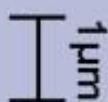


Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Факультет наук о материалах

Зимняя научная конференция
студентов 4 курса ФНМ МГУ
22-23 января 2020 г.
Сборник тезисов
Фоторепортаж

Mag = 10.00 K X



ENT = 21.00 kV
WD = 11 mm

Signal A = SE2
Photo No. = 3457

Date : 23 Apr 2019
Time : 20:00:19

Москва, 2020

Сборник тезисов зимней научной конференции студентов 4 курса ФНМ МГУ, Москва, 22-23 января 2020 г. / М. ФНМ МГУ, 2020, с. 101 с., илл.

Сборник подготовила: Сафронова Т.В.

Обложка: РЭМ-микрофотография выполнена аспиранткой ФНМ 2 г/о Тихоновой С.А. На микрофотографии поверхность образца керамики, фазовый состав которой представлен β -Ca₂P₂O₇ (Т обжига = 1100°C). Образец получен в рамках выпускной квалификационной работы в 2019 г. студентом 6 курса Химического факультета Киселевым А.С.

ФНМ МГУ, Москва, 2020 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 2016), которая состоялась 22-23 января 2020 года. В научной сессии приняли участие 19 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 2020 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 2020 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/study/curriculum/bach_4_year.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

Оглавление

Состав комиссии	5
Расписание выступлений	11
Сизов Георгий Николаевич	13
Гиршевич Сергей Михайлович	17
Федоровский Артём Григорьевич	21
Осипова Юлия Александровна.....	25
Кочи Герман Вадимович.....	29
Кузнецов Александр Сергеевич	33
Степанов Никита Михайлович	38
Дмитриева Вероника Алексеевна.....	42
Шакирова Юлия Данифовна	47
Родина Анфиса Андреевна	52
Финкельберг Яша Михайлович	56
Шевченко Артём Александрович.....	60
Галстян Арсен Арменович.....	64
Волкова Ольга Юрьевна	67
Гришаев Василий Юрьевич.....	71
Абрамович Максим Сергеевич.....	75
Комарова Татьяна Юрьевна	80
Кендин Михаил Павлович	86
Закиров Артур Радикович.....	91
Ещё немного фотографий	95

Состав комиссии
22 января 2020

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

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

к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович, Химический факультет МГУ

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

м.н.с. Дзубан Александр Владимирович, Химический факультет МГУ

м.н.с. Япрынецев Алексей Дмитриевич, ИОНХ РАН

23 января 2020

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

к.х.н., с.н.с. Иткис Даниил Михайлович, Химический факультет МГУ

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

м.н.с. Дзубан Александр Владимирович, Химический факультет МГУ

к.х.н., доц. Колесник Ирина Валерьевна, ФНМ МГУ

к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич, Химический факультет МГУ



Шляхтин Олег Александрович



Иткис Даниил Михайлович



Чернявский Андрей Станиславович



Дзубан Александр Владимирович



Япрынецв Алексей Дмитриевич



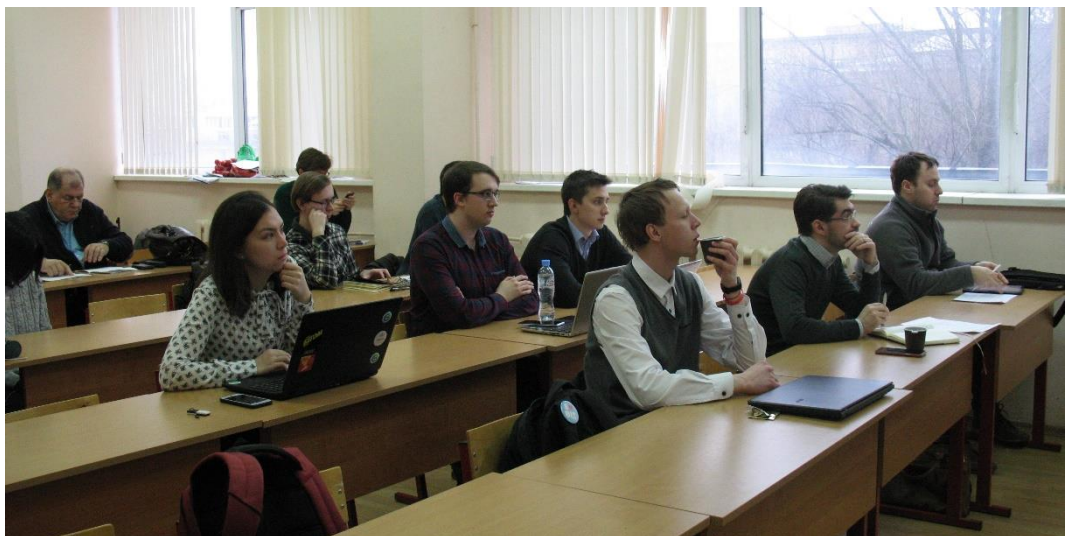
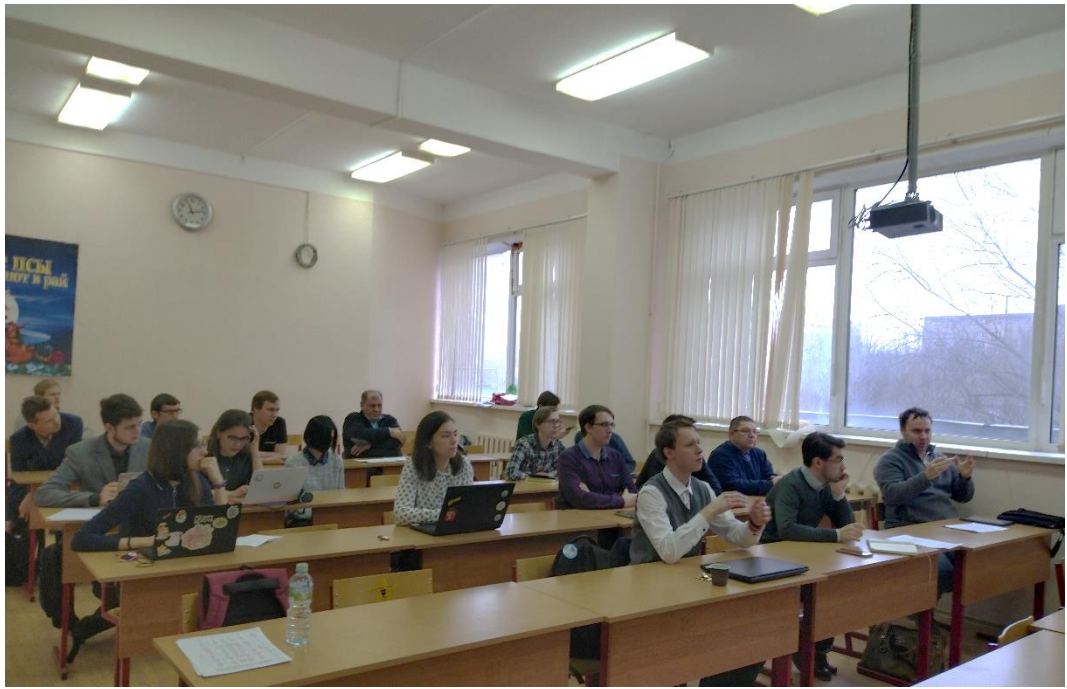
Чаркин Дмитрий Олегович



Колесник Ирина Валерьевна



Кушнир Сергей Евгеньевич



Расписание выступлений

22 января 2020

№	Время	Студент	Название работы	Руководитель
1	11:00-11:15	Сизов Георгий Николаевич	Ионный транспорт 1-1 и 2-1 электролитов в мембранах анодного оксида алюминия	<u>к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич</u> , асп. 4 г/о Берекчиян Михаил Вартанович
2	11:15-11:30	Гиршевич Сергей Михайлович	Влияние температуры на процесс переноса паров в режиме капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера	к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич
3	11:30-11:45	Федоровский Артём Григорьевич	Термодинамическое моделирование систем на основе переходных металлов с использованием модели подрешеток	к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович
4	11:45-12:00	Осипова Юлия Александровна	Получение тонких плёнок гексагонального LuFeO_3 и гетероструктур на его основе методом MOCVD и их исследование	асп. 3 г/о Нигаард Рой Роевич, <u>д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович</u>
5	12:00-12:15	Кочи Герман Вадимович	Получение устойчивых к окислению джозефсоновских контактов на основе единичных нанонитей	асп. 3 г/о Клименко Алексей Алексеевич, <u>к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич</u>
6	12:45-13:00	Кузнецов Александр Сергеевич	Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута для магнитных и оптических приложений	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович
7	13:00-13:15	Степанов Никита Михайлович	Реакционная способность растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния при окислении плёнок $\text{Pb}(0)$ для синтеза функциональных гибридных галогенидов	<u>к.х.н. Тарасов Алексей Борисович</u> , асп. 3-его г/о Белич Николай Андреевич
8	13:15-13:30	Дмитриева Вероника Алексеевна	Структурные изомеры алкил(диформетил)фуллеренов: однореакторный синтез, особенности молекулярного и электронного строения	асп. 3 г/о, м.н.с Богданов Виктор Павлович, <u>д.х.н, в.н.с. Горюнков Алексей Анатольевич</u>
9	13:30-13:45	Шакирова Юлия Данифовна	Физико-химические свойства алифатических сульфонов и их смесей	к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна
10	13:45-14:00	Родина Анфиса Андреевна	Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ (Eu, Gd и Tb), интеркалированные хлорид- и сульфобензоат анионами	<u>к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич</u> , м.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич

23 января 2020				
№	Время	Студент	Название работы	Руководитель
11	11:00-11:15	Финкельберг Яша Михайлович	Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе, образованной карбонатом лития, углекислым газом и водой	<u>д.х.н. Успенская Ирина Александровна</u> , асп. 3-го г/о Горбачев Анатолий Валерьевич
12	11:15-11:30	Шевченко Артём Александрович	Структура и люминесцентные свойства сложных фторидов, синтезированных термоллизом перфторированных карбоксилатов натрия и РЗЭ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович, асп.2 г/о Аносов Андрей Александрович
13	11:30-11:45	Галстян Арсен Арменович	Термодинамическое моделирование многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ	м.н.с. Дзубан Александр Владимирович, <u>д.х.н. Успенская Ирина Александровна</u>
14	11:45-12:00	Волкова Ольга Юрьевна	Формирование упорядоченных массивов металлических наностержней в матрицах анодного оксида алюминия, полученных в селеновой кислоте	асп. 2 г/о Леонтьев Алексей Павлович; <u>к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич</u>
15	12:00-12:15	Гришаев Василий Юрьевич	Моделирование и направленный синтез структур с солевыми включениями с участием катионов со стереохимически активными неподеленными электронными парами	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович
16	12:45-13:00	Абрамович Максим Сергеевич	Координационные соединения азотсодержащих органических лигандов с солями меди (II) для адсорбции на поверхности золота и каталитического и биомедицинского применения	к.х.н., м.н.с. Барская Елена Сергеевна
17	13:00-13:15	Комарова Татьяна Юрьевна	Получение одномерных фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия при модуляции напряжения от длины оптического пути	к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич
18	13:15-13:30	Кендин Михаил Павлович	Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе: синтез, структура и термическое поведение	к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович
19	13:30-13:45	Закиров Артур Радикович	Осаждение тонких пленок оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и меди из растворов координационных соединений	к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Сизов Георгий Николаевич



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах
Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета

Ионный транспорт 1-1 и 2-1 электролитов в мембранах анодного оксида алюминия

Сизов Георгий Николаевич

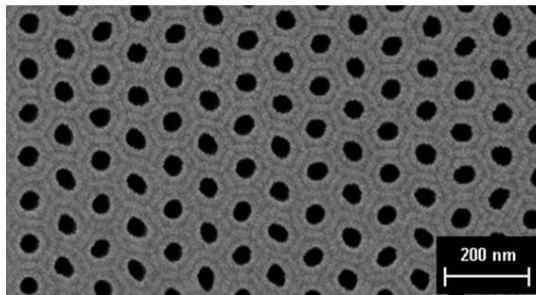
Научные руководители:
асп. 4 г/о Берекчиян Михаил Вартанович
к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич

2020

Мембранные технологии

Применение мембран:

1. Очистка воды
2. Гемодиализ
3. Газоразделение
4. Мембраны в топливных элементах и аккумуляторах



Преимущества мембран анодного оксида алюминия:

1. Низкая извилистость пор и узкое распределение пор по размерам
2. Высокая плотность заряда на поверхности
3. Правильная гексагональная структура
4. Возможность контроля параметров при синтезе

1



к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич, асп. 4 г/о Берекчиян Михаил Варганович

Ионный транспорт 1-1 и 2-1 электролитов в мембранах анодного оксида алюминия

Сизов Г.Н.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Петухов Д.И., асп. 4 г/о Берекчян М.В.

Методы разделения смесей на компоненты и методы очистки веществ имеют колоссальную важность для науки и технологии. Применение тех или иных методов в заданных условиях определяется различными факторами, такими как необходимая степень разделения, быстрота процесса, дешевизна, отсутствие посторонних загрязнителей в разделенных веществах, а также некоторыми другими специфическими требованиями для заданных условий. Одним из таких методов является ионное разделение через нанопористые мембраны. Селективность в таких мембранах достигается за счет влияния двойного электрического слоя (ДЭС). Однако в настоящий момент определение степени разделения веществ и подбор условий для ее увеличения происходит апостериори, в то время как знание основных закономерностей ионного транспорта существенно сократило бы время организации производства, упростило бы планирование экспериментов и дополнило физическую картину мира. Важным вопросом является влияние поверхностной плотности фиксированного заряда на диффузию ионов через мембрану.

Таким образом, целью данной работы является определение эмпирических закономерностей влияния поверхностной плотности фиксированного заряда на диффузию ионов для создания высокоселективных нанопористых мембран. Для достижения поставленной цели предлагается экспериментально определить эффективные коэффициенты диффузии ионов 1-1 и 2-1 электролитов через мембраны анодного оксида алюминия с заданной морфологией и провести измерение мембранного потенциала.

Поскольку данная работа посвящена изучению влияния величины поверхностной плотности заряда на ионный транспорт через нанопористые мембраны, в качестве модельных объектов использовались мембраны анодного оксида алюминия (ААО) из-за высокой контролируемой плотности заряда на поверхности; в качестве объектов сравнения использовались также трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые обладают гораздо более низким поверхностным зарядом по сравнению с мембранами на основе ААО. Для достижения поставленной цели были синтезированы мембраны с необходимой микроструктурой. Отполированную алюминиевую пластинку подвергали анодированию в 0,3 М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 0°C и 40 В. Барьерный слой оксида контролируемо удаляли в 25 масс. % растворе H_3PO_4 . Морфология полученных образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии. Эффективная пористость мембран определялась методом измерения газопроницаемости. Модификация поверхности проводилась раствором полистиролсульфоната натрия. Имобилизация модификатора была подтверждена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для изучения ионного транспорта использовались 10^{-3} М растворы RbBr и BaBr_2 при значениях pH от 3 до 9. Количественной характеристикой диффузии ионов был эффективный коэффициент диффузии.

КР-спектр модифицированных мембран показал наличие пиков полистиролсульфоновой кислоты, значит модификация поверхности успешно проведена. Согласно измерению газопроницаемости после модификации, пористость мембраны уменьшилась, что тоже подтверждает имобилизацию модификатора на поверхности стенок пор. По результатам измерения мембранного потенциала было установлено уменьшение его значения в результате модификации. Для модифицированных мембран D_e катионов при всех pH оказывается выше, чем в случае исходных образцов, также уменьшилось соотношение $D_{e(-)}/D_{e(+)}$, что свидетельствует об уменьшении абсолютного значения поверхностной плотности заряда. Это предположение подтверждается расчётами

в рамках ТМС-теории, согласно которой мембранный потенциал и D_e связаны соотношением:

$$\Delta\Phi_m = \frac{RT}{F} \left[\ln \left(\frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{X + \sqrt{X^2 + 4C_2^2}}{X + \sqrt{X^2 + 4C_1^2}} \right) - \frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \cdot \ln \left(\frac{\frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \cdot X + \sqrt{X^2 + 4C_2^2}}{\frac{D_+ - D_-}{D_+ + D_-} \cdot X + \sqrt{X^2 + 4C_1^2}} \right) \right],$$

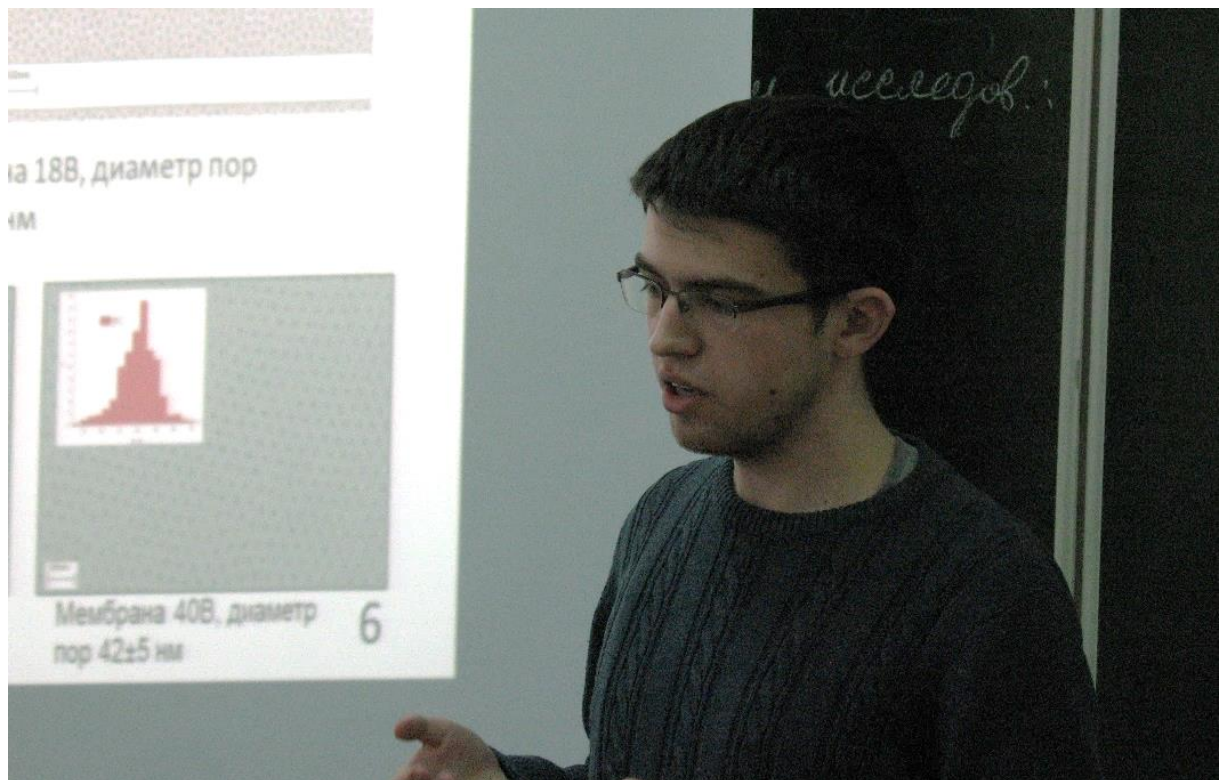
где $\Delta\Phi_m$ – мембранный потенциал, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, F – постоянная Фарадея, C_1 и C_2 – концентрации по разные стороны от мембраны ($C_1 > C_2$), X – объёмная плотность фиксированного заряда, D_+ и D_- – эффективные коэффициенты диффузии катиона и аниона соответственно. Мембранный потенциал на ПЭТ мембранах оказался практически равным нулю. По-видимому, это связано с очень низкой поверхностной плотностью заряда. Постоянство отношения коэффициентов диффузии ионов при разных рН подтверждает это предположение, как влияние фиксированного заряда на ионный транспорт.

