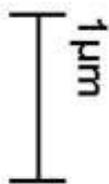


**Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах**

Mag = 20.00 K X



ENT = 20.00 kV
WD = 11 mm

**Зимняя научная конференция
студентов 4 курса ФНМ МГУ
22-23 января 2019 г.**

Сборник тезисов

Signal A = SE2
Photo No. = 4720

Date : 1 Nov 2018
Time : 12:37:27

Москва, 2019

Сборник тезисов зимней научной конференции студентов 4 курса ФНМ МГУ, Москва, 22-23 января 2019 г. / М. ФНМ МГУ, 2019, с. 77 с., илл.

Сборник подготовила: Сафронова Т.В.

Обложка: РЭМ-микрофотография выполнена к.х.н. Филипповым Я.Ю. На микрофотографии скол образца керамики (T обжига = 1000°C) в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O}$, изготовленной из порошков CaHPO_4 и Na_2HPO_4 студентами 1 г/о магистратуры ФНМ Садиловым И.С. и Чайкун К.В. в 2018 году при выполнении задачи спецпрактикума «Химические методы синтеза неорганических веществ и материалов»

ФНМ МГУ, Москва, 2019 г.

Научные конференции студентов на факультете наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ) – являются многолетней традицией. В соответствии с учебным планом (направление 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов») студенты с первого курса выполняют исследовательскую работу в действующих научных группах. Необходимым качеством для ученого является умение кратко изложить суть своей работы, умение обосновать целесообразность исследования и ярко и убедительно представить полученные данные.

Настоящий сборник содержит тезисы докладов зимней научной студенческой конференции студентов 4-го курса ФНМ (год поступления 2015), которая состоялась 22-23 января 2019 года. В научной сессии приняли участие 18 студентов 4 курса ФНМ. Настоящий сборник тезисов – своеобразный отчет студентов 4 курса ФНМ о научно-исследовательской работе, выполненной в 7-м семестре.

Зимняя конференция в 7 семестре может быть рассмотрена, как контрольная точка для студентов, неотрывно от учебного процесса выполняющих квалификационную работу бакалавра. Студенты 4 курса ФНМ будут защищать свою квалификационную работу на соискание степени бакалавра в июне 2019 года.

Комиссия оценивала работу студентов и их доклады по следующим критериям: оформление доклада и тезисов; содержательность доклада и тезисов; краткость и информативность ответов на вопросы; очевидность перспективы успешной защиты в июне 2019 г. Комиссия, заслушавшая доклады студентов, признала актуальность представленных исследований.

По результатам конференции все выступившие студенты получили зачет по предмету, название которого в ведомости и зачетной книжке студентов записано как «Учебная научно-исследовательская практика»

http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/uchebyi_process/prog_cursov/Stud1_bak4_2017.pdf

Желаю всем начинающим ученым (студентам ФНМ МГУ) систематической, плодотворной, творческой работы, которая обеспечит незыблемую устойчивость отечественной науки высоких достижений под присмотром и чутким руководством доброжелательных наставников!

Сафронова Татьяна Викторовна
к.т.н., доц., с.н.с.,
куратор 4-го курса ФНМ
МГУ имени М.В.Ломоносова

Состав жюри конференции

22.01.2019

к.т.н. Сафронова Татьяна Викторовна, Химический факультет МГУ

к.х.н. Фадеева Инна Вилоровна, ИМЕТ РАН

к.т.н. Фомин Александр Сергеевич, ИМЕТ РАН

Колесник Ирина Валерьевна, ФНМ МГУ

д.х.н. Шляхтин Олег Александрович, Химический факультет МГУ

к.х.н. Луконина Наталья Сергеевна, Химический факультет МГУ

к.х.н. Чаркин Дмитрий Олегович, Химический факультет МГУ

к.т.н. Чернявский Андрей Станиславович, ИМЕТ РАН

23.01.2019

к.т.н. Сафронова Татьяна Викторовна, Химический факультет МГУ

к.т.н. Гольдберг Маргарита Александровна, ИМЕТ РАН

к.т.н. Фомин Александр Сергеевич, ИМЕТ РАН

к.х.н. Баранчиков Александр Евгеньевич, ИОНХ РАН

д.х.н. Шляхтин Олег Александрович, Химический факультет МГУ

к.т.н. Тарасовский Вадим Павлович, Московский Политех

к.т.н. Рыбальченко Виктор Викторович, ЦКП «НТМ»

к.х.н. Чаркин Дмитрий Олегович, Химический факультет МГУ

к.т.н. Чернявский Андрей Станиславович, ИМЕТ РАН









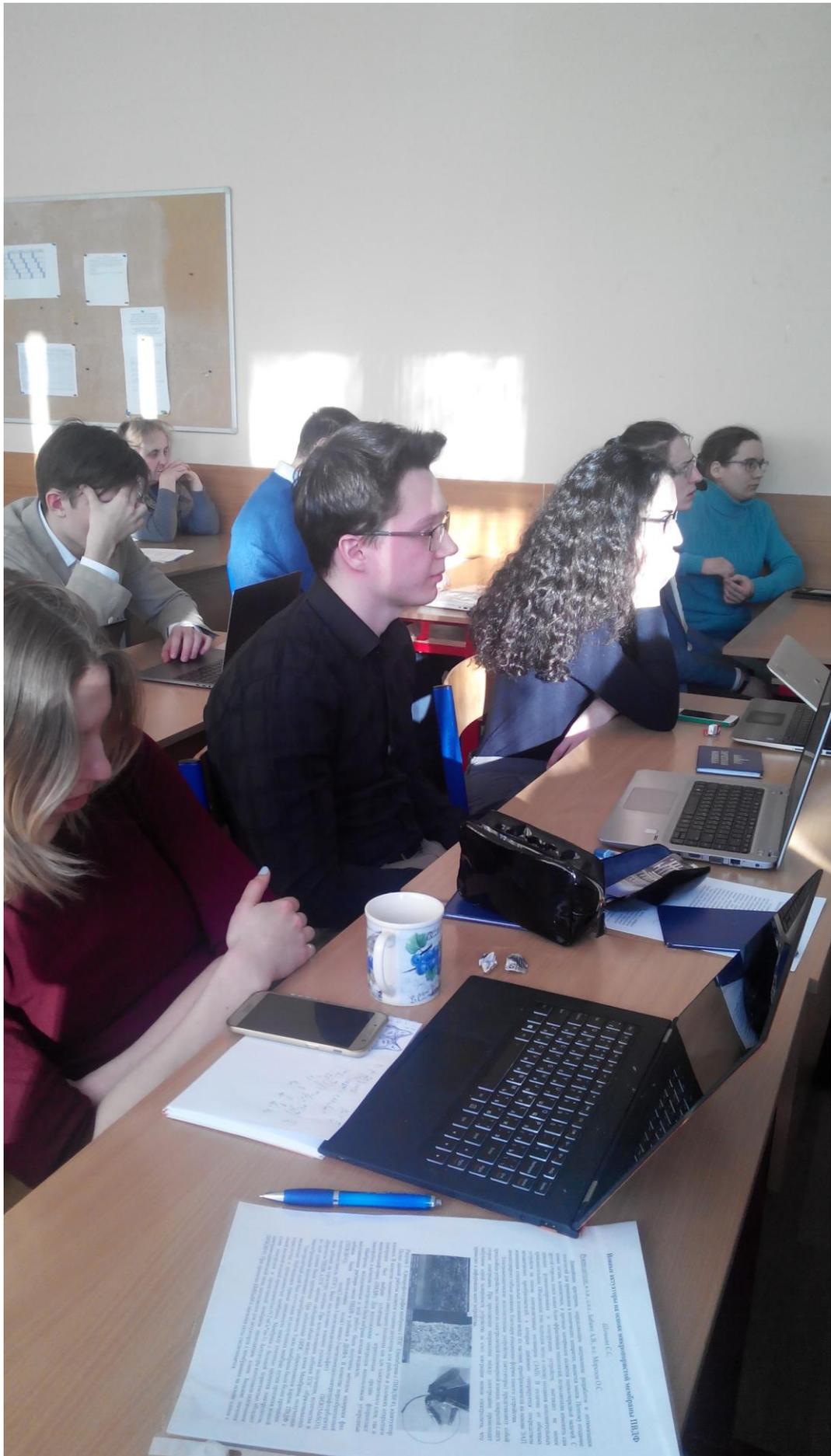












Расписание докладов

22 января 2019 г.

№	Время	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель
1	11:00-11:20	Гамзюков Павел Игоревич	Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с микроструктурой «ядро-оболочка» градиентного состава (Cathode materials for Li-ion batteries with gradient "core-shell" microstructure)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра электрохимии, Лаборатория материалов для электрохимических процессов	к. х. н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич
2	11:20-11:40	Гусев Илья Валерьевич	Поведение U(VI) и Np(V) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов (Behavior of U(VI) and Np(V) under reservoir bed of liquid nuclear waste)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды	к. х. н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна, к. х. н., с.н.с. Власова Ирина Энгельсовна
3	11:40-12:00	Абдуллаева Шарифа Набиевна	Жидкокристаллические флуоресцентные композиты на основе блок-сополимеров, квантовых точек CdSe/ZnS и низкомолекулярных холестериков (Liquid crystalline fluorescence composites based on block copolymers, CdSe/ZnS quantum dots and low molecular weight cholesterics)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, Лаборатория химических превращений полимеров	д.х.н., в.н.с. Бойко Наталья Ивановна, к.х.н., н.с. Бугаков Мирон Александрович
4	12:00-12:20	Подлесный Антон Константинович	Взаимосвязь молекулярного строения и фотооптических свойств азобензолсодержащих полимеров (Correlation between molecular structure and photo-optical properties of azobenzene-containing polymers)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, Лаборатория химических превращений полимеров	к.х.н., н.с. Бугаков Мирон Александрович, д.х.н., в.н.с. Бойко Наталья Ивановна

5	13:00-13:20	Гашигуллин Руслан Айратович	Лактаты редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов: синтез, строение и применение для нанесения оксидных пленок (Rare earth, alkaline earth and 3d elements lactates: synthesis, structure and application for oxide films deposition)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	к. х. н., с.н.с., Цымбаренко Дмитрий Михайлович
6	13:20-13:40	Тутанцев Андрей Сергеевич	Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита при воздействии электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала (Photochemical response of hybrid iodo-plumbates with perovskite structure under electromagnetic irradiation: optoelectronic properties and material stability)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики	к.х.н., зав. лаб., Тарасов Алексей Борисович
7	13:40-14:00	Шачнева Светлана Сергеевна	Ионные актуаторы на основе электроактивных полимеров (Ionic actuators based on electroactive polymers)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория теоретических основ химической технологии	к.х.н., с.н.с. Бабкин Александр Владимирович, инженер, Морозов Олег Сергеевич
8	14:00-14:20	Яковлев Максим Владимирович	Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов (Thermostable trifunctional phthalonitrile resins)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория теоретических основ химической технологии	инж. Морозов Олег Сергеевич, к.х.н., с.н.с. Булгаков Борис Анатольевич

Расписание докладов

23 января 2019 г.

№	Время	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель
1	11:00-11:20	Заманский Константин Константинович	Влияние одновременного модифицирования Au с Pd или Pt на сенсорные свойства нанокристаллического SnO ₂ (Influence of simultaneous modification by Au with Pd or Pt on gas sensor properties of nanocrystalline SnO ₂)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных соединений	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович
2	11:20-11:40	Королёв Владимир Викторович	Синтез и свойства коллоидов на основе анизотропных наночастиц гексаферрита стронция для магнитомеханической терапии (Synthesis and properties of colloids based on strontium hexaferrite anisotropic nanoparticles for magnetomechanical therapy)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович
3	11:40-12:00	Слепцова Анастасия Евгеньевна	Синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферритов М-типа, замещенных алюминием (Synthesis, crystal structure features and magnetic properties of Al-substituted single-domain particles of M-type hexaferrites)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович
4	12:00-12:20	Черноухов Иван Владимирович	Исследование замещения в структурах фаз Ауривиллиуса и сложных производных на их основе: синтез, свойства и кристаллохимический анализ (Studies on substitution into structures of Aurivillius phases and their derivatives: synthesis, properties, and crystal chemical analysis)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория направленного неорганического синтеза	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович

5	12:20-12:40	Акбар Фария Ясмин	Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства (Thin film materials of vanadium dioxide – titanium dioxide system: synthesis, structure and properties)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория химии координационных соединений	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович; асп 3 г/о, Шароваров Дмитрий Игоревич
6	13:20-13:40	Перанидзе Кристина Хвичаевна	Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция (Biocompatible bioresorbable composites based on polyvinyl alcohol and synthetic calcium phosphates)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна
7	13:40-14:00	Хазова Кристина Максимовна	Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе C_3N_4 (Synthesis and photocatalytic properties of C_3N_4 -based materials)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Кафедра наноматериалов	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович, асп. 1 г/о Козлов Даниил Андреевич
8	14:00-14:20	Теплоногова Мария Александровна	Гидротермальный синтез ванадатов (V) и (IV, V) аммония (Hydrothermal synthesis of ammonium vanadates (V) and (IV, V))	ИОНХ РАН, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья	к.х.н., зав.лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич
9	14:20-14:40	Осипова Алеся Андреевна	Нанокompозиты $Au@In_2O_3$ и $AuAg@In_2O_3$ для газовых сенсоров (Nanocomposites $Au@In_2O_3$ and $AuAg@In_2O_3$ for gas sensors)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна
10	14:40-15:00	Конюхова Анастасия Дмитриевна	Синтез нанодисперсного CeO_2 и исследование его растворимости в водных растворах (Synthesis of nanosized CeO_2 and its solubility study in aqueous solution)	МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, Лаборатория Дозиметрии и радиоактивности окружающей среды	м. н. с. Плахова Татьяна Вячеславовна, к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна

