin P.A., *Phase equilibria in the $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ system*, **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»** // 2015, Т. 2, С. 577-577, <https://istina.msu.ru/publications/article/11109006/>

Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Санин А.О.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., Визгалов В.А.

Литиевые источники тока получили большое распространение в современной технике благодаря своим высоким удельным значениям мощности и запасаемой энергии. При этом необходимо отметить, что их разработка и совершенствование непрерывно продолжалась с 1990, когда компанией Sony были представлены первые коммерческие образцы литий-ионных аккумуляторов. Такой интерес ученых и инженеров к электрохимическим системам на основе лития объясняется тем, что в современном мире крайне актуальной является проблема создания безопасных аккумуляторов для электромобилей, портативных устройств и других областей современной техники, для работы которых нужны источники тока с высокими показателями удельной энергии и

мощности. Одним из перспективных вариантов решения этой проблемы являются твердотельные литий-ионные аккумуляторы. При создании твердотельных аккумуляторов необходим переход от традиционного дизайна литий-ионных аккумуляторов, использующего жидкие электролиты в качестве ион-проводящей среды, на дизайн, который основан на использовании полимерных или неорганических твердых электролитов в качестве проводника лития, обеспечивающего транспорт ионов лития между анодом и катодом (рис. 1). Переход к твердым электролитам в свою очередь ведет к необходимости разработки новых подходов к созданию анода и катода. В электродных материалах необходимо обеспечить хороший электронный, а также ионный транспорт, поэтому они должны представлять собой композит из высоковольтного интеркалирующего материала и суперионного проводника. Литий-ванадиевый фосфат $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) в качестве такого интеркалирующего материала и литий-алюминий-германиевый фосфат $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) в качестве твердого электролита являются перспективными кандидатами для создания композитного электродного материала. Благодаря схожим кристаллическим структурам у выбранных компонентов композита, можно рассчитывать на хорошее их спекание при создании катодного материала для твердотельных литий-ионных аккумуляторов, что является обязательным условием для работы твердотельного электрода.

Таким образом, в данной работе целью является разработка твердотельной ячейки литий-ионного аккумулятора с использованием композитного катодного материала на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$. Задачами являются получение $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, покрытого электропроводящим слоем углерода, в качестве активной компоненты электрода, ион-проводящей компоненты на основе $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, разработка метода получения композитных катодных материалов, оптимизация состава и условий синтеза композита, исследование фазового состава, микроморфологии и электрохимических свойств как отдельных компонент, так и композитного катодного материала в целом.

Для синтеза LAGP был применен метод кристаллизации стекла, так как этот метод позволяет осуществлять контролируемый рост частиц. Полученная стеклокерамика перемалывалась при помощи ступки и пестика, а также планетарной мельницы с целью получения тонкого керамического порошка. Для получения тонких литий-проводящих керамических мембран на основе порошка LAGP использовалась пленочная технология литья. Синтез LVP проводился с помощью твердофазного и гидротермального метода. В отличие от твердофазного, гидротермальный метод синтеза позволяет проводить тонкую настройку параметров системы. При этом литий-ванадиевый фосфат образуется в мицеллах на основе цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), которые в процессе термообработки в инертной атмосфере карбонизируются, становясь источником углерода. Для создания композитного электрода порошки индивидуальных компонент механически смешивались в необходимых соотношениях. Материал композитного катода наносили на мембрану LAGP или алюминиевую фольгу при помощи аэрографа или при помощи технологии пленочного литья.

В ходе синтеза интеркалирующей компоненты было показано, что микроморфология частиц зависит от концентрации СТАВ: при низких концентрациях получаются частицы произвольной формы малого размера, при увеличении концентрации получаются полые сферические частицы большего размера. При этом вне зависимости от содержания поверхностно активного вещества образцы LVP представляют собой однофазный порошок литий-ванадиевого фосфата. Частицы полученные гидротермальным методом по данным спектроскопии комбинационного рассеяния и растровой электронной микроскопии покрыты электропроводящим слоем аморфной сажи. Мембраны твердого электролита на основе LAGP имеют высокую ионную проводимость, достигающую $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 25°C . На основе частиц LVP, LAGP и сажи получены твердотельные композитные электроды. Показана работоспособность твердотельных ячеек на основе композитных катодов, при этом общий импеданс ячеек Li/LAGP/LAGP-

LVP-C соответствует ионной проводимости $1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. На ячейках Li/LAGP/LAGP-LVP-C показана обратимая интеркаляция/деинтеркаляция лития на потенциалах, соответствующих потенциалам внедрения и извлечения ионов лития в структуру литий-ванадиевого фосфата.

Таким образом, в данной работе была предложена и успешно опробована методика получения композитных катодных материалов для твердотельных литий-ионных аккумуляторов. Для достижения этой цели были получены частицы активного материала, покрытые электропроводящей сажей, частицы твердого электролита и предложен способ получения на их основе твердотельного электродного материала.

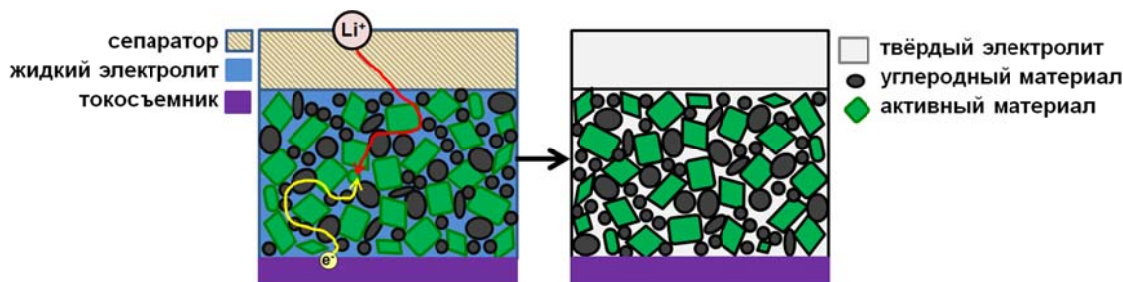


Рис. 1. Схематическое изображение полужеек классического литий-ионного аккумулятора с жидким электролитом (слева) и твердотельными композитными электродами (справа).

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

1. Санин А.О. *Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе материалов со структурой NASICON* // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018», <https://istina.msu.ru/publications/article/113263741/>
2. Санин А.О. *Композитные катодные материалы на основе литий-ванадиевых фосфатов для твердотельных литий-ионных аккумуляторов* // XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016», М.: МАКС Пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Санин А.О. *Мембраны твердого электролита на основе материалов со структурой граната для литиевых аккумуляторов* // XXVI Менделеевская конференция молодых ученых, Самара, 2016, стр. 23, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf

Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость

Садиков И.С.