Таким образом, экспериментально удалось показать влияние заряда поверхности на диффузию ионов: изменение величины заряда поверхности существенно влияет на транспортные характеристики мембраны анодного оксида алюминия. Показано, что отсутствие заряда на поверхности приводит к отсутствию селективности мембраны по отношению к анионам и катионам.

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

1. Сизов Г.Н. *Перколяционная модель жидкостной ионной нанофильтрации* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**. Сборник тезисов. 22-27 апреля 2019 г. Иваново. С. 65.
[http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20\(1\).pdf](http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20(1).pdf)
2. Berekchiian M.V., Petukhov D.I., Sizov G.N. *Ion transport through anodic alumina membranes* // **Euromembrane 2018**. Book of abstract. July 9-13 Valencia. p. 1268-1269.
<https://istina.msu.ru/conferences/presentations/139045272/>
3. Сизов Г.Н. *Перколяционная модель диффузии ионов через нанопористые мембраны* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»** 8-12 апреля 2019 г. Москва [Электронный ресурс] С. 6. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_33_16294.htm
4. Сизов Г.Н. *Ионный транспорт через мембраны из анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018 г. Москва [Электронный ресурс] С. 124.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
5. Сизов Г.Н. *Ионный транспорт через мембраны из анодного оксида алюминия* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 г. Москва [Электронный ресурс] С. 132.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

Гиршевич Сергей Михайлович



Влияние температуры на процесс переноса паров в режиме капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера

Студент 4-го курса ФНМ
Гиршевич Сергей

Научный руководитель:
к.х.н. Петухов Д. И.

Москва 2020

1

Актуальность работы



к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич

Влияние температуры на процесс переноса паров в режиме капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера

Гиршевич С.М.

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

Эффекты, связанные с испарением и конденсацией паров в порах нанометрового размера, играют важную роль в различных технологических применениях, таких как катализ, газоразделение, охлаждение различных устройств и функционирование топливных элементов. В настоящее время возрастает интерес к применению эффектов капиллярной конденсации и испарения в каналах нанометрового размера для реализации различных задач мембранного разделения веществ. К таким задачам относится фракционирование углеводородов, осушение газов или реализация процессов очистки веществ методом мембранной дистилляции. Конденсирующиеся газы могут диффундировать через пористую мембрану, как в виде газа, так и в виде жидкости. Проницаемость и селективность мембраны определяется режимом проникновения газа. Течение газов в режиме капиллярной конденсации в пористых мембранах описано рядом авторов, при этом довольно часто влияние температуры игнорируется, а для работ, рассматривающих этот аспект, характерно полное отсутствие сравнения теоретических расчетов с экспериментальными результатами.

Таким образом, целью данной работы является экспериментальное исследование влияния температуры на перенос паров через нанопоры в режиме капиллярной конденсации и объяснение полученных результатов в рамках существующих теоретических моделей.

Для достижения поставленной цели были синтезированы мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО), обладающие узким распределением размеров пор. Отполированные алюминиевые пластинки подвергали анодированию в 0,3 М растворе $H_2C_2O_4$ или H_2SO_4 при температуре $0^\circ C$ и напряжении 18, 25, 40, 80 или 120 В. Барьерный слой оксида контролируемо удаляли в 25 масс.% растворе H_3PO_4 . Морфология полученных образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии. Измерения газопроницаемости в режиме капиллярной конденсации проводили в термостатированной ячейке при температурах $-5, 0, 5, 10$ и $15^\circ C$, а также при комнатной температуре. В ходе эксперимента измерялась газопроницаемость мембран в зависимости от давления изобутана в диапазоне от атмосферного давления до давления насыщенного пара при данной температуре.

Согласно полученным данным, уменьшение температуры приводит к увеличению проницаемости мембраны в режиме капиллярной конденсации. Полученные данные могут свидетельствовать и переходе к более адиабатическому режиму течения газа при уменьшении температуры. Проведено теоретическое моделирование режима течения в различных приближениях: адиабатическом, диабатическом и изотермическом. Результаты теоретического расчёта подтверждают полученные предположения.

Таким образом, удалось экспериментально исследовать влияние температурного фактора на проницаемость мембран в режиме капиллярной диффузии. Показана перспективность изменения температуры ячейки и газа для повышения эффективности разделения методом капиллярной конденсации.

Публикации студента <https://istina.msu.ru/profile/s.m.gir@yandex.ru/>:

1. Гиршевич С.М. Катализаторы окисления углеводородов Pd/CeO_{2-x} для термакаталитических сенсоров // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 г. Москва [Электронный ресурс] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

2. Гиршевич С.М. *Термокаталитические системы с Pd и Pt на основе CeO₂, Co₃O₄ и Fe₂O₃* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 9-13 апреля 2018 г. Москва [Электронный ресурс] https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
3. Гиршевич С.М., Колесник И.В., Напольский К.С. *Оксиды металлов с переменной степенью окисления как носители катализаторов для термокаталитических сенсоров*// Тезисы докладов «VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии» 10-13 апреля 2018
http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
4. Гиршевич С.М. *Изучение проницаемости мембран в режиме капиллярной конденсации в порах мембран анодного оксида алюминия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»** 8 - 12 апреля 2019 г.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm



Федоровский Артём Григорьевич



ЛАБОРАТОРИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

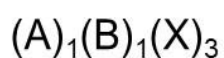
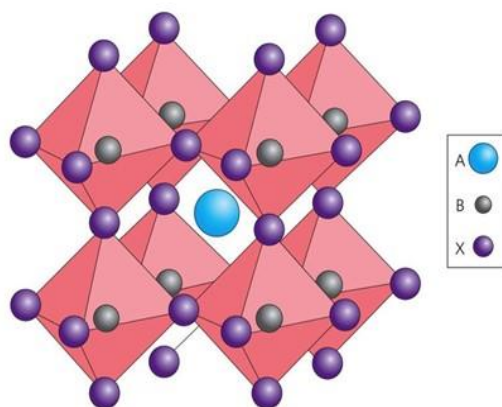
МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



Термодинамическое моделирование систем на основе переходных металлов с использованием модели подрешеток

Федоровский А. Г., 4 курс ФНМ МГУ
Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Восков А. Л.

Понятие подрешетки



Такому описанию поддаются некоторые интерметаллиды в системах Cr-Ta и Mo-Zr, представляющие интерес за счет своей химической и термической устойчивости

Подрешетка – система эквивалентных позиций в кристалле.

Структура перовскита: две катионные подрешетки (A, B), одна анионная (X).

В двойных перовскитах появляются подрешетки переменного состава:



$$y_B + y_{B'} = 1$$

$$x_B + x_{B'} < 1$$

2



к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович

Термодинамическое моделирование систем на основе переходных металлов с использованием модели подрешёток

Федоровский А.Г.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Восков А.Л.

Метод подрешеток представляет собой общий метод описания фаз переменного состава, используемый при их термодинамическом моделировании и расчёте фазовых диаграмм с участием этих фаз. Данный подход позволяет описывать фазы переменного состава с широкой областью нестехиометрии, особенно твёрдые растворы (нестехиометрические интерметаллиды, оксиды и т.п.) и ионные расплавы. Он основан на разделении фазы на независимые подрешетки и расчете её энергий Гиббса в формализме подрешеток. Примером актуальных систем, описание которых возможно рассматриваемым методом, являются системы на основе переходных металлов, содержащие сплавы и керамику, представляющие исследовательский и научный интерес. Однако, на данный момент существует ограниченное количество программных пакетов для подобного моделирования, преимущественно распространяемых не свободно. Также в них обычно ограничена возможность нестандартных модификаций модели подрешёток.

Целью работы была поставлена реализация модели подрешеток, оптимизация параметров термодинамических моделей двух- и трёхкомпонентных систем, содержащих переходные металлы (в т.ч. РЗЭ), на основе экспериментальных данных, а также расчёт фазовых диаграмм на основе моделей. Для этого необходимо реализовать нахождение мольных долей компонентов в подрешетках из мольных долей в системе, как для систем, полностью определяемых суммарным составом, так и для фаз со внутренними степенями свободы, с дальнейшим расчетом энергии Гиббса фаз и использованием их для построения фазовых диаграмм методом выпуклых оболочек.

Основную роль в работе играет формализм энергий Гиббса фаз переменного состава, впервые предложенный Тёмкиным и развитый Хиллертом. Для его применения необходимо произвести расчет энергий Гиббса предельных составов (в которых состав смешанных подрешеток представлен единственным компонентом), а также выразить мольные доли компонентов в подрешетках из мольных долей по системе. Этого можно достичь, связав различные мольные доли в подрешетках друг с другом (из соображений заполнения подрешетки и электронейтральности), и с содержанием компонента в системе. В случае наличия внутренних степеней свободы в фазе, т.е. если её компонентный состав не задаёт однозначно распределение составляющих по подрешёткам, необходимо использовать процедуры численной минимизации энергии Гиббса для заданного состава. Полученное выражение энергии Гиббса позволяет известными методами строить фазовые диаграммы и выполнять оптимизацию параметров термодинамических моделей фаз.

В результате работы были разработаны и автоматизированы процессы расчета мольных долей компонентов в подрешетках, их вычисления и применения для вычисления значений энергии Гиббса. Это позволило построить фазовые диаграммы систем Fe-Cr и Y-O на основе модели подрешеток и известных параметров: энергий Гиббса предельных составов и параметров стабильности реальных растворов для пар компонентов в подрешетках.

Таким образом, была достигнута цель построения фазовых диаграмм бинарных систем Fe-Cr и Y-O. В рассмотренных системах удалось выразить мольные доли компонентов в подрешетках через мольную долю в системе, что избавило от необходимости вводить дополнительную степень свободы и проводить оптимизацию состава в каждой точке. Фазовые диаграммы были построены на основе рассчитанных энергий Гиббса методом выпуклых оболочек.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-03-00575.

Публикации студента istina.msu.ru/profile/fedorovsky/:

1. Федоровский А.Г. *Магниторезистивная стеклокерамика на основе Sr_2FeMoO_6* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»** 10-14 апреля 2018 г. Москва [Электронный ресурс] С. 148.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
2. Федоровский А.Г. *Магниторезистивная стеклокерамика на основе Sr_2FeMoO_6* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»** 10-14 апреля 2017 г. Москва [Электронный ресурс] С. 156.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
3. Васильев А.В., Федоровский А.Г., Сычева А.А., Трусков Л.А., Анохин Е.О., Казин П.Е. *Изучение фазообразования в системе $SrO-Fe_2O_3-MoO_3-B_2O_3$* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**. 2016. Т. 8. С. 82-87.
<https://physchemaspects.ru/archives/2016/fh-2016.pdf>



Осипова Юлия Александровна



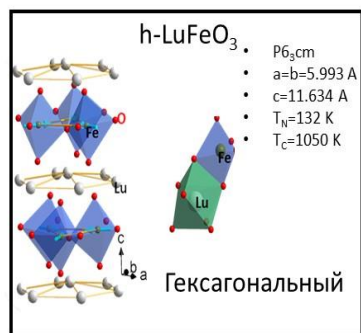
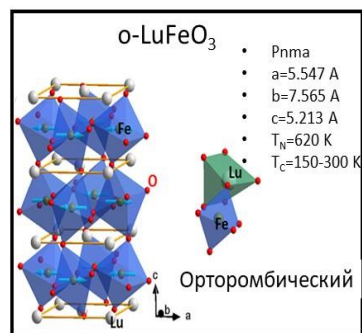
Получение тонких плёнок гексагонального
 LuFeO_3 и гетероструктур на его основе
методом MOCVD и их исследование

Осипова Ю.А., 4 курс ФНМ

Научные руководители: Нигаард Р.Р., аспирант 3 г/о

д.х.н. Кауль А.Р., профессор

LuFeO₃ – структура и свойства



Стабилен в объёме при нормальных условиях



Стабилен в объёме при больших давлениях и температурах или в виде тонких плёнок

3



асп. 3 г/о Нигаард Рой Роевич

Получение тонких плёнок гексагонального LuFeO_3 и гетероструктур на его основе методом МOCVD и их исследование

Осипова Ю.А.

Руководители: д.х.н., проф. Кауль А.Р., асп. З г/о Нигаард Р.Р.

В последнее десятилетие в науке наблюдается значительный рост интереса к тонкопленочным гетероструктурам с неаддитивными функциональными свойствами. К таким объектам относятся гетероструктурные сочетания слоев сегнетоэлектрических и ферромагнитных фаз, которые, обладая высоким значением коэффициента связи между ферромагнитным и сегнетоэлектрическим порядком, являются перспективными материалами для создания чувствительных сенсоров магнитного поля, устройств магнитной памяти и прочих приборов для микроэлектроники. В то же время существующие технологии синтеза многослойных гетероструктур далеки от совершенства. В данной работе предлагается принципиально новое устройство для подачи летучих металлоорганических прекурсоров в систему химического осаждения из пара (МOCVD), обеспечивающее возможность эффективно и относительно просто получать тонкопленочные оксидные гетероструктуры.

Целью данной работы является синтез тонких плёнок h-LuFeO_3 (сегнетоэлектрическая фаза гексагональной модификации) и тонкопленочных гетероструктур с ферромагнитными фазами Fe_3O_4 и LuFe_2O_4 на монокристаллических подложках YSZ(111) методом МOCVD и исследование их микроструктуры и мультиферроидных свойств в зависимости от условий осаждения.

В качестве прекурсоров использованы растворы дипивалоилметанатов лютетия и железа ($\text{Lu}(\text{thd})_3$ и $\text{Fe}(\text{thd})_3$) в толуоле. Также работе было апробировано устройство подачи летучих металлоорганических прекурсоров в МOCVD-системы (рис. 1), позволяющее плавно менять скорость роста плёнки и получать за один непрерывный рабочий цикл тонкопленочные гетероструктуры. Полученные плёнки были охарактеризованы методом РФА.

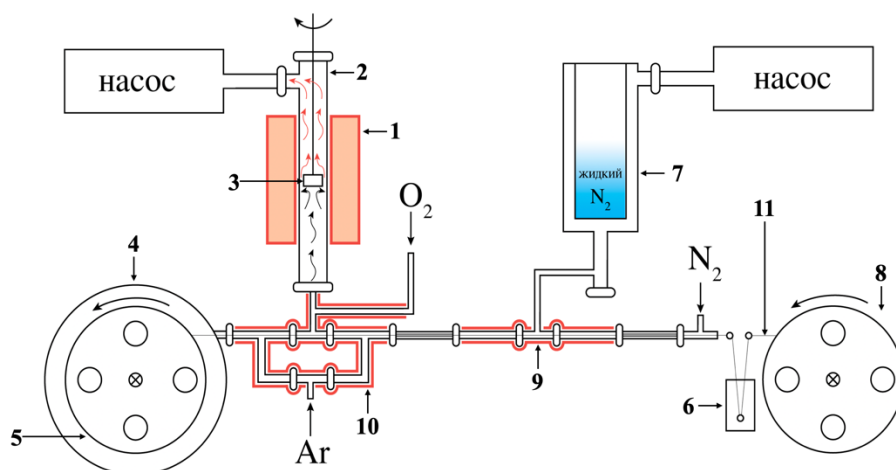


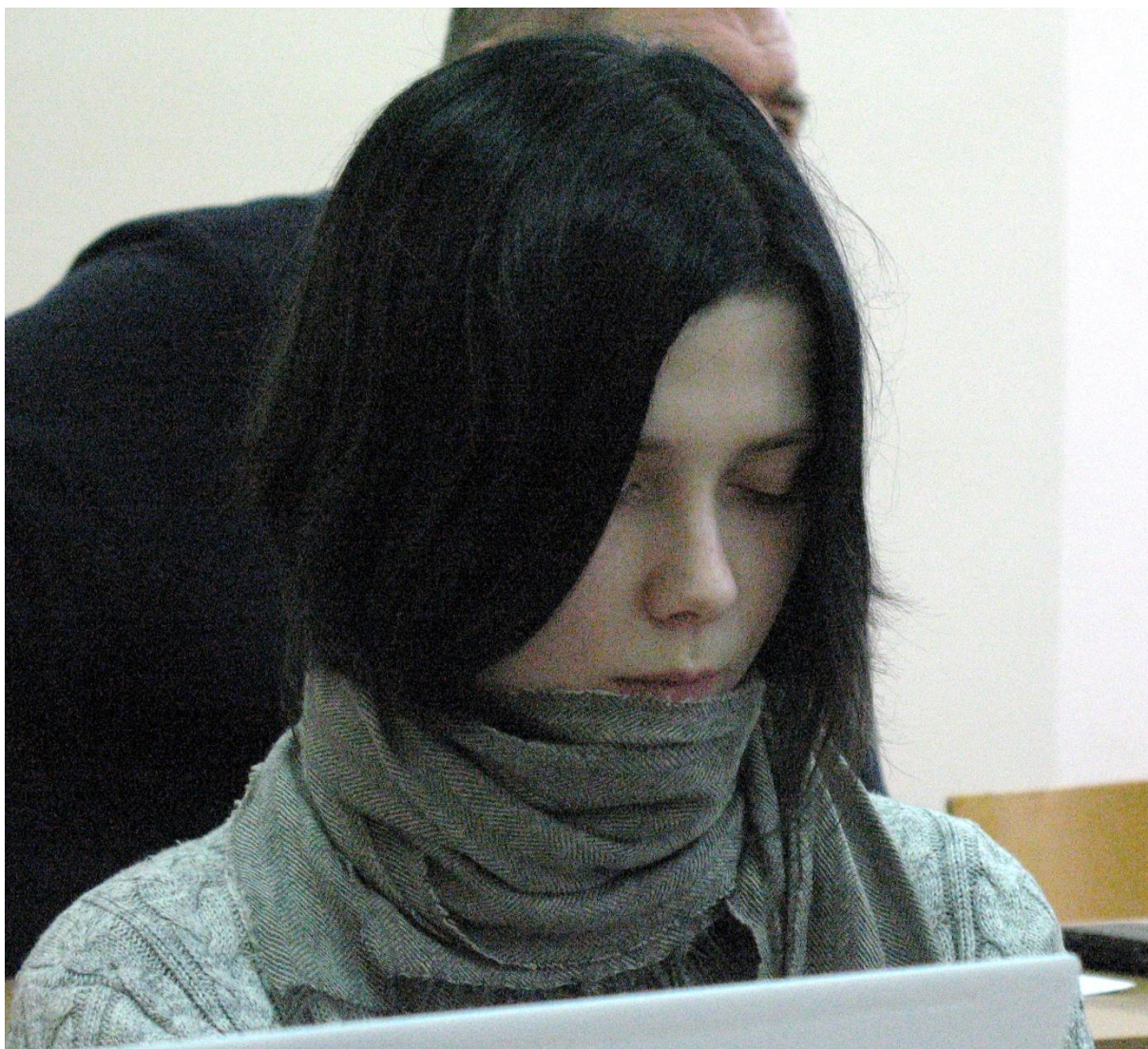
Рис. 1. Принципиальная схема МOCVD установки с новым устройством поставки прекурсоров. 1 – печь реактора, 2 – трубчатый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимаемой катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – резервуар с раствором прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка, 9 – зона отгонки растворителя, 10 – зона испарения прекурсоров, 11 – хлопчатобумажная нить.