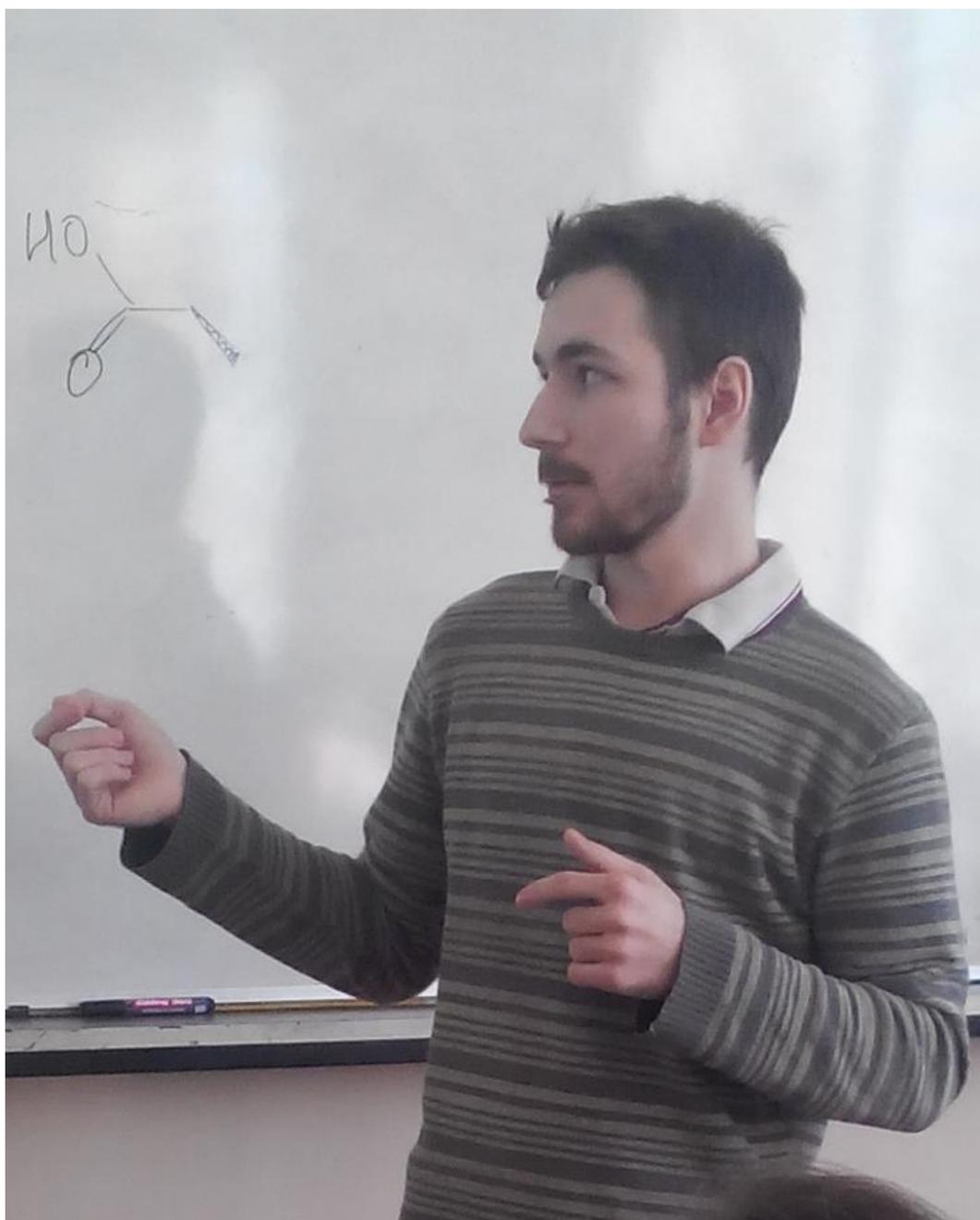




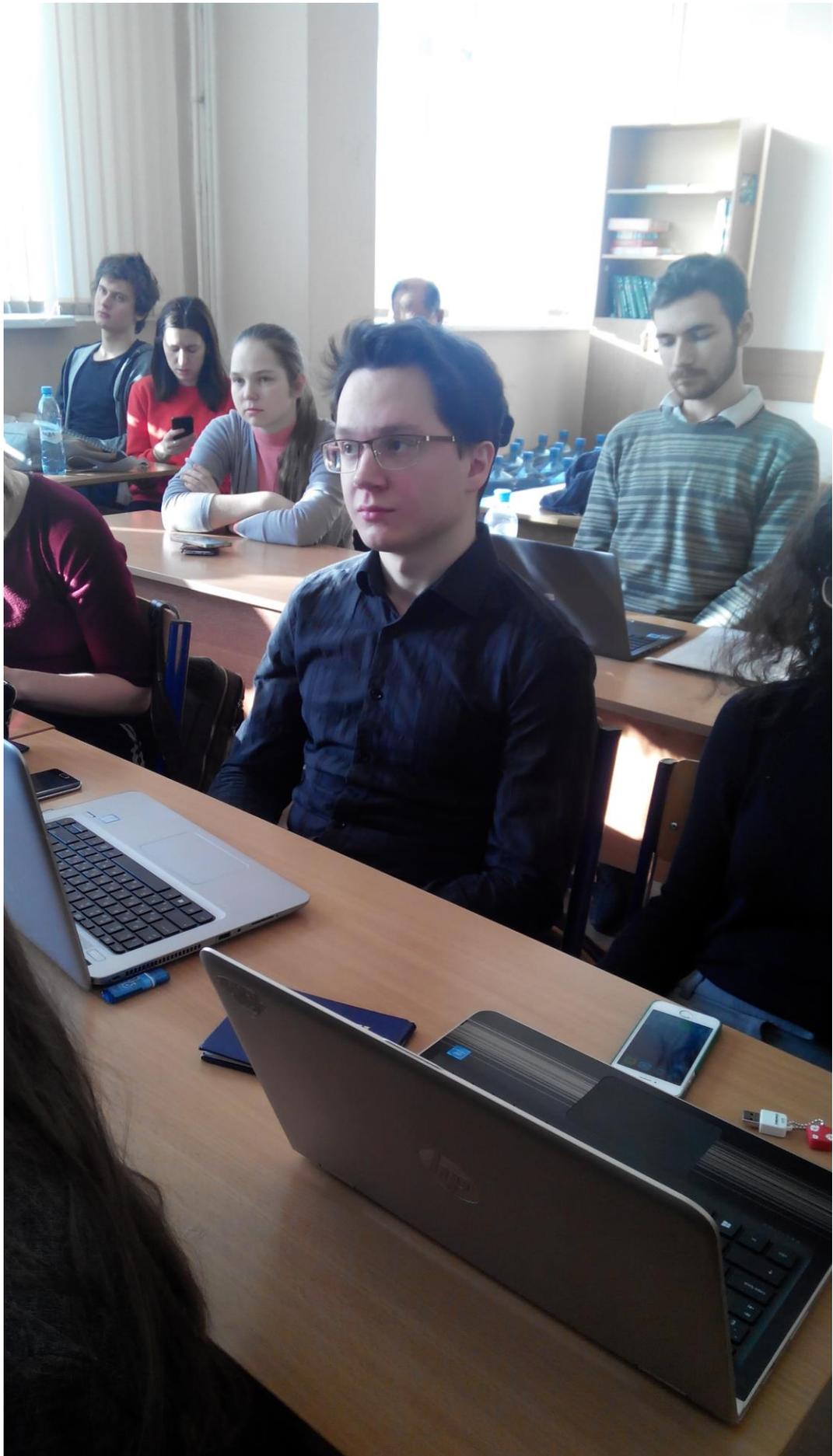


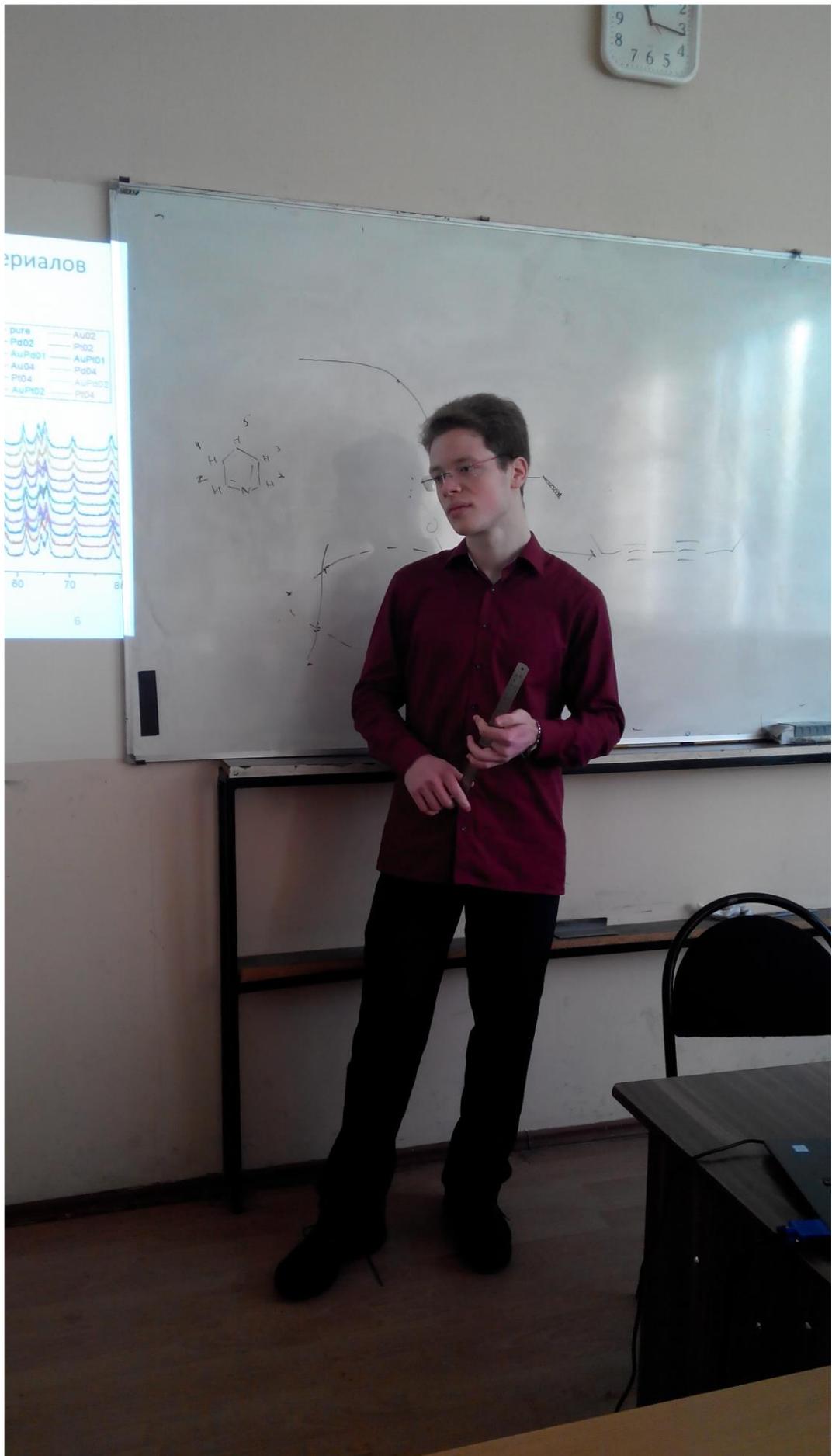


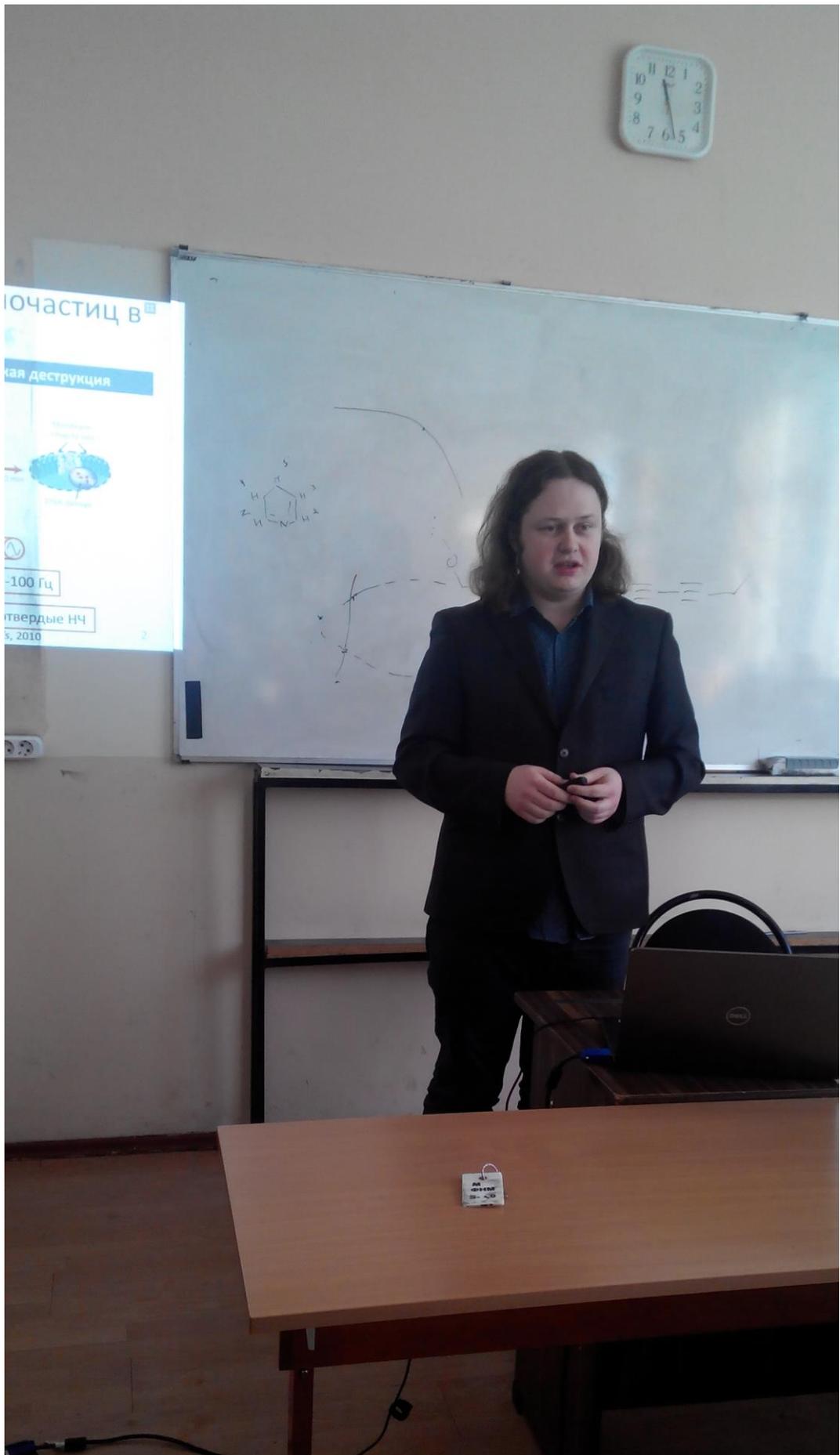


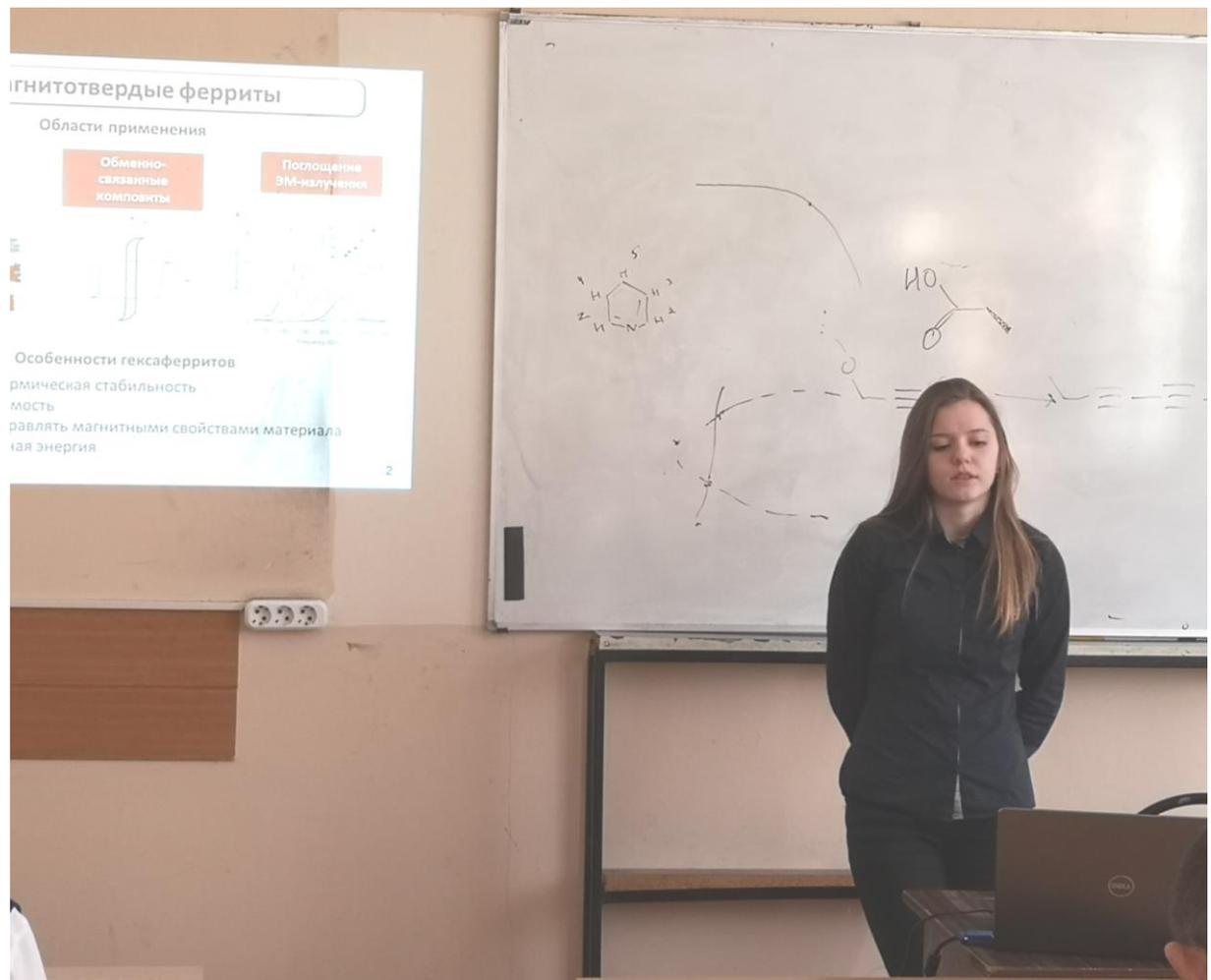






















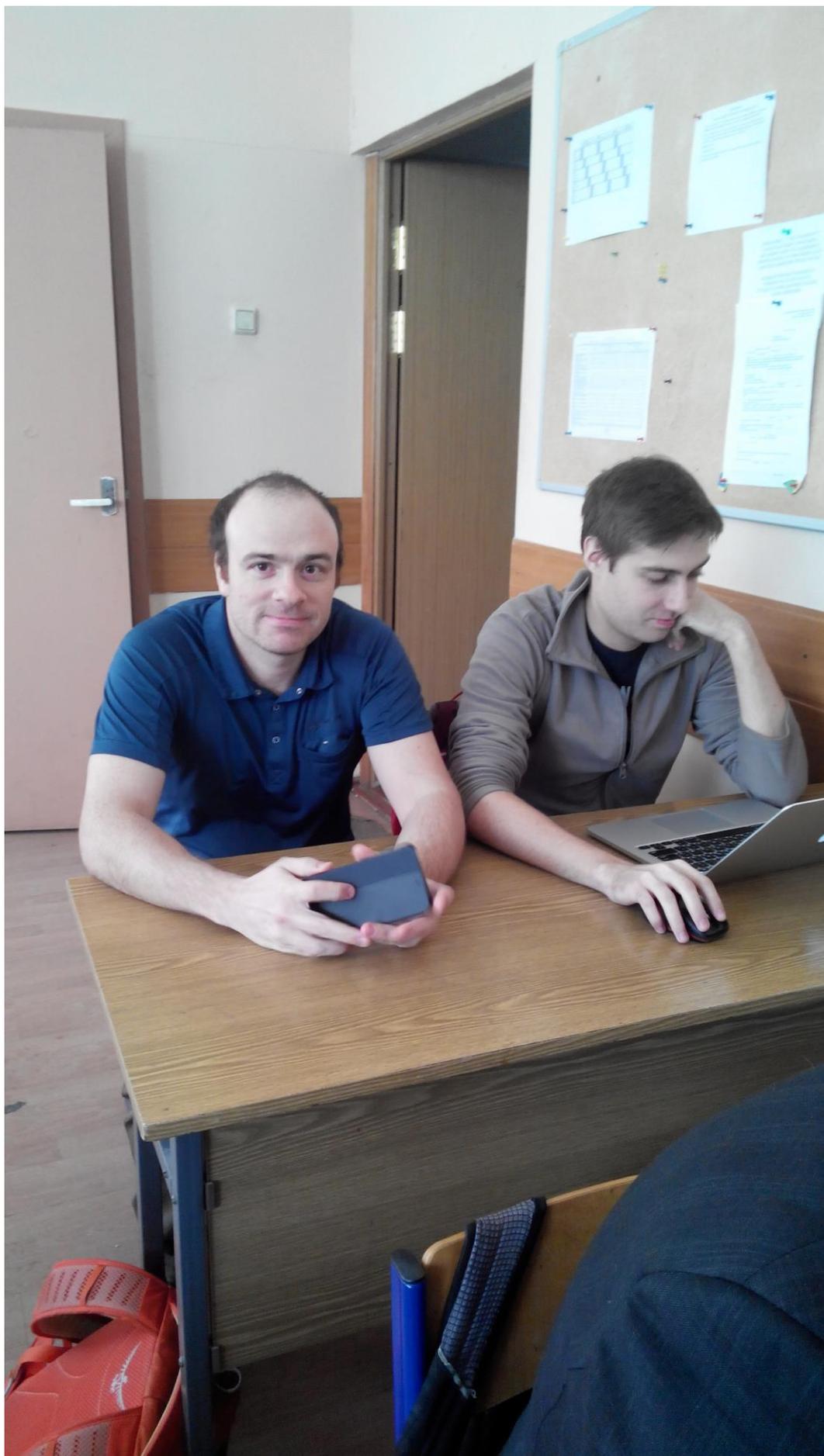


















Катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов с микроструктурой «ядро-оболочка» градиентного состава

Гамзюков П.И.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Дрожжин О.А.