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

В настоящее время нанопористые мембраны с диаметром пор 5-100 нм активно используются в мембранной технологии для проведения процессов ультра- и микрофльтрации, первапорации, подготовки попутного нефтяного газа и в качестве подложек при создании асимметричных мембран. Для разделения углеводородов из смесей попутного нефтяного газов используются полимерные мембраны, которые обладают высокой селективностью и низкой проницаемостью, но пластификация и деградация приводят к уменьшению селективности. В то же время нанопористые

мембраны обладают высокой проницаемостью, но низкой селективностью, для увеличения селективности существует способ модификации керамических мембран алкилфосфоновыми кислотами за счет наличия на поверхности мембраны гидроксильных групп.

Основной целью данной работы является увеличение селективности мембран анодного оксида алюминия по отношению к тяжелым углеводородам за счет изменения механизма диффузии путем модификации мембраны привитыми поверхностными соединениями. Для достижения данной цели были синтезированы и модифицированы мембраны анодного оксида алюминия. Полученные мембраны были изучены методами ИК и КР спектроскопии, термогравиметрии, а также были измерены газопроницаемость и газоселективность полученных мембран.

Анодное окисление алюминия проводили в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при различных напряжениях. Непроанодированный алюминий стравливали в смеси 5 % HCl и 0,25 М CuCl_2 . После этого проводили удаление барьерного слоя в 3 М H_3PO_4 . Полученные мембраны модифицировали путем продавливания 2,3 мМ раствора октадецилфосфоновой кислоты в этаноле. После модификации в поры гидрофобной мембраны был внедрен полидиметилсилоксан (ПДМС) путем продавливания 5 об. % раствора ПДМС в толуоле.

Была измерена газопроницаемость исходных мембран и мембран, модифицированных алкилфосфоновыми кислотами со средним диаметром каналов 40, 65, 80 нм. По результатам измерений установлено, что для исходных мембран проницаемость обратно пропорциональна корню из молекулярной массы газа, такая зависимость характера для диффузии Кнудсена. В результате модификации наблюдается падение проницаемости, однако появляется дополнительный вклад в проницаемость некоторых газов, который может быть связан с поверхностной диффузией. Несмотря на вклад поверхностной диффузии в перенос газа такие мембраны не являются селективными по отношению к тяжелым углеводородам, поскольку преобладающим механизмом массопереноса является диффузия Кнудсена. Подтверждение модификации было проведено методами ИК- и КР-спектроскопии – в спектрах исходных мембран отсутствуют колебания характерные для алкилфосфоновой кислоты, в то время как, в спектрах мембран, модифицированных октадецилфосфоновой кислотой, наблюдаются колебания функциональных групп $-\text{C}-\text{H}$.

В случае мембран со средним диаметром пор 20 нм и с диаметром пор в селективном слое 10 нм после модификации происходит уменьшение проницаемости бутана в 3,58 раз и составляет $2,94 \text{ н.м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$ и уменьшение проницаемости метана в 190 раз для метана и составляет $0,09 \text{ н.м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$, а селективность таких мембран для пар $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ возрастает до 9,04 и 4,35 соответственно.

Измерена проницаемость мембран, модифицированных ПДМС. Для данных мембран основным механизмом массопереноса является механизм растворения-диффузии газа в ПДМС, который является селективным по отношению к тяжелым углеводородам. Например, проницаемость бутана равна $0,3 \text{ н.м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$, а проницаемость метана равна $0,03 \text{ н.м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{час})$. Однако, проницаемость таких мембран уменьшается со временем в результате старения полимера. Селективность полученных мембран для пар газов $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ составила 12,63 и 6,86 соответственно. В КР-спектрах ПДМС модифицированных мембран, наблюдаются колебания функциональных групп $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, что свидетельствует о наличии полимера в поре мембраны анодного оксида алюминия.

Модификация алкилфосфоновыми кислотами мембран анодного оксида алюминия увеличивает вклад поверхностной диффузии для углеводородов, однако возможно перекрытие канала алкильными группами при этом происходит увеличение селективности по отношению к тяжелым углеводородам за счет возникновения механизма растворение-диффузия. После модификации мембраны ПДМС также наблюдается

увеличение селективности по отношению к тяжелым углеводородам характерного для механизма растворение-диффузия.

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

1. Садиллов И.С. *Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость*// **Материалы XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2018, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/111918576/>
2. Садиллов И.С. Петухов Д.И. *Модификация мембран анодного оксида алюминия, алкилфосфоновыми кислотами и полидиметилсилоксаном с целью увеличения их селективности по отношению к углеводородам*// **Материалы IV школы-семинара «наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» в 2017 году**, Сборник тезисов, с. 49, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/94425122/>
3. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилфосфоновыми кислотами*// **Материалы XXIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2017, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
4. Садиллов И.С. Петухов Д.И. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами*// **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. 107, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/56608102/>
5. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами*// **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, СамГТУ, 2016, с. 54, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
6. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами*// **Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
7. Садиллов И.С. *Исследование газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия, модифицированных алкилсиланами*// **Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13-17 апреля 2015 [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO₂ для применения в косметике

Иголина Е.Д.

Руководитель: к.х.н., асс. Колесник И.В.

Диоксид титана используется при производстве косметических средств уже более 40 лет. Он применяется в качестве пигмента белого цвета, а также, как физический фильтр ультрафиолетового излучения. Косметический пигмент на основе диоксида титана представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета с характерным размером частиц 100-300 нм, который обладает высоким солнцезащитным фактором, что позволяет

применять его в производстве солнцезащитной продукции. Однако, как известно из литературных данных, наночастицы оксида титана могут вызывать повреждение живых клеток или клеточных структур вследствие протекания фотокаталитических реакций и образования активных форм кислорода под действием света, что, в свою очередь, может приводить к окислительному стрессу клеток кожи и преждевременному старению. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть использование частиц аморфного оксида титана, не обладающего фотокаталитической активностью. Кроме того, современные косметические пигменты на основе диоксида титана не позволяют в полной мере маскировать морщины и другие недостатки кожи из-за низкой прозрачности и низкого коэффициента пропускания видимого света, которые, в свою очередь, можно оптимизировать путем изменения морфологии и размеров частиц.

В связи с этим, целью данной работы является получение сферических частиц TiO_2 и установление зависимости оптических свойств и потенциальной токсичности пигментов на основе данных частиц от их морфологии, дисперсности и кристаллической структуры. Для достижения цели были сформулированы следующие задачи: синтез аморфных и кристаллических сферических частиц, определение их фазового состава с помощью методов РФА и КР-спектроскопии, размера и микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии; изучение функциональных оптических свойств (солнцезащитный фактор SPF, коэффициент общего пропускания, коэффициент «мягкого» фокуса, укрывистость) пигментов на основе полученных микрочастиц и их сравнение с промышленными пигментами, определение токсичности пигментов путем измерения фотокаталитической активности и контроля образования свободных радикалов методом ЭПР.