В ходе экспериментов получены гетероструктуры с архитектурой YSZ(111)/h-LuFeO₃/Fe₃O₄/h-LuFeO₃ и YSZ(111)/h-LuFeO₃/LuFe₂O₄. Результаты рентгеновской дифракции показали, что все слои гетероструктур высокоориентированы (наблюдаются только рефлексы от плоскостей серии 001), а кристаллографическая ось с фаз LuFe₂O₄ и Fe₃O₄ перпендикулярна плоскости подложки и совпадает с осью с h-LuFeO₃, что позволяет предполагать эпитаксиальный рост последовательных слоев этих гетероструктур.

Таким образом, в рамках запланированных задач была выполнена разработка устройства для подачи летучих прекурсоров в MOCVD-системы и синтез эпитаксиальных тонких пленок h-LuFeO₃ и его тонкопленочных гетероструктур с Fe₃O₄ и LuFe₂O₄. Детальное исследование микроструктуры и мультиферроидных свойств полученных образцов является предметом дальнейших исследований, которые будут проведены в рамках этой работы.

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

1. Кауль А.Р., Макаревич А.М., Селезнев Б.В., Шароваров Д.И., Садыков И.И., Осипова Ю.А., Нигаард Р.Р. *Питатель для подачи летучих соединений в реакторы химического газофазного осаждения* // Заявка на выдачу патента РФ № 2019139340. 03.12.2019



Кочи Герман Вадимович



МГУ имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Получение устойчивых к окислению джозефсоновских контактов на основе единичных нанонитей

Выполнил:
студент 4 курса ФНМ

Кочи Г. В.

Руководители:

Асп. 3 г/о Клименко А. А.
к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Москва, 2020

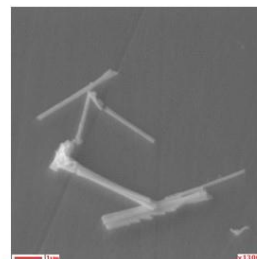
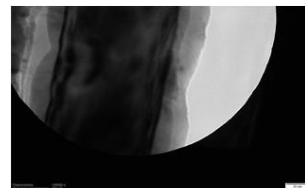
Актуальность работы

Применение джозефсоновских контактов :

- Логические элементы в нанoeлектронике
- Датчики магнитного поля

Проблемы:

- Окисление металлов на воздухе
- Повышенная пластичность, приводящая к разрыву



2



асп. 3 г/о Клименко Алексей Алексеевич

Получение устойчивых к окислению джозефсоновских контактов на основе единичных нанонитей

Кочи Г.В.

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

Два сверхпроводника, разделённые тонким слоем несверхпроводящего материала, обладают свойствами джозефсоновского элемента. В настоящее время внимание учёных привлекают массивы наноразмерных джозефсоновских контактов, как перспективные элементы нанoeлектроники. Метод темплатного электроосаждения позволяет получать упорядоченные массивы металлических нанонитей с постоянным, а также изменяющимся вдоль их оси химическим составом. На основе сегментированных нанонитей могут быть получены миниатюрные джозефсоновские элементы. Однако, при извлечении нитей из матрицы возникают проблемы, связанные с окислением металла, также нити могут оказаться слишком пластичными и рвутся. Одним из решений данных проблем является создание прочной инертной оболочки, например из HfO_2 , покрывающей нанонити. Объектами исследования в данной работе являются нанонити из различных металлов, полученные путём электроосаждения в поры плёнки анодного оксида алюминия.

Целью работы является разработка методики получения устойчивых к окислению джозефсоновских контактов. Для достижения поставленной цели требуется выполнение следующих задач: получение нитевидных структур путём темплатного электроосаждения, исследование морфологии и устойчивости на воздухе полученных наноструктур, исследование электрон-транспортных свойств единичных наноструктур.

Металлические нанонити различного состава (Au, Au-Ni, Cu-Ni) были получены методом темплатного электроосаждения. В качестве темплата использовали плёнки анодного оксида алюминия, синтезированные путём анодирования алюминия в потенциостатическом режиме при 120 В в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Для сокращения времени травления барьерного слоя применяли методику понижения напряжения до 40 В в конце анодирования. По данным растровой электронной микроскопии диаметр пор составляет 100-110 нм, а толщина плёнки равняется 40 мкм. Для создания токопроводящего контакта на нижнюю сторону плёнки напыляли слой золота. Осаждение металлов проводили при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке с перемешиванием. Рабочим электродом являлась пористая плёнка с токосъёмником, в качестве вспомогательного электрода использовали кольцо из платиновой проволоки, а электродом сравнения являлся насыщенный Ag/AgCl электрод. Осаждение металлов проводили из растворов электролитов состава: Au – 10 г/л экомет – 04зг, Cu – 1 М CuSO_4 , 0,5 М H_2SO_4 , 0,01 М HCl, $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$ – 0,005 М CuSO_4 , 0,5 М NiSO_4 , 0,6 М H_3BO_3 .

Из-за соседства Ni и Cu в периодической таблице, сегменты этих металлов неразличимы на микрофотографиях РЭМ (в отличие от сегментов Au), однако данная проблема может быть решена методом Оже-спектроскопии. Данные о структуре нитей были получены с использованием метода ПЭМ. Для создания защитного слоя использовали метод ALD для осаждения HfO_2 тонким слоем (10 нм) на поверхности пор, но на данный момент не удалось добиться покрытия по всей длине пор, что планируется решить за счёт изменения параметров осаждения. Также планируется использовать методы ALD и магнетронного напыления для нанесения защитного слоя на нанонити, распределённые по подложке. На данный момент эффект джозефсона наблюдали на сегментах Au и Cu.

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

1. Kondratiev P.K., Klimenko A.A., Кочи Г.В., Sokolov S.A. *Spectrophotometry Application for Carbon Nanotubes Mass Fraction in Metal Matrix Composites Determination* // **Nano- and Microsystems Technology**. 2019. V. 21. № 8. P. 493-503
<http://dx.doi.org/10.17587/nmst.21.493-503>
2. Кочи Г.В. *Разработка методики спектрофотометрического определения Си и Ni в сплаве* // **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ – 2019»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 2019, С. 68
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
3. Клименко А.А., Кочи Г.В., Белов В.С., Сиротина А.П. *Получение сегментированных металлических нанонитей из Pd, Ag, In, определение размеров и состава прослоек с использованием оже-спектроскопии* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, г. Звенигород, пансионат МГУ «Университетский», 16-18 ноября 2018, С. 57
4. Клименко А.А., Кочи Г.В. *Разработка электрохимического подхода к получению слоистых нанонитей с прецизионным контролем толщины единичных слоёв и интерфейсов между ними* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, г. Звенигород, пансионат МГУ «Университетский», 16-18 ноября 2018, С. 65-66
5. Кочи Г.В. *Особенности роста сегментированных нанонитей в порах анодного оксида алюминия при чередовании электролитов* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ – 2018»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 9-13 апреля 2018, С. 63
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
6. Кочи Г.В. *Модификация поверхности анодного оксида алюминия для электрохимического получения металлических нанотрубок* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ – 2017»**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Россия, 10-14 апреля 2017, С. 65
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm

Кузнецов Александр Сергеевич

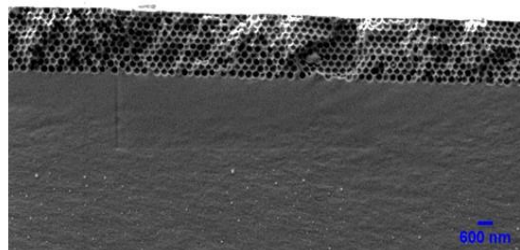


Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута для магнитных и оптических приложений

Автор работы: Кузнецов А.С., студент 4 курса ФНМ МГУ
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент С.О. Климонский

Пленки инвертированных коллоидных структур

Фотонный кристалл



«Дифракционная решетка»



2



к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович

Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута для магнитных и оптических приложений

Кузнецов А.С.

Руководитель: к.ф.-м.н., доц. Климонский С.О.

Ортоферрит висмута (BiFeO_3 , BFO) обладает широким спектром интересных в контексте разработки новых оптических материалов свойств, а именно: крайне высоким (около 3) показателем преломления, выраженными фотокаталитическими и нелинейно-оптическими свойствами, а также, в случае малых размеров частиц, ферри- или суперпарамагнетизмом. Благодаря этому, с помощью модификации нанокристаллами BFO прямых или инвертированных опаловых структур становится возможным решение одной из важных задач фотоники – проблемы получения фотонных кристаллов с полной запрещённой зоной в области видимого света, а также создание композитов с усиленной за счёт брэгговского резонанса фотокаталитической активностью, полностью оптических датчиков магнитного поля, etc.

Основную сложность при создании перечисленных выше материалов представляет получение нанокристаллов, обладающих небольшим размером и, что не менее важно, малой степенью агрегации – так, гидродинамический размер частиц не должен превышать ~10-15 и ~60-70 нм при модификации ими прямых и инвертированных опаловых структур, соответственно. При этом большинство методов получения однофазного BiFeO_3 (жидкофазное спекание, кристаллизация из раствора в расплаве, обратное соосаждение) требует обработки при высокой (не менее 550 °C) температуре и приводит к образованию крупных и/или сильно агрегированных частиц. Частицы BFO с малым (~10 нм) размером кристаллитов, не содержащих примесных фаз можно получить при относительно низкой (по литературным данным, от 400 °C) температуре, используя разложение тартратных комплексов; однако, в литературе отсутствуют данные касательно степени агрегации получаемых частиц, их магнитных свойств, а также относительно изменения свойств при варьировании количества хелатообразователя и при снижении температуры синтеза.

Целью нашей работы является определение условий синтеза нанокристаллов BiFeO_3 , подходящих для введения в опаловые пленки в целях получения новых композитных материалов с особыми оптическими свойствами. Основные задачи – изучение зависимости фазового состава, размера кристаллитов, степени агрегации и магнитных свойств частиц BFO, полученных разложением тартратных комплексов, от параметров синтеза; получение плёнок инвертированных фотонных кристаллов и «дифракционных решёток» (прерывистых коллоидных структур); получение магнитных частиц и модификация ими инвертированных «дифракционных решёток» для создания оптического датчика магнитного поля.

Для синтеза BFO к раствору нитратов металлов в разбавленной (2N) азотной кислоте добавлялось определённое количества хелатообразователя (винной кислоты), после чего раствор выпаривался, а полученный твердый продукт обрабатывался в муфельной печи при температуре от 170 до 600 °C (время обработки – 2 часа в случае температур 400 – 600 °C и 6 часов в случае температур 170 – 220 °C). Помимо этого, был проведён эксперимент по жидкофазному синтезу нанокристаллов – для этого к исходному раствору нитратов, помимо хелатообразователя, добавлялся PEG-400; после выпаривания воды синтез проводился в среде последнего при температуре жидкости 170 °C в течение 6 часов при постоянном перемешивании. Для получения пленок фотонных кристаллов и «дифракционных решёток» был использован метод вертикального осаждения из коллоидного раствора микросфер диоксида кремния, синтезированных многоступенчатым методом Штобера; инвертирование проводилось с помощью фоторезиста ЕТРТА.

При температурах обработки, лежащих в диапазоне 400 – 600 °С продемонстрировано образование однофазных кристаллических частиц; при этом размер кристаллитов по Шерреру увеличивается от 10 до 18 нм с увеличением температуры обработки с 400 до 600 °С, что хорошо согласуется с литературными данными. С помощью динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что полученные нанокристаллы агрегированы и размер агрегатов составляет 100 – 200 нм. Помимо этого, выяснено, что при температуре 400 °С небольшой (порядка нескольких процентов) недостаток хелатообразователя приводит к образованию крупных (порядка сотен нм – единиц мкм) частиц; исходя из вида дебаеграммы (выглядеющей, как значительно уширенные пики) и данных сканирующей электронной микроскопии выдвинуто предположение, что они представляют собой агрегаты очень маленьких (размером порядка единиц нм) частиц ВФО. Аналогичные частицы были получены при избытке винной кислоты и температуре обработки 220 °С. При понижении температуры обработки до 170 °С на дебаеграммах появляются пики примесных фаз (идентифицированы β - V_2O_5 и $\text{V}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$). Важно, что при низких (170 – 220 °С) температурах, при неизменном общем виде агрегатов нанокристаллов ВФО их распределение по размерам становится заметно более широким – так, на микрофотографиях образца, обработанного при температуре 170 °С, фиксируется достаточное количество частиц, размеры которых делают возможным введение в инвертированные пленки. Магнитные свойства образцов предстоит исследовать; предварительно отмечена сильная реакция на поле постоянного магнита у частиц, полученных при температуре обработки 170 °С. В случае жидкофазного синтеза после отделения светлого осадка был получен темно-коричневый золь, стабильный в течение нескольких месяцев и устойчивый к центрифугированию; размер частиц, по данным динамического светорассеяния, не превышает 10 нм.

Помимо этого, были получены инвертированные пленки фотонных кристаллов и «дифракционных решёток»; создание оптического датчика магнитного поля на основе последних запланировано на следующий семестр.

Таким образом, была изучена зависимость свойств нанокристаллов ортоферрита висмута от параметров синтеза; определены условия синтеза, при которых происходит образование подходящих для введения в инвертированные пленки магнитных частиц; получены инвертированные «дифракционные решетки» для создания оптических датчиков магнитного поля. Кроме того, продемонстрировано отсутствие примесных кристаллических фаз при температуре обработки, равной или превышающей 220 °С; косвенно это может указывать на возможность жидкофазного синтеза однофазных нанокристаллов ВФО, так как при данной температуре синтез в полиэтилен- или полипропиленгликоле возможен; данная гипотеза будет также проверена в следующем семестре.

Публикации студента <https://istina.msu.ru/profile/sano.rammfan@gmail.com/>

1. Кузнецов А.С., Бахия Т. *Получение фотонных кристаллов с наночастицами золота и изучение их свойств* // **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
2. Кузнецов А.С. *Синтез и оптическая спектроскопия полимерных пленок фотонных кристаллов со структурой инвертированного опала, модифицированных наночастицами золота* // **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
3. Кузнецов А.С. *Синтез нанокристаллов феррита висмута для последующего введения в фотонные кристаллы* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8 – 12 апреля 2019 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2019. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm

4. Кузнецов А.С. Синтез нанокристаллов ортоферрита висмута разложением тартратных комплексов // XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева». Программа лекций и тезисы докладов. 22 – 24 ноября 2019 г. Звенигород. С. 118 - 119. http://www.apinch.ru/?page_id=329



Степанов Никита Михайлович



МГУ имени
М.В.Ломоносова



Лаборатория новых материалов для
солнечной энергетики ФНМ МГУ

Реакционная способность растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния при окислении плёнок $Pb(0)$ для синтеза функциональных гибридных материалов

студент 4 г/о бакалавриата
Степанов Никита Михайлович

Научные руководители:
к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович,
асп. 3 г/о Белич Николай Андреевич

22 января 2020



Типичная архитектура перовскитных солнечных элементов:



Актуальные направления исследований в перовскитной фотовольтаике:

• Повышение КПД	Текущий рекорд: 25.2% Тандемы с Si (HIT): 28.0%
• Стабильность	Текущий рекорд: ~ 1 год операционной стабильности
• Технологии масштабирования	17.8 см ² - 17.4% >100см ² - ≈10%
• Токсичность	 соли Pb и их растворы

2



к.х.н. Тарасов Алексей Борисович

Реакционная способность растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния при окислении плёнок Pb(0) для синтеза функциональных гибридных материалов

Степанов Н.М.

Руководители: к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б., асп. 3 г/о, Белич Н.А.

Перовскитные солнечные батареи на основе гибридных галогенидов свинца (т.н. перовскитные солнечные элементы) являются одним из самых быстроразвивающихся направлений в современной фотовольтаике, и их эффективность с момента создания в 2009 году возросла с 4% до 25,3% в 2019 г. Несмотря на стремительный рост КПД и потенциально низкую стоимость таких элементов, существует ряд проблем, отделяющих их от промышленного применения. В частности, существующие растворные методы нанесения плёнок гибридных галогенидов, с помощью которых на данный момент получают элементы с рекордными значениями КПД, оказываются сложно масштабируемыми из-за особенностей кристаллизации конечных соединений и их прекурсоров из полярных апротонных растворителей, ввиду чего актуальна разработка новых химических подходов для получения гибридных галогенидов.

Открытые в 2016 году полигалогениды метиламмония и формамидиния (реакционные полигалогенидные расплавы или РПР) позволили разработать новый уникальный масштабируемый подход к формированию высококачественных плёнок перовскита напрямую из металлического свинца. В данном подходе на примере получения $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) классическая бинарная реакция $\text{MAI} + \text{PbI}_2 = \text{MAPbI}_3$ заменяется на окислительную конверсию металлического свинца $\text{MAI}_{3(\text{ж})} + \text{Pb}_{(\text{тв})} = \text{MAPbI}_{3(\text{тв})}$. Данный подход также может быть реализован при нанесении растворов РПР на металлический свинец, что позволяет управлять реакционной способностью реагентов и прецизионно дозировать прекурсоры.

В данной работе проведено исследование реакционной способности спиртовых растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния по отношению к плёнкам металлического свинца в зависимости от концентрации и соотношения компонентов раствора, условий нанесения растворов и присутствия дополнительных компонентов и стадий с целью поиска диапазона экспериментальных условий для получения однофазных плёнок MAPbI_3 , а также изучения влияния состава реакционного раствора MAI-I_2 -изопропиловый спирт (ИПС) и условий его нанесения на морфологию, фазовый состав и оптоэлектронные свойства конечных плёнок.

Методом рамановской и УФ-видимой спектроскопии исследовали формы существования йода в растворах MAI-I_2 -ИПС. Анализ полученных данных показал, что в растворе изопропанола присутствуют I^- , I_2 , I_3^- , увеличение соотношения MAI к I_2 приводит к закономерному увеличению содержания I_3^- , и уменьшению содержания свободного I_2 , а так же что увеличение концентрации РПР с 0,035 до 0,5М приводит к увеличению степени диссоциации I_3^- на I_2 и I^- (возрастает интенсивность сигнала, соответствующего рамановскому колебанию $\nu(\text{I}_{2(\text{solv})}) = 170 \text{ cm}^{-1}$). Длительное вымачивание плёнок металлического свинца в разбавленных растворах не приводит к получению высококачественных плёнок из-за интенсивной перекристаллизации, в следствие которой плёнка становится высокоразрывной. При этом при концентрациях РПР ниже 0,035М реакция полностью ингибируется, поскольку I_2 , выступающий в роли окислителя, находится в неактивной форме I_3^- .