В настоящее время в мире актуальна проблема хранения электроэнергии, в связи с чем возникает интерес к аккумуляторам с высокой плотностью энергии. Соответственно, возникает потребность в катодных материалах, обладающих высоким рабочим потенциалом, а также стабильностью циклирования и безопасностью. Соединения LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) с структурой оливина могут рассматриваться в качестве эффективных катодных материалов, способных удовлетворять данным требованиям.

LiCoPO_4 и LiMnPO_4 (4.8 и 4.1 В отн. Li/Li^+) изоструктурны коммерчески используемому LiFePO_4 (3.4 В отн. Li/Li^+), демонстрирующему высокую обратимую ёмкость и устойчивую циклируемость. Однако электроды на основе LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$), как правило, быстро деградируют из-за растворения переходного металла в органических электролитах из-за невысокой стабильности делитированной фазы “ MPO_4 ”, что обусловлено высоким потенциалом для Co^{3+} , выходящим за окно стабильности стандартного электролита ЕС/ПС, и, соответственно, ян-теллеровским искажением для иона Mn^{3+} . Кроме того, литиевые оливины обладают низкой электронной и ионной проводимостью. Поэтому целью нашей работы является разработка методов синтеза и модификации поверхности частиц LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$), способных устранить данные недостатки.

Существуют различные методы синтеза литиевых оливинов, однако наибольший интерес представляют растворные методы, т.к. образующиеся кристаллиты смешанного фосфата лития имеют достаточно мелкий размер и однородность. Перспективными выглядят способы модификации поверхности LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$) с помощью покрытий на основе родственного соединения LiFePO_4 – предполагается, что такие покрытия будут способствовать уменьшению деградации электродов, препятствуя растворению ионов переходного металла с высоким потенциалом без существенной потери ёмкости и циклируемости.

В данной работе были проведены синтезы образцов LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$), модифицированных Fe^{2+} в гидротермальных условиях. Исходный смешанный фосфат лития был получен как непосредственно по отработанной нами методике (получаемый LiCoPO_4 демонстрирует разрядную ёмкость ~80% на 1 цикле), так и *in situ* в ходе гидротермальной обработки. Нами были получены частицы, на поверхности которых часть переходного металла замещена на железо, что проявляется по характерному для LiFePO_4 электрохимическому отклику. Было исследовано влияние различных параметров на ход синтеза, в частности, изменения концентрации соединений лития, железа, аскорбиновой кислоты, времени и температуры синтеза, а также влияние добавок органических растворителей. Показано, что подобная модификация положительно влияет на циклическую стабильность образцов смешанных фосфатов лития.

Таким образом, в ходе работы были получены однофазные образцы LiMPO_4 ($M = \text{Co}, \text{Mn}$), демонстрирующие высокую разрядную ёмкость на 1 цикле. Путём модификации поверхности частиц с помощью Fe^{2+} удалось получить значительное улучшение циклической стабильности получаемых катодных материалов.

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

1. Drozhzhin O.A., Shevchenko V.A., Zakharkin M.V., Gamzyukov P.I., Yashina L.V., Abakumov A.M., Stevenson K.J., Antipov E.V *Improving salt-to-solvent ratio to enable high-*

voltage electrolyte stability for advanced Li-ion batteries // Electrochimica Acta. 2018. V. 263. P. 127-133. DOI: [10.1016/j.electacta.2018.01.037](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.037)

2. Гамзюков П.И., Дрожжин О.А. *Синтез и исследование высоковольтных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов на основе LiCoPO₄ // XXIV международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Программа лекций и тезисы докладов, 10 - 14 апреля 2017 г. Москва. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm*

Поведение U(VI) и Np(V) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов

Гусев И.В.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю., к.х.н., с.н.с. Власова И.Э.

Одной из актуальных проблем ядерной энергетики является разработка методов обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) и их долговременного хранения. Современная концепция, принятая в России, заключается в долгосрочной безопасной изоляции ЖРО в глубинных пластах-коллекторах. Пласт-коллектор – это водоносный горизонт пористых пород, отделенный от верхних водоносных горизонтов (в том числе и питьевых) и от биосферы глинистыми водоупорными слоями для предотвращения вертикальной миграции. Долгоживущие актиниды Np(V) и U(VI) связываются с твердой фазой в условиях пласта-коллектора. При этом остается не выясненным механизм их связывания и роль продуктов гидролиза катионов ЖРО и песков пласта-коллектора в нем.

Таким образом, целью данной работы является определение закономерностей поведения Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора ЖРО. Для решения поставленной цели было необходимо определить степень связывания Np(V) и U(VI) с твердой фазой в условиях пласта-коллектора ЖРО, установить влияние отдельных компонентов песков пласта-коллектора (глина, кварц) и компонентов растворов ЖРО на распределение актинидов по формам, определить влияние времени и температуры на поведение Np(V) и U(VI).

Для этого были проведены эксперименты в гидротермальных условиях (150°C, 50 ч. – 1 нед.), в которых варьировались значения pH, а также присутствие кварца, глины и самих песков пласта-коллектора, для выявления влияния температуры на поведение Np(V), она варьировалась от 25°C до 150°C. Для определения форм нахождения U(VI) и Np(V) в условиях эксперимента было исследовано их поведение при кислотном выщелачивании (pH=1,3) и последовательное выщелачивание по методике Тессера.

В ходе работы был выяснен состав твердой фазы, образующейся при гидротермальной обработке раствора, симулирующего ЖРО при температуре 150°C в течение 50 часов. Основными фазами являются различные гидроксиды/метагидроксида алюминия: байерит (α -Al(OH)₃), бемит (γ -AlO(OH)) и дойелит (3α -Al(OH)₃· γ -AlO(OH)). При этом Mn(II), Ni(II) остаются в растворе.

Для U(VI) было выяснено, что при взаимодействии с раствором, симулирующим ЖРО, при увеличении значения pH происходит монотонное увеличение процента его связывания. При этом добавление кварца в систему не оказывало значительного влияния на результат. При введении в систему породы пласта-коллектора, процент связывания U(VI) значительно повышается. Аналогичное повышение степени связывания наблюдается при добавлении в систему глинистых минералов, являющимися одними из основных компонентов песков пласта-коллектора. При низких значениях pH (до 3,5), наличие глины является решающим фактором в поведении U(VI), при высоких значениях pH (3,5 – 5,5) происходит одновременная сорбция урана на глинах и гидроксидов/метагидроксидах алюминия. Также было установлено, что при кислотном

выщелачивании десорбция урана в системе, содержащей кварц, повышается со временем с 10 до 55% и достигает равновесия за 45 дней. В случаях, когда U(VI) связан с породой и/или (мета)гидроксидами алюминия степень десорбция не превышает 30% (более года.) Из последовательного выщелачивания видно, что основной формой нахождения урана является нерастворимый остаток.

В случае Np(V) было показано, что процент его связывания с твердой фазой при значениях pH до 4,5 не превышает 20%, однако в отличие от урана трудно определить какой отдельный компонент песков пласта-коллектора вносит решающий вклад в поведение актинида. В случае Np(V), при кислотном выщелачивании, аналогичный урану процент десорбции достигается за более короткий промежуток времени (менее недели), что можно объяснить более слабым связыванием актинида с твердой фазой. Также даже при комнатной температуре без изменения pH для нептуния характерна десорбция, которая наименее заметна для систем с глиной. Последовательное выщелачивание нептуния показало, что он еще в большей степени, чем урана находится в труднорастворимом остатке.

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

1. Романчук А.Ю., Гусев И.В., Власова И.Э., Петров В.Г., Кузьменкова Н.В., Егорова Б.В., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. *Взаимодействие плутония с железо- и хром-содержащими осадками в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Радиохимия**. 2016. №58. С. 568-572
Romanchuk A.Yu., Gusev I.V., Vlasova I.E., Petrov V.G., Kuzmenkova N.V., Egorova B.V., Zakharova E.V., Volkova A.G., Kalmykov S.N. Interaction of plutonium with iron- and chromium-containing precipitates under the conditions of reservoir bed for liquid radioactive waste // **Radiochemistry**. 2016. V.58. №.6. P. 662-665. DOI: 10.1134/S1066362216060151
2. Гусев И.В., Романчук А.Ю., Власова И.Э., Захарова Е. В., Волкова А.Г., Калмыков С.Н. *Поведение U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Радиохимия**. 2018. №60. С. 376-379
Gusev I.V., Romanchuk A.Yu, Vlasova I.E., Zakharova E.V., Volkova A.G., Kalmykov S.N. Behavior of U(VI) under the Conditions of a Reservoir Bed for Liquid Radioactive Waste// **Radiochemistry**. 2018. V. 60. № 4. P.440–443. DOI:10.1134/s1066362218040148
3. Гусев И.В., Романчук А.Ю., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Власова, И.Э. *Формы Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **IX Российская конференция с международным участием Радиохимия 2018**: Сборник тезисов, г. Санкт-Петербург, 17 – 21 сентября 2018 г. Санкт-Петербург. С. 214.
4. Гусев И.В. *Фазы, определяющие поведение Pu, Np, U в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов* // **Сборник тезисов XXVII менделеевской конференции молодых учёных**. Уфа. 2017. С.11.
http://chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
5. Гусев И. В. *Состав и морфология Fe, Cr -фаз, выпадающих из кислых растворов в условиях пласта-коллектора* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016. С.18.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
6. Гусев И. В. *Формы Np(V) и U(VI) в условиях пласта-коллектора жидких радиоактивных отходов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. С. 10.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13678.htm

Жидкокристаллические флуоресцентные композиты на основе блок-сополимеров, полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS и низкомолекулярных холестериков.

Абдуллаева Ш.Н.

Руководители: к.х.н. Бугаков М.А., д.х.н., проф. Бойко Н.И.

В настоящий момент большой интерес представляют синтез и исследование композитных полимер-неорганических материалов. Особое место среди них занимают композиты на основе жидкокристаллических (ЖК) соединений, обладающих анизотропией физических свойств и чувствительностью к внешним полям, и неорганических полупроводниковых нанокристаллов (квантовых точек, КТ), характеризующихся уникальными оптическими свойствами. Основной проблемой при получении подобных гибридных систем является агрегация наночастиц и выделение их в отдельную фазу, что ведет к потере функциональных свойств композита.

Целью данной работы является получение и исследование свойств композитов на основе ЖК диблок-сополимеров и КТ CdSe/ZnS, а также смесей с низкомолекулярными холестериками. Один из субблоков диблок-сополимера содержит мезогенные группы, образующие нематическую ЖК фазу. Другой субблок состоит из звеньев поливинилпиридина и обеспечивает образование координационных связей между макромолекулой диблок-сополимера и ионами цинка, расположенными на поверхности КТ. Степень полимеризации данного субблока варьировалась от 50 до 120 звеньев с целью проследить влияние этого параметра на способность диблок-сополимера стабилизировать КТ.

Подход к получению целевого композита основан на методе обмена лиганда олеиламина исходных КТ на поливинилпиридиновый субблок. Протекание лигандного обмена контролировали по изменению характера диспергирования КТ в органических растворителях, а также методом ^1H ЯМР спектроскопии. Получены композиты с разным содержанием КТ (5, 10 и 15 масс.%). Морфология композитов и характер распределения в них КТ исследованы с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что композиты, как и исходные диблок-сополимеры, характеризуются наличием микрофазово-разделенной структуры, причем КТ расположены преимущественно в микрофазах, содержащих звенья поливинилпиридина. Доказано отсутствие агрегации наночастиц во всех полученных композитах. Фазовое поведение композитов изучено методом поляризационной оптической микроскопии. Установлено, что они образуют нематическую ЖК фазу, а наличие КТ не оказывает существенного влияния на температуру изотропизации. Полученные полимер-неорганические композиты обладают яркой флуоресценцией.

В дальнейшем, модифицированные КТ, «покрытые» ЖК блок-сополимером, диспергировались в низкомолекулярный холестерик. Поливинилпиридиновые субблоки обеспечивали координацию с ионами цинка на КТ, а мезогенные группы - совместимость с низкомолекулярным жидким кристаллом. Установлено, что, используя такой подход, можно вводить в холестерик до 1 масс.% неагрегированных КТ, получая устойчивую во времени дисперсию. Холестерический композит обладает яркой флуоресценцией, а сочетание селективного отражения света холестерика с эмиссией КТ позволяет получать циркулярно-поляризованную флуоресценцию в композите.

Взаимосвязь молекулярного строения и фотооптических свойств азобензолсодержащих ЖК-полимеров

Подлесный А.К.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Бойко Н.И., к.х.н., н.с. Бугаков М.А.

В последние десятилетия значительное внимание уделяется исследованию фотохромных азобензолсодержащих жидкокристаллических (ЖК) полимеров различного строения. Интерес к таким полимерам обусловлен их способностью сочетать «материаловедческие» свойства полимеров, такие как образование пленок и волокон с самоорганизованной структурой и анизотропными свойствами жидких кристаллов. Наличие азобензольных мезогенных групп в макромолекуле позволяет с помощью светового воздействия осуществлять ряд фотохимических процессов на молекулярном уровне, которые приводят к структурной перестройке матрицы и изменению ее оптических свойств за счет фотоиндуцированных ориентационных процессов. Всё это позволяет создавать на основе таких полимеров устройства для обратимой записи информации, голографические дифракционные решетки, поляризаторы, светофильтры и т.д. Поиск новых материалов для таких устройств стимулирует исследование закономерностей между химическим строением и фотооптическими свойствами таких соединений. Несмотря на большое количество работ, посвященных фотоориентационным явлениям в пленках азобензолсодержащих ЖК полимеров, систематические исследования влияния основных структурных элементов таких полимеров на характер протекания фотоиндуцированных процессов в их пленках при циклических изменениях направления поляризации падающего света, т.н. «усталостная прочность» отсутствуют.

Таким образом, целью данной работы является установление влияния химического строения азобензолсодержащих ЖК полимеров на характер фотоориентационных процессов, проходящих в их пленках под действием поляризованного света. В качестве объектов исследования были выбраны ЖК полимеры с систематическим изменением структурных параметров макромолекул – основной цепи, длины спейсера n , соединяющего мезогенную азобензольную группу с полимерной цепью и природы концевого заместителя Y в азобензольном фрагменте (Рис.1). Такой подбор ЖК полимеров позволяет оценить роль каждого структурного элемента ЖК полимера в его фотоориентационном поведении.

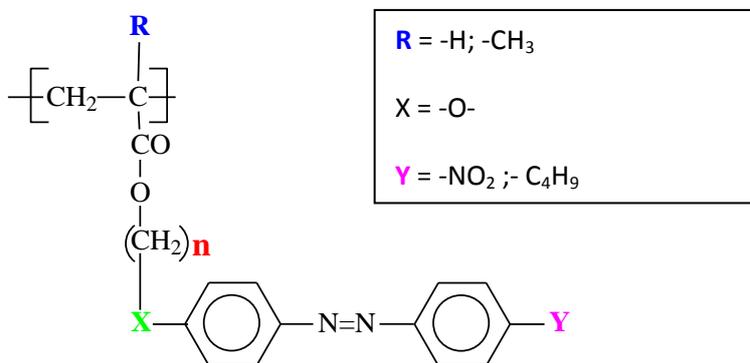


Рис.1. Химическая структура исследуемых в работе фоточувствительных ЖК полимеров.

Исследования полимеров проводили на их аморфизованных пленках, полученных методом спин-коутинга из растворов полимеров в ТГФ на стеклянной подложке. Полученные пленки облучали линейно-поляризованным светом, инициируя процесс фотоориентации мезогенных групп, и методом поляризационной спектроскопии определяли величину наведенного дихроизма D – степень ориентации азобензольных групп. После того, как достигалось максимальное значение дихроизма, образец облучали

светом, изменяя положение поляризатора на перпендикулярное (процесс переориентации), после достижения фотостационарного состояния поляризатор возвращали на исходную позицию и продолжали облучение.

В ходе облучения образцов полимеров со спейсерами 6, 8 и 10, независимо от природы концевой заместителя и полимерной цепи наблюдалось увеличение значения дихроизма, что говорит о том, что происходит процесс фотоориентации азобензольных групп так, чтобы их длинные оси располагались перпендикулярно плоскости поляризации падающего света. В тоже время скорость нарастания и значения дихроизма больше для полимеров с коротким спейсером ($n=4, 6$). Процесс переориентации азобензольных групп полимеров сопровождается значительным снижением абсолютных значений D для полимеров с $n = 4, 6$, причем это снижение увеличивается входе измерения «усталостной прочности» образцов. Для полимеров с $n=10$ в ходе процесса переориентации значения D приближаются к нулю. Анализ спектров поглощения пленок полимеров показал, что в ходе циклов их облучения часть азобензольных групп выстраивается перпендикулярно плоскости подложки (т.н. гомеотропная ориентация) что и приводит к уменьшению значений D . Тенденция к гомеотропной ориентации азобензольных групп в ходе облучения наиболее ярко выражена у полимеров с длинным спейсером.