В ходе данной работы нами были получены как аморфные, так и кристаллические микрочастицы TiO_2 с диаметрами от 0,35 мкм до 3 мкм. Аморфные сферические частицы были получены методом гидролиза алкоксида $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ в присутствии ионов Na^+ . С помощью отжига этих аморфных частиц были получены сферические микрочастицы анатаза и рутила. Также были синтезированы кристаллические частицы анатаза с применением метода гидротермального синтеза из водного раствора H_2TiCl_6 с добавлением H_2O_2 и NH_4F для обеспечения образования сферических частиц и добавлением NaCl для того, чтобы уменьшить степень агрегации частиц. Фазовый состав микросфер был установлен с помощью методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Морфология и размер частиц были изучены с помощью метода растровой электронной микроскопии.

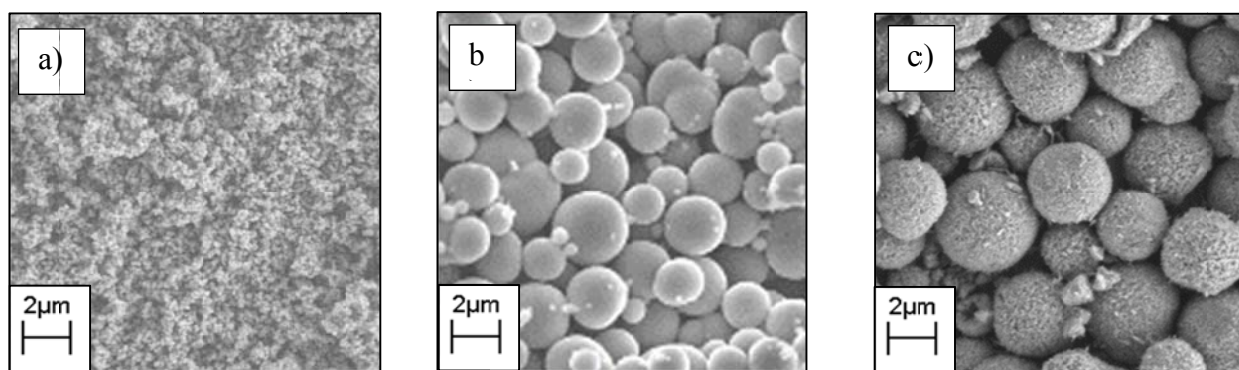


Рис. 1. a) Коммерческий пигмент (100-300 нм); b) Аморфные микросферы TiO_2 (0,8 – 2 мкм); c) Кристаллические микросферы TiO_2 (анатаз, 0,8 – 3 мкм).

Согласно серии измерений солнцезащитного фактора пигментов на основе полученных фаз TiO_2 с помощью метода спектроскопии в УФ-области спектра в режиме пропускания и сравнению их с коммерчески доступными пигментами, солнцезащитный фактор зависит от фазового состава сферических частиц. Так, солнцезащитный фактор

для сферических аморфных частиц составил 22,5, для анатаза - 18, для рутила – 16,2. В то же время, сферические частицы анатаза, полученные гидротермальным синтезом обладают наиболее высоким среди полученных частиц солнцезащитным фактором, который равен 38, что может быть связано с шероховатой поверхностью частиц. Более того, было установлено, что широко используемый коммерчески доступный косметический пигмент на основе SiO_2 обладает низким показателем SPF по сравнению с синтезированными в данной работе микрочастицами TiO_2 , что еще раз подтверждает то, что микрочастицы TiO_2 являются отличными претендентами для изготовления многофункциональных пигментов для изготовления косметической продукции. Безусловно, коммерчески доступные частицы TiO_2 обладают наибольшим показателем SPF, однако в связи с их малыми размерами они обладают высокой фотокаталитической активностью и, как следствие, более высокой потенциальной токсичностью. Так, фотокаталитическая активность коммерчески доступных пигментов, представляющих собой частицы размерами до 150 нм, достигает значений порядка $30 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ мг}^{-1}$, в то время как для синтезированных в данной работе частиц она не достигает значений выше $10 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1} \text{ мг}^{-1}$.

Для изготовления косметической продукции важны такие оптические показатели пигментов, как коэффициент общего пропускания, коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость, которые были также измерены и для коммерческих пигментов, и для синтезированных в ходе работы микросфер TiO_2 . В ходе выполнения работы было установлено, что коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость как кристаллических, так и аморфных частиц TiO_2 имеют более привлекательные величины, чем коммерчески доступные пигменты TiO_2 . Оба этих параметра зависят в большей степени от размера и морфологии частиц и в меньшей от фазового состава. Так, полученные нами частицы обладают коэффициентом «мягкого» фокуса более 80 % и укрывистостью от 15 % до 40 % при высоком коэффициенте пропускания более 85 %, что приводит к выводу о том, что сферические частицы TiO_2 обладают ярко выраженным эффектом «мягкого» фокуса, в результате чего отражение света будет происходить равномерно, тем самым создавая естественный тон кожи и делая морщины и другие дефекты кожи менее заметными.

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

1. Иголина Е.Д., *Катализаторы полного окисления CH_4 , содержащие Rh, Ru, Ir* // **Материалы XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
2. Иголина Е.Д., Колесник И.В., *Модифицирование каталитической системы (Pt, Pd)/ Al_2O_3 металлами Rh, Ru, Ir* // **Материалы XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8607.htm
3. Иголина Е.Д., Колесник И.В., Напольский К.С., *Катализаторы полного окисления CH_4 , содержащие Rh, Ru, Ir* // **XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, г. Звенигород, 2015, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/12101541/>
4. Иголина Е.Д., Колесник И.В., Напольский К.С., *Новые катализаторы на основе системы (Pt, Pd)/ Al_2O_3* // **XV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, г. Звенигород, 2016, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/37359398/>
5. Иголина Е.Д., Колесник И.В., *Напольский К.С.*, *Каталитические свойства системы (Pt, Pd)/ Al_2O_3 , модифицированной Rh, Ru, Ir, в реакции окисления углеводородов* // **VI**

- Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи «НАНО-2016», 2016, с. 470,
<http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник%20 материалов НАНО 2016.pdf>
6. Иголина Е.Д., Колесник И.В., *Стабильность и каталитическая активность системы (Pt, Pd)/Al₂O₃, модифицированной Rh, Ru, Ir, в реакции полного окисления CH₄* // **XXVI Менделеевский конкурс студентов-химиков 2015-2016 гг.**, С.12,
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
 7. Иголина Е.Д., Колесник И.В., Миронов С.М., Напольский К.С., *Оксалатные комплексы Ir и Rh как новые прекурсоры для синтеза катализаторов окисления метана* // **Материалы VII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии**, 2017, с. 79,
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf
 8. Колесник И.В., Иголина Е.Д., Напольский К.С., Росляков И.В., Карпов Е.Е. *Катализатор окисления горючих газов, способ его получения и способ синтеза соединения-предшественника, содержащего иридий*// Патент РФ № 2635111,
<http://www.findpatent.ru/patent/263/2635111.html>
 9. Иголина Е.Д., Колесник И.В., *Металлическая и оксидная составляющие системы (Pt, Pd)/Al₂O₃, модифицированной Rh, Ru, Ir и их влияние на каталитические свойства* // **Материалы XXIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, 2017,
<https://istina.msu.ru/conferences/presentations/75983081/>
 10. Иголина Е.Д. *Свойства косметических пигментов на основе аморфных и кристаллических сферических микрочастиц TiO₂* // **Материалы XXV Международной конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018, <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113260398/>
 11. Иголина Е.Д., Полубояринов А.С., Колесник И.В. *Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO₂ для применения в косметике* // **Материалы VIII Конференции Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии**, 2018,
<https://istina.msu.ru/conferences/presentations/113259506/>

Разработка синтетических подходов к новым гетероциклическим соединениям с флуоресцентными свойствами и биологической активностью на основе пиримидин N-оксида

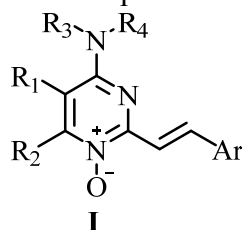
Колодяжная Ю.В.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Седенкова К.Н.

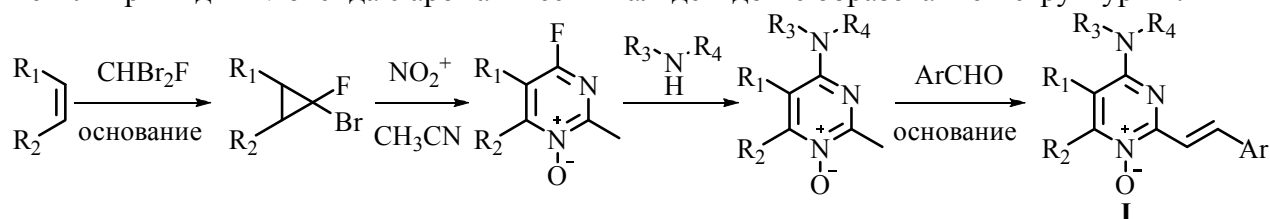
Производные пиримидина играют исключительно важную роль в живой природе и, в первую очередь, за счет структурной близости к природным азотистым основаниям обладают широким спектром биологической активности. Кроме того, пиримидиновый фрагмент, проявляющий выраженные свойства π -акцептора, используется для создания структур с внутримолекулярным переносом заряда, нашедших применение в различных областях науки и техники. Пиримидин N-оксид представляет собой еще более электронодефицитную гетероциклическую систему, что делает его производные перспективными объектами для исследования. Однако в настоящий момент информация о производных пиримидин N-оксидов ограничена в связи с низкой синтетической доступностью этих соединений.

В связи с этим **целью** данной работы является разработка синтетического подхода к ранее неизвестным производным пиримидин N-оксида, обладающим практически

значимыми биологической активностью и флуорофорными свойствами. Основной задачей является синтез серии структур типа **I**, изучение их фотофизических свойств и биологической (противоопухолевой и антибактериальной) активности.

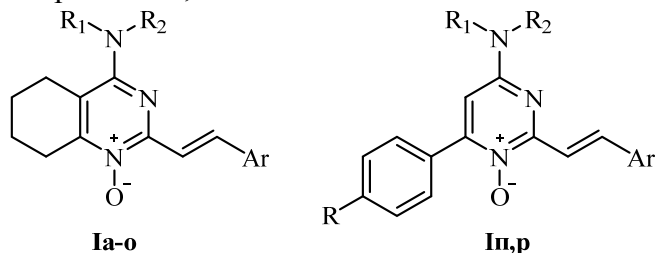


Для достижения поставленной цели был разработан препаративный метод синтеза стирилпиримидин *N*-оксидов типа **I** исходя из доступных алкенов. Ключевыми стадиями синтеза были 1) [2+1]-циклоприсоединение бромфторкарбена к алкену; 2) гетероциклизация 1,1-дигалоциклопропана с образованием 4-фторпиримидина; 3) ароматическое нуклеофильное замещение в пиримидиновом кольце и 4) конденсация 2-метилпиримидин *N*-оксида с ароматическим альдегидом с образованием структуры **I**.



Для доказательства структуры целевых соединений и изучения их свойств были использованы следующие методы: ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием 2D-методик, HRMS, рентгеноструктурный анализ, УФ- и флуоресцентная спектроскопии, МТТ-тест на клеточных линиях НСТ116 и МСF7, дисково-диффузионный метод проверки антибактериальной активности.

В результате данной работы была получена серия не описанных ранее производных пиримидин *N*-оксида **Ia-p**. Их строение и состав были однозначно доказаны методами ЯМР-спектроскопии, а также HRMS и РСА.



Ar = фенил (**a**), (**л**), (**м**); 2,5-диметилфенил (**б**); 4-метоксифенил (**в**); 4-этоксифенил (**г**); 3,4,5-триметоксифенил (**д**); 4-формилфенил (**е**); 4-диметиламинофенил (**ж**); -CH=CH-Ph (**з**); 4-(2-фенилвинил)фенил (**и**); нафтил (**к**); 2-периленил (**л**); 2-тиенил (**м**)
 NHR₁R₂ = морфолин (**a**)-(м); анилин (**н**); (4-метокси)анилин (**о**)
 Ar = фенил, NHR₁R₂ = морфолин, R = H (**п**); Br (**р**)

Было показано, что полученные соединения обладают флуоресцентными свойствами, изучены их фотофизические характеристики (зарегистрированы спектры поглощения и испускания, измерены квантовые выходы и коэффициенты поглощения) и найдены основные зависимости характеристик от структуры флуорофора. Для соединения **Ил**, содержащего фрагмент перилена, максимум люминесценции был наиболее смещен в длинноволновую область ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 580 \text{ нм}$) и приближен к терапевтическому окну прозрачности тканей. Для ряда полученных пиримидин *N*-оксидов, содержащих объемные заместители в положении 2 была обнаружена антипролиферативная активность по отношению к клеточным линиям НСТ116 и МСF7.

Таким образом, в ходе дипломной работы был разработан метод синтеза ранее неизвестных стирилпиримидин *N*-оксидов, получена серия новых гетероциклических соединений, обладающих флуорофорными свойствами ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ лежит в диапазоне 520–580 нм, квантовый выход – 1–30%) и проявляющих антипролиферативную активность, и найдены качественные зависимости между структурой гетероцикла и изучаемыми свойствами.