Для дозированного нанесения растворов РПР на подложку в качестве модельного метода был выбран спинкоатинг. Было установлено, что нанесение состава MAI_x ($x=2-4$) в диапазоне концентраций 0,4М-0,55М позволяет получить однофазные сплошные плёнки MAPbI_3 с использованием дополнительной обработки в парах I_2 , при этом раствор MAI без

добавок I_2 приводит к неоднородному распределению прекурсора на поверхности, что приводит к неоптимальной морфологии конечных плёнок. Такой же эффект наблюдается при $x > 5$ из-за интенсивной перекристаллизации перовскита при нанесении РПР.

С использованием растворяемых систем FAI-MAVr-MAI-ИПС были получены однофазные плёнки гибридных галогенидов составов $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.75}Br_{0.25}$, $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_3$, $MA_{0.17}FA_{0.83}PbI_{2.49}Br_{0.51}$.

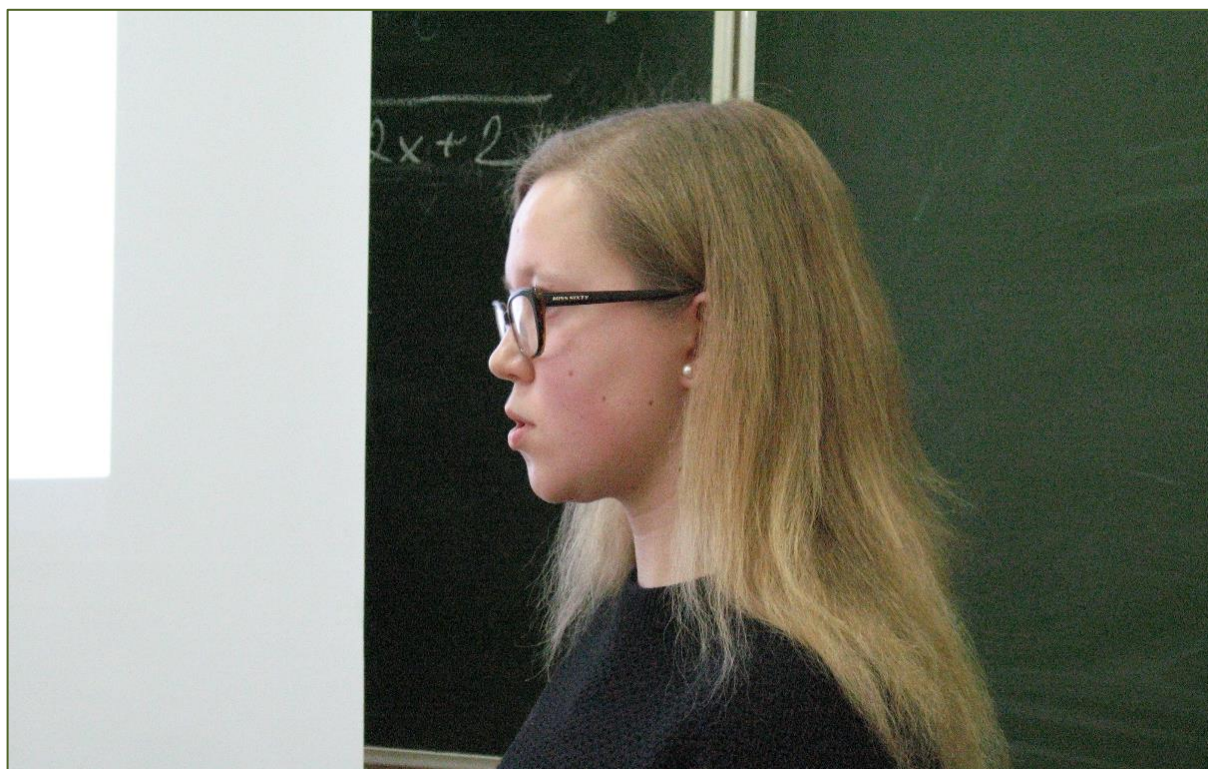
На основе полученных плёнок составов $MAPbI_3$, $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.75}Br_{0.25}$ были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой FTO/SnO₂/Perovskite/Spiro-O-metad/Au, средний КПД составил 14% и 16% соответственно.

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

1. Petrov A.A., Belich N.A., Grishko A.Y., Stepanov N.M., Dorofeev S.G., Goodilin E.A. *A new formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts. **Materials Horizons***. 2017. 4(4), 625-632. <http://dx.doi.org/10.1039/C7MH00201G>
2. Степанов Н.М., Тарасов А.Б., Петров А.А. *Исследование влияния йода на процесс кристаллизации перовскита $mapbi_3$* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**. [Электронный ресурс] С. 141 Москва, 2017. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
3. Степанов Н.М., Петров А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б. *Исследование реакционной способности тройной системы MAI - I₂ - i-PrOH с металлическим свинцом для получения пленок $MAPbI_3$ ($MA = CH_3NH_3$)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. [Электронный ресурс] С. 133 Москва, 2018. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm



Дмитриева Вероника Алексеевна



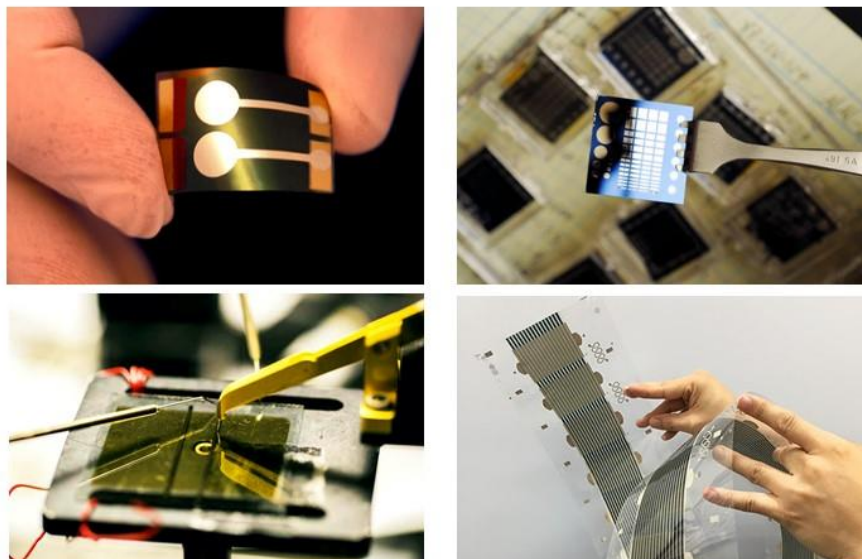
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Структурные изомеры алкил(дифторметил)фуллеренов:
однореакторный синтез, особенности молекулярного и
электронного строения

Работа студентки 4 курса ФНМ
Дмитриевой В.А.
Научные руководители
д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А.
асп. 3 года, м.н.с. Богданов В.П.

22 января 2020 года

Электродоакцепторные соединения на основе фуллеренов



асп. 3 г/о, м.н.с Богданов Виктор Павлович

Структурные изомеры алкил(дифторметилен)фуллеренов: однореакторный синтез, особенности молекулярного и электронного строения

Дмитриева В.А.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А., асп. 3 г/о, м.н.с. Богданов В.П.

Одной из перспективных областей применения фуллеренов и их производных является органическая фотовольтаика, где производные фуллеренов могут использоваться в качестве электроноакцепторных материалов. Электронные свойства фуллеренов могут быть настроены введением функциональных группы на фуллереновый каркас. Одними из многообещающих производных фуллерена являются алкильные дифторметиленфуллерены – при введении мостиковых групп CF_2 сохраняется 60π-электронная система, что характеризует повышенное сродство к электрону, а алкильные адденды позволяют дополнительно настраивать физико-химические свойства дифторметиленовых производных, например, растворимость. Однако, на сегодняшний день в литературе описан единственный способ дифторметиленирования, применяемый к фуллеренам и их производным – разложение дифторхлорацетата натрия в присутствии фуллерена, образующаяся сложная смесь производных требует трудоемкой хроматографической очистки, что ограничивает получение индивидуальных соединений в макроколичествах.

Таким образом, целью настоящей работы является разработка метода однореакторного направленного синтеза алкилдифторметиленовых производных фуллерена C_{60} и определение их электрохимического поведения для выявления взаимосвязи между особенностями молекулярного строения и электроноакцепторными свойствами. Идеей синтеза является присоединение синглетного CF_2 карбена к анионам алкилпроизводных фуллеренов с последующим протонированием/алкилированием получающихся анионов. Контурно этот процесс можно представить на схеме, изображенной на Рис. 1.

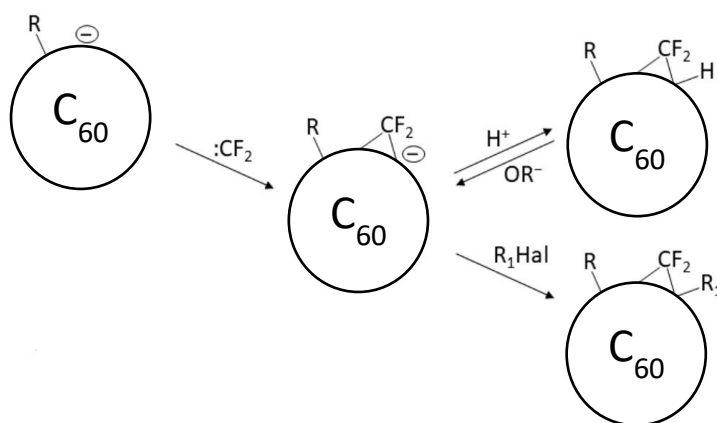


Рис.1. Общая схема синтеза дифторметиленовых производных фуллерена C_{60}

Исходный анион алкилфуллерена, в настоящей работе - анион трифторметилфуллерена $\text{C}_{60}\text{CF}_3^-$, генерируется в одну стадию при термоллизе трифторацетатов калия и цезия в присутствии фуллерена в инертной атмосфере. Присоединение синглетного дифторкарбена осуществляется по хорошо зарекомендовавшей себя для производных фуллеренов методике термического разложения дифторхлорацетата натрия в растворе в присутствии катализатора межфазного переноса. Наконец, получение конечных продуктов состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n\text{RH}$ и $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)_n\text{RR}_1$ было

произведено добавлением трифторуксусной кислоты и различных алкилгалогенидов к анионной реакционной смеси соответственно.

Состав реакционных смесей установлен методом ВЭЖХ-МС, индивидуальные соединения выделены методом ВЭЖХ. Строение изолированных продуктов установлено с помощью масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H и ^{13}C . При успешной кристаллизации соединений их структура будет установлена методом РСА. Электрохимические характеристики соединений установлены экспериментально методами циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Ранее нами был разработан метод нуклеофильного трифторметилирования фуллеренов с помощью термолита трифторацетатов калия и цезия. Показано, что с помощью этого метода возможно одностадийное селективное получения аниона $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$, который при протонировании раствора дает трифторметилгидрид $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ с выходом изолированного продукта в 30%. При использовании избытка трифторацетата цезия при трифторметилировании C_{60} и увеличенного времени синтеза (20 минут против оптимальных 6), в смеси при обработке кислотой было, помимо ожидаемого $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$, обнаружено, согласно данным хромато-масс-спектрометрии (Рис. 2), три изомера состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{H}$. Обработка той же смеси метилиодидом привела к образованию, помимо единственного $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{Me}$, еще двух изомеров состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$.

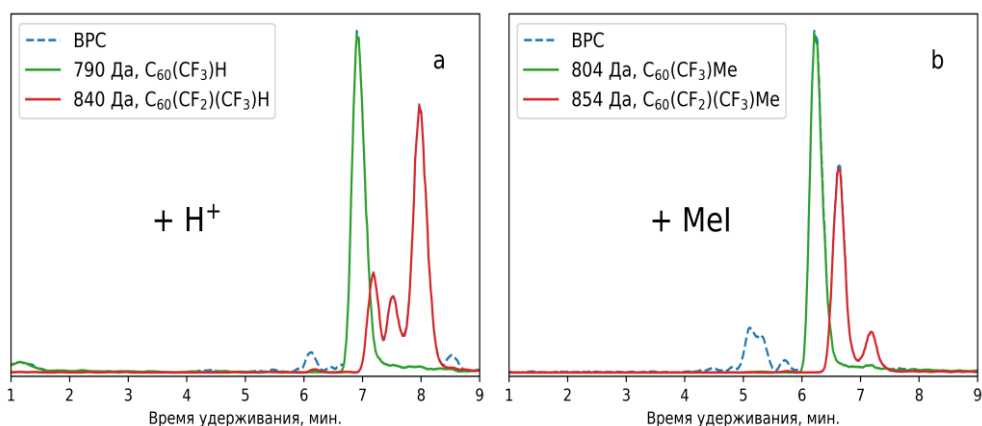


Рис. 2 Масс-хроматограммы по основному ионному току (BPC, пунктиром) и по выбранным ионным токам для (а) реакционной смеси после обработки кислотой (b) реакционной смеси после обработки метилиодидом. Cosmosil Buckyperp 4.6x250 мм, толуол, 1 мл/мин, фотоионизация при атмосферном давлении, режим регистрации положительных ионов.

Основной изомер состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$ был выделен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, согласно данным циклической вольтамперометрии, первый потенциал восстановления этого соединения в орто-дихлорбензоле составляет 0.18 В относительно $\text{C}_{60}^{0/-}$ - несмотря на наличие донорного метильного заместителя родство к электрону повышается.

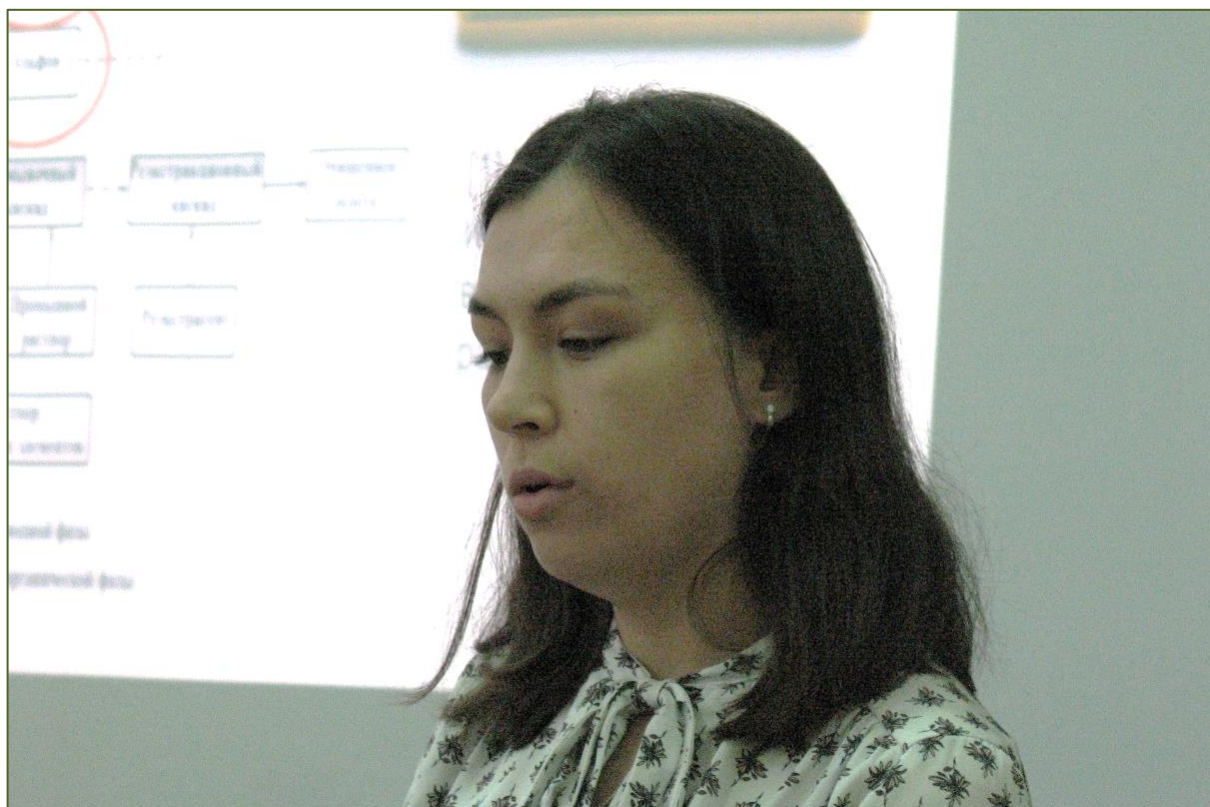
В настоящий момент в результате работы была разработана эффективная методика нуклеофильного трифторметилирования фуллерена C_{60} и подтверждено предположение о варьировании электронных свойств производных путем изменения мотивов присоединения CF_2 -группы и алкильных аддендов на основании электрохимического поведения впервые охарактеризованного соединения состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{Me}$. В ближайшем будущем планируется разработка методики электрофильного дифторметилирования аниона трифторметилфуллерена $\text{C}_{60}\text{CF}_3^-$ в реакции с генерируемым *in situ* дифторкарбеном и выяснение механизма процесса присоединения $:\text{CF}_2$; выделение в индивидуальном виде и определение электронных и молекулярных свойств различных производных состава $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{CF}_3\text{R}$.

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

1. Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A., Ioutsi V.A., Belov N.M., Goryunkov A.A. *Alkali metal trifluoroacetates for the nucleophilic trifluoromethylation of fullerenes* // **Journal of Fluorine Chemistry**. 2019. V. 226. № 109344 <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109344>
2. Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A. *Electrophilic trifluoromethylation of fullerene anions: simple, selective, efficient* // **14th International Conference «Advanced Carbon NanoStructures» (ACNS'2019)**. Программа лекций и тезисы докладов. 1 - 5 июля 2019 г. Санкт-Петербург. С. 68. <https://istina.msu.ru/publications/article/272339875/>
3. Дмитриева В.А. *Удивительно простой и пугающе эффективный способ введения одной трифторметильной группы на фуллереновый каркас* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8 - 12 апреля 2019 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2019. С. 543. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15618.htm
4. Dmitrieva V.A. *Trifluoromethylation of fullerenes in reactions with alkali-metal difluorobromoacetates* // **X Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах»**. Программа лекций и тезисы докладов. 20 - 23 августа 2018 г. Минск, Беларусь. С. 274. <https://istina.msu.ru/publications/article/272339859/>
5. Дмитриева В.А. *Трифторметилирование фуллеренов в реакциях с дифторбромацетатами щелочных металлов* // **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_12_13677.htm



Шакирова Юлия Данифовна



 ЛАБОРАТОРИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



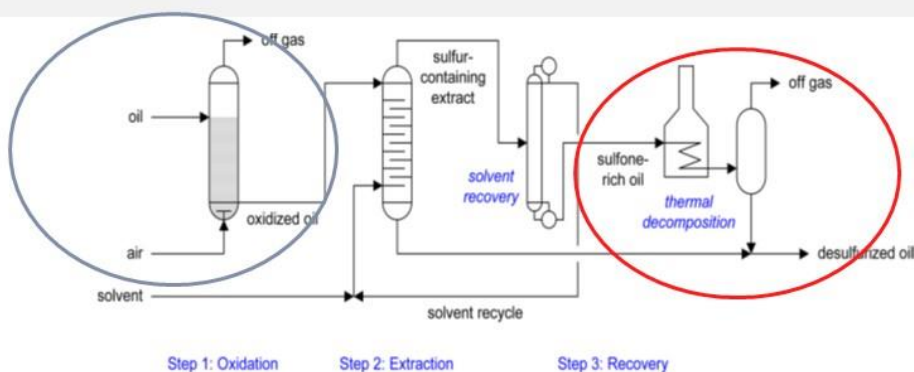
Физико-химические свойства алифатических сульфонов и их смесей

Докладчик:
студент 4 курса Шакирова Ю. Д.