Лактаты редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов: синтез, строение и применения для нанесения оксидных пленок.

Гашигуллин Р. А.

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

В настоящее время большое внимание уделяется α -гидроксикислотам, что связано с их использованием в золь-гель процессах, в приготовлении на их основе растворов-прекурсоров для нанесения оксидных пленок методом химического осаждения из раствора (МОСД), а также способностью образовывать прочные комплексы с катионами тяжелых металлов, оптической изомерией, биологической и каталитической активностью. Молочная кислота характеризуется низкой себестоимостью, экологической безопасностью и устойчивостью своих солей, обладающих широким, возрастающим спектром применений: лактаты переходных металлов катализируют образование лактида, в ядерной промышленности лактаты используются для отделения лантаноидов от актиноидов, а в медицине в качестве контрастных агентов для МРТ. Тем не менее, за исключением небольшого числа переходных металлов, в литературе нет достоверных сведений с подробным описанием синтеза, кристаллического строения, термического поведения и тем более опыта применения лактатов для нанесения оксидных покрытий.

МОСД, как метод нанесения, характеризуется воспроизводимостью, технической простотой и высокоэффективным контролем состава и толщины получаемых пленок. Однако неотъемлемой его составляющей является приготовление растворов-прекурсоров в легко летучих органических растворителях (преимущественно, спиртах) для каждого из элементов, содержащихся в пленке, и их совместимость друг с другом в случае многокомпонентного покрытия. **Целью работы** является разработка методик синтеза лактатов редкоземельных, щелочноземельных и 3d-элементов, установление их состава, кристаллического строения, изучение взаимодействия с диэтилентриамином и возможности использования в методе химического осаждения из раствора.

Для синтеза использовали оригинальные методики, основанные на реакциях ионного обмена (между хлоридами, нитратами и сульфатами металлов и лактатами аммония, кальция или стронция), а также на реакции растворения в молочной кислоте оксидов, гидроксидов и карбонатов металлов при нагревании. В результате были

получены лактаты Ca, Sr, Ba, La-Lu, Y, VO²⁺, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu общей формулы [M(Carb)_n(H₂O)_m]. Их состав, структура и термическое поведение были исследованы с помощью ТГА, ИК-спектроскопии, РФА и РСА. Установлено 18 новых кристаллических структур и 3 структурных типа обнаружены впервые. Лактат-анион всегда выступает как би- и три-дентатный лиганд, способный как образовывать 1D-полимерные цепочки за счет мостикового типа координации, так и индивидуальные молекулы, соединенные вместе посредством водородных связей.

Во всех случаях лактаты слабо растворимы в спиртах, поэтому для получения растворов прекурсоров лактаты металлов растворяли в диэтиленetriамине, а затем к полученному гелю добавляли изопропиловый спирт до получения нужной концентрации. Добавление диэтиленetriамина позволяет повысить растворимость, а, за счет взаимодействия со следами воды при термической обработке растворов-прекурсоров, способствует гелеобразованию, приводит к понижению температуры разложения прекурсоров и позволяет получать однородные покрытия.

Полученные соединения и растворы-прекурсоры приготовленные на их основе были успешно использованы нами для экспериментов по осаждению различных аморфных и кристаллических тонких пленок (планируемых слоев - Y₂O₃, La₂O₃, термобарьерных покрытий - ZrO₂:Y₂O₃, материала с переходом металл-диэлектрик LaNiO₃, и магнитных материалов - LaMnO₃, GdFeO₃).

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

1. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М. *Синтез и структура лактатов щелочноземельных, редкоземельных и некоторых переходных металлов*// **IX Национальная кристаллохимическая конференция**, г. Суздаль, Россия, 4-8 июня 2018, с. 129, <https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
2. Р.А. Гашигуллин, И.А. Мартынова, Д.М. Цымбаренко Д.М. *Лактаты редкоземельных элементов: синтез, структура и осаждение методом МОСД простых и смешанных с переходными элементами оксидных пленок* // **Всероссийская конференция "IV Российский день редких земель"**, г. Москва, ИНЭОС им. А.Н.Несмеянова РАН, Россия, 15-16 февраля 2018, с.58, <https://ineos.ac.ru/conferences/1134-conf-rdrz>
3. Гашигуллин Р.А., Мартынова И.А., Цымбаренко Д.М. *α-Гидроксикарбоксилаты (лактаты и гликоляты) щелочноземельных, редкоземельных элементов и некоторых переходных металлов: синтез, структура и осаждение тонких оксидных пленок из их растворов* // **XVI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»**, г. Звенигород, пансионат МГУ «Университетский», 17-19 ноября 2017, с. 44-45
4. Gashigullin R., Martynova I., Tsymbarenko D. *α-Hydroxycarboxylates of rare earth, alkaline earth and some transition metals: synthesis, structure and oxide thin films deposition* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry**, Нижний Новгород, Россия, 2-7 октября 2017, с.246, <http://chugaev2017.iomc.ras.ru/pdf/chugaev2017-book-of-abstracts.pdf>

Фотохимический отклик гибридных йодоплюмбатов со структурой перовскита на воздействие электромагнитного излучения: оптоэлектронные свойства и стабильность материала

Тутанцев А.С.

Руководители: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б., асп., м.н.с. Шлёнская Н.Н.

Гибридные свинцовые йодоплюмбаты привлекают все больше внимания исследователей в качестве светопоглощающих материалов благодаря своим полупроводниковым свойствам: оптимальная ширина запрещенной зоны, высокие подвижности носителей заряда, толерантность к точечным дефектам, малые энергии связи экситона. Данные материалы имеют перовскитоподобную кристаллическую структуру с общей формулой ABX_3 , где $A = CH_3NH_3^+$ (далее МА), $CH_2(NH_2)_2^+$ (далее FA), Cs^+ ; $B = Pb^{2+}$; $X = Br^-, I^-$). В 2018 году перовскитными солнечными элементами (ПСЭ) была достигнута рекордная эффективность в 23.7%, что превышает КПД поликристаллических кремниевых батарей, доступных на рынке. Однако на фоне очевидных достоинств ПСЭ выделяется малая продолжительность работы этих устройств, вызванная нестойкостью гибридных йодоплюмбатов к условиям эксплуатации, таким как влага, повышенные температуры, интенсивное облучение светом. Наиболее противоречивым фактором эксплуатации ПСЭ является электромагнитное излучение, которое по литературным данным может приводить как к деградации светопоглощающего материала (а также некоторых соседних материалов), так и к улучшению его функциональных свойств, что выражается в увеличении интенсивности люминесценции и в росте КПД элементов в ходе инсоляции. Данный дуализм воздействия видимого света на гибридные йодоплюмбаты является наименее исследованным аспектом в области перовскитной фотовольтаики.

Целью данной работы является исследование влияния различных условий фотооблучения гибридных йодоплюмбатов на их функциональные свойства и фотохимическую стабильность.

Основными методами исследования процессов взаимодействия света с гибридными йодоплюмбатами выступают люминесцентная спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР). Первый метод позволяет изучить изменение оптических свойств материала под действием различных режимов освещения маломощных источников (светодиоды, лазерные диоды), второй метод дает возможность *in situ* анализировать структурный состав светопоглощающего материала под воздействием когерентного лазерного излучения высокой мощности.

Согласно полученным результатам, лазерное излучение высокой мощности (~ 30 Вт/см²), превышающее по энергии ширину запрещенной зоны гибридного йодоплюмбата, приводит к быстрой деградации материала в точке экспонирования и в близлежащих областях, что свидетельствует о вовлечении в процесс деградации фотосгенерированных носителей заряда. Проведение измерений на открытом воздухе приводит к локальному образованию оксида свинца (II), мода колебаний которого на 139 см⁻¹ хорошо видна в спектрах КР. Также в данной работе впервые было выявлено образование полийодидов (основная мода колебаний на 168 см⁻¹) при фотохимическом разрушении гибридных йодоплюмбатов состава $MAPbI_3$ и $FAPbI_3$. Образование полийодидов метиламмония или формамидиния обусловлено фотохимической генерацией молекулярного йода, который в дальнейшем может реагировать с перовскитом согласно реакции: $CH_3NH_3PbI_3 + I_2 \rightarrow CH_3NH_3I_3 + PbI_2$.

Исследование люминесцентных свойств гибридных йодоплюмбатов в зависимости от длины волны излучения показало, что экспонирование материала под излучением

маломощного лазерного диода ($\sim 18 \text{ мВт/см}^2$) с длиной волны 633 нм не приводит к деградации материала. В случае лазерного диода с длиной 405 нм наблюдается медленное падение интенсивности пика люминесценции перовскита, что свидетельствует о происходящих процессах деградации материала. При уменьшении длины волны излучения до 365 нм скорость падения интенсивности люминесценции перовскита увеличивается в 100 раз. При этом в ходе исследований было выявлено, что выдерживание образца в темноте приводит к восстановлению исходной интенсивности сигнала люминесценции и даже к некоторому относительному увеличению по сравнению с исходным. Эта особенность дает возможность применения фотооблучения для улучшения функциональных свойств гибридных йодоплюмбатов.

Таким образом, промежуточным результатом данной работы стал всесторонний анализ процессов фотохимического разложения гибридных йодоплюмбатов методом спектроскопии КР с определением основных продуктов деградации: PbO , PbI_2 и MAI_3 . Также было начато исследование динамики изменения оптических свойств перовскитов в зависимости от длины волны источника света и режима облучения. Было обнаружено, что периодическое воздействие света с периодами выдерживания в темноте приводит к восстановлению исходной интенсивности люминесценции, что говорит об обратимости образования дефектов в материале.

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

1. *Electrodeposition of porous CuSCN layers as hole-conducting material for perovskite solar cells* / N.N. Shlenskaya, A.S. Tutantsev, N.A. Belich et al. // *Mendeleev Communications*. — 2018. — Vol. 28, no. 4. — P. 378–380. DOI:10.1016/j.mencom.2018.07.012
2. Туганцев А.С. Синтез пористого роданида меди (I) для применения в качестве дыкопроводящего слоя в перовскитных солнечных ячейках// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Туганцев А.С. Разработка методики синтеза пористого роданида меди (I) для использования в качестве неорганического полупроводника p-типа в перовскитных солнечных ячейках// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
4. Туганцев А.С. Исследование механизма кристаллизации $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ из гетерогенной системы расплав $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2 / \text{PbI}_2$ // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm

Ионные актуаторы на основе микропористой мембраны ПВДФ

Шачнева С.С.

Руководители: к.х.н., с.н.с., Бабкин А.В., н.с. Морозов О.С.

Важнейшим критерием, определяющим направление разработок и оптимизации технологий для применения в космических аппаратах, является масса. Поэтому создание новых легких, компактных, и прочных материалов является первоочередной задачей. С другой стороны, поиск новых более эффективных технологий, позволяющих изменить сам принцип функционирования и конструкции устройств, выглядит не менее привлекательным. Объединение этих подходов легло в основу создания исполнительных устройств на основе электроактивных полимеров (ЭАП). В отличие от обычных механических преобразователей, в которых движение генерируется посредством изменения относительных положений между их частями, преобразователи на основе ЭАП демонстрируют гибкое движение, благодаря изменению формы самого устройства.

Электромеханические исполнительные устройства (актуаторы) представляют собой трехслойное устройство, состоящее из электролитной полимерной пленки, покрытой с двух сторон электродами. При приложении напряжения между электродами происходит набухание одной поверхности устройства за счет миграции ионов электролита, что приводит к деформации всего устройства.

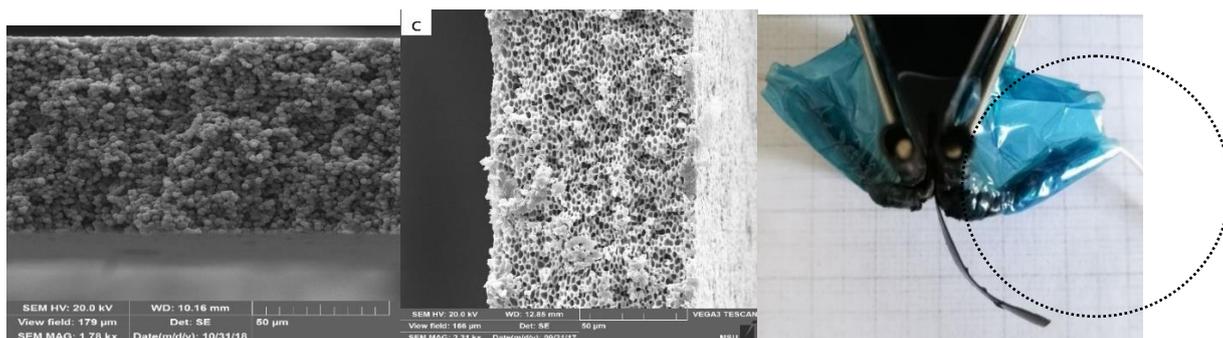


Рис. 1. а) микрофотография мембраны с ПЭГ, б) мембрана с ПИЖ(BF4), в) актуатор

Целью данной работы является создание актуатора для работы в условиях открытого космоса. В качестве основного связующего полимера как для электролитного слоя, так и электродов был выбран устойчивый к агрессивным средам фторопласт винилидендифторид (ПВДФ). Для изготовления электродов использовали углеродные нанотрубки, в качестве электролита была выбрана ионная жидкость.

Мембраны, исследованные в этой работе, были получены методом инверсии фаз: высушиванием раствора смеси ПВДФ и добавки в ДМФА. В качестве порообразующей добавки были использованы поли(1-винил-3-метилимидазолиятетрафторбората) (ПИЖ(BF4)), поли(1-винил-3-метилимидазолиясульфит) ПИЖ(MeSO₃), полиэтиленгликоль (ПЭГ). Было исследовано влияние условий получения, количества и типа добавки на структуру мембран. При использовании добавки ПЭГ, образовывались сферолиты ПВДФ, а ПЭГ занимал свободный объем между ними. Мембраны, полученные из этой пленки были хрупкими. При добавлении ПИЖ, образовывался каркас ПВДФ с шарообразными включениями порообразователя. Такие мембраны были более прочными.

Электролитный слой был изготовлен из полученных мембран путем пропитки ионной жидкостью. Наблюдалась прямая зависимость между степенью пропитки электролитом, пористостью и проводимостью мембраны. Мембрана с большей пористостью обладает самой высокой ионной проводимостью (9.2 мСм*см⁻¹). Актуаторы

изготовили склеиванием слоев электродов и пропитанной мембраны проводящим клеем. Большие значения электромеханической силы достигаются для актуаторов с мембранами на основе пленок с ПИЖ(BF₄). При пропитке БМИВBF₄ значения силы увеличивается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-29-18090 мк).

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

1. Шачнева С.С. *Актуаторы на основе ионных жидкостей*
Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»// Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2018. - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. - Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader. - 1450 Мб. - 11000 экз. ISBN 978-5-317-05800-5
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13672.htm
2. Шачнева С.С. *Исполнительные устройства на основе ионных электроактивных полимеров для применения в условиях космоса // Материалы Международного форума «Ключевые тренды в композитах. Наука и технологии» 2018.*
<https://forum.emtc.ru/#about>

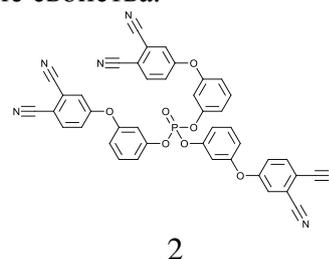
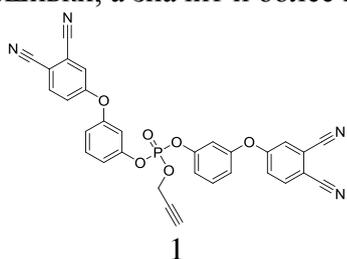
Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов

Яковлев М.В.

Руководители: инж. Морозов О.С., к.х.н., с.н.с. Булгаков Б.А.

На сегодняшний день термостойкие материалы, обладающие высокой прочностью при малом весе, крайне востребованы в аэрокосмической области. Перспективными для таких применений являются полимерные композитные материалы (ПКМ). Разработка новых связующих, задающих основные термические свойства всего композита, позволит заменить металлические детали и облегчить вес изделия. Доля ПКМ в современных самолетах неуклонно растет и в новейших моделях составляет около 50%. Большинство современных связующих ограничиваются температурой эксплуатации в 200-250 °С, что ограничивает их использование в деталях, подвергающихся сильному нагреву. Фталонитрильные смолы характеризуются высокой температурой стеклования, отличными механическими свойствами, крайне высокой термостойкостью. Существенным минусом является высокая температура плавления мономеров, что значительно сужает технологическое окно формования смолы, так при сильном нагреве начинается процесс полимеризации. Не так давно нашей лабораторией были получены низкоплавкие фталонитрилы на основе фосфатных групп. Большой интерес представляет получение и исследование их аналогов с увеличенными механическими свойствами.

Целью данной работы стало получение и изучение свойств трифункциональных аналогов легкоплавких фталонитрилов, поскольку от них ожидается более высокая степень сшивки, а значит и более высокие механические свойства.



Соединения 1 и 2 получали из соответствующих фенолов и фосфорных хлорангидридов. Наилучшие выходы были достигнуты с использованием Et_3N в качестве основания и ТГФ – как растворителя. Структура и чистота полученных фталонитрилов была подтверждена методом ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P . 1 представляет собой светло-желтое стеклообразное вещество с $T_{\text{ст}}$ ниже комнатной, а 2 – светло-желтый кристаллический порошок с $T_{\text{пл}} = 167^\circ\text{C}$.

Процесс полимеризации 1 был исследован методом ДСК. На кривой выделения тепла наблюдалось три пика, вместо ожидаемых двух, соответствующих полимеризации пропаргильных и фталонитрильных групп. Было решено подробнее разобраться в механизме этих процессов. В ходе исследований методами ТГА, МС и ВЭЖХ было установлено, что неопознанный пик соответствует деструкции мономера. Для предотвращения этого процесса был подобран металлосодержащий катализатор на основе катионов меди (I) и (II).