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

1. Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Kolodyazhnaya J.V., Rybakov V.B., Vasilenko D.A., Steglenko D.V., Minkin V.I., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Heterocyclization of gem-dichlorocyclopropanes: “Fine tuning” of reactivity towards nitronium triflate*// **Tetrahedron Letters**, 2017, №30, p. 2955–2958, DOI: [10.1016/j.tetlet.2017.06.047](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2017.06.047)
2. Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Yu.K., Kolodjashnaja J.V., Rybakov V.B., Kuznetsova T.S., Hughes A., Gomes G.d.P, Alabugin I., Zefirov N.S. *Substituent effects on stereoselectivity of dihalocarbene reactions with cyclohexadiene and on the reactivity of bis-dihalocyclopropanes in electrophilic nitrations on route to pyrimidine N-oxides*// **Organic and Biomolecular Chemistry**, № 44, P. 9433–9441, DOI: [10.1039/C7OB02463K](https://doi.org/10.1039/C7OB02463K)
3. Sedenkova K.N., Averina E.B., Kolodyazhnaya J.V., Nazarova A.A., Terekhin A.V., Grishin Y.K., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *4-Fluorotetrahydroquinazoline N-oxides as versatile precursors of heterocyclic compounds with practicable properties*// **3rd Russian Conference on Medicinal Chemistry**, Abstract book, 28 Sept – 3 Oct, 2017, Kazan, P. 163.
4. Kolodyazhnaya J.V., Sedenkova K.N., Averina E.B., Grishin Y.K., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Synthesis of new fluorophores based on 2-methyltetrahydroquinazoline N-oxide*// **4th International Scientific Conference “Advances in Synthesis and Complexing”**, Book of abstracts, 24–28 April, 2017, RUDN University, Moscow, V.1, P. 146 <http://conferencerudn.com/wp-content/uploads/2013/05/AdvancesInSynthesis-vol-1.pdf>
5. Averina E.B., Sedenkova K.N., Kolodyazhnaya J.V., Kuznetsova T.S., Zefirov N.S. *Synthesis of novel fluorophore based on pyrimidine N-oxide scaffold*// **Всероссийская научная конференция с международным участием «Современные проблемы органической химии»**, тезисы докладов, 5–9 июня, Новосибирск, С. 143. <https://drive.google.com/file/d/0B6ShmEY2qRrSX3ExR1k0UXA2am8/view>

Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива

Тишкина А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Петров В.Г.

Развитие пирохимических технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) как нового метода замыкания ядерного топливного цикла является актуальным направлением для исследования. В отличие от технологических процессов в водно-органических системах, процессы в хлоридных расплавах обладают следующими преимуществами: высокая радиационная устойчивость жидкой фазы, внутренняя безопасность процессов, возможность многократной регенерации ОЯТ, а также минимальное количество радиоактивных отходов. Для захоронения образующихся радиоактивных отходов могут применяться минералоподобные матрицы, стеклообразующие системы, цементы, оксиды. Однако перечисленные материалы не подходят для кондиционирования отходов пирохимической технологии, представляющих собой смесь хлоридов щелочных металлов.

Целью данной работы является разработка технологии иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива в матрицах на основе

бентонитовой глины. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: синтез образцов керамики различного состава на основе бентонитовой глины в разных условиях термообработки; выбор оптимальных условий термообработки на основании фазового анализа образцов керамики; изучение устойчивости образцов керамики к выщелачиванию.

На первом этапе работы были синтезированы образцы керамики различного состава: содержание по массе эвтектической смеси LiCl-KCl составило 5%, 10%, 20%, 30%, 50%. Синтез проведён при отжиге в течение 24 часов ниже температуры спекания чистого бентонита в диапазоне температур 600-900 °С. Структура керамики исследована методом рентгенофазового анализа: показано, что образцы керамики являются многофазными. Определено, что увеличение содержания хлоридов снижает твёрдость керамики, и при содержании выше 30% получение устойчивых образцов возможно только для температур выше 700 °С. Ниже этой температуры хлориды присутствуют в виде отдельной фазы, тогда как выше данной температуры катионы встраиваются в структуру глины, образуя новую фазу (LiAl(SiO₃)₂). Исходя из данных рентгенофазового анализа, для синтеза исследуемых образцов была выбрана температура 900 °С как наиболее оптимальная.

В ходе дальнейшего исследования были синтезированы образцы керамики с добавлением CsCl ($m[\text{CsCl}] : m[\text{KCl, LiCl}_{\text{эвт}}] = 1 : 100$). Общее массовое содержание смеси хлоридов составило 5%, 10%, 20%, 30%. Образцы керамики были подвергнуты выщелачиванию в деионизированной воде в течение 1, 2, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток. Полученные растворы были проанализированы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Определено, что зависимости концентраций металлов в растворах от времени выщелачивания имеют одинаковый характер. Выщелачивание Cs⁺ не превышает 4,1·10⁻⁵ г/(см²·сутки), 2,1·10⁻⁵ г/(см²·сутки), 3,3·10⁻⁶ г/(см²·сутки), 6,4·10⁻⁷ г/(см²·сутки) для образцов с содержанием хлоридов 5%, 10%, 20%, 30% соответственно. Таким образом, керамика на основе бентонита устойчива к выщелачиванию при значительном содержании щелочных ионов. Результаты термогравиметрического анализа показали, что основные превращения в твердой фазе керамических образцов завершаются при температурах 750-800 °С. Около 100 °С происходит выделение адсорбированной воды. При температурах 500-600 °С происходит выделение воды, переход гидроксо-групп в оксо-группы. При температурах выше 600 °С для образцов с содержанием эвтектики 20% и более наблюдается выделение HCl. Для исследования воздействия радиационных нагрузок образцы более крупных размеров были подвергнуты облучению электронами и гамма-квантами до значения поглощенной дозы от 10 до 10⁵ Гр. Испытания на прочность показали, что во всем диапазоне дозовых нагрузок механические свойства образцов сохраняются. Морозостойкость и водоустойчивость образцов стабильны при любом виде облучения и отвечают регламентированным требованиям. Исходя из данных РФА, фазовый состав и структурные характеристики керамики при облучении не изменяются. Анализ изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии, свидетельствует, что разницы в морфологии поверхности между образцами до и после облучения не наблюдается. У облученных образцов не замечено появления новых образований, развития дефектов в виде микротрещин или каналов. Механическая прочность образцов на сжатие значительно растёт при уменьшении содержания хлоридов и увеличении температуры отжига, а также при увеличении продолжительности отжига до 24 часов. Дальнейшее увеличение времени отжига практически влияет на прочность, так же, как и процесс выщелачивания.