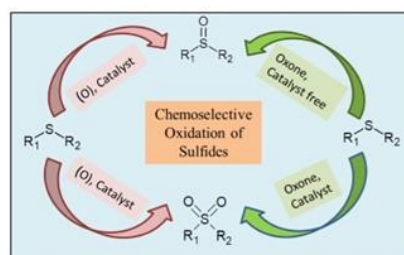
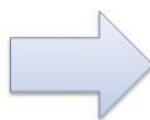
Научный руководитель:
к.х.н., н.с. Белова Е. В.

ФНМ МГУ
22.01.2020

Сульфон – экстрагируемое вещество

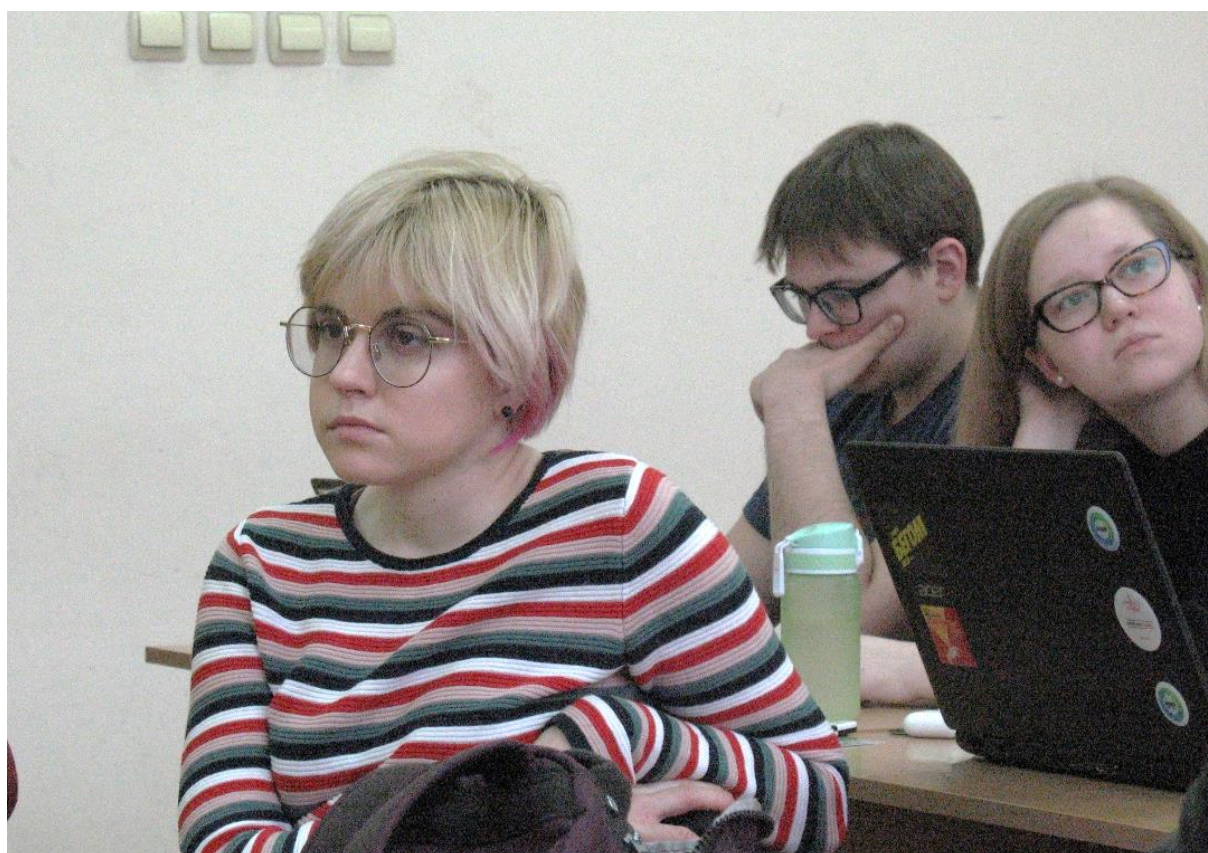


Следует
заменить на
более
эффективную
экстракцию



[2] Weh, R., & de Klerk, A. (2017). Thermochemistry of sulfones relevant to oxidative desulfurization. *Energy & Fuels*, 31(6), 6607-6614.

3



к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна

Физико-химические свойства алифатических сульфонов и их смесей

Шакирова Ю.Д.

Руководитель: к.х.н., н.с. Белова Е.В.

В экстракционных процессах часто требуются растворители и экстрагенты, устойчивые к воздействию сильных кислот, при протекании тока при высоких напряжениях и не изменяющие своего состава в широком диапазоне температур. Такими характеристиками обладают сульфоны – это органические соединения, содержащие функциональную группу -SO₂-. Так, в промышленности активно применяют сульфолан C₄H₈SO₂ – для разделения алифатических и ароматических углеводородов, а ряд исследователей считает сульфоны с алкильными заместителями перспективным экстрагентом для селективного извлечения золота. Кроме того, становится более распространенной окислительная десульфуризация нефти, в результате которой образуются сульфоны. Однако, встает вопрос об отделении сульфонов от углеводородов.

Для оптимизации условий выделения сульфонов из многокомпонентных смесей и оптимизации процессов экстракции, во-первых, надо иметь данные по физико-химическим свойствам индивидуальных веществ –компонентов этих смесей. Следующим модельным объектом, приближающимся к реальным смесям, являются двухкомпонентные системы. Поэтому целями настоящей работы были определение параметров плавления чистых алифатических сульфонов и построение фазовых диаграмм бинарных систем сульфон-сульфон, отсутствующих в литературе.

Для достижения поставленной цели необходимо найти наиболее подходящий способ очистки исследуемых сульфонов, определить их чистоту и получить данные по фазовым равновесиям сульфон-сульфон. Были поставлены следующие задачи:

- 1) определить чистоту 6 алифатических сульфонов, считающихся перспективными экстрагентами для селективного извлечения золота. Эта задача решалась с помощью дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК), газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ МС) и протонного ядерно-магнитного резонанса (ЯМР). Большинство из веществ требовали дополнительной очистки, т.к. содержали примеси более 1%.
- 2) Провести очистку методом перекристаллизации. На данном этапе требовалось подобрать наиболее эффективный растворитель и подтвердить чистоту конечного продукта (методом ДСК).
- 3) Определить параметры плавления чистых сульфонов с помощью ДСК.
- 4) Сопоставить эти результаты с имеющимися в литературе данными для (n-Bu)₂SO₂: для оставшихся соединений данные либо получены впервые, либо имеющиеся литературные данные низкого качества (например, не приведены чистота вещества и энтальпия плавления).
- 5) Изучить фазовые равновесия в некоторых из бинарных систем сульфон-сульфон, для чего так же был выбран метод ДСК.

Очистка проводилась методом перекристаллизации из дихлорметана и из диэтилового эфира; гексан и этиловый спирт оказались неэффективными. При использовании диэтилового эфира удалось провести наиболее полную очистку сульфонов даже при однократной перекристаллизации (рис.1). Параметры плавления чистых сульфонов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры плавления и степень чистоты сульфонов

	Сульфон	$\Delta_m H$, кДж/моль	T_m , К	Чистота, %
1	(n-Bu) ₂ SO ₂	31,9 / 30,9 ± 0,5 (лит.)	44,8 / 43,0 ± 0,1 (лит.)	99,82 / 99,87
2	(i-Bu) ₂ SO ₂	18,3	17,9	99,76
3	(n-Bu)(n-Am)SO ₂	39,6	60,7	99,68
4	(n-Bu)(i-Am)SO ₂	19,85	11,6	99,80
5	(i-Am)(i-Bu)SO ₂	19,9	11,9	99,70
6	(i-Am) ₂ SO ₂	21,3	30,4	99,86

На данный момент методом ДСК были получены данные для фазовых равновесий ди-н-бутилсульфон – н-амил-н-бутилсульфон и построена фазовая диаграмма этой системы (рис.2). Эта система эвтектического типа с областями гомогенности. Эвтектическая точка приходится на ~ 32% (n-Am)(n-Bu)SO₂, области гомогенности нуждаются в дальнейшем уточнении. Эта система была выбрана для изучения, так как ранее сотрудниками ИОНХ и ИНЭОС РАН были получены структуры (n-Am)(n-Bu)SO₂ и (n-Bu)₂SO₂, для оставшихся соединений структуры в настоящий момент неизвестны. Поэтому оказалось возможным подтвердить существование твёрдых растворов методом РФА (в области гомогенности (n-Am)(n-Bu)SO₂ для составов 80, 85 и 90 мол. % этого вещества).

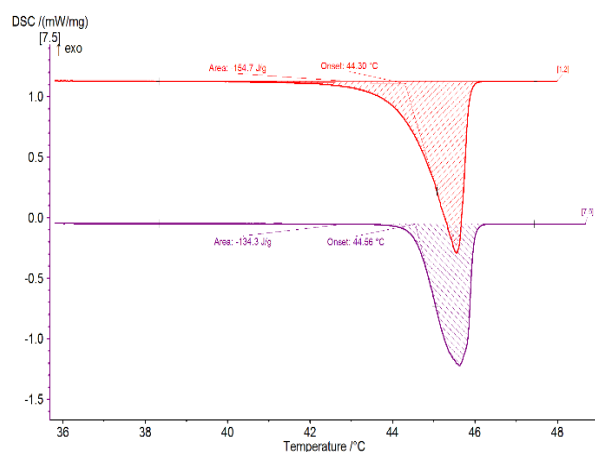


Рис. 1. Сравнение ДСК кривых очищенных (n-Bu)₂SO₂, перекристаллизованных из CH₂Cl₂ и (C₂H₅)₂O

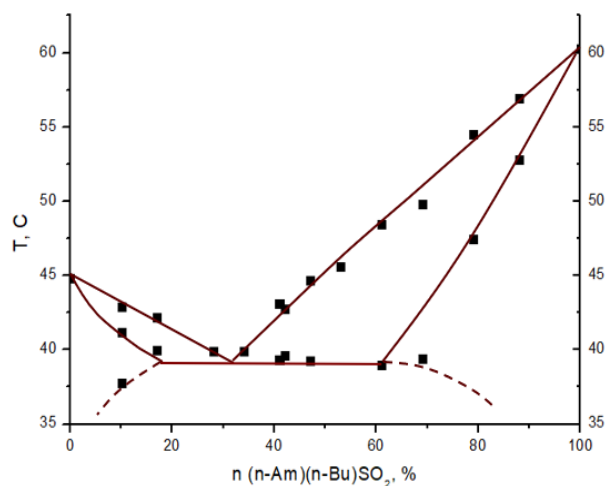


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы (n-Am)(n-Bu)SO₂ – (n-Bu)₂SO₂

Результатом настоящей работы стали подобранные оптимальные условия очистки исследуемых сульфонов, параметры плавления 6 индивидуальных сульфонов (для 5 получены впервые) и фрагмент изобарного сечения фазовой диаграммы для 1 системы. Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. полученные параметры плавления пригодны для использования в термодинамическом моделировании и расчета фазовых равновесий в системах, содержащих сульфоны;
2. в системах, содержащих более 1 сульфона, может наблюдаться неполная взаимная растворимость сульфонов в твёрдом состоянии (при полной – в жидком), что следует учесть при расчете фазовых равновесий в многокомпонентных системах;
3. как минимум одна из систем алифатический сульфон - алифатический сульфон эвтектоидного типа, т.е. можно устранить недостаток большинства сульфонов как растворителей – высокую температуру кристаллизации, – используя смесь 2 или более сульфонов.

Публикации студентки <http://istina.msu.ru/profile/J.D.Shakirova/>:

1. Шакирова Ю.Д. *Получение ориентированных пленок CuCrO_2 методом химического осаждения из газовой фазы и исследование их проводимости*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 9-13 апреля 2018 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2018. С. 155
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
2. Шакирова Ю.Д., Корсаков И.Е. *Ориентированные пленки CuCrO_2 и гетероструктуры $\text{CuCrO}_2/\text{ZnO}$ на монокристаллических подложках*// **XVI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**. Программа лекций и тезисы докладов. 17 - 19 ноября 2017 г. Звенигород. С. 158-159
3. Шакирова Ю.Д. *Получение тонких пленок хромита меди (I) CuCrO_2 методом химического осаждения из газовой фазы*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2017. С. 165
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm



Родина Анфиса Андреевна



Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН
МГУ, Факультет наук о материалах

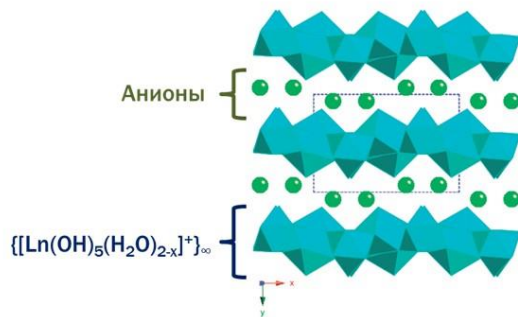
**Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ (Eu, Gd и Tb),
интеркалированные хлорид- и сульфобензоат анионами**

Родина А.А.

Научные руководители:
в.н.с., к.х.н. Баранчиков А.Е., м.н.с. Япрынцев А.Д.

«Слоистые гидроксиды» РЗЭ

Формула «слоистых гидроксидов» -
 $\text{Ln}_2(\text{OH})_6 \cdot x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (RE = Y, Nd-Tm, A = анион)



Специфические свойства лантанидов
(каталитические, оптические, магнитные)



Свойства интеркалированных анионов



Применение СГ РЗЭ в качестве:
Катализаторы
Люминесцентные материалы
Сенсорные материалы
Доставка лекарственных средств
Нанокompозиты

2



м.н.с. Япрынцеv Алексей Дмитриевич

Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ (Eu, Gd и Tb), интеркалированные хлорид- и сульфобензоат анионами

Родина А. А.

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

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) - новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Общая формула СГ РЗЭ - $\text{Ln}_2(\text{OH})_5\text{A} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Nd-Tm}$, $\text{A}=\text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Слоистые гидроксохлориды РЗЭ обладают известной структурой и выраженными анионообменными свойствами, что позволяет интеркалировать в них целый ряд органических и неорганических анионов. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и находящихся в их межслоевом пространстве анионов для создания многофункциональных материалов на основе данных соединений. Так, интеркаляция бензолкарбоксилат и сульфобензоат анионов в межслоевое пространство СГ РЗЭ, содержащих Tb^{3+} или Eu^{3+} , приводит к сенсбилизации их люминесценции. Присутствие гадолиния в составе СГ РЗЭ позволяет увеличить эффективность сенсбилизации люминесценции Tb^{3+} и Eu^{3+} бензолкарбоксилатами. Однако к настоящему времени отсутствует информация о возможностях получения тройных СГ РЗЭ (Eu, Tb, Gd), содержащих анионы бензолкарбоксилатов или сульфобензоатов.

Целью данной работы стало установление закономерностей изменения структуры и люминесцентных свойств тройных слоистых гидроксидов РЗЭ $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{OH})_5\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x, y = 0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$; $\text{A} = \text{хлорид}, 4\text{-сульфобензоат}$) в зависимости от их состава.

Синтез слоистых гидроксохлоридов (СГХ) РЗЭ проводили методом гомогенного осаждения в условиях ГТМВ обработки при 140 °С. Полученные СГХ РЗЭ подвергали взаимодействию с водным раствором 4-сульфобензоата калия при 95-150 °С. Анализ структуры, состава и свойств полученных соединений осуществляли методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа, люминесцентной и ИК-спектроскопии.

В результате работы впервые методом гомогенного осаждения в условиях ГТМВ-обработки получены твердые растворы тройных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Tb}_y(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1$). Параметры кристаллической решетки a и b твердых растворов СГХ РЗЭ возрастают с увеличением усредненного радиуса катиона РЗЭ, что указывает на равномерную деформацию металл-гидроксидного остова в плоскости слоев. Параметр кристаллической решетки c , который коррелирует со степенью гидратности СГХ, меняется нелинейно в зависимости от усредненного радиуса катиона РЗЭ, достигая максимума в области составов твердых растворов СГХ $\text{Gd}_{0.3}\text{Eu}_{1.6}\text{Tb}_{0.1}(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Согласно данным РФА, РСМА и люминесцентной спектроскопии взаимодействие СГХ РЗЭ с водными растворами 4-сульфобензоата калия приводит к интеркаляции 4-сульфобензоат анионов в структуру соответствующих гидроксидов и сенсбилизации люминесценции катионов Tb^{3+} и Eu^{3+} .

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

1. Yapryntsev A.D., Ustinovich K.B., Rodina A.A., Lebedev V.A., Pokrovskiy O.I., Yorov K.E., Gavrikov A.V., Baranchikov A.E., Ivanov V.K. *Exfoliation of layered yttrium hydroxide by*

- rapid expansion of supercritical suspensions*// **Journal of Supercritical Fluids**. 2019. V.50. P.40-48. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.04.012>
2. Yaprıntsev A., Abdusatorov B., Yakushev I., Svetogorov R., Gavrikov A., Rodina A., Fatyushina Y., Baranchikov A., Zubavichus Y., Ivanov V. *Eu-Doped Layered Yttrium Hydroxides Sensitized by a Series of Benzenedicarboxylate and Sulphobenzoate Anions*// **Dalton Transactions**. 2019. V. 48. N18. P.6111-6122. <https://doi.org/10.1039/C9DT00390H>
 3. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды РЗЭ (Eu, Gd, Tb)*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс. 2019. С. 124. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
 4. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Разработка методов эксфолиации слоистого гидроксида иттрия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс. 2017. С. 121. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
 5. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды РЗЭ (Eu, Gd, Tb)*// **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. 2019. С. 207–208. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_ix_konferentcii_2019_g..pdf
 6. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Получение слоистых гидроксидов иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием*// **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. 2018. С. 169–170. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf
 7. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Получение слоистого гидроксида иттрия с увеличенным межслоевым расстоянием*// **VII Конференция молодых учёных по общей и неорганической химии**. 2017. С. 170–171. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf



Финкельберг Яша Михайлович



 **ЛАБОРАТОРИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ**

**МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



***Термодинамические свойства фаз и
фазовые равновесия в системе,
образованной карбонатом лития,
углекислым газом и водой***

***Финкельберг Яша Михайлович
Студент 4 г/о***

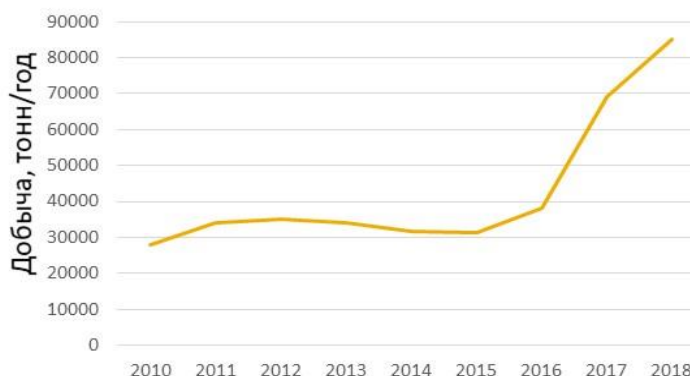
Научные руководители:
д.х.н. Успенская И.А.
асп. 3-го г/о Горбачев А.В.