Для исследования влияния степени сшивки на механические и термические свойства отвержденной матрицы, были отверждены смеси трифункционального мономера 2 с аналогичным дифункциональным фталонитрилом. Были измерены механические и термические свойства полученных смол.

В результате работы были синтезированы два ранее не описанных в литературе фталонитрильных мономера. Мономер 1 разрушается в процессе полимеризации, был подобран катализатор для предотвращения этого процесса. Для мономера 2 были отверждены смолы из индивидуального вещества и его смесей с дифункциональным фталонитрилом. Было обнаружено, что с ростом массовой доли тризамещенного мономера происходит рост модуля упругости. При этом, термостабильность смолы остается на прежнем уровне. Смесей мономеров плавятся при более низких температурах, чем чистый тризамещенный мономер, что увеличивает технологическое окно формования смолы.

Работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего образования (Государственный контракт №.14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204)).

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

1. Яковлев М.В. *Термостойкие смолы на основе трифункциональных фталонитрилов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13315.htm

Влияние одновременного модифицирования Au с Pd или Pt на сенсорные свойства нанокристаллического SnO_2

Заманский К.К.

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

Данная работа посвящена разработке новых материалов на основе металлооксидных полупроводников для химических газовых сенсоров. Актуальность работы связана с ужесточением требований к экологической безопасности производств, постоянно возрастающей потребностью контроля состава воздуха жилых и рабочих помещений. Используемые для данных целей сенсоры должны обладать высокой чувствительностью, селективностью, долговременной устойчивостью сенсорных характеристик. Этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют полупроводниковые химические газовые сенсоры резистивного типа, так как они обеспечивают низкий нижний предел обнаружения большого количества газов, возможность массового производства малогабаритных сенсорных устройств с низкой

себестоимостью, а также способны непрерывно работать длительное время. На сегодняшний день изучено большое количество материалов на основе полупроводниковых оксидов Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , TiO_2 , In_2O_3 , но наибольший интерес по-прежнему вызывает SnO_2 в связи с его более высокой чувствительностью. Для дополнительного повышения чувствительности полупроводниковых материалов часто используют каталитические добавки благородных металлов. В последних научных исследованиях все больше внимания уделяют модифицированию биметаллическими частицами, позволяющему значительно увеличить сенсорный отклик получаемых материалов, по сравнению с материалами, содержащими в составе единственный металл-модификатор.

Целью настоящей работы является определение структуры и сенсорных свойств наноконкомпозитов на основе нанокристаллического SnO_2 , модифицированного золотом одновременно с палладием или платиной, полученных в одну стадию с помощью метода распылительного пиролиза в пламени. Основные задачи: синтезировать серии образцов с $\text{Pd}+\text{Au}$ и $\text{Pt}+\text{Au}$, а также образцы сравнения; охарактеризовать полученные материалы методами РФА, БЭТ, ТПВ, ПЭМ; измерить сенсорный отклик полученных материалов по отношению к различным промышленно-значимым газам (CH_4 50 млн⁻¹, C_3H_8 50 млн⁻¹, CO 20 млн⁻¹, Ацетон 20 млн⁻¹, H_2 30 млн⁻¹, NH_3 10 млн⁻¹, NO_2 1 млн⁻¹, H_2S 1 млн⁻¹).

Для синтеза использовали специально изготовленную установку. В качестве прекурсоров были взяты 2-этилгексаноат Sn (II), ацетат (1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)-1,3-диазепан-2-илиден) золота(I), ацетилацетонат Pd (II), ацетилацетонат Pt (II). Прекурсоры модификаторов брались из расчета на 0,2 масс.% Au и эквимолярное количество Pd или Pt. 25% раствор прекурсоров в толуоле распылялся кислородом под давлением в 3 атм из основного сопла, аэрозоль поджигался пламенем (CH_4+O_2) окружающих это сопло форсунок.

Получены вещества с малым размером кристаллитов (~10нм) и частиц модификатора (~4нм), высокой удельной площадью поверхности (~60м²/г). Материал, содержащий 0,2 масс.% Au + 0,2%Pd демонстрирует наибольший сенсорный отклик по отношению ко всем газам. Воздействие H_2S приводит к снижению сенсорного отклика материалов в последующих измерениях, что, по-видимому, связано с процессами отравления катализатора или поверхности металлооксидной матрицы, однако, материал с двумя металлическими модификаторами сохраняет более высокую чувствительность, по сравнению с материалами, содержащими один металл-модификатор, сенсорные параметры которых становятся близки к немодифицированному материалу.

Метод распылительного пиролиза в пламени позволяет получить в одну стадию материал, модифицированный двумя каталитическими компонентами одновременно, взаимодействие которых приводит к синергетическому увеличению параметров сенсорной чувствительности.

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

1. Кривецкий В.В., Заманский К.К. *One step synthesis of Au loaded nanocrystalline SnO_2 by flame spray pyrolysis technique and its stability as gas sensor material* // **17th International Meeting on Chemical Sensors - IMCS 2018**, Вена, Австрия, 15-19 июля 2018.
[DOI: 10.5162/IMCS2018/P2NG.29](https://doi.org/10.5162/IMCS2018/P2NG.29)
2. Кривецкий В.В., Заманский К.К. *One step synthesis of Au/ SnO_2 nanocomposites for chemical gas sensors and their performance towards reducing gases* // **7th GOSPEL Workshop "Gas sensors based on semiconducting metal oxide: basic understanding & application field"** Сеул, республика Корея, 8 ноября - 10 декабря 2017.
<https://www.gospel-network.org/>
3. Заманский К.К. *Синтез нанокристаллического SnO_2 и влияние модифицирования его поверхности Au на газовую чувствительность* // **Материалы Международного**

молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017», 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017. С. 43.

https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

4. Заманский К.К. *Одностадийный синтез нанокмозитов SnO₂/Au и их сенсорная чувствительность* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. С. 40.

https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm

Синтез и свойства коллоидов на основе анизотропных наночастиц гексаферрита стронция для магнитомеханической терапии

Королёв В.В.

Научный руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л. А.

Актуальной темой современных исследований остается применение магнитных наночастиц для терапии и диагностики, в частности, опухолевых заболеваний. Классические подходы, связанные с магнитотермией опухолей, во многом ограничены и до сих пор не нашли клинического применения. Новым перспективным направлением магнитной терапии рака является механическое воздействие на мембраны клеток, управляемое внешним магнитным полем. Под действием низкочастотного переменного магнитного поля намагниченные частицы приобретают вращательный момент, который способен разорвать мембрану клетки или ее органеллы. Можно предположить, что наиболее эффективными в данном случае будут пластинчатые однодоменные частицы магнитотвердых материалов, таких как гексаферрит стронция.

Целью данной работы является синтез коллоидов гексаферрита стронция с биосовместимыми покрытиями и изучение их способности к механическому разрушению клеточных мембран *in vitro*. В задачи работы входит получение коллоидов нанопластинок гексаферрита стронция в вязких средах и изучение их динамического поведения в переменных магнитных полях, модификация наночастиц биосовместимыми покрытиями золота и диоксида кремния, исследование цитотоксичности покрытых частиц и проведение магнитомеханической деструкции раковых клеток *in vitro* с последующей качественной и количественной оценкой эффективности подхода.

Наночастицы гексаферрита стронция были получены стеклокерамическим методом: из оксидных, карбонатных прекурсоров и борной кислоты путем высокотемпературного плавления и закалки были получены боратные стекла состава $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 4.5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SrO} \cdot 5.5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{B}_2\text{O}_3$, которые затем были подвергнуты термокристаллизации при 700°C в течение двух часов. Путем травления боратной стеклокерамики в соляной кислоте были получены водные коллоиды пластинчатых наночастиц состава $\text{SrFe}_{11.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{19}$ (SHF). Затем, отгонкой воды из системы «вода – полярный высококипящий растворитель» были получены коллоидные растворы гексаферрита стронция в этиленгликоле и глицерине. Модификация наночастиц золотом была проведена методом полиольного восстановления HAuCl_4 этиленгликолем в присутствии ПАВ. Модификация наночастиц диоксидом кремния была осуществлена путем кислотного гидролиза силиката натрия в водном коллоиде. Цитотоксичность наночастиц «ядро-оболочка» SHF@SiO_2 по отношению к клеткам эндотелия Ea.hy 926 была определена флуориметрически, с помощью резазуринового теста. Для качественной оценки эффективности магнитомеханической деструкции была создана экспериментальная установка и проведены эксперименты по воздействию переменного

магнитного поля на клетки эндотелия инкубированные с наночастицами гексаферрита стронция. Нарушение целостности мембран клеток определяли визуально, с помощью оптического микроскопа.

Нами были впервые получены стабильные коллоиды магнитотвердых однодоменных пластинчатых частиц гексаферрита стронция в полиольных растворителях: этиленгликоль и глицерин. Растворы были охарактеризованы спектрофотометрическими методами и методом динамического светорассеяния. Образцы не проявляют признаков агрегации и седиментации коллоидных частиц в течение года.

Магнитный отклик коллоидов исследовался с помощью метода SQUID-магнитометрии в переменных полях. Дополнительным методом анализа динамического поведения наночастиц в вязких средах является анализ изменения оптической плотности коллоида в ответ на приложение переменного магнитного поля. Под действием переменного магнитного поля наночастицы приобретают вращательный момент и поворачиваются вслед за полем, это приводит к изменению оптической плотности коллоида. В зависимости от частоты приложенного переменного поля частицы либо синхронно вращаются, либо осциллируют около равновесного положения; выше пороговой частоты движение частиц становится асинхронным. С ростом вязкости пороговые частоты снижаются. Для водных коллоидов синхронный отклик наблюдается вплоть до 2-3 кГц, дополнительное приложение постоянного внешнего поля увеличивает максимальную частоту синхронного отклика до 5 кГц и выше. Для коллоидов в этиленгликоле синхронный отклик наблюдается вплоть до 1 кГц, в глицерин – до 100 Гц. Путем подбора соотношения полиольный растворитель-вода можно добиться того, что вязкость среды коллоида моделирует внутриклеточную среду.

Покрытие наночастиц гексаферрита стронция силикатом натрия в условиях кислотного гидролиза приводит к образованию частиц со структурой «ядро-оболочка», с равномерным покрытием поверхности. По данным просвечивающей электронной микроскопии толщина покрытия достигает 5 нм. Модификация наночастиц золотом в условиях полиольного восстановления этиленгликолем в присутствии олеиламина приводит к образованию структур типа «зерно на поверхности». Для наночастиц SHF@SiO₂ «ядро-оболочка» было установлено, что они не оказывают цитотоксического действия при инкубации с эндотелиальными клетками Ea.hy 926 в течение 6 часов при концентрациях вплоть до 20 мкг/мл. В пилотных экспериментах по инкубации клеток с гексаферритом стронция в условиях переменного магнитного поля (10 Гц, 100 Э, 5 минут) наблюдалось нарушение целостности клеточных стенок и фрагментация клеток. Предположительно, нанопластинки гексаферрита стронция также могут найти применение в адресной доставке лекарств с помощью липосом, аналогичным образом разрывая мембрану и высвобождая лекарственные средства под действием переменного магнитного поля.

Было показано, что магнитотвердые нанопластинки гексаферрита стронция приобретают механический момент в условиях переменного магнитного поля, причем характер их движения определяется частотой и амплитудой напряженности приложенного поля, а также вязкостью среды. Покрытые диоксидом кремния наночастицы биосовместимы. Приложение переменного магнитного поля к наночастицам SHF@SiO₂, инкубированным с клетками эндотелия, приводит к деструкции клеточных мембран и гибели клеток, что говорит о перспективности применения коллоидов магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция для магнитомеханической терапии опухолей.

Публикации студента https://istina.msu.ru/profile/Vladimir_Korolev:

1. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin, P.E. *Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**. 2018. V. 113 №11, P. 113106. <http://doi.org/10.1063/1.5044728>

2. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Korolev V.V., Kharchenko A.V., Kardashov S.V., Martynova I.A. *Chemical Solution Deposition of Ceria Textured Thin Films from Novel Mixed Ligand Metal-Organic Precursors* // **Chemistry of Materials**. 2010. V. 22, P. 5803–5813. <http://doi.org/10.1021/cm1007284>
3. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносов Н.М., Чепига А.А. *Задачи Московских химических турниров 2011-2015* // 2015. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-0278-4, 40 с. <https://biblio.mccme.ru/node/5291>
4. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Курносов Н.М., Чепига А.А. *Задачи Московских химических турниров 2011-2016* // 2016. Москва: МЦНМО. ISBN 978-5-4439-1014-7, 40 с. <https://biblio.mccme.ru/node/5544>
5. Алешин Г.Ю., Королёв В.В., Чепига А.А. *Химический турнир. 8-11 классы* // 2018. Москва: Просвещение. ISBN 978-5-09-059238-3, 128 с. <https://shop.prosv.ru/ximicheskij-turnir-8-11-klassy2858>
6. Korolev V.V., Trusov L.A., Anokhin E.O., Eliseev A.A., Kazin P.E. *Dynamical behavior of hard magnetic 2D strontium hexaferrite nanoparticles in colloidal solutions* // **9th Joint European Magnetic Symposia (JEMS)**. 3-7 of September 2018. Mainz, Germany. Poster A. P-A.081, P. 72. https://jems2018.org/files/boa/JEMS2018_BookOfAbstracts_PosterSessionA.pdf
7. Королёв В.В., Елисеев А.А., Трусов Л.А., Казин П.Е., Анохин Е.О. *Динамический магнитооптический отклик коллоидов гексаферрита стронция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018. М.: МАКС Пресс. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_34_13551.htm
8. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Королёв В.В., Чумаков А.П., Казин П.Е. *Структурная организация в стабильных коллоидах магнитотвёрдых наночастиц* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 10 апреля 2018. М.: МАКС Пресс. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_34_13551.htm
9. Королёв В.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Особенности самоорганизации и динамики коллоидных наночастиц гексаферрита* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 12 апреля 2018. Москва. МАКС Пресс. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
10. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Королёв В.В., Елисеев А.А. *Структура и свойства магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция* // **52-ая Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2018**. 12-17 марта 2018. Санкт-Петербург, Сестрорецк, Россия.
11. Aleshin G.Yu, Chepiga A.A., Korolev V.V., Kurnosov N.M. *Chemical Tournaments – novel approach for involvement of schoolchildren in research activity* // **European conference on Research in Chemistry Education**. 2014. Jyväskylä, Finland.

Синтез, особенности кристаллической структуры и магнитные свойства однодоменных частиц гексаферритов М-типа, замещенных алюминием

Слепцова А.Е.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Трусов Л.А.

Увеличение коэрцитивной силы (H_C) магнитных ферритов – очень важная, но сложная задача, решение которой необходимо для расширения области их применения. Частичное замещение атомов железа в структуре гексаферритов М-типа на алюминий ($MFe_{12-x}Al_xO_{19}$, $M = Pb, Ba, Sr$) долгое время вызывало интерес ученых возможностью регулирования коэрцитивной силы материала в широких пределах. Однако для получения гексаферритов с высоким содержанием алюминия ($x > 2$) необходимо проведение синтеза при высоких температурах, что, как правило, приводит к образованию полидоменных частиц и падению коэрцитивной силы. Таким образом, до недавнего времени не было получено гексаферритов с H_C выше 13 кЭ. В 2012 году было сообщено о получении гексаферрита $SrFe_8Al_4O_{19}$ с $H_C = 18.1$ кЭ, однако намагниченность насыщения данного материала была существенно ниже теоретической. В 2018 году в нашей лаборатории удалось получить замещенный гексаферрит состава $Sr_{1-x/12}Ca_{x/12}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ ($x = 4$) с коэрцитивной силой выше 20 кЭ, что стало рекордом среди гексагональных ферритов. Однако до сих пор не было установлено, каким образом добавка кальция приводит к повышению коэрцитивной силы гексаферритов и не было предпринято попыток оптимизации условий синтеза.

Целью данной работы является оптимизация условий синтеза (температура и продолжительность отжига, выбор двухвалентного катиона) для получения высококоэрцитивных гексаферритов М-типа, легированных алюминием, со степенью замещения $x = 4$. Для достижения этой цели были поставлены четыре основных задачи: синтезировать, изучить магнитные свойства, микроструктуру и особенности кристаллической структуры образцов:

1. $MFe_8Al_4O_{19}$, $M = Ba, Ba_{0.67}Ca_{0.33}, Sr, Sr_{0.67}Ca_{0.33}$, полученных при 1200°C, 24 ч;
2. $SrFe_8Al_4O_{19}$ и $Sr_{0.67}Ca_{0.33}Fe_8Al_4O_{19}$, полученных при 900 – 1400°C, 24 ч;
3. $SrFe_8Al_4O_{19}$ и $Sr_{0.67}Ca_{0.33}Fe_8Al_4O_{19}$, полученных при 1200°C, 0 – 24 ч.

Для синтеза образцов была разработана модификация цитратно-нитратного метода гомогенизации. Лимонную кислоту и нитраты металлов (Ba, Sr, Ca, Fe, Al) в мольном соотношении 3:1 растворяли в дистиллированной воде. Далее растворы подвергали упариванию на песчаной бане. Полученный пористый прекурсор отжигали в платиновом тигле при температурах 900 – 1400°C и временах выдержки 0 – 24 ч с медленным нагревом 10°/мин. Магнитные свойства образцов были изучены с помощью СКВИД- и вибрационной магнитометрии. Порошковые рентгенограммы образцов для фазового анализа и уточнения структуры были получены на лабораторном дифрактометре Rigaku D/MAX 2500, а также на синхротроне НИЦ КИСИ (станция «БЕЛОК»).