По результатам работы сделаны следующие выводы: определен фазовый состав керамики при различных условиях термообработки; все образцы являются многофазными. Механическая прочность образцов на сжатие значительно растёт при уменьшении содержания хлоридов и увеличении температуры и времени отжига. Измерено выщелачивание Li⁺ и Cs⁺; показано, что бентонитовая глина является подходящим

материалом для изготовления матриц для иммобилизации пирохимических отходов. Морозостойкость и водостойчивость, фазовый состав и структурные характеристики образцов не меняются вне зависимости от вида облучения и отвечают регламентированным требованиям.

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

1. Тишкина А.А. Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, секция «Радиохимия и радиоэкология», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018 <https://lomonosov-msu.ru/rus/event/5000/>
2. Тишкина А.А. Перевод расплавов LiCl-KCl в устойчивые матрицы // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», ISBN 978-5-317-05504-2. МАКС Пресс, 2017, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
3. Павлова А.А. Исследование процессов кристаллизации стёкол составов $SrFe_{12}O_{19} \cdot nSrB_2O_4$ // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», ISBN 978-5-317-05237-9. МАКС Пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
4. Павлова А.А. Исследование процессов кристаллизации стёкол составов $SrFe_{12}O_{19} \cdot nSrB_2O_4$ // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, издательство СамГТУ Самара, 2016, С. 92, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
5. Павлова А.А. Исследование процессов кристаллизации стёкол составов $SrFe_{12}O_{19} \cdot nSrB_2O_4$ // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», ISBN 978-5-317-04946-1. МАКС Пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm

Низкотемпературная резорбируемая керамика в системе СаО-Р₂О₅-Na₂О, полученная с использованием формования из высококонцентрированных суспензий

Мухин Е.А.

Руководители: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., инж.-иссл. Малютин К.В.

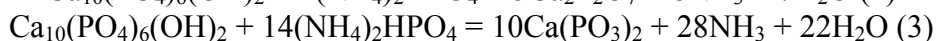
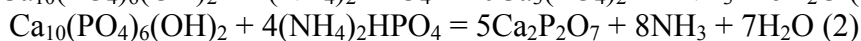
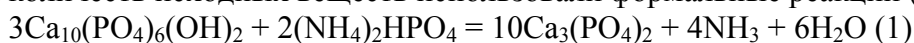
Создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов - одно из важнейших направлений развития современного медицинского материаловедения. Перспективным является регенеративный подход лечения костной ткани с применением биорезорбируемых керамических материалов. Данный подход предполагает постепенное замещение материала имплантата растущей костной тканью. При этом сам материал - опора и источник элементов фосфора и кальция для восстановления утраченной ткани. Разработка новых видов керамики на основе фосфатов кальция с мольным соотношением Са/Р ≤ 1,5 расширит основу для продвижения регенеративного метода лечения. Снижение соотношения Са/Р позволит повысить растворимость материалов на основе фосфатов кальция.

Цель данной работы - получение керамических материалов в системе СаО-Р₂О₅-Na₂О, содержащих фазы пирофосфата кальция (ПФК) Са₂Р₂О₇ и ортофосфата кальция (ТКФ) Са₃(РО₄)₂. В рамках достижения заданной цели предполагалось решить следующие задачи:

- подготовить порошковые смеси, обеспечивающие заданный фазовый состав керамики;
- выбрать добавку, обеспечивающую низкотемпературное спекание с участием расплава;
- определить состав высококонцентрированной суспензии (ВКС) для формования;
- получить порошковые корды, используя экструзию ВКС вручную при помощи шприцов и с использованием 3D-печати;
- получить образцы керамических материалов в системе CaO-P₂O₅-Na₂O и исследовать их свойства.

На первом этапе для модельных порошковых смесей, содержащих гидроксипатит (ГАП) Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, гидроортофосфат аммония (NH₄)₂HPO₄ и раствор сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁, были определены оптимальная концентрация сахарозы в водном растворе соотношение ГАП/раствор сахарозы. Для устойчивого формования концентрация сахарозы в водном растворе составила 0,5 М, а оптимальное соотношение ГАП/раствор сахарозы - 0,8 г/мл.

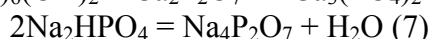
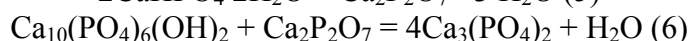
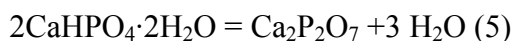
ГАП и (NH₄)₂HPO₄ в порошковой смеси и порошковых кордах были взяты в соотношениях, обеспечивающих формирование биорезорбируемых биосовместимых фаз. Для расчёта количеств исходных веществ использовали формальные реакции (1-3).



Данные РФА подтвердили формирование в обжиге ожидаемого фазового состава, который был представлен β-Ca₃(PO₄)₂, β-Ca₂P₂O₇ и β-Ca(PO₃)₂ соответственно.

Для получения керамики в системе CaO-P₂O₅-Na₂O использовали порошковые смеси, которые готовили из ГАП, монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ) Ca(H₂PO₄)₂·H₂O и гидрофосфат натрия Na₂HPO₄. Состав порошковых смесей включал указанные компоненты в соотношениях, обеспечивающих формирование в образцах керамики фаз ТКФ, ПФК при содержании 5 и 10 % Na₂O в системе CaO-P₂O₅-Na₂O.

При обжиге сформованных порошковых кордов происходили следующие превращения:



Присутствие в порошковом полуфабрикate Na₄P₂O₇, образующегося в результате термической конверсии гидрофосфат натрия Na₂HPO₄, обеспечивало образование расплава при обжиге керамики в системе CaO-P₂O₅-Na₂O. Микроструктура керамики свидетельствует о том, что спекание происходило с участием расплава. При выполнении данной работы были получены биосовместимые биodeградируемые материалы, фазовый состав которых включал β-ТКФ, β-ПФК. ВКС, включающие высокодисперсные порошки фосфатов кальция и водный раствор сахарозы в качестве связующего, были использованы для устойчивого ручного и машинного послойного изготовления порошковых прекерамических полуфабрикатов. Исследованные ВКС могут быть рекомендованы для аддитивных методов формования кальцийфосфатных керамических материалов, а полученные керамические материалы в системе CaO-P₂O₅-Na₂O могут быть использованы для создания костных имплантатов.