23 января 2020 г.

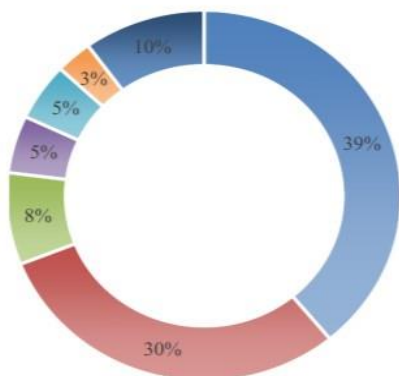
Актуальность работы



Добыча лития в пересчете на чистый металл в тонн/год



Производство достигло 600 000 тонн в год



- Lithium batteries
- Ceramic and glass
- Greases
- Casting mold flux powders
- Polymer production
- Air treatment
- Others

Возрастающий спрос на литий в связан с использованием в литиевых аккумуляторах

2



асп. 3-го г/о Горбачев Анатолий Валерьевич

Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе, образованной карбонатом лития, углекислым газом и водой

Финкельберг Я.М.

Руководители: д.х.н., проф. Успенская И.А., асп. 3 г/о Горбачев А.В.

В настоящее время соединения лития широко применяются при производстве литий-ионных аккумуляторов, керамики и стекол, флюсов, производстве полимеров, в ядерной энергетике. Производство лития растет из года в год: так, если за период 1980-2000 гг. количество производимого лития выросло на 100 000 тонн/год, то в последующие двадцать лет скорость прироста увеличилась в четыре раза, достигнув в 2018 г. более 600 000 тонн/год этого продукта. Сырьем при получении лития являются литийсодержащие минералы (лепидолит и сподумен) или солевые озера. В обоих случаях при выделении соединений лития может быть использована карбонатная технология. Для оптимизации условий ее проведения необходимо располагать термодинамической моделью системы, компонентами которой являются, в числе прочего, карбонаты и гидрокарбонаты лития. Начальным этапом построения такой модели является оптимизация системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$. Экспериментальные данные по термодинамическим свойствам растворов карбоната лития в литературе отсутствуют. Представленные в литературе параметры модели Питцера оптимизированы только с использованием данных по растворимости, т.е. получены в результате математически некорректного решения обратной задачи термодинамики. Как правило, такие параметры не удастся использовать при описании многокомпонентных систем.

Целью данной работы является построение термодинамической модели системы «карбонат/гидрокарбонат лития – вода». В задачи работы входит сбор имеющихся в литературе данных по этой системе; получение экспериментальных данных по термодинамическим свойствам растворов, содержащих Li^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} , H^+ , OH^- , а также $\text{CO}_{2(\text{aq})}$; оценка параметров стабильности твердых фаз.

В качестве экспериментального метода исследования системы выбрана потенциометрия с ионоселективными электродами. Для описания термодинамических свойств растворов выбрана модель Питцера в шкале моляльностей, так как для этой модели в литературе есть наборы параметров межчастичных взаимодействий для большого числа систем. Полученные из эксперимента значения среднеионных коэффициентов активности, а также литературные данные по растворимости Li_2CO_3 далее будут использоваться при оптимизации параметров модели.

На данном этапе работы на языке программирования MATLAB реализована модель Питцера и проведён поиск оптимальных значений ее параметров методом наименьших квадратов. Найденные параметры представлены в виде температурных зависимостей со статистически значимыми коэффициентами; с их помощью адекватно описывается растворимость карбоната лития в воде при разных температурах. Завершен подготовительный этап экспериментальной работы: собрана и протестирована установка, позволяющая поддерживать заданное парциальное давление углекислого газа и проводить измерение ЭДС в исследуемых растворах. Проверена корректность работы карбонат-селективного электрода и методики определения среднеионного коэффициента активности в тестовой системе «карбонат/гидрокарбонат натрия – вода».

Таким образом, на данный момент собрана и проанализирована литература по теме исследования, завершена методическая часть выпускной квалификационной работы, получены предварительные расчетные данные.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-33-90088.

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

1. Финкельберг Я.М. *Поиск подходов по низкотемпературной обработке пленок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ приводящей к улучшению функциональных свойств* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-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
2. Финкельберг Я.М. *Разработка новых подходов к рекристаллизации тонких пленок MAPbI_3* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»** [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019. ISBN 978-5-317-06100-5
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16387.htm
3. Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Гришко А.Ю., Финкельберг Я.М. *Способ формирования пленки перовскитоподобного материала* // **Патент РФ № RU 2692110 C1**, 2018.09.20



Шевченко Артём Александрович



Кафедра неорганической химии
Лаборатория химии координационных соединений

Структура и люминесцентные свойства сложных фторидов, синтезированных термолизом перфторированных карбоксилатов натрия и РЗЭ

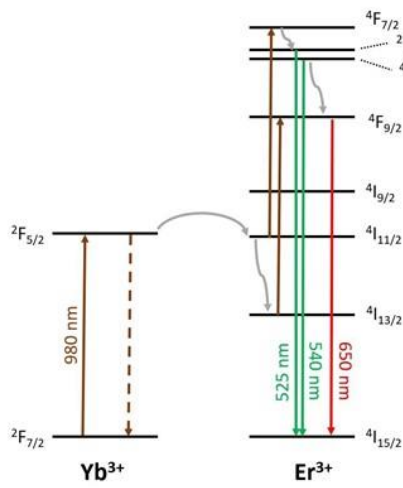
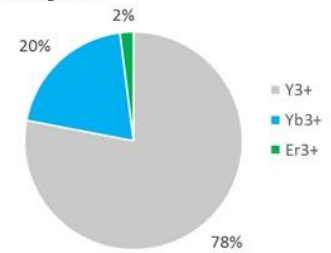
Докладчик: Шевченко А.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М., асп. 2 г.о. Аносов А.А

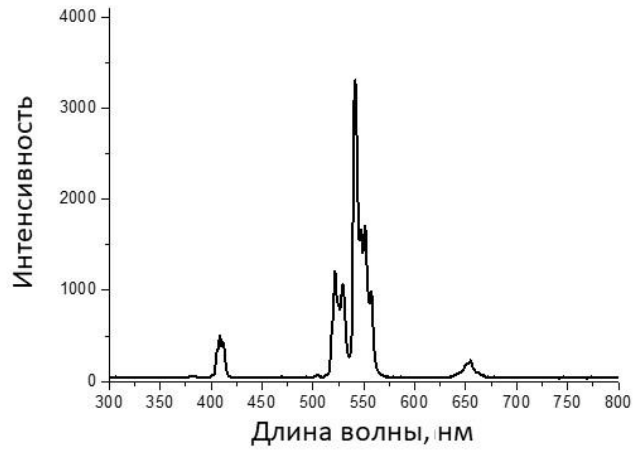
МГУ им. М.В. Ломоносова

Физика ап-конверсионной люминесценции

Соотношение катионов РЗЭ в матрице



$\text{NaYF}_4:\text{Yb, Er}$



3



асп.2 г/о Аносов Андрей Александрович

Структура и люминесцентные свойства сложных фторидов, синтезированных термолизом перфторированных карбоксилатов натрия и РЗЭ

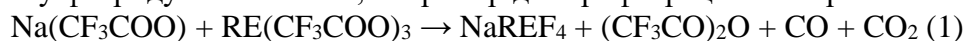
Шевченко А. А.

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

Матрицы на основе фторидов РЗЭ широко применяются в оптике благодаря их высокой прозрачности, и возможности допирования сенсibiliзирующими и активирующими ионами, что позволяет получать материалы с уникальными свойствами, например с ап-конверсионной люминесценцией (АКЛ). Это обуславливает большой интерес к фторидам в качестве основы оптических устройств, начиная с твердофазных лазеров и оптических носителей информации, заканчивая дисплеями нового поколения. С развитием нанотехнологий, интерес к таким материалам снова возрос, но уже из областей биологии и фотовольтаики. В последней рассматривается возможность увеличения коэффициента фотоэлектрического преобразования ячеек путём конвертирования ближней ИК области солнечного спектра (которая почти не улавливается ячейками на основе иодидов свинца-метиламмония) в видимый свет. Для этого требуется нанесение тонкой плёнки ап-конвертора или композита, содержащего наночастицы фторидов с АКЛ. Но так как получение чистых фторидов вызывает большие затруднения, то задача синтеза становится нетривиальной. В литературе в качестве эффективной матрицы для АКЛ наиболее часто используется сложный фторид состава NaYF_4 , допированный ионами Yb и Er. Сложности синтеза материалов на основе этой матрицы заключаются в наличии двух близких по устойчивости модификаций NaYF_4 и его подверженность пирогидролу.

Цель данной работы – разработка методик синтеза сложных фторидов методом термолиза перфторированных карбоксилатов металлов в виде дисперсных порошков и тонких пленок, а также выявление влияния условий синтеза и природы исходных веществ на состав, структуру и оптические свойства полученных материалов.

В качестве перфторированных карбоксилатов металлов нами выбраны соли трифторуксусной (Htfa), пентафторпропионовой (Hrpf) и гептафторбутановой (Hhfb) кислот. Перфторкарбоксилаты металлов были синтезированы посредством реакции соответствующей кислоты (Htfa, Hrpf, Hhfb) с карбонатами металлов и исследованы методами РФА, ИК-спектрокопии, ТГА. По данным РФА перфторкарбоксилаты РЗЭ образуют семейства изоструктурных соединений. По данным ТГА-ДСК-МС на воздухе и в аргоне подтвержден гидратный состав полученных соединений, установлены температуры их термолиза и состав продуктов разложения. Установлено, что в диапазоне температур 250-320°C разложение индивидуальных карбоксилатов металлов приводит к образованию соответствующих фторидов, а при использовании смеси карбоксилатов натрия и РЗЭ, — к сложному фториду. Разложение, например для трифторацетатов протекает по уравнению:



Тонкие плёнки были нанесены методом dip-coating из изопропанольных растворов трех типов перфторкарбоксилатов металлов на монокристаллические подложки (001) Al_2O_3 или ориентированного (111) CaF_2 с последующим отжигом при 600°C в атмосфере Ar + HF, растворы прекурсоров упаривали и отжигали для получения объемных порошков сложных фторидов. При приготовлении растворов варьировали общую концентрацию карбоксилатов и используемый гелеобразователь (диглим или моноэтаноламин).

В результате нами были получены порошки сложных фторидов, обладающие АКЛ, состава $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ из всех типов прекурсоров, и прослежена зависимость между люминесцентными свойствами и выбранными перфторкарбоксилатами. Нанесены плёнки, также обладающие АКЛ, исследована их морфология и фазовый состав методами АСМ и

РФА в геометрии скользящего пучка. Зарегистрированы спектры АКЛ полученных образцов, проведено сравнение полос испускания в различных образцах.

Таким образом, в результате работы была разработана методика синтеза тонких пленок сложных фторидов путем термоллиза перфторкарбоксилатов металлов, исследованы температуры и продукты их разложения, а также нанесены плёнки, обладающие АКЛ, исследованы их морфология, состав и люминесцентные свойства.

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

1. Шевченко А.А., Аносов А.А., Цымбаренко Д.М. *Синтез и исследование материалов на основе фторидов РЗЭ с люминесцентными свойствами* // «ЛОМОНОСОВ-2019», МГУ имени М. В. Ломоносова, Россия, Москва 8-12 апреля 2019. Тезисы. С. 160. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
2. Шевченко А.А., Аносов А., Цымбаренко Д.М. *Синтез и исследование эмиссионных материалов на основе фторидов РЗЭ* // XVII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева», г. Звенигород, пансионат МГУ «Университетский», Россия, 22-24 ноября 2019. С. 162-163. Тезисы http://www.apinch.ru/?page_id=329
3. Grebenyuk D., Tsybarenko D., Matynova I., Anosov A., Muydinov R., Gashigullin R., Kaul A., Nikolaeva A., Zakirov A., Shevchenko A., Ismagilov K., Nygaard R., Kendin M. *Metal-organic compounds in chemical deposition of thin film materials: design, structure and transformations* // **5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5)**, Москва, Россия, 24-28 июня 2019. Тезисы. С. 51. <https://ineos.ac.ru/en/conferences/23-activity/1325-eicc-5-en>,
4. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Кендин М. П., Шевченко А.А. *Координационные соединения РЗЭ в химическом осаждении тонких пленок функциональных материалов* // **Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»**, ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН, г. Москва, Россия, 15-16 февраля 2018 г. Тезисы. С. 26-27. <https://ineos.ac.ru/conferences/conf-archive/1134-conf-archive>



Галстян Арсен Арменович



ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА



Термодинамическое моделирование водных растворов нитратов лантанидов

Студент 4 курса ФНМ

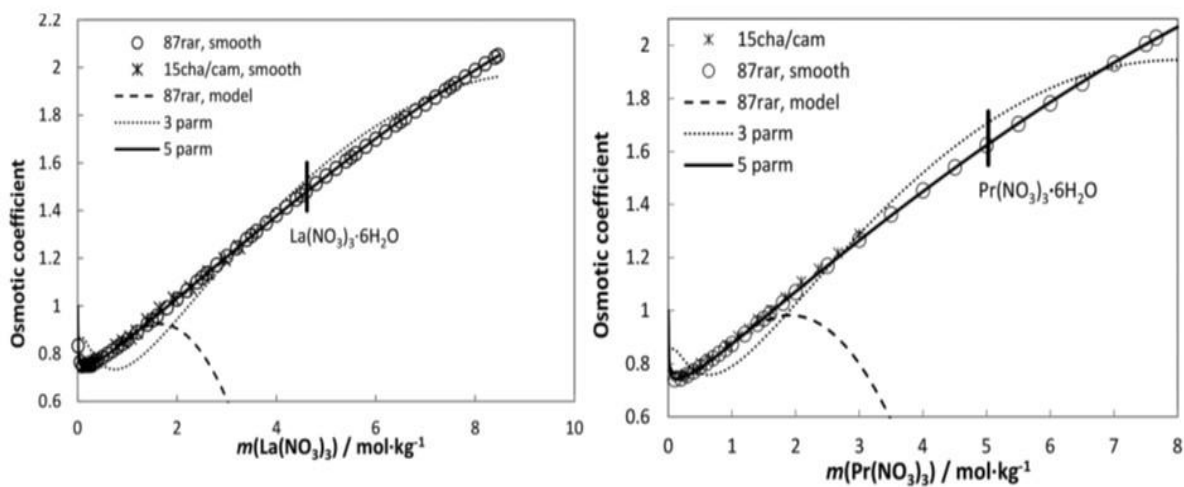
Галстян А.А.

Научные руководители:

д.х.н., проф. Успенская И.А.

м.н.с. Дзубан А.В.

23.01.2020



Пример описания бинарных систем моделью Питцера

Guignot S., Lassin A., Christov C., Lach A. // JCED — 2018.

23.01.2020

4



м.н.с. Дзубан Александр Владимирович

Термодинамическое моделирование водных растворов нитратов лантанидов

Галстян А.А.

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

Объёмы производства и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных областях науки и техники являются одними из важнейших показателей экономического развития и национальной безопасности промышленно развитых стран. Особый интерес представляют индивидуальные РЗЭ высокой чистоты, активно используемые в качестве катализаторов на нефтеперерабатывающих заводах, люминесцентных активаторов, добавок в электрокерамических соединениях, высокотемпературных сверхпроводниках, постоянных магнитах, кристаллах для лазеров и т.д. В настоящее время для их получения используют, чаще всего, технологию жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов с последующим осаждением продукта из рафината или водного реэкстракта. Традиционно условия проведения этих многоступенчатых процессов подбирают эмпирически, получая большое количество экспериментальных данных для каждого типа сырья. Разумной альтернативой, позволяющей существенно уменьшить время и трудозатраты, представляется использование термодинамического моделирования. Имеющиеся в литературе попытки построения строгих термодинамических моделей подобных систем ограничиваются, как правило, двумя-тремя компонентами и температурой 25 °С.

Цель работы – провести термодинамическое моделирование свойств фаз и их равновесий в многокомпонентных водных растворах нитратов лантанидов в широком интервале температур. Для её достижения сформулированы следующие задачи: анализ литературных данных, выбор термодинамической модели, оптимизация её параметров, расчёт свойств фаз и их равновесий.

В работе использовали разработанную в лаборатории химической термодинамики Химического факультета МГУ электролитную обобщённую модель локального состава eGLCM. Она удобна тем, что может быть расширена на системы любой компонентности, включая как электролиты, так и органические растворители. Расчётная часть работы выполнена в программной среде MATLAB, определение параметров проводили на основе литературных данных по активностям компонентов и растворимости в бинарных и тройных системах.

В результате были получены оптимизированные параметры межчастичного взаимодействия, используя которые можно рассчитывать и предсказывать свойства растворов и фазовые диаграммы как минимум в пределах экспериментальной погрешности при 25 °С.

В дальнейшем планируется расширение температурного интервала работы модели.
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-29-24167.

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

1. Shekunova T.O., Istomin S.Ya, Mironov A.V., Baranchikov A.E., Yaprntsev A.D., Galstyan A.A., Simonenko N.P., Gippius A.A., Zhurenko S.V., Shatalova T.B., Skogareva L.S., Ivanov V.K. *Crystallization Pathways of Cerium(IV) Phosphates Under Hydrothermal Conditions: A Search for New Phases with a Tunnel Structure* // **European Journal of Inorganic Chemistry**. 2019. V. 2019. No. 27. P. 3242-3248. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201801182>

Волкова Ольга Юрьевна



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет, кафедра электрохимии
Лаборатория кинетики электродных процессов

**Формирование упорядоченных
массивов металлических наностержней
на основе пористых пленок анодного
оксида алюминия, полученных в
селеновой кислоте**

Волкова Ольга Юрьевна
студентка 4 курса

Руководители:
аспирант 2 г/о Леонтьев А.П.
к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Москва
2020 г.

Актуальность работы

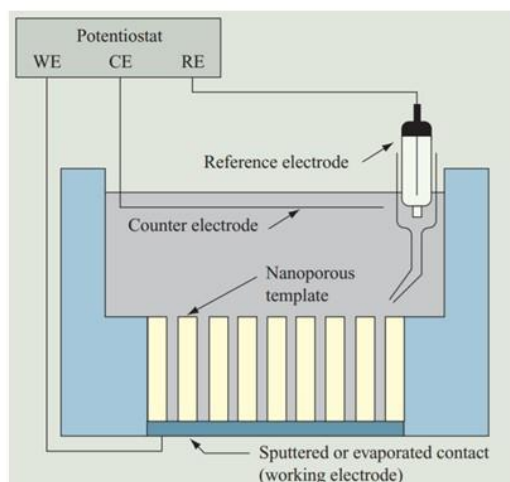
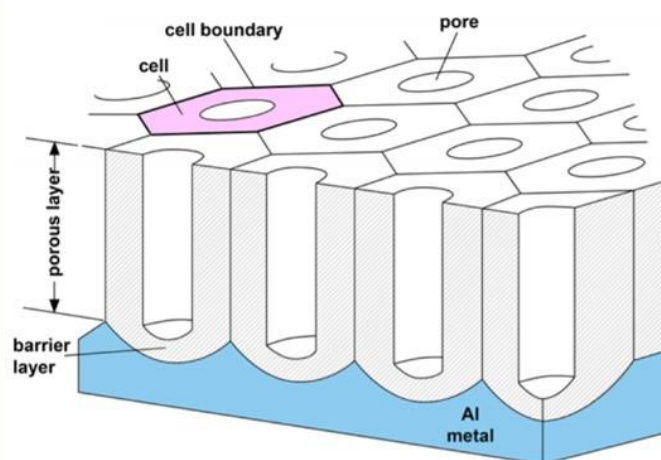


Схема метода темплатного электроосаждения.
L. Sun et al., IBM J. RES. & DEV., V. 49, N. 1, 2005



Пористая структура пленок анодного оксида алюминия.
W. Lee et al., Chemical Reviews, 114 (2014), 7487

3



асп. 2 г/о Леонтьев Алексей Павлович



к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич

Формирование упорядоченных массивов металлических наностержней на основе пористых пленок анодного оксида алюминия, полученных в селеновой кислоте

Волкова О.Ю.