В серии (1) с уменьшением среднего радиуса двухвалентного катиона: 1. сужается распределение по коэрцитивной силе; 2. происходит уменьшение расстояния Fe-O1 и Fe-O3 в тригонально-бипирамидальной позиции; 3. происходит увеличение коэрцитивной силы с 14.9 до 21.3 кЭ. В серии (2) параметры кристаллической решетки перестают заметно меняться, начиная с 1200°C, что говорит о достижении предела легирования.

Таким образом, было установлено, что внедрение меньшего двухвалентного катиона снижает распределение частиц по коэрцитивной силе и усиливает магнитокристаллическую анизотропию. Оптимальными условиями синтеза

высококоэрцитивного гексаферрита состава являются: температура 1200°C, продолжительность 24 ч., химический состав $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$.

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

1. Trusov L.A., Babarkina O.V., Anokhin E.O., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Eliseev A.A., Filippova T.V., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Crystallization of magnetic particles in $n\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ ($n = 1$ and 4) glasses*, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2019, **476**, 311–316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
2. Trusov L.A., Gorbachev E.A., Lebedev V.A., Sleptsova A.E., Roslyakov I.V., Kozlyakova E.S., Vasiliev A.V., Dinnebier R.E., Jansen M., Kazin P.E., *Ca-Al double substituted strontium hexaferrites with giant coercivity* // **Chemical Communications**, 2018, **54**, 479-482. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.083>.
3. Eliseev A.A., Eliseev A.A., Trusov L.A., Chumakov A.P., Boesecke P., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Korolev V.V., Kazin P.E., *Rotational dynamics of colloidal hexaferrite nanoplates* // **Applied Physics Letters**, 2018, **113**, 113106. <https://doi.org/10.1063/1.5044728>.
4. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Zaitsev D.D., Vasiliev A.V., Eliseev A.A., Kazin P.E., *Synthesis and magnetic properties of exchange-coupled $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$ composite* // **Mendelevov Communications**, 2018, **28(4)**, 401-403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2018.07.020>.
5. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Eliseev A.A., Sleptsova A.E., Anokhin E.O., Vasiliev A.V., Kazin P.E., *Synthesis of exchange-coupled composite based on $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}/\text{Co}$ core/shell particles*, **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2016, **8**, 88-94. <https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.%20Горбачев%20ЕА.pdf>
6. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Sleptsova A.E., Eliseev A.A., Gorbachev E.A., Kazin P.E., *Surface modification of strontium hexaferrite colloidal nanoparticles by silica coating*, **Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials**, 2016, **8**, 5-11. https://physchemaspects.ru/archives/2016/ФХ-2016.%20Анохин_ЕО.pdf
7. Слепцова А.Е., Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Казин П.Е., *Сэндвичевые наночастицы $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, проявляющие эффект магнитного обменного связывания* // XVII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы», Пансионат МГУ «Университетский», Звенигород, Россия, 16-18 ноября 2018
8. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачев Е.А., Козлякова Е.С., Лебедев В.А., *Магнитные и структурные характеристики однодоменных частиц гексаферритов $\text{Sr}_{1-x/12}\text{Ca}_{x/12}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=4-6$)* // VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Россия, 10-13 апреля 2018
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
9. Sleptsova A.E., Trusov L.A., Gorbachev E.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M., *Ca-Al Substituted strontium hexaferrite with giant coercivity and extremely high FMR frequency* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, Russia, July 1-5, 2017. https://mism.magn.ru/static/download/MISM_2017_Abstracts.pdf
10. Sleptsova A.E., Gorbachev E.A., Trusov L.A., Mitrofanova E.S., Roslyakov I.V., Lebedev V.A., Vasiliev A.V., Zaytsev D.D., Gorshunov B.P., Kazin P.E., Dinnebier R.E., Jansen M. *Ferrites with the highest coercivities among metal oxides materials* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop. Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**, Россия, 14-16 июня 2017
<https://drive.google.com/file/d/0ByXbAhJRja7YbHdLMnQ5RUJBdjQ/view>

11. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачев Е.А., Росляков И.В., Митрофанова Е.С. Гексаферриты с рекордными значениями коэрцитивной силы и частоты ФМР // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2017»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 20 апреля 2017 https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
12. Слепцова А.Е., Трусов Л.А., Горбачёв Е.А., Митрофанова Е.С., Росляков И.В., Лебедев В.А., Горшунов Б.П. Особенности одновременного внедрения ионов кальция и алюминия в структуру гексаферрита стронция и его влияние на магнитные свойства // **VII Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии ИОНХ имени Курнакова РАН**, Россия, 11-14 апреля 2017 http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g.pdf
13. Слепцова А.Е., Елисеев А.А. Магнитные и оптические свойства коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, (МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, 11-15 апреля 2016), Москва, Россия, 11-15 апреля 2016 https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm

Исследование замещения в структурах фаз Ауривиллиуса и сложных производных на их основе: синтез, свойства и кристаллохимический анализ

Черноухов И.В.

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

Слоистые многокомпонентные перовскиты на основе оксидов и оксогалогенидов висмута Bi^{III} проявляют важные в прикладном отношении свойства, такие как, сегнетоэлектричество, суперионную оксидную проводимость, катализ селективного окисления метана в этилен, фотохимического окисления органических загрязнителей, ловушек токсичных и радиоактивных ионов и т.п. Изученные семейства приближаются к исчерпанию, поэтому актуален как поиск новых семейств и представителей, так и изучение тенденций в структурообразовании и свойствах.

Одним из наиболее перспективных семейств являются фазы Ауривиллиуса, для некоторых представителей которого в литературе рассматривались возможности образования структур срастания. Ярким представителем данного семейства является трехслойный гомолог - титанат висмута состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, который образует протяженные твердых растворы замещения. Подробно изучены варианты замещения висмута на катионы РЗЭ, щелочноземельные металлы или свинец с параллельным замещением Ti^{4+} на более высокозарядные Nb^{+5} или Ta^{+5} . Данные о возможности замещения Ti^{4+} другими катионами разрознены. Одна из целей настоящей работы - систематическое исследование возможностей катионного замещения в структуре $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Рассматривали варианты замещения как исключительно в позиции Ti^{4+} и Bi^{+3} , так и совместное в обе подрешетки. Другая цель – получение и исследование структур срастания с оксогалогенидами (фазами Силлена) и сложными оксидами висмута (фазами Диона-Джекобсона). Представителями фаз Силлена были выбраны MeBiO_2Z ($\text{Me} = \text{Pb}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, \text{Z} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$). Ввиду кинетических затруднений из-за больших параметров элементарной ячейки для оксидных систем были выбраны гомологи с меньшей толщиной перовскитного пакета - 2 октаэдрических подслоя со структурой $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ и $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ соответственно, в предположении образования структуры.

Синтез соединений производили при 800 – 1100°C. Для фаз Ауривиллиуса использовался традиционный керамический методом. Для галогенсодержащих структур

срастания - синтез в кислородной атмосфере и в вакууме. Для синтеза оксидных структур срастания - несколько измененную методику для получения фаз Диона-Джекобсона с избытком карбоната щелочного металла.



В данной работе были получены серии новых твердых растворов а также индивидуальных соединений со структурой $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, соединения с замещением позиций только Bi^{III} : $\text{Bi}_{4-x}\text{Me}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{La}, \text{Nd}$); только Ti^{IV} : $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Me}^{\text{III}}_x\text{Me}^{\text{V}}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Mn}$; $\text{Me}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Fe}_x\text{Me}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Sb}, \text{V}$), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-1.5x}\text{Me}_x\text{W}_{0.5x}\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ga}, \text{Mn}$); совместном замещении: $\text{Bi}_{4-x}\text{Me}^{\text{II}}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Me}^{\text{V}}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$; $\text{Me}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Bi}_2\text{Me}^{\text{III}}_2\text{Ti}_{3-2x}\text{Fe}_x\text{Me}^{\text{V}}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Nd}$, $\text{Me}^{\text{V}} = \text{Nb}, \text{Ta}$), $\text{Bi}_3\text{BaTi}_{3-2x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{1+x}\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Me}^{\text{III}}_{0.5}\text{Nb}_{2.5}\text{O}_{12}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Ga}$). Также были получены соединения со структурой срастания состава: $\text{MeBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ ($\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}$), $\text{Me}^{\text{I}}\text{Bi}_3\text{Me}^{\text{II}}\text{Nb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{I}} = \text{Cs}, \text{Rb}$; $\text{Me}^{\text{II}} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$), $\text{CsLaBi}_3\text{TiNb}_4\text{O}_{16}$, $\text{CsPbMe}^{\text{III}}\text{Bi}_2\text{Nb}_4\text{O}_{16}$ ($\text{Me}^{\text{III}} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$). И представители структуры срастания $\text{MeBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{Z}$ ($\text{Me} = \text{Pb}, \text{Ba}$; $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}$), $\text{PbBi}_{5-x}\text{Ba}_x\text{Ti}_{3-x}\text{Nb}_x\text{O}_{14}\text{Cl}$, $\text{PbBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x}$, $\text{Bi}_6\text{Ti}_2\text{MeO}_{14}\text{Cl}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}$). А также уточнены методом Ритвельда некоторые из соединений с данными структурами. Некоторые полученные вещества обладают сильным положительным сигналом ГВГ.

Таким образом, были исследованы возможности замещения позиций Bi и Ti в структуре титаната висмута, успешно получены протяженные твердые растворы с большинством близких по радиусу катионов, а также соединения с катионами нехарактерными для подобных структур. Многие границы существования твердых растворов неплохо оцениваются толеранс-фактором для перовскитного блока. Оптимизированы условия для получения структур срастания. Большинство тенденций в образовании твердых растворов сохраняются при переходе к структурам срастания: протяженные твердые растворы с замещением Bi^{+3} на щелочноземельные катионы или Pb^{+2} и Ti^{+4} на Nb^{+5} , отсутствие соединений с замещением катионов Ti^{+4} на Fe^{+3} (для вторых гомологов), введение катионов Ba^{+2} , Sr^{+2} , La^{+3} увеличивает симметрию вплоть до тетрагональной, при этом увеличивает возможность замещения в позиции перовскита. Некоторые соединения проявляют нелинейно-оптическую активность. Благодаря возможности варьирования состава – появляется возможность сдвигать температуру Кюри.

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

1. Черноухов И.В. Синтез новых слоистых соединений висмута со структурами $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{PbBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{Cl}$ // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»**, 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016. С. 145.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
2. Черноухов И.В., Плохих И.В., Чаркин Д.О. Синтез и исследование твердых растворов на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // **Материалы VIII Национальной кристаллохимической конференции**, 30 мая - 3 июня 2016 года [Электронный ресурс], ООО «Издательство «Граница»», 2016. С. 231.
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2016/files/ThesisNCCC2016.pdf>
3. Черноухов И.В. Синтез новых слоистых соединений висмута со структурой $\text{CsBi}_4\text{TiNb}_3\text{O}_{16}$ // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2018. С. 69.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13675.htm
4. Черноухов И.В., Плохих И.В., Стефанович С.Ю., Чаркин Д.О. Новые слоистые висмутсодержащие перовскиты// **Материалы IX Национальной**

кристаллохимической конференции, 4-8 июня 2018 года [Электронный ресурс], ООО «Издательство «Граница»», 2018. С. 202.
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>

Тонкопленочные материалы системы диоксидов ванадия и титана: синтез, структура и свойства

Акбар Ф.Я.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., асп. 3 г/о Шароваров Д.И.

Тонкопленочные материалы на основе диоксида ванадия вызывают большой интерес, благодаря своим уникальным оптоэлектронным свойствам. При температуре 68°C происходит почти мгновенный (<1 пс) обратимый фазовый переход диэлектрик-металл с резким изменением сопротивления (до 10^5 раз для монокристаллических образцов) и оптической прозрачности в ИК- и ТГц-диапазонах. Однако не только температурным воздействием можно вызвать этот переход, но и влиянием электрического поля или лазерного излучения. Благодаря этому набору уникальных характеристик диоксид ванадия является перспективным ключевым компонентом целого ряда миниатюрных устройств: переключателей, термических и оптических сенсоров. Введение в пленки TiO_2 позволяет получить самоорганизованные структуры, образующиеся в процессе спинодального распада твердых растворов $\text{VO}_2\text{-TiO}_2$ с формированием чередующихся ламелей, обогащенных ванадием и титаном, соответственно. При этом электрические и оптические свойства образцов изменяются, поскольку происходит эпитаксиальная стабилизация высокотемпературной фазы $\text{VO}_2(\text{R})$ вследствие близости параметров ее элементарной ячейки и параметров $\text{TiO}_2(\text{R})$.

Целью данной работы является синтез тонких пленок состава $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ на монокристаллических подложках $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также исследование свойств полученных образцов. Известно, что на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ фаза V_2O_3 кристаллизуется лучше, чем VO_2 , а это, в свою очередь, может привести к восстановлению ванадия до степени окисления +3 в условиях отжига и спинодального распада. Во избежание эпитаксиальной стабилизации восстановленной фазы V_2O_3 мы предлагаем использовать предварительно нанесенный на γ -сапфир буферный слой TiO_2 .

Тонкие пленки на основе диоксидов ванадия и титана были получены путем химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) по реакции пирогидролитического разложения координационных соединений ванадия (IV) и титана (IV) при 400°C в потоке влажного аргона, и охарактеризованы методами РФА, РСМА и АСМ. В качестве прекурсоров использовали дипивалоилметанат ванадила $\text{VO}(\text{thd})_2$ и бис-изопропилат бис-дипивалоилметанат титана $\text{Ti}(\text{i-PrO})_2(\text{thd})_2$; для получения пленок твердых растворов эти комплексы были взяты в соотношениях 7:3, 3:2 и 1:1. Некоторые образцы пленок были подвергнуты дополнительному отжигу. Также методом МОСVD были синтезированы пленки TiO_2 при различных температурах осаждения (400-600°C) для последующего использования в качестве буферного слоя при выращивании пленок состава $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$.

Результаты РФА осаждения индивидуальных оксидов подтверждают ориентированный рост фаз VO_2 и TiO_2 по всей поверхности подложек диаметром 2 дюйма. Полученные образцы $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ представляют собой твердый раствор диоксидов ванадия и титана, что подтверждается увеличением параметра элементарной ячейки по сравнению с чистым VO_2 . Показано, что мольное соотношение ванадия и титана в пленках близко к исходному соотношению взятых прекурсоров. Рост температуры осаждения, как и последующий отжиг, способствует повышению кристалличности образца, но вместе с этим увеличивает шероховатость его поверхности. Дополнительный отжиг пленок VO_2

приводит к существенному увеличению изменения проводимости при фазовом переходе диэлектрик-металл, которое достигает 10^4 раз.

Таким образом, были получены эпитаксиальные пленки VO_2 , TiO_2 (рутил) и эпитаксиальные пленки твердых растворов диоксидов ванадия и титана, продемонстрировано влияние элементного состава, температуры осаждения и отжига на фазовый состав и электрические свойства образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-73-10212.

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

1. Sharovarov D.I., Akbar F.I., Lelyuk D.P., Makarevich A.M., Boytsova O.V., Kaul A.R. *Effect of MIT in epitaxial VO_2 films on THz transmittance* // **EPJ Web of Conferences**. 2018. V. 195. № 06015. P. 1-2. DOI: [10.1051/epjconf/201819506015](https://doi.org/10.1051/epjconf/201819506015)
2. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Лелюк Д.П., Макаревич А.М., Бойцова О.В., Кауль А.Р. *Effect of MIT in epitaxial VO_2 films on THz transmittance* // **3rd International Conference Terahertz and Microwave Radiation: Generation, Detection and Applications**, 22-25 october 2018, Nizhny Novgorod, Russia, <https://doi.org/10.1051/epjconf/201819506015>
3. Шароваров Д.И., Акбар Ф.Я., Макаревич А.М., Кауль А.Р. *Тонкие пленки диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл для применения в ВЧ технике* // **Всероссийская научно-техническая конференция «Антенны и распространение радиоволн»**, 17-19 октября 2018, http://tera2018.ipfran.ru/data/TERA_program.pdf
4. Boytsova O.V., Akbar F.I., Sharovarov D.I., Makarevich A.M., Kaul A.R. *Epitaxial Vanadium Dioxide Films with Sharp Electrical and Optical Switch Properties* // **1st International Conference on Nanotechnologies and Bionanoscience (NanoBio 2018)**, 24-28 September 2018. Heraklion, Crete, Greece. P. 258. https://nanobioconf.com/programme/NanoBio2018_Abstract_Book.pdf
5. Акбар Ф.Я. *Получение тонкопленочных материалов переменного состава $V_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, обладающих переходом диэлектрик – металл, для оптоэлектронного применения* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**, 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm

Биосовместимые биорезорбируемые композиты на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция

Перанидзе К.Х.

Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

Одним из важных направлений современного материаловедения является создание композитных материалов нового поколения на основе биосовместимых полимеров и синтетических фосфатов кальция, предназначенных для использования в медицине в качестве резорбируемой пористой основы в конструкциях тканевой инженерии, в качестве субстратов для культивирования и дифференцировки клеток или в качестве носителей лекарственных средств. В настоящее время ключевые задачи исследований состоят в получении имплантатов, соответствующих ряду характеристик: заданный химический и фазовый состав; наличие проницаемой архитектуры при сохранении гибкости и достаточной прочности, а также рельефа поверхности, необходимого для прорастания костной ткани. Однако существующие материалы для имплантации и технология их изготовления на сегодняшний день не являются совершенными, что делает разработку новых материалов медицинского назначения актуальной проблемой научных исследований.