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

1. Safronova T.V., Mukhin E.A., Putlyayev V.I., Knotko A.V., Evdokimov P.V., Shatalova T.B., Filippov Ya.Yu., Sidorov A.V., Karpushkin E.A. *Amorphous calcium phosphate powder synthesized from calcium acetate and polyphosphoric acid for bioceramics application // Ceramics International*, 2017, V. 43, P.1310-1317, [DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.10.085](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.085)

2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Казакова Г.К., Мухин Е.А., Тихонов А.А. *Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии*. // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**, volume 2, pages 604–606. Интерконтакт Наука Москва, Россия, 2015, <https://istina.msu.ru/publications/article/11119618/>
3. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. и др. *Керамика на основе фосфатов кальция, полученная формованием из высококонцентрированных суспензий* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине» Программа совещания и сборник тезисов докладов**. 18 декабря 2017 г, ISBN 978-5-4465-1696-4. М.: ИМЕТ РАН, 2017. С.46–48, <https://istina.msu.ru/publications/article/91855070/>
4. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Термические свойства порошков фосфатов кальция, синтезированных с использованием ионного обмена* // **Химия и технология материалов, включая наноматериалы. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов в пяти томах. Т.2.** ООО ДжиЛайм, Екатеринбург, 2016, С. 338–338, <https://istina.msu.ru/publications/article/28938365/>
5. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Керамика на основе пирофосфата кальция* // **VI Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии**, 12-15 апреля 2016 года. ИОНХ РАН, Москва, Россия, 2016, С.157–158, <https://istina.msu.ru/publications/article/19827311/>
6. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез полифосфата кальция из полифосфата натрия* // **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии. 14 – 17 апреля 2015 года. Тезисы докладов.** ИОНХ РАН, Москва, Россия, С. 146–147, <https://istina.msu.ru/publications/article/9404173/>
7. Мухин Е.А. *Порошки фосфатов кальция, синтезированные из растворимых солей кальция и полифосфорной кислоты* // **Материалы 53-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2015. Секция Химия.** Редакционно-издательский центр Новосибирского Государственного Университета, Новосибирск, 2015, <https://istina.msu.ru/publications/article/14791223/>
8. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Получение и свойства керамики на основе фосфатов кальция и магния* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине», 11 декабря 2015 г., Сборник тезисов докладов**, ИМЕТ РАН г. Москва, Россия, 2015. С. 48–49, <https://istina.msu.ru/publications/article/12619656/>
9. Мухин Е.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Керамика на основе фосфатов кальция и магния, полученная из синтетических порошков струвита и аморфного полифосфата кальция* // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Звенигород, 2015. С. 174–175, <https://istina.msu.ru/publications/article/11641190/>
10. Safronova T.V., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Kurbatova S.A., Kazakova G.K., Mukhin E.A., Tikhonov A.A. *Black powders of calcium phosphates for stereolithography* // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии» (AMP-2015)**, 21-25 сентября 2015, ISBN 978-5-902063-53-7. V.2. М.: Интерконтакт Наука Москва, Россия, 2015. Р. 604-606, <https://istina.msu.ru/publications/article/11109110/>

Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур

Сотничук С.В.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Напольский К.С., асп. 3 г/о Гончарова А.С.

Магнитные материалы обеспечили решение многих технических задач и в заметной степени способствовали научно-технологическому прогрессу в современном

мире. Большие перспективы связаны с одномерными магнитными наноматериалами, которые за счет своей анизотропии формы могут обладать особыми функциональными свойствами, легко управляемыми с помощью внешнего магнитного поля. Переход от монометаллических нитевидных наноструктур к сегментированным, в которых чередуются различные сегменты (например, ферромагнитного и немагнитного металлов), открывает новые возможности для исследования уникальных эффектов, не реализуемых в однокомпонентных системах, таких как, например, эффект гигантского магнитосопротивления. Такие сложные по своему устройству магнитные наноматериалы интересны как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для потенциального применения в областях спинтроники, наномедицины и при изготовлении сенсоров магнитного поля. Метод темплатного электроосаждения с использованием пористых плёнок анодного оксида алюминия (АОА) в качестве темплатов позволяет получать как монометаллические нитевидные наноструктуры, так и сегментированные нанонити. Важным условием для исследования магнитных свойств таких наноструктур является равномерный рост металла в порах матрицы без разброса по длинам в пределах всего массива.

Целью данной работы стала разработка методики темплатного электроосаждения одномерных магнитных наноструктур с точным контролем длины нанонитей/отдельных сегментов во всем массиве. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи: изучение особенностей электроосаждения монометаллических и сегментированных нитевидных наноструктур на основе 3d металлов (Fe, Co и Ni) в пористые матрицы анодного оксида алюминия, оптимизация условий электроосаждения магнитных одномерных наноструктур, исследование функциональных свойств полученных нанокомпозитов металл/анодный оксид алюминия.

При проведении темплатного электроосаждения в качестве матриц использовали пористые плёнки анодного оксида алюминия, полученные методом двухстадийного анодирования алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В. Согласно данным растровой электронной микроскопии матрицы обладают высокоупорядоченной пористой структурой с диаметром пор 57 ± 4 нм и расстоянием между их центрами 103 ± 5 нм, толщина пленок составляет 35 мкм. Электроосаждение металлов проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с использованием перистальтического насоса для постоянной циркуляции электролита. Сегментированные наноструктуры Cu/Ni получали, используя смешанный электролит, при этом поочередно меняя потенциалы осаждения. Условия электроосаждения наноструктур и составы используемых электролитов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Условия электроосаждения Fe, Co, Ni/Cu наноструктур

	Состав электролита	Потенциал осаждения (отн. Ag/AgCl электрода), В	Особенности осаждения
Fe	0,5 М FeSO ₄ , 0,5 М Na ₂ SO ₄ , 0,4 М H ₃ BO ₃ , 0,006 М C ₆ H ₈ O ₆	[-1,0; -0,8]	Деаэрирование электролита
Co	1,3 М CoSO ₄ , 0,65 М H ₃ BO ₃	[-0,8; -0,6]	iR-компенсация
Ni/Cu	0,5 М NiSO ₄ , 0,005 М CuSO ₄ , 0,6 М H ₃ BO ₃	-0,4 (Cu), -1,0 (Ni)	

Оптимальные диапазоны потенциалов осаждения металлов были определены на основе данных циклической вольтамперометрии. В ходе работы были получены анизотропные наноструктуры Fe, Co и сегментированные нанонити Ni/Cu. Согласно данным рентгенофазового анализа, наноструктуры состоят из металлической фазы и не окисляются в ходе роста. Более того, на примере Fe нанонитей показано, что при продолжительном хранении нанокомпозитов Fe/AOA на воздухе существенного окисления металлических нанонитей в матрице также не происходит. Использование циркуляции электролита, импульсного осаждения (для Ni/Cu) и iR-компенсации (для Co) приводит к формированию нанонитей с ровным фронтом роста металла на протяжении

всей пленки. При комнатной температуре полученные нитевидные наноструктуры проявляют ферромагнитные свойства и обладают явно выраженной анизотропией магнитных свойств. Усложнение структуры сегментированных нанонитей, например, чередование сегментов ферромагнитного металла различной толщины в образце $(\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{30}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{400})_x$, приводит к уменьшению коэрцитивной силы материала, что свидетельствует о взаимодействии соседних магнитных сегментов между собой.

Таким образом, разработанная методика темплатного электроосаждения позволяет формировать монометаллические и сегментированные магнитные наноструктуры любой длины с требуемой толщиной сегментов и приводит к равномерному заполнению пор металлом во всей матрице. При этом, подбирая размер сегментов ферромагнитного и немагнитного металлов, возможно управлять магнитными свойствами полученных нанокомпозитов.

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

1. Goncharova A.S., Sotnichuk S.V., Semisalova A.S. et al. *Oriented arrays of iron nanowires: synthesis, structural and magnetic aspects* // **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 2017, V. 81, P. 327–332, DOI: [10.1007/s10971-016-4254-2](https://doi.org/10.1007/s10971-016-4254-2)
2. Сотничук С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С. *Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур* // **ЛП школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Программа лекций и тезисы докладов**, 12-17 марта 2018 г., Санкт-Петербург, С. 158.
3. Сотничук С.В., Гончарова А.С., Напольский К.С. *Нанонити железа: получение, состав и функциональные свойства* // **IV международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия» (НСОПП-2017), Сборник тезисов**, 9-12 октября 2017 г., Петрозаводск, С. 50.
4. Сотничук С.В. *Электрокристаллизация железных наноструктур* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017, С. 140, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
5. Сотничук С.В., Напольский К.С., Киселева Т.Ю., Елисеев А.А., Сергеев И., Herlitschke M., Гончарова А.С. *Формирование нанонитей железа методом темплатного электроосаждения* // **LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, Программа лекций и тезисы докладов**, 11-16 марта 2017 г., Санкт-Петербург, С. 146.
6. Сотничук С.В., Гончарова А.С. *Темплатное электроосаждение одномерных наноструктур железа* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых, Сборник тезисов**, 17-23 апреля 2016 г., Самара, С. 24, <http://docplayer.ru/58126161-Hhvi-mendeleevskaya-konferenciya-molodyh-uchenyh-aprelya-2016-samara-sbornik-tezisev.html>

Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах

Гордеева Е.О.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Росляков И.В.; к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, располагающихся по нормали к подложке. В узких интервалах условий анодного окисления поры самоупорядочиваются в плоскости образца в двумерный гексагональный массив. Отсутствие модели, позволяющей предсказывать условия самоупорядочения для

произвольного электролита, затрудняет получение АОА с упорядоченной структурой и требуемыми для определенных применений расстоянием между порами – D_{int} , диаметром пор и пористостью. Данное обстоятельство значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности, в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также матриц для получения одномерных наноструктур.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в порообразующих электролитах для разработки воспроизводимого способа формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы с помощью гравиметрии и растровой электронной микроскопии (РЭМ) проведено экспериментальное определение эффективности формирования пористых пленок анодного оксида алюминия (доли окисленных атомов алюминия, формирующих оксидную пленку – ε) и коэффициента объемного расширения материала (ξ) при анодировании алюминия. Установлено увеличение указанных параметров с ростом напряжения во всех исследованных диапазонах условий эксперимента. Зависимости степени упорядочения пористой структуры, а также параметров ε и ξ от напряжения имеют два максимума. В области первого максимума упорядочение пор с заметной скоростью наблюдается при $\xi > 1,4$ (соответствует диапазону $\varepsilon = 60-70\%$). В области второго максимума соотношение объемов пористой пленки и окисленного алюминия может достигать 2,8 (ε лежит в интервале 80-90%).

Во второй части работы методом линейной вольтамперометрии (ЛВА) изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. При малых напряжениях U скорость анодного окисления ограничивается кинетикой процессов у основания пор (*режим I*) и не зависит от толщины пористой оксидной пленки. Увеличение напряжения анодирования приводит к резкому росту плотности тока j , которая пройдя через максимум выходит на стационарное значение. Данное поведение зависимости $j(U)$ свидетельствует, что при высоких напряжениях и плотностях тока скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА (*режим II*). Согласно данным РЭМ анодирование в обоих режимах I и II характеризуется планарным фронтом роста пор, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов и их гексагональной упаковкой в плоскости образца. Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Найденные закономерности были использованы для поиска условий формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ($U = 25$ В, $D_{int} = 65$ нм – *режим I*) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с $D_{int} = 75 \div 110$ нм (*режим II*).
- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с $D_{int} = 50 \div 60$ нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (*режим I*), а также с $D_{int} = 70 \div 110$ нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (*режим II*).
- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В, $D_{int} \sim 105$ нм (*режим I*), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В, $D_{int} = 115 \div 170$ нм (*режим II*).

Таким образом, для упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия должны одновременно выполняться два условия: 1) коэффициент объемного расширения материала должен превышать 1,4, что соответствует эффективности формирования пористых пленок $\varepsilon > 60\%$; 2) скорость роста оксидной пленки должна ограничиваться кинетикой процессов у основания пор или диффузией реагентов/продуктов в электролите в каналах оксидной пленки. Каждое из вышеперечисленных условий является необходимым, но не достаточным для самоорганизации пористой структуры АОА. Следует отметить, что предложенный в работе подход, основанный на данных ЛВА,

открывает возможность целенаправленного выбора условий анодирования для формирования упорядоченных пористых структур в произвольном электролите.

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

1. Roslyakov I.V., Gordeeva E.O., Napolskii K.S. *Role of electrode reaction kinetics in self-ordering of porous anodic alumina*// **Electrochimica Acta**, 2017, Т. 241, С. 362-369, DOI:10.1016/j.electacta.2017.04.140
2. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах*// **LI школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, Программа лекций и тезисы докладов, Санкт-Петербург 12-17 марта 2018 г., С. 91-92.
3. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Анодное окисление алюминия в различных электролитах: Роль электродных процессов*// **Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов»** памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова, Сборник тезисов, Москва 28-29 ноября 2017 г., С. 20, <http://polukarov.lsp.ru/images/tesis-polukarov-2017.pdf>
4. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Контроль упорядочения пористой структуры анодного оксида алюминия*// **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Сборник тезисов, Уфа 23-28 апреля 2017 г., С. 10, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
5. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Роль кинетики электродных процессов в упорядочении структуры анодного оксида алюминия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 17-21 апреля 2017, С. 15. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10955.htm
6. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Формирование пористых пленок анодного оксида алюминия в растворе селеновой кислоты*// **IV международная школа-семинар «Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия»**, Сборник тезисов, Петрозаводск 9-12 октября 2017 г.
7. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Упорядочение структуры анодного оксида алюминия в различных электролитах*// **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9-12 октября 2016 г.
8. Гордеева Е.О., Росляков И.В., Напольский К.С. *Электрохимические аспекты формирования упорядоченной системы пор в пленках анодного оксида алюминия*// **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, Сборник тезисов, Самара 17-23 апреля 2016 г., С. 46, <http://docplayer.ru/58126161-Hhvi-mendeleevskaya-konferenciya-molodyh-uchenyh-aprelya-2016-samara-sbornik-tezisev.html>

Для заметок

Для заметок