Руководители: аспирант 2 г/о Леонтьев А.П., к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Массивы одномерных металлических наноструктур в диэлектрической матрице представляют значительный интерес для науки и техники благодаря высокой анизотропии их физико-химических свойств. Так, вдоль длинной оси наностержней такой нанокompозит ведёт себя как металл, а в перпендикулярном направлении – как диэлектрик. В результате реализуется гиперболический закон дисперсии света, который проявляется в резонансном поглощении электромагнитных волн в двух особых точках. Для прецизионного управления оптическими свойствами такого материала важно, чтобы геометрические параметры массива наностержней обладали узким распределением. Для получения массивов широко используются пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). В процессе формирования такой матрицы происходит самопроизвольное упорядочение её каналов в гексагональную сетку, что обеспечивает узкое распределение пор и, следовательно, наностержней по диаметру и расстоянию между их центрами. Согласно теоретическим расчётам, для эффективного управления оптическими свойствами объёмная доля металла в нанокompозите должна быть меньше 10%, вследствие чего наиболее подходящими являются плёнки АОА, полученные анодированием алюминия в селеновой кислоте.

Целью данной работы стало изучение кинетики упорядочения пористой структуры плёнок анодного оксида алюминия при анодировании алюминия в селеновой кислоте.

Для того, чтобы размер доменов – областей идеального упорядочения пористой структуры – не ограничивался размером зёрен металла, предпочтительно использование фольг, состоящих из крупных (более 100 мкм) зёрен. Для экспрессного исследования зёрненной структуры металла была отработана методика, основанная на анодировании алюминия в 1,2% растворе HBF_4 (раствор Баркера) при 60 В. Результаты, полученные с использованием данной методики, были подтверждены с помощью дифракции отражённых электронов. Установлено, что при отжиге алюминиевой фольги при 550 °С значительно

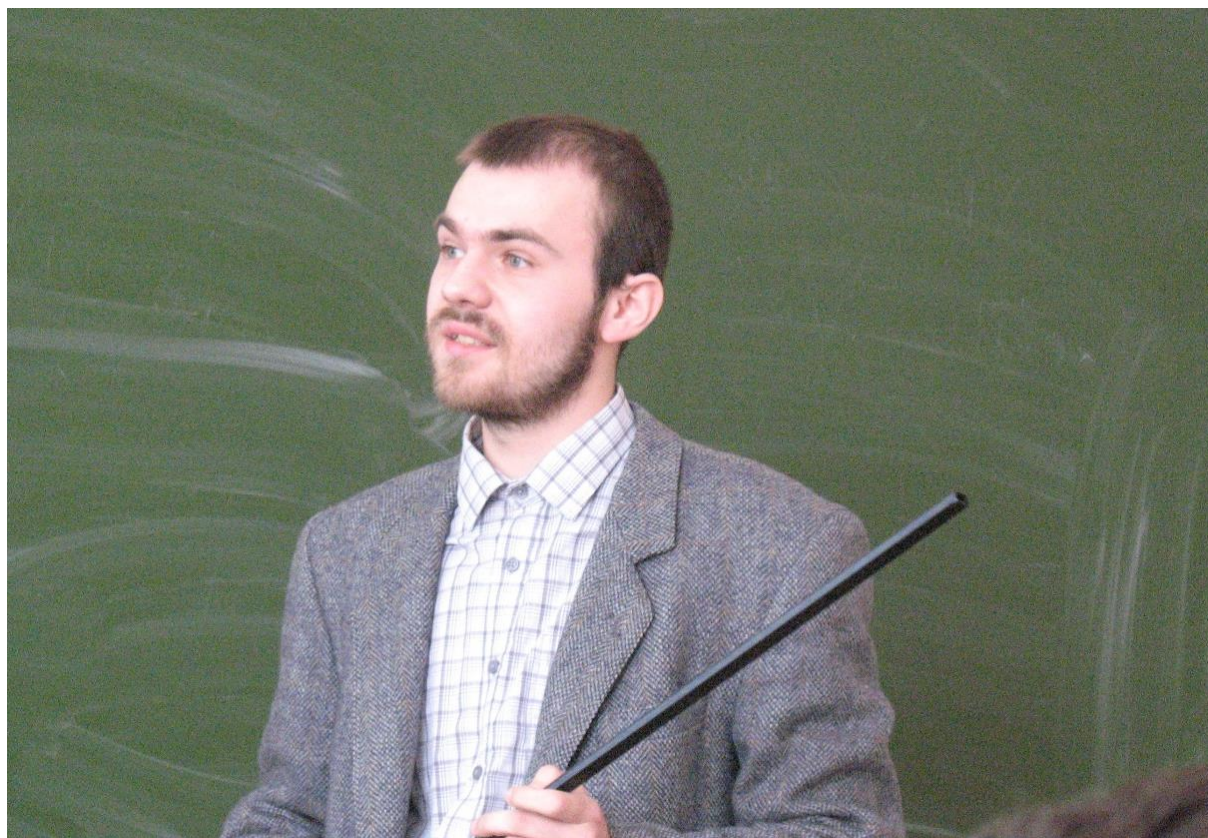
увеличивается размер кристаллитов, что в некоторых случаях сопровождается текстурированием алюминия в направлении [100].

Самоупорядочение пористой структуры АОО происходит за счёт ветвления пор. Для определения количества ветвящихся пор в работе впервые предложена методика осаждения металлических наностержней в верхнюю часть матрицы. В этом случае металл не может расти в тупиковых порах. На данном этапе работы количество тупиковых каналов было определено в плёнках толщиной 50 мкм, полученных двухстадийным анодированием в 0,3 М H_2SeO_4 при 48 В и температуре электролита 0 °С. Были проанализированы два образца, толщина жертвенного слоя в которых составляла 1 мкм и 50 мкм. Несмотря на значительное увеличение толщины жертвенного слоя, согласно статистической обработке микрофотографий, количество ветвящихся пор уменьшается незначительно – с $34\pm 3\%$ до $30\pm 1\%$. Кроме того, степень упорядочения пористой структуры возрастает слабо. Количество пор в гексагональном окружении составляет $60\pm 2\%$ и $63\pm 1\%$ при толщине жертвенного слоя 1 и 50 мкм, соответственно. Таким образом, рост пористой плёнки в данных условиях происходит в условиях смешанного контроля, что не позволяет использовать данный режим для формирования матриц с упорядоченной пористой структурой.

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

1. Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А., Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Мурзина Т.В. *Оптические эффекты в магнитных гиперболических метаматериалах* // **Физика твердого тела**. 2018. Т.60. №11. С. 2224-2228. <http://dx.doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46667.09NN>
Pomozov A.R., Kolmychek I.A., Gan'shina E.A., Volkova O.Y., Leont'ev A.P., Napol'skii K.S., Murzina T.V. *Optical Effects in Magnetic Hyperbolic Metamaterials* // **Physics of the Solid State**. 2018. V. 60. №11. P. 2264-2268. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063783418110264>
2. Leontiev A.P., Volkova O.Yu., Kolmychek I.A., Venets A.V., Pomozov A.R., Stolyarov V.S., Murzina T.V., Napol'skii K.S. *Tuning the Optical Properties of Hyperbolic Metamaterials by Controlling the Volume Fraction of Metallic Nanorods* // **NANOMATERIALS**. 2019. V.9. №5. P. 739. <http://dx.doi.org/10.3390/nano9050739>
3. Помозов А.Р., Колмычек И.А., Ганьшина Е.А., Мурзина Т.В., Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С., Новиков В.Б. *Оптические эффекты в магнитных гиперболических метаматериалах* // **Нанопизика и наноэлектроника. Труды XXII международного симпозиума**. Нижний Новгород. 12-15 марта 2018 года [Электронный ресурс]. С. 251-252. http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/2018_v1.pdf
4. Волкова О.Ю. *Формирование массивов наноструктур золота в матрицах анодного оксида алюминия* // **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
5. Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С. *Получение матриц анодного оксида алюминия с заданной архитектурой пор* // **XVII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**. Программа лекций и тезисы докладов. 16 - 18 ноября 2018 года. Пансионат МГУ «Университетский», Звенигород, Россия. С. 26-27.
6. Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., Напольский К.С. *Управление морфологией анодного оксида алюминия для получения нанокомпозитов с заданными функциональными свойствами* // **IX Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. Тезисы докладов. 9-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс]. ИОНХ РАН, Москва, Россия. С. 147-148. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_ix_konferentcii_2019_g..pdf

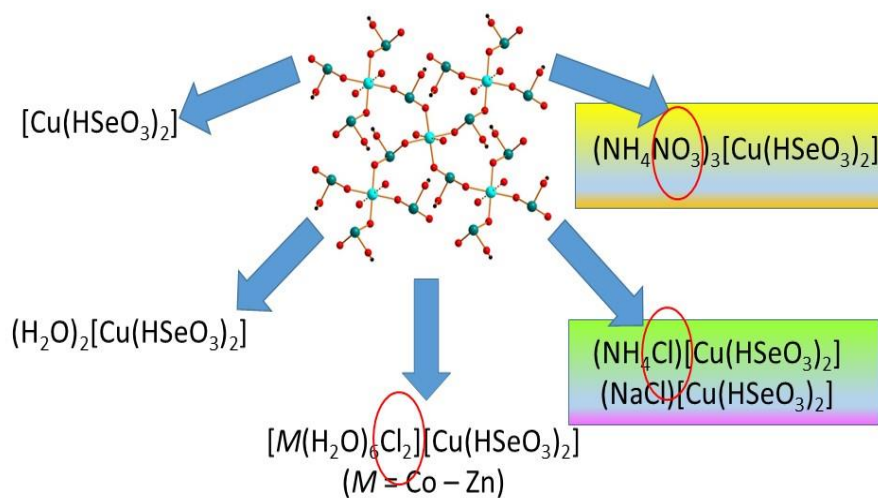
Гришаев Василий Юрьевич



Моделирование и направленный синтез структур с солевыми включениями с участием катионов со стереохимически активными неподеленными электронными парами

Выполнил:
студент 4 курса ФНМ МГУ
Гришаев Василий Юрьевич
Научный руководитель:
к.х.н. доц. Чаркин Дмитрий Олегович

Семейство $(MX)[Cu(HSeO_3)_2]$



... а также аналоги на основе Co, Cd, и Zn

3



к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович

Моделирование и направленный синтез структур с солевыми включениями с участием катионов со стереохимически активными неподеленными электронными парами

Гришаев В.Ю.

Руководитель: к.х.н. доц. Чаркин Д.О.

Соединения с открытыми структурами («open frameworks») активно исследуются в связи с необычной кристаллохимией и большим разнообразием важных и интересных свойств (катализ, селективное разделение и сорбция, необычный магнетизм и т.д.). Среди магнетиков с нетривиальными структурами наиболее подробно изучены соединения меди, особенно селениты и теллуриды. Они представлены как природными минералами, некоторые аналоги получают относительно легко методами «мягкой химии». Наиболее интересны соединения, содержащие элемент со стехиометрически активной неподеленной парой электронов, элемент с относительно регулярным окружением и галоген. Как разновидность структур с солевыми включениями, в этом семействе встречаются и слоистые структуры, в которых катионы переходных и редкоземельных металлов формируют собственные подрешетки в разных слоях. Тем не менее, из-за выборочного характера исследований возможности предсказать состав, структуру и свойства новых соединений весьма ограничены.

Цель данной работы – расширение семейства слоистых галогенидов РЗЭ – элементов с неподеленной парой – переходных металлов, исследование применимости структурных аналогий в прогнозе и синтезе новых представителей. В качестве конкретной задачи выбрано расширение семейства слоистых гидроселенит-галогенидов ШЗМ – меди ($3d^9$) и теллурид-галогенидов РЗЭ – марганца ($3d^5$), а также поиск соединений немагнитных аналогов – цинка и кадмия (nd^{10}). Использовали следующие аналогии: селенит (SeO_3^{2-}) – гидрофосфонат (HPO_3^{2-}), теллурид – (TeO_3^{2-}) – антимонит (SbO_3^{3-}).

Поиск соединений ($\text{M}^{\text{I}}\text{X}$)[$\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2$] (M^{I} – щелочной металл или аммоний; X – Cl или Br, M^{II} = Cu, Co, Zn, Cd) оказался успешным только для соединений меди и привел к обнаружению 9 новых соединений, структура которых построена чередованием нейтральных слоев MX и [$\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2$] по мотиву декорированного перовскита. Конкретные особенности структуры, особенно координация Cu^{2+} , зависит от размера катиона щелочного металла. Бромиды являются полными структурными аналогами хлоридов. К сожалению, полученные соединения не удается выделить в чистом виде ввиду неустойчивости кристаллов на воздухе и конкурентного образования синтетического халькогенита $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ даже в сильноокислых средах.

Попытки замены HSeO_3^- на H_2PO_3^- в присутствии галогенид-ионов приводят к восстановлению Cu^{2+} до сложных галогенидных производных Cu^{I} . В качестве побочного результата получены соединения $\text{KX} \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$, структура которых также является слоистой. Это первый пример образования подобных структур с молекулярной селенистой кислотой.

Поиск аналогов соединений $\text{Ln}_2(\text{TeO}_3)_2\text{CdCl}_4$ ($\text{Ln} = \text{Sm} - \text{Gd}$) среди хлоридов РЗЭ начала ряда и бромидов привел к получению 3 новых соединений $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_2\text{CdCl}_4$, $\text{La}_2(\text{TeO}_3)_2\text{CdBr}_4$ и $\text{Pr}_2(\text{TeO}_3)_2\text{CdBr}_4$. Как и в предыдущем семействе, бромиды являются полными аналогами хлоридов. Попытки получения марганцевых аналогов к настоящему моменту завершились получением первого представителя состава $\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_2\text{MnCl}_4$, однако его структура характеризуется сильным разупорядочением в подрешетке Mn^{2+} , что фактически исключает возможность магнитного упорядочения в ней. Такая особенность структуры возникает вследствие размерного несоответствия между катионными и анионными слоями, образующими структуру.

Резюмируя, можно сказать, что в пределах родственных по структуре и/или составу семейств дизайн новых представителей вполне может опираться на структурные аналогии.

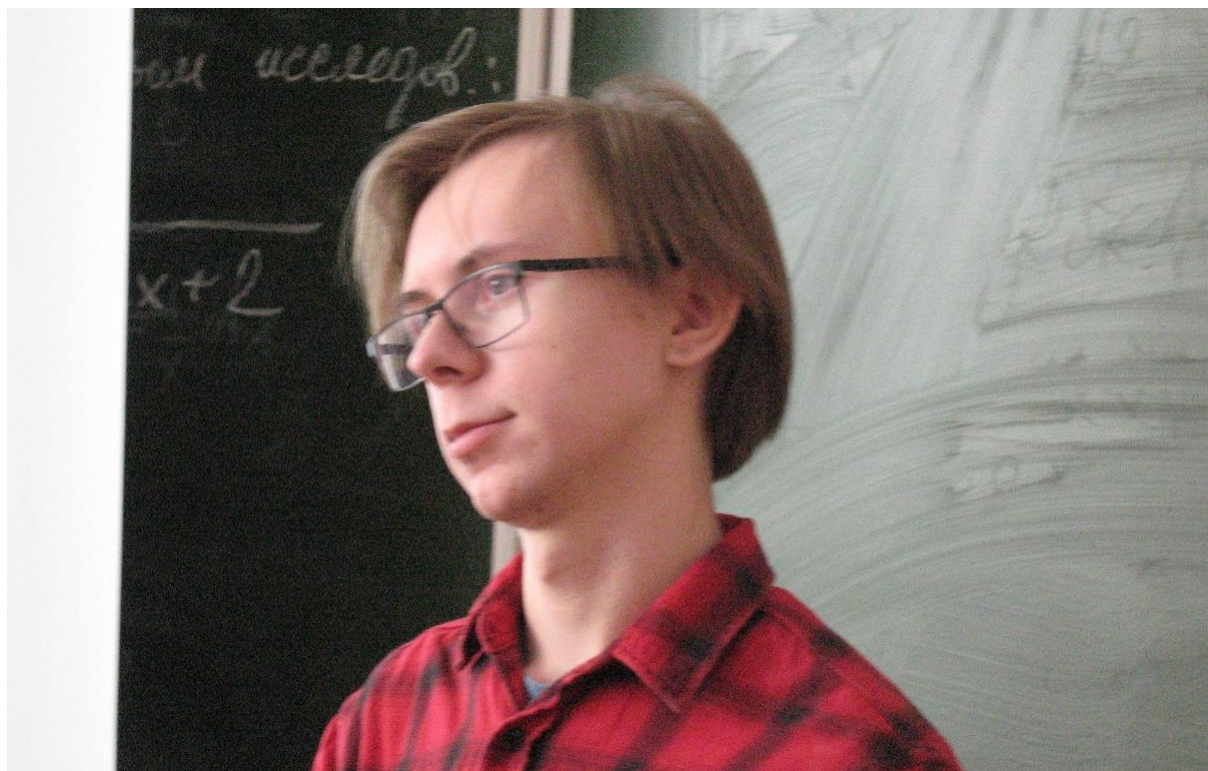
Однако, рассмотренные семейства слоистых структур, по всей видимости, не очень перспективны с точки зрения магнитных свойств

Публикации студента:

1. Чаркин Д. О., Гришаев В. Ю., Волков С. Н., Долгих В. А. *Синтез и структура новых теллурид-галогенидов редкоземельных металлов-кадмия*. // **Журнал неорганической химии** 2020. Т. 65 (принято к печати). <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040030>
2. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Markovski M.R., Nekrasova D.O., Siidra O.I. *Influence of the alkali cation size on the Cu^{2+} coordination environments in $(\text{AX})[\text{Cu}(\text{HSeO}_3)_2]$ ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) layered copper hydrogen selenite halides*. // **Zeitschrift für Kristallographie** 2019. В. 234. S. 739-747. <https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0042>
3. Charkin D.O., Grishaev V.Yu., Markovski M.R., Nekrasova D.O., Siidra O.I. *Layered copper hydrogen selenites: a family of decorated perovskite derivatives*. // **XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction, and spectroscopy of minerals**, Apatity, Russia, July 2 – 5, 2019. Book of Abstracts, P. 144.