Композитные материалы с полимерной гидрофильной матрицей и синтетическим наноразмерным кальцийфосфатным наполнителем могут стать решением данной проблемы. Среди многообразия полимеров, которые могут быть использованы в качестве матрицы (полилактиды, полигликолиды, поликапролактон и т.д.), выделяют поливиниловый спирт (ПВС), наиболее широко используемый в биомедицинской инженерии благодаря биосовместимости и способности образовывать сшитые структуры без добавления токсичных добавок. В связи с этим целью данной работы являлось получение новых композитных материалов, включающих в качестве наполнителя фосфаты кальция (ФК) ($0,5 < Ca/P < 1,5$), синтезированные в вязких водных растворах поливинилового спирта, образующего впоследствии эластичную матрицу пленок и нановолокон, полученных электроформованием. Для достижения поставленной цели на данном этапе необходимо было исследовать физико-химические свойства ПВС различной молекулярной массы и степени гидролизованности, осуществить синтез биорезорбируемых фосфатов кальция в водных растворах ПВС, получить пленки на основе композитного гидрогеля «ПВС/ФК/Н₂О» и исследовать их свойства, включая фазовый состав, термическую устойчивость и морфологию.

Были изучены свойства трех видов частично гидролизованного ПВС. С помощью вискозиметра Уббелодде были определены характеристические вязкости полимеров и значения молекулярных масс. Молекулярная масса ПВС, использованного при получении композитных материалов, составила 251,9 кДа. Кроме того, исследуемые водные растворы полимеров подвергали электроформованию ($U=40-41$ кВ для 8%-го раствора используемого ПВС) с целью получения волокон и определения оптимальных условий формования.

Синтезы композитных материалов состава «ПВС/ФК/Н₂О» проводили в водных растворах ПВС с различным массовым содержанием полимера (5%, 10%, 14%) при температуре 70-85⁰С. При этом исходные компоненты брали в количествах, обеспечивающих мольное соотношение $Ca/P=1$ и 1,5 (соответствует $CaHPO_4 \cdot xH_2O / CaHPO_4$ и $Ca_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$). Для получения ФК использовали растворы $Ca(CH_3COO)_2$ и $(NH_4)_2HPO_4$ или $Ca(CH_3COO)_2$ и H_3PO_4 заданной концентрации, добавляя раствор анионного прекурсора к раствору, содержащему ионы Ca^{2+} . Были использованы два варианта синтеза. В первом варианте предварительно готовили растворы ПВС при температуре 70-85⁰С до полного растворения полимера, после чего в них добавляли прекурсоры ФК. Во втором варианте к водным растворам прекурсоров при комнатной температуре добавляли ПВС и нагревали до полного растворения полимера. По окончании синтеза из полученных суспензий были сформованы пленки.

Полученные образцы ПВС, ФК и композитов ПВС/ФК были исследованы методами рентгенофазового анализа, термического анализа (ТГ и MS) и растровой электронной микроскопии. Физико-химические свойства растворов ПВС характеризовали методами вискозиметрии и электроформования.

В ходе проделанной работы были получены композиты, содержащие в качестве наполнителя брусит $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ и монетит $CaHPO_4$. Образцы, полученные из $H_3PO_4 / Ca(CH_3COO)_2$, содержали фазу монетита, в то время как образцы, полученные из $(NH_4)_2HPO_4 / Ca(CH_3COO)_2$ путем сливания содержат обе указанные фазы. Композитные пленки ФК/ПВС, полученные согласно второму варианту синтеза, характеризуются большей однородностью распределения наполнителя. Частицы кальцийфосфатного наполнителя, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, имеют пластинчатую морфологию и латеральные размеры от 30 до 160 мкм, что значительно затрудняет волокнообразование. Наличие частиц подобных размеров может свидетельствовать о создании условий кристаллического роста во время сушки пленок. Термический анализ полученных пленок ПВС показывает значительное снижение массы (до 90%) в связи с удалением Н₂О (адсорбированной и образованной при сгорании ПВС) и СО₂. В случае композитов ПВС/ФК снижение массы происходит также за счет разложения

гидратированных ФК. Данные об изменении массы при нагревании согласуются с заданной степенью наполнения композитов.

Таким образом, были получены новые композитные материалы на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция в форме пленок, которые могут быть использованы в качестве композитной основы в конструкциях тканевой инженерии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-53-00034 Бел_а).

Публикации студентки <https://istina.msu.ru/workers/105381895/>:

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Кнотько А.В., Климашина Е.С., Перанидзе К.Х., Евдокимов П.В., Владимирова С.А. *Порошки, синтезированные из ацетата кальция и смешанноанионного раствора, содержащего ортофосфат- и карбонат-ионы, для получения биокерамики* // **Стекло и керамика**. 2018. № 3. С. 41-46
Safronova T.V., Putlyayev V.I., Filippov Ya Yu, Knot'ko A.V., Klimashina E.S., Peranidze K.Kh, Evdokimov P.V., Vladimirova S.A. *Powders synthesized from calcium acetate and mixed-anionic solutions, containing orthophosphate and carbonate ions, for obtaining bioceramic* // **Glass and Ceramics**. 2018. V. 75. № 3-4. P. 118-123. [DOI: 10.1007/s10717-018-0040-7](https://doi.org/10.1007/s10717-018-0040-7)
2. Перанидзе К.Х. *Синтез квазидвумерных наночастиц на основе CdSe и их иммобилизация на стекле* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2018»**, 9 - 13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. С. 38.
https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
3. Перанидзе К.Х. *Получение и исследование порошков для создания биорезорбируемых материалов в системе трикальцийфосфат – карбонат кальция* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, 11 - 15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2016. С. 33.
https://conf.msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm

Синтез и исследование фотоактивных свойств материалов на основе C_3N_4

Хазова К.М.

Руководители: к.х.н. Гаршев А.В., асп. 1 г/о Козлов Д.А.

Солнечная энергия, как доступный и чистый источник, - хороший выбор для устранения загрязнений окружающей среды, созданных в результате быстрой индустриализации за последние десятилетия. Различные загрязнители, в основном от промышленного производства, неизбежно попадают в природные водоемы, угрожая здоровью людей и экологической системе в целом. Для решения данной проблемы в настоящее время одной из самых перспективных технологий для очистки сточных вод является полупроводниковый гетерогенный фотокатализ. Нитрид углерода ($g-C_3N_4$), как высоко прочный, химически и термически инертный полупроводник, привлекает особое внимание для применения в данной области. В отличие от известных полупроводников (например, TiO_2 и ZnO), $g-C_3N_4$ обладает двумерной пластинчатой структурой и шириной запрещенной зоны ~ 2.7 эВ, что обеспечивает хорошее поглощение видимого света ($\sim 450-460$ нм).

Целью данной работы является получение и исследование свойств полупроводникового материала $g-C_3N_4$, а также изучение влияния гидротермальной и ультразвуковой обработки на структуру и фотокаталитическую активность полученных препаратов.

Для достижения поставленных задач была получена серия $g\text{-C}_3\text{N}_4$ путём отжига мочевины или маламина в закрытом тигле в муфельной печи при различных температурах (450, 500, 550, 600°C) и времени нагрева (0, 1, 1.5, 2, 4 часа). Далее образец, отожжённый при 550°C в течении 1.5 часа, был подвергнут ультразвуковой обработки в водном растворе изопропилового спирта с варьированием времени (2.5, 5, 7.5, 10 ч.) и частоты амплитуда ультразвукового сигнала (50, 100%). После чего была проведена гидротермальная обработка материала при различных температурных (120, 180°C) и временных условиях (3, 6, 12, 24, 36 ч.).

Методом рентгенофазового анализа было показано, что отжиг при температурах выше 500°C приводит к образованию фазы $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Кристаллический $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет ярко-выраженный желтый цвет. Спектры диффузного отражения показывают, что край поглощения смещается с более длинноволновую часть спектра при повышении температуры отжига. Для изучения площади поверхности образцов было произведено измерение методом низкотемпературной сорбции азота. При использовании меламина в качестве прекурсора площадь поверхности составляет 8 см²/г. Материалы, полученные из мочевины, обладают большей площадью поверхности (20 см²/г) из-за образования мезопористой структуры. Морфологию препаратов изучали методом растровой электронной микроскопии. Образцы имеют пластинчатую структуру, с более плотной упаковкой частиц в случае использования меламина в качестве прекурсора.

Для исследования свойств суспензий после ультразвуковой и гидротермальной обработки были измерены размеры частиц и дзета-потенциал в зависимости от pH методом динамического светорассеяния, получены спектры поглощения и определена морфология частиц после обработки. Таким образом, показано, что ультразвуковая обработка приводит к образованию суспензии с размером частиц около 1-1.2 мкм. Благодаря гидротермальной обработки происходит расщепление пластинок C_3N_4 с образованием стабильного золя желтого цвета. Размер частиц уменьшается в 3 раза по сравнению с необработанными в гидротермальных условиях образцами. Интенсивность поглощения золя, соответствующая запрещенной зоне, увеличивается при повышении температуры и времени гидротермальной обработки, что подтверждается спектрами поглощения данных образцов.

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

1. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A.Yu., Khazova K.M., Garshev A.V. *The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity* // **Наносистемы: физика, химия, математика**. 2018. Т. 9. № 2. С. 266-278. [DOI: 10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278](https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278)
2. Lebedev V.A., Poluboiarinov A.S., Sakaev R.M., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Khokhlov A.V., Garshev A.V. *In-situ nanoindentation of titania microspheres with different crystallinity* // **International Conference Scanning Probe Microscopy (SPM-2018)**. 26-29 августа 2018. Екатеринбург, Россия. С. 232. https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/SPM-2018_Abstract_book.pdf
3. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Получение фотокаталитически активных материалов на основе оксидов титана и вольфрама* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**. 22-25 ноября 2016. Москва, Россия. С. 502-503. http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник_материалов_НАНО_2016.pdf
4. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В. *Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (Ag/ZnO, Ag/TiO₂, Au/ZnO, Au/TiO₂)* // **VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**. 22-25 ноября 2016. Москва, Россия. С. 486-488. http://www.nano.imetran.ru/linkpics/News/Сборник_материалов_НАНО_2016.pdf

5. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Синтез нанокompозитов WO_3/TiO_2 для применения в фотокаталитических процессах* // **Материалы международного молодежного научного форума "Ломоносов-2016"** 11-15 апреля 2016 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. С. 33.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
6. Sakaev R., Lebedev V., Poluboyarinov A., Chelpanov V., Kozlov D., Khazova K., Philippov Ya, Khokhlov A., Krasilin A., Garshev A. *Quantification of the (S)TEM graphical data of nanoindentation processes* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**. 17-19 октября 2018. Москва, Россия.
<https://aip.scitation.org/toc/apc/2039/1?expanded=2039>
7. Poluboyarinov A.S., Lebedev V.A., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *The crystallinity effect on the mechanical properties of titania microspheres* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**. 17-19 октября 2018. Москва, Россия.
<https://aip.scitation.org/toc/apc/2039/1?expanded=2039>
8. Хазова К.М., Гаршев А.В., Колесник И.В., Полубояринов А.С., Челпанов В.И. *Влияние добавок перхлоратов и щелочей на свойства микросфер диоксида титана, полученных в результате гидролиза $(TiO_n, Bi)_4$* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018 г.)**. 10-13 апреля 2018. Россия.
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
9. Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Tishin P., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Mechanical properties of titania microspheres: influence of crystallinity* // **Nanobrücken 2018 A Nanomechanical Testing Conference and Bruker Hysitron User Meeting**, 20-22 февраля 2018. Erlangen, Germany. https://www.hysitron.com/media/142837/nanobruecken-2018-program_final2.pdf
10. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А. *Фотокаталитические свойства TiO_2 , модифицированного WO_3 и $WO_3 \cdot H_2O$* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов – 2017"**. 20 апреля 2017. МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
11. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М. *Влияние модификации наночастицами серебра на фотокаталитическую активность и оптические свойства диоксида титана* // **Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017. Москва МГУ, Россия.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
12. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В. *Исследование оптических и фотокаталитических свойств композиционных материалов Ag/TiO_2 , Ag/ZnO* // **LI школа ФГБУ «ПНПФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017)**. 11-16 марта 2017. Санкт Петербург, Россия.
http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы_ФКС-2017.pdf
13. Хазова К.М., Лебедев В.А., Козлов Д.А., Колесник И.В., Гаршев А.В. *Методы синтеза фотокаталитически активных нанокompозитов WO_3/TiO_2* // **LI школа ФГБУ «ПНПФ» по физике конденсированного состояния (ФКС-2017)**. 11-16 марта 2017. Санкт Петербург, Россия.
http://fks2017.pnpi.spb.ru/uploads/attachment/36/Тезисы_ФКС-2017.pdf

Гидротермальный синтез ванадатов(V) и (IV, V) аммония и пированадата марганца

Теплоногова М.А.

Руководитель: к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е.

Метод гомогенного осаждения широко используется для получения оксидных наноматериалов с заданными фазовым составом и микроструктурой. Данный метод основан на контролируемом гидролизе солей металлов в присутствии медленно гидролизующихся реагентов, таких как гексаметилентетрамин и мочевины. В настоящей работе мы предлагаем новый метод синтеза соединений ванадия, основанный на гидротермальной обработке пентаоксида диванадия в присутствии формамида. С целью уменьшения продолжительности синтеза кристаллических продуктов мы предложили проводить гидротермальную обработку реакционных смесей в условиях микроволнового нагрева. Обзор литературы выявил, что в настоящее время информация об использовании формамида для синтеза неорганических соединений в гидротермальных условиях крайне скудна.

Различные ванадаты аммония находят применение в качестве электродов для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, электрохимических сенсоров и прекурсоров для получения диоксида ванадия, обладающего термохромными свойствами.

Целью данной работы является разработка метода получения различных ванадатов путем восстановления V_2O_5 в гидротермальных условиях в присутствии формамида. Были поставлены следующие задачи: 1. провести гидротермальную обработку смесей V_2O_5 и формамида в различных мольных соотношениях, при различных температурах проведения синтеза и стартовых pH растворов; 2. синтезировать ванадат марганца, используя в качестве прекурсоров V_2O_5 , $KMnO_4$ и формамид; 3. проанализировать полученные соединения ванадия методами рентгенофазового анализа (РФА), термогравиметрического анализа (ТГА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Восстановление V_2O_5 проводили при гидротермальной обработке с микроволновым нагревом при 180 или 210°C в течение 20 минут. Мольные соотношения V_2O_5 :формамид брали равными 1:1, 1:5, 1:25, 1:50, 1:100, 1:150. Стартовые pH смесей доводили до 2.0 или до 0.5 с помощью разбавленной азотной кислоты. Полученные осадки отделяли методом декантации, промывали горячей дистиллированной водой и высушивали при 60°C.

Гидротермально-микроволновая обработка реакционных смесей со стартовым pH 2.0, содержащих малый избыток формамида ($HC(O)NH_2$: V_2O_5 5:1 – 50:1 при 180°C и 5:1 – 25:1 при 210°C) позволила получить однофазный гексаванадат(V) аммония $(NH_4)_2V_6O_{16}$. При увеличении избытка формамида до стократного и выше (100:1 и 150:1) при 180°C получается однофазный триванадат(IV, V) аммония $(NH_4)_2V_3O_8$, в то время как при 210°C (мольное соотношение $HC(O)NH_2$: V_2O_5 больше 50:1) образуется неидентифицированная фаза предполагаемого состава $(NH_4)_{0.22}V_2O_5$. Полученные нами результаты ставят под сомнение литературные данные о существовании кристаллического тетраванадата(IV) аммония $(NH_4)_2V_4O_9$. Нами было показано, что при разложении соединения $(NH_4)_{0.22}V_2O_5$ в гидротермальных условиях в течение 24 ч. при 250°C происходит образование диоксида ванадия VO_2 ($VO_2(R)$ и $VO_2(A)$).

Обработка смесей при стартовом pH 0.5 и мольных соотношениях от 25:1 до 100:1 при 210°C позволила получить тетраванадат(IV, V) аммония $NH_4V_4O_{10}$. При понижении температуры проведения синтеза до 180°C восстановление ванадия не происходило.

Кроме того, был получен пированадат марганца $Mn_2V_2O_7$ при 200°C, мольном избытке формамида от 5:1 до 50:1 и pH стартовых растворов от 1,5 до 3. При увеличении

или уменьшении pH стартовых растворов либо не происходит образования ванадатов марганца, либо образуются неоднородные продукты.

Таким образом, нами был предложен селективный и экспрессный метод получения ванадатов (V) и (IV, V) аммония. Согласно результатам РФА, как повышение температуры гидротермальной обработки, так и увеличение мольного соотношения реагентов (формаид: V_2O_5) способствовали восстановлению ванадия (V) до ванадия (IV). Данный метод может быть использован для получения пированадата марганца.