Абрамович Максим Сергеевич



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ

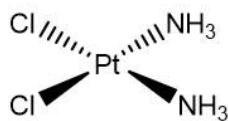
Кафедра органической химии
Лаборатория биологически активных органических соединений

**Координационные соединения азотсодержащих органических
лигандов с солями меди (II) для адсорбции на поверхности золота
и каталитического и биомедицинского применения**

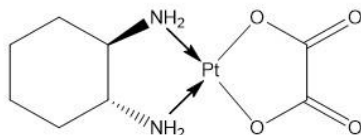
Выполнил:
4 курс бак. Абрамович М.С.
Руководители:
К.х.н., м.н.с. Барская Е.С.
Д.х.н., проф. Белоглазкина Е.К.

Комплексы переходных металлов в химиотерапии

Комплексы платины



Цисплатин



Оксалиплатин

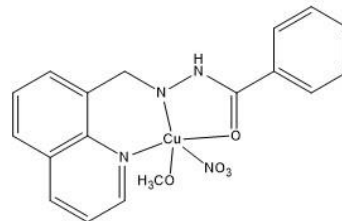
Высокая цитотоксичность

НО: низкая селективность



Убивают как раковые клетки, так и здоровые, вызывая побочные эффекты

Комплексы меди



[Cu(L)NO₃CH₃O] [1]

Клеточная линия	IC ₅₀ , мкМ	
	Цисплатин	КС меди
HeLa (раковые)	35.25 ± 1.88	2.98 ± 0.34
WI-38 (здоровые)	19.25 ± 0.37	9.45 ± 0.87

Более высокая цитотоксичность и **более высокая селективность**

1. Hu K. et al. *Synthesis of two potential anticancer copper(II) complex drugs: their crystal structure, human serum albumin/DNA binding and anticancer mechanism* // *New J. Chem.* 2017. Vol. 41, № 5. P. 2062–2072.

2



к.х.н., м.н.с. Барская Елена Сергеевна

Координационные соединения азотсодержащих органических лигандов с солями меди (II) для адсорбции на поверхности золота и каталитического и биомедицинского применения

Абрамович М.С.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Барская Е.С., д.х.н., проф. Белоглазкина Е.К.

Координационные соединения (КС) переходных металлов играют важную роль в химиотерапии. Так, цисплатин показал высокую эффективность в борьбе с онкологическими заболеваниями, однако его применение затруднено его высокой цитотоксичностью. Заменой препаратов на основе платины могут стать координационные соединения других переходных металлов, например меди. Также для снижения побочных эффектов противораковых препаратов предлагается использовать наночастицы различных вещества в качестве транспортных материалов. При этом наибольшее внимание уделяется наночастицам золота ввиду их биосовместимости, а также простоты их модифицирования различными лигандами. Кроме того, присоединение координационных соединений переходных металлов к поверхности золота позволяет использовать данные комплексы в бурно развивающейся наноэлектронике в качестве материала для одноэлектронных транзисторов. В качестве лигандов для КС переходных металлов могут быть использованы известные своей биологической активностью производные бензотиазола, функционализированные различными серосодержащими группами, необходимыми для адсорбции на поверхности золота

Целью данной работы является получение координационных соединений меди (II) на основе азотсодержащих органических лигандов, изучение возможности их адсорбции на поверхности золота и исследование их применения в качестве противораковых агентов и материалов для одноэлектронных транзисторов. В качестве лигандов были выбраны производные бензотиазола с тиацетатной группой, которые различаются длиной углеводородного «хвоста» (лиганды I типа; Рис. 1а). Кроме того, для дальнейшего использования в нанотранзисторах был предложен лиганд с фрагментом липоевой кислоты в качестве серосодержащей группы (лиганд II типа; Рис. 1б). Выбор липоевой кислоты обусловлен тем, что ранее изученные КС на основе терпиридинов, содержащих в своей структуре фрагмент липоевой кислоты, показали хорошие результаты. Для достижения обозначенной цели, были поставлены следующие задачи: разработка оптимальной методики получения органических лигандов, получение и характеристика КС меди с полученными лигандами и изучение их физико-химических и биологических свойств.

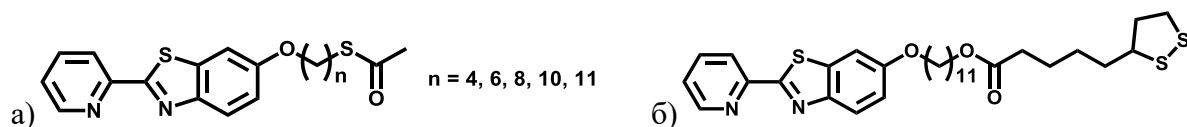


Рис. 1 Структура лигандов а) I типа, б) II типа

Лиганды были получены из 6-гидрокси-2-(пиридин-2-ил)бензотиазола, синтез которого был описан ранее в литературе, путем его алкилирования в случае лигандов I типа α,ω -дибромалканами с последующей реакцией с тиацетатом калия или, в случае лигандов II типа, сложным эфиrom липоевой кислоты и 11-бромундеканола-1 (Рис. 2).

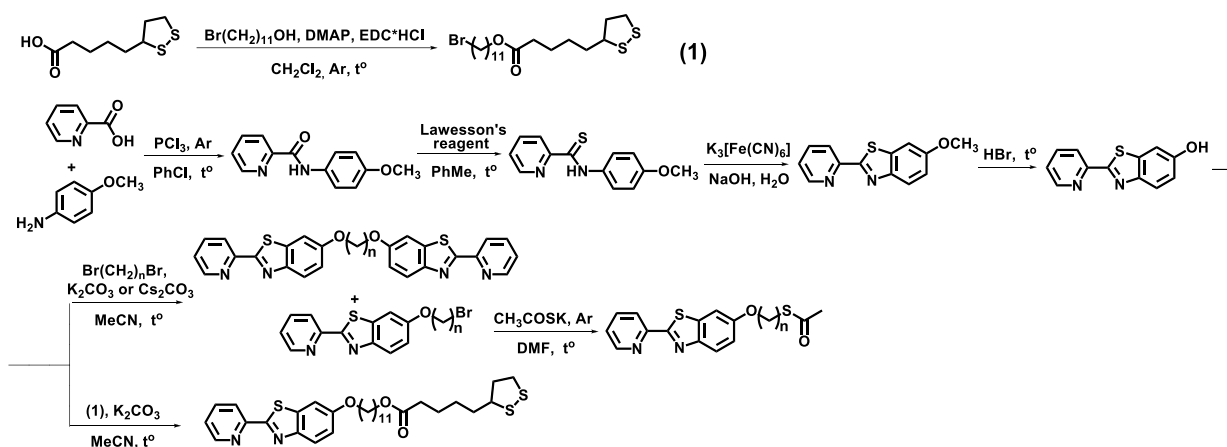


Рис. 2 Схема синтеза лигандов

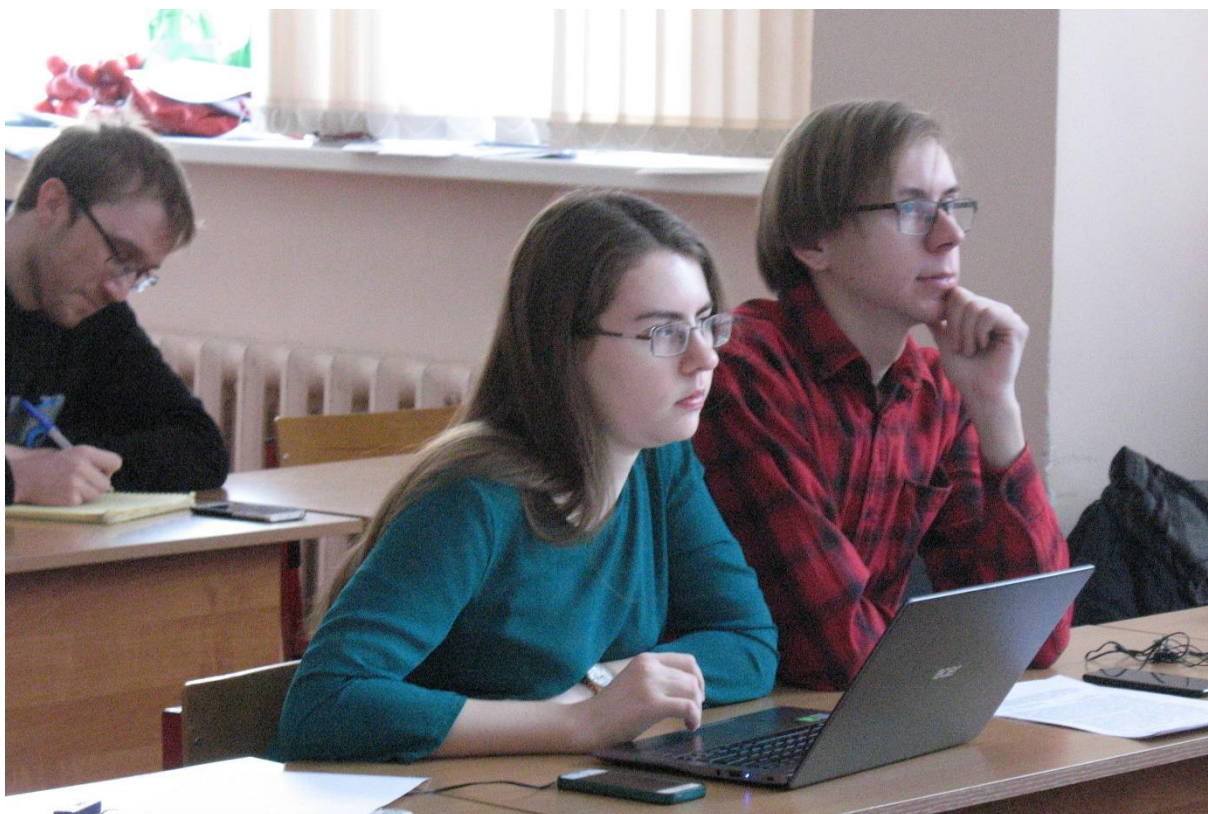
Оптимизация алкилирования проводилась на примере реакции исходного фенола с 1,4-дибромбутаном, при этом были опробованы разные основания (карбонаты калия и цезия). В обоих случаях образовывались как продукт монозамещения, так и побочный продукт дизамещения, однако в случае карбоната калия побочного продукта было меньше. По оптимизированной методике была проведена реакция с другими алкилирующими реагентами, в том числе с модифицированной липоевой кислотой. На основании анализа литературных данных были подобраны условия проведения реакции продуктов алкилирования α,ω -дибромидами с тиацетатом калия, в результате чего были успешно получены целевые лиганды I типа.

Таким образом, на данный момент успешно осуществлен синтез органических лигандов. В дальнейшем лиганды будут введены в реакцию с солями меди (II), а полученные КС будут адсорбированы на поверхности золотых наночастиц для биологических исследований и поверхности золотого электрода для изучения возможности их использования в одноэлектронных транзисторах.

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

1. Барская Е.С., Мадатли Н.М., Абрамович М.С., Зык Н.В., Мажуга А.Г., Березина А.В., Белоглазкина Е.К. *Новые дитопные органические лиганды с 2-пиридилбензотиазольными и 5-пиридилметилен-2-(метилтио)имидазолоновыми фрагментами* // **Известия Академии наук. Серия химическая.** 2019. № 12. С. 2370-2373 <https://istina.msu.ru/publications/article/256051763/>
2. Utochnikova V.V., Abramovich M.S., Latipov E.V., Dalinger A.I., Goloveshkin A.S., Vashchenko A.A., Kalyakina A.S., Vatsadze S.Z., Schepers U., Bräse S., Kuzmina N.P. *Brightly luminescent lanthanide pyrazolecarboxylates: synthesis, luminescent properties and influence of ligand isomerism* // **Journal of Luminescence.** 2019. V. 205. P. 429-439 <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.09.027>
3. Барская Е.С., Мадатли Н.М., Абрамович М.С., Салимова И.О., Березина А.В., Юдин И.В., Белоглазкина Е.К. *Новые дитопные органические лиганды с пиридилметиленимидазолоновыми и гетарилазольными фрагментами* // **Юбилейная V Междисциплинарная конференция «Молекулярные и Биологические аспекты Химии, Фармацевтики и Фармакологии» (МОБИ-ХимФарма2019)**, Сборник тезисов докладов. 15-18 сентября 2019 г., Судак, Крым, Россия. С. 126. http://mobi-chem.org/images/conf_papers2019.pdf
4. Абрамович М.С. *Арилзамещенные пиразолкарбоксилаты лантанидов: синтез и люминесцентные свойства* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «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

5. Abramovich M.S., Latipov E.V., Utochnikova V.V., Vashchenko A.A., Dalinger A.I. *Luminescence Of Arylpyrazolecarboxylates Of Lanthanides* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry**, 2-7 October 2017, Nizhny Novgorod, Russia, P. Y35 <http://chugaev2017.iomc.ras.ru/pdf/chugaev2017-book-of-abstracts.pdf>
6. Абрамович М.С., Латипов Е.В. *Арилзамещенные пиразолкарбоксилаты РЗЭ: получение и люминесцентные свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10951.htm
7. Уточникова В.В., Латипов Е.В., Абрамович М.С., Вацадзе С.З., Вацадзе И.А., Далингер И.Л., Далингер А.И., Кузьмина Н.П. *Пиразолкарбоксилаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства в видимом диапазоне* // Патент РФ № 2663671. 11.01.2017



Комарова Татьяна Юрьевна



Группа
электрохимического
наноструктурирования
ENG

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения, кафедра электрохимии

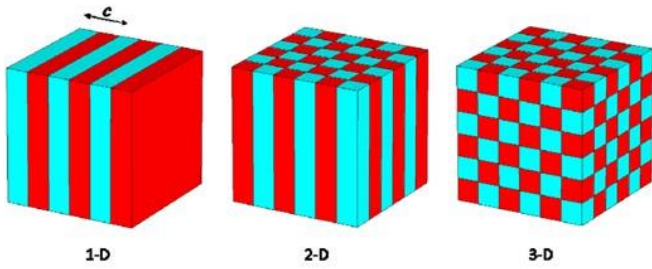
Получение одномерных фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия при модуляции напряжения от длины оптического пути

Комарова Татьяна Юрьевна,
Факультет Наук о материалах

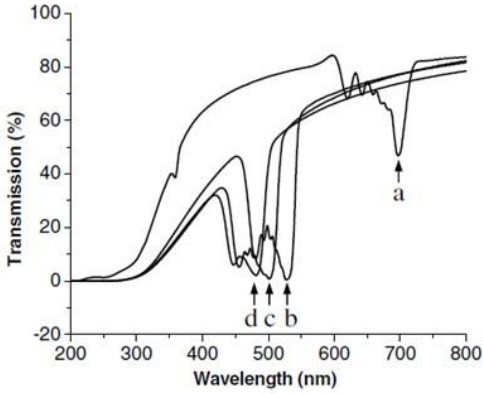
Научный руководитель:
к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич

2020 г.

Фотонные кристаллы



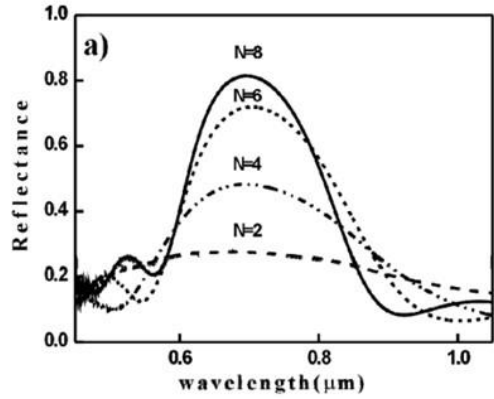
[Energies 3 (2010) 784–802]



[Nanotechnology 18 (2007) 365601]

$$\lambda = 2d \sqrt{n_{eff}^2 - \sin^2 \theta} = 2L_0$$

λ – положение фотонной запрещенной зоны
 d – величина периода структуры
 n_{eff} – эффективный показатель преломления среды
 θ – угол падения света



[Langmuir 9 (2008) 4430-4434]

Фотонная запрещённая зона – интенсивный экстремум на оптических спектрах



к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич

Получение одномерных фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия при модуляции напряжения от длины оптического пути

Комарова Т.Ю.

Руководитель: к.х.н., н.с. Кушнир С.Е.

Фотонные кристаллы (ФК) – материалы с пространственно-периодическим изменением диэлектрической проницаемости (или показателя преломления) на масштабе сравнимом с длиной волны света. Основным свойством ФК является наличие фотонных запрещенных зон (ФЗЗ), возникающих вследствие брэгговского отражения электромагнитных волн при периодическом изменении показателя преломления. Наличие характерных минимумов, связанных с наличием фотонных запрещенных зон, на оптических спектрах пропускания обуславливает потенциальное применение фотонно-кристаллических структур в качестве оптических систем для светофильтров, волноводов, сенсоров химических и биологических веществ, а также декоративных покрытий, изменяющих цвет при изменении угла наблюдения. В случае одномерных фотонных кристаллов, структура которых обладает периодичностью в одном пространственном направлении, удобным и масштабируемым методом их получения является анодирование (электрохимическое окисление) алюминия в кислых электролитах. Полученные таким методом плёнки анодного оксида алюминия обладают пористой структурой, пористость которой периодически изменяется вдоль нормали к поверхности вследствие циклического изменения условий анодирования. Используемые в литературе режимы анодирования основаны на периодическом изменении напряжения или тока от времени. Медленное химическое растворения стенок пор во время анодирования приводит к нарушению периодичности структуры, сформированной электрохимически. Поэтому для получения структур обладающих строгой периодичностью необходим трудоёмкий подбор условий анодирования. Важной задачей современного материаловедения в области фотоники является поиск закономерностей между условиями анодирования и оптическими свойствами получаемых структур для получения высококачественных ФК материалов.

Целью данной работы является разработка методики электрохимического синтеза пористых фотонно-кристаллических структур с заранее заданными оптическими характеристиками. В задачи работы входит получение пористых плёнок АОА в потенциостатическом режиме анодирования; анализ полученных образцов (измерение толщины, отношения толщины к плотности заряда анодирования, показателя преломления стенок пор и пористости полученных плёнок); определение связи эффективного показателя преломления пористых плёнок АОА с условиями анодирования; разработка режима анодирования с модуляцией напряжения от длины оптического пути образца, $U(L)$; синтез и анализ оптических свойств 1D фотонных кристаллов, фотонно-кристаллических гетероструктур и оптических микрорезонаторов на основе АОА.

В ходе экспериментов синтезированы плёнки АОА в потенциостатическом режиме при температуре $2\pm 1^\circ\text{C}$ в $2\text{M H}_2\text{SO}_4$. При помощи анализа спектров зеркального отражения и изображений растровой электронной микроскопии были определены значения эффективного показателя преломления и толщины плёнок. Полученные зависимости: толщины плёнок от плотности заряда и напряжения анодирования, $h(q, U)$, эффективного показателя преломления от напряжения и продолжительности химического растворения в электролите анодирования, $n(U, t_e)$; были использованы для разработки режима анодирования $U(L)$, позволяющего задавать напряжение в зависимости от длины оптического пути внутри образца. В основе режима анодирования $U(L)$ лежит предположение о сохранении зависимостей $n(U, t_e)$ и $h(q, U)$ при переходе от структур, полученных при постоянном напряжении к структурам, полученным с изменением

напряжения. Полученные зависимости позволяют перейти от профиля анодирования $U(q)$ к профилю показателя преломления по толщине плёнки $n(z)$ – становится возможным рассчитывать условия