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

1. Teplonogova M.A., Yapyntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Selective hydrothermal synthesis of ammonium vanadates(V) and (IV,V) // Transition Metal Chemistry*. 2018. V. 4. P. 1-6. [DOI:10.1007/s11243-018-0265-x](https://doi.org/10.1007/s11243-018-0265-x)
2. Иванова О.С., Теплоногова М.А., Япрынцева А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Гидротермально-микроволновой синтез MnO_2 в присутствии меламина: роль температуры и pH // Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 6. С. 678–684. [DOI:10.1134/S0036023618060128](https://doi.org/10.1134/S0036023618060128)
3. Gofman I.V., Nikolaeva A.L., Khripunov A.K., Yakimansky A.V., Ivan'kova E.M., Romanov D.P., Ivanova O.S., Teplonogova M.A., Ivanov V.K. *Impact of nano-sized cerium oxide on physico-mechanical characteristics and thermal properties of the bacterial cellulose films // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. № 6. P. 754-762. [DOI:10.17586/2220-8054-2018-9-6-754-762](https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-6-754-762)
4. Легонькова О.А., Коротаева А.И., Ухин С.А., Чекмарева И.А., Федорова Т.В., Ландесман Е.О., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение влияния соединений церия на созревание рубцовой ткани после ожоговой травмы в эксперименте in vivo // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*. 2018. Т. 21. № 10. С. 18-23. [DOI:10.29296/25877313-2018-10-03](https://doi.org/10.29296/25877313-2018-10-03)
5. Shcherbakov A.B., Teplonogova M.A., Ivanova O.S., Shekunova, T.O., Ivonin I.V., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K. *Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO_2 sols // Materials Research Express*. 2017. V. 4. № 5. 055008. [DOI:10.1088/2053-1591/aa6e9a](https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa6e9a)
6. Легонькова О.А., Терехова Р.П., Ушакова Т.А., Коротаева А.И., Алексеев А.А., Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Изучение антимикробной активности антисептических средств в присутствии нанодисперсного диоксида церия // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*. 2017. Т. 20. № 2. С. 13-18. <https://elibrary.ru/item.asp?id=28807947>
7. Иванов В.К., Щербаков А.Б., Теплоногова М.А., Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванова О.С., Семин В.Б., Жолобак Н.М. *Способ получения стабильных водных коллоидных растворов наночастиц диоксида церия // Патент РФ № 2615688, 01.04.2016*
8. Teplonogova M., Gajtko O., Baranchikov A., Ivanov V. *Flexible microwave-hydrothermal route for ammonium vanadates // E-Book of abstracts of 4th International Conference on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials*. ACIN 2018. Belgium, Namur. 16-20 July 2018. P. 91. <http://webapps.fundp.ac.be/acin2018/xscientific2.php>
9. Теплоногова М.А. *Восстановление V_2O_5 в гидротермальных условиях в присутствии органических аминов и амидов // X Международная Научная Конференция "Кинетика и Механизм Кристаллизации. Кристаллизация и Материалы Нового Поколения"* Тезисы докладов. 1-6 июля 2018 г. Суздаль. С. 372-373. <http://cluster.isc-ras.ru/template/page/ABSTRACT2018.pdf>
10. Теплоногова М.А. *Синтез MnO_2 восстановлением $KMnO_4$ меламинам в гидротермальных условиях // XXVIII Менделеевская Конференция Молодых Ученых*. Сборник тезисов. 13-18 мая 2018 г. Новосибирск. С. 19.

- http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%20tezisov_Md_2018.pdf
11. Теплоногова М.А. *Гидротермально-микроволновой синтез $(NH_4)_2V_4O_9$* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.** Тезисы докладов. 10-13 апреля 2018 г. Москва. С. 252. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
 12. Теплоногова М.А. *Получение диоксида марганца в гидротермальных условиях в присутствии меламина* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018».** 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. С. 140. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
 13. Теплоногова М.А. *Стабильные золи диоксида церия для биомедицинских приложений* // **VII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии.** Тезисы докладов. 11-14 апреля 2017 г. Москва. С. 197-198. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf
 14. Теплоногова М.А. *Свойства зольей SeO_2 , получаемых термогидролизом гексанитратоцерата(IV) аммония* // **XXVII Менделеевская Конференция Молодых Ученых.** Сборник тезисов. 23-28 апреля 2017 г. Уфа. С. 24. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/27_Tezisy_blok.pdf
 15. Теплоногова М.А. *Синтез стабильных зольей диоксида церия для биологических применений* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017».** 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. С. 144. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

Наноконпозиты $Au@In_2O_3$ и $AuAg@In_2O_3$ для газовых сенсоров

Осинова А.А.

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

Нарастающие потребности в детектировании опасных примесей в воздухе, а также выявлении экологических угроз, связанных с утечкой токсичных химических веществ, сделали отрасль газовых сенсоров одной из интенсивно развивающихся в последние годы. Жёсткие требования, предъявляемые к газовым сенсорам – высокая чувствительность, малые размеры, относительная дешевизна и простота конструкции, а также возможность передачи информации в виде электрического сигнала обуславливают высокий интерес к полупроводниковым газовым сенсорам резистивного типа.

Летучие органические соединения (volatile organic compounds, VOCs) представляют распространенную группу загрязняющих веществ, которые характеризуются исключительным разнообразием состава, строения и химических свойств. Они включают как созданные человеком (антропогенные), так и природные химические соединения. Значительное число VOCs представляют опасность для здоровья человека или причиняют вред окружающей среде. Основной проблемой при детектировании VOCs является необходимость определять низкие целевые концентрации. Согласно требованиям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) для формальдегида соответствующее пороговое значение в воздухе внутри помещений составляет 0.1 мг/м^3 (81 ppb), а максимальная разовая предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет 0.5 мг/м^3 (0.7 ppm).

Большое распространение в качестве материала чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа получили нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды металлов: SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и др.

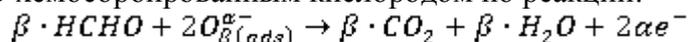
Электропроводность полупроводниковых оксидов чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который изменяется в результате реакций хемосорбированного кислорода и компонентов газовой смеси. Введение каталитически активных добавок, например, наночастиц золота или серебра, позволяет увеличить величину сенсорного сигнала, а также понизить рабочую температуру сенсора. Введение биметаллических частиц Au-Ag позволяет значительно понизить рабочую температуру сенсора при том же сенсорном сигнале.

Для повышения селективности наряду с понижением энергопотребления перспективным подходом является полная или частичная замена термического нагрева фотоактивацией с использованием UV излучения. При детектировании летучих органических соединений (ацетон, ацетальдегид, этанол, углеводороды), происходит фотолиз молекул аналита на поверхности полупроводникового оксида, что облегчает их последующее окисление хемосорбированным кислородом, приводящее к изменению проводимости полупроводника.

В связи с этим целью данной работы стало исследование влияния наночастиц Au и Au/Ag на реакционную способность нанокристаллического In_2O_3 во взаимодействии с формальдегидом в диапазоне температур от 300°C до 60°C и в темновых условиях и при UV подсветке. Были поставлены следующие задачи:

1. получение биметаллических частиц Au-Ag;
2. получение нанокompозитов $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au-Ag}$;
3. исследование физико-химических свойств полученных наноматериалов;
4. исследование сенсорных свойств наноматериалов по отношению к формальдегиду в диапазоне температур от 300°C до 60°C в темновых условиях и при UV подсветке.

На рис. 1 (а, в) представлено изменение сопротивления синтезированных нанокompозитов при циклическом изменении состава газовой фазы «сухой воздух – 0.6 ppm HCHO в сухом воздухе» в температурном интервале $300 - 60^\circ\text{C}$ в темновых условиях (рис. 1а) и при подсветке UV диодом ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$). Во всех случаях в присутствии HCHO наблюдается уменьшение сопротивления нанокompозитов вследствие окисления HCHO хемосорбированным кислородом по реакции:

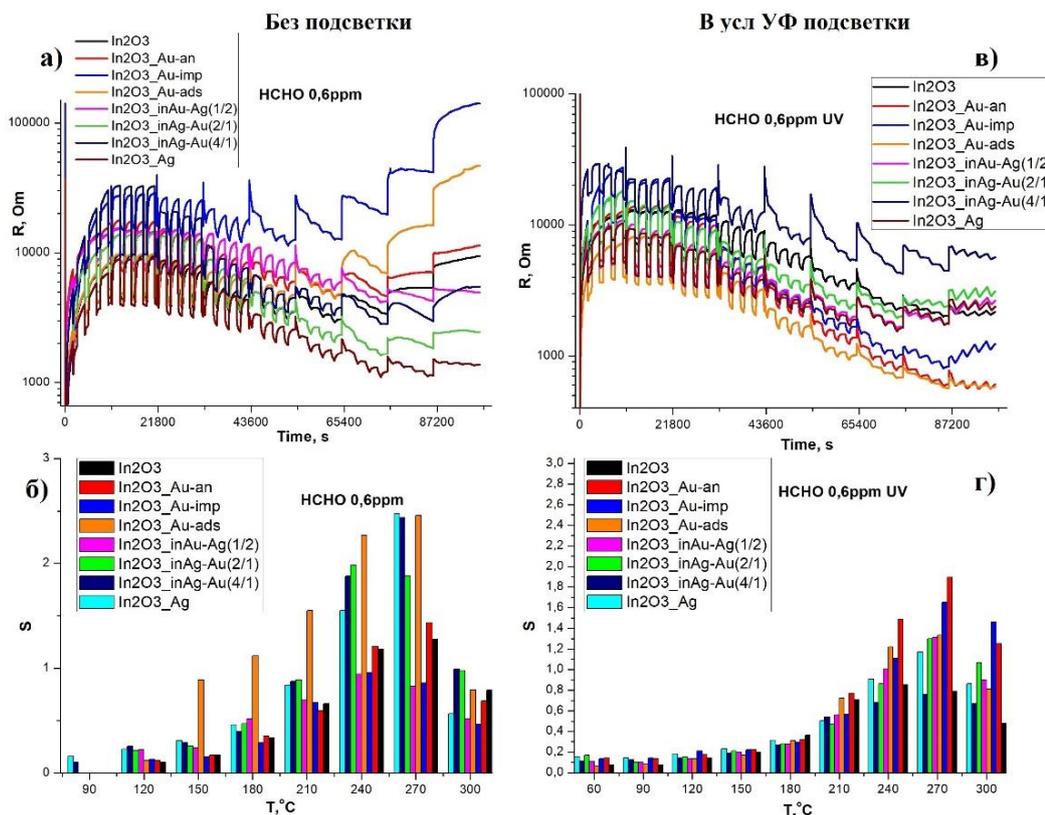


Из полученных данных были рассчитаны величины сенсорного сигнала по формуле

$$S = \frac{R_{\text{air}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{gas}}},$$

где R_{air} и R_{gas} – величины сопротивления нанокompозита в воздухе и в присутствии HCHO, соответственно (рис. 1б,г). Наибольший сенсорный сигнал в темновых условиях обнаружен для нанокompозита $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Au-ads}$ в температурном интервале $150 - 270^\circ\text{C}$, а в условиях UV подсветки – нанокompозит $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Au-an}$ в температурном интервале $240 - 270^\circ\text{C}$. Для большинства нанокompозитов наблюдается снижение сенсорного сигнала в условиях UV подсветки.

Наиболее интересным является тот факт, что в темновых условиях нанокompозиты не проявляют чувствительность к HCHO при низких температурах (60°C , 90°C), в то время как при UV подсветке нанокompозиты демонстрируют воспроизводимый сенсорный сигнал. Наибольшую чувствительность проявили образцы, содержащие биметаллические частицы Au@Ag.



Таким образом Au@Ag содержащие образцы позволяют обнаруживать HCHO в концентрации ниже ПДК при низкой температуре измерений в условиях подсветки UV диодом, что делает их перспективным материалом для создания сенсоров с низким энергопотреблением.

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

1. Осипова А.А. Синтез нанокompозитов In2O3/Au-Ag для газовых сенсоров// **VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Программа лекций и тезисы докладов 10-13 апреля 2018г.
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
2. Осипова А.А. Синтез нанокompозитов In2O3/Au-Ag для газовых сенсоров // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**. Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Россия, 9-13 апреля 2018 [Электронный ресурс] - М.: МАКС ПРЕСС, 2018. ISBN 978-5-317-05800-5
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
3. Осипова А.А. Синтез нанокompозитов In2O3/Au для газовых сенсоров// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2017»**. Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», МГУ имени М.В.Ломоносова, Россия, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2017. ISBN 978-5-317-05504-2
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

Синтез нанодисперсного CeO_2 и исследование его растворимости в водных растворах

Конюхова А.Д.

Руководители: м.н.с. Плахова Т.В., к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.

Диоксид церия является одним из наиболее востребованных в современных технологиях материалов, особенно в нанодисперсном состоянии. CeO_2 входит в состав разнообразных катализаторов, полирующей смеси, УФ-фильтров и т.д. Массовое производство диоксида церия неизбежно ведёт к попаданию и накоплению его в окружающей среде, где процессы растворимости играют существенную роль в его дальнейшей миграции. Стоит отметить, что наиболее интенсивно развивающимся направлением использования наночастиц CeO_2 является биомедицина, где информация о поведении диоксида церия в водных растворах также является одной из наиболее значимых. С другой стороны, CeO_2 является основным нерадиоактивным аналогом PuO_2 . Изучение поведения наночастиц CeO_2 в водных растворах необходимо для надежного предсказания поведения плутония в окружающей среде. Известно, что размер наночастиц, морфология, предыстория образования и состояние поверхности могут влиять на их растворимость и устойчивость в водных растворах. Таким образом, основной целью работы стал синтез наночастиц CeO_2 методом химического осаждения и исследование их поведения в водных растворах. Основные задачи, поставленные в данной работе:

- Синтез CeO_2 методом химического осаждения и определение влияния условий синтеза (природа исходной соли церия, ее концентрация, pH осаждения) на размер наночастиц
- Исследование агрегативной устойчивости суспензии наночастиц CeO_2 в водных растворах (измерение ζ -потенциала, определение pH изoeлектрической точки ($\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$))
- Определение влияния размера частиц и их термической обработки на кинетику растворимости в водном растворе при pH 4
- Определение влияния значения pH, окислительно-восстановительных условий, размера частиц CeO_2 на равновесную растворимость
- Термодинамическое описание процесса растворения наночастиц CeO_2 и расчет произведения растворимости

Для синтеза образцов был выбран метод химического осаждения растворов солей основанием; в качестве исходных солей были использованы соли церий (IV) аммоний нитрат ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$) и нитрат церия (III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$). В работе варьировались следующие условия синтеза: значение pH осаждения ($2 \div 12$), концентрация исходных солей церия (10^{-4} , 10^{-3} , 0,1 и 0,8М). Далее морфология и структурные особенности полученных образцов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгенофазового анализа (РФА), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Агрегативная устойчивость суспензий определялась путем измерения ζ -потенциала при различных значениях pH.

Для исследования растворимости полученных наночастиц диоксида церия были использованы метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и гамма-спектрометрия. Для реализации последнего в исходный раствор нитрата церия в качестве индикатора была добавлена метка радиоактивного церия ^{141}Ce ($T_{1/2} = 32,5$ дней, $E_\gamma = 145,4$ кэВ). Для определения концентрации церия в растворе, непосредственно перед измерениями, осадок отделяли путем длительного центрифугирования при 38000g.

По данным РФА и электронной дифракции, вне зависимости от условий синтеза, все полученные в работе образцы представляют собой кристаллические наночастицы CeO_2 со структурой флюорита. Вне зависимости от значения pH осаждения и концентрации исходной соли при синтезе CeO_2 из соли $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ образуются

наночастицы со средним размером 3 нм. В то же время при использовании 0,001, 0,1, 0,8 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ образуются частицы со средним размером 2, 5 и 8 нм, соответственно. Стоит отметить, что данные образцы были использованы для экспериментов по растворимости.

В качестве исходных образцов CeO_2 были использованы как свежесаждаемые суспензии, так и образцы после термической обработки: высушенные при 40 °С, 150 °С или отожженные при 500 °С. Исходя из полученных кинетических зависимостей растворимости при рН=4, установлено, что термическая обработка при 40 и 150 °С влияет на равновесную растворимость, но не влияет на кинетику процесса. Равновесие в образцах наступает через 30 дней после начала эксперимента. Для суспензии наночастиц равновесная растворимость при рН=4 составляет порядка 1×10^{-4} М, а после сушки - 1×10^{-5} М. Отжиг частиц при 500 °С значительно замедляет кинетику растворения. Были получены зависимости равновесной растворимости от рН для свежесаждаемых наночастиц размером 2, 5 и 8 нм в широком диапазоне рН 2 ÷ 11. Растворимость CeO_2 равномерно понижается от 1×10^{-3} до 1×10^{-7} при изменении рН от 2 до 7. В диапазоне рН от 7 до 11 концентрация церия не зависит от концентрации $[\text{H}^+]$ в рамках экспериментальной погрешности. Также в диапазоне рН 2 ÷ 6 получены данные о равновесной растворимости сушеных при 40 °С частиц размером 2 и 8 нм.

На данном этапе работы можно сделать следующие выводы:

- Значение рН осаждения и концентрация соли соли $\text{Ce}(\text{IV})$ незначительно влияет на размер наночастиц CeO_2 , полученных методом химического осаждения. В то же время изменение концентрации исходной соли церия (III) позволяет значительно расширить диапазон размеров образующихся частиц.
- Исходя из экспериментально полученной зависимости ζ -потенциала от рН, значение рН_{ИЭТ} для частиц размером 2 и 5 нм составило 6,3
- Получены кинетические зависимости растворимости свежесаждаемых наночастиц 2 и 8 нм и для этих же образцов после термической обработки. Установлено, что термическая обработка при температуре 40 и 150 °С влияет на равновесную растворимость при рН=4, но не влияет на кинетику процесса. При этом высокотемпературный отжиг (500 °С) значительно замедляет кинетику растворения
- Определено, что размер свежесаждаемых наночастиц CeO_2 не влияет на растворимость в области рН 2 ÷ 11. Сушка частиц при 40 °С понижает равновесную растворимость в диапазоне рН от 2 до 6.

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

1. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO_2 в водных растворах* // **IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»**, г. Санкт-Петербург, Россия, 17-21 сентября 2018. <http://www.radiochemistry2018.ru/tez.html>
2. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Seregina I.F., Kvashnina K.O., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. **Solubility of nanoceria: size and surface effects** // ISSP-2018, Тур, Франция, 15-20 июля 2018. С. 120. <http://issp18.org/book-of-abstracts>
3. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Растворимость наночастиц CeO_2 в водных растворах: влияние размера и термической обработки* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2018. С. 61. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
4. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu, Konyukhova A.D., Ivanov V.K., Kalmykov S.N. *Cerium dioxide nanoparticles behaviour in aqueous solutions* // **16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere**, Барселона, Испания, 10-15 сентября 2017. С. 338. https://www.migration2017.org/Content/PublicArea/Book_of_abstracts_v3.1_0906.pdf

5. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю., Серегина И.Ф. *Поведение наночастиц диоксида церия в водных растворах* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. 2017. , С. 60.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
6. Конюхова А.Д., Плахова Т.В., Романчук А.Ю. *Изучение влияния pH на формирование наностержней диоксида церия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»** 11-15 апреля 2016 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс. С. 28.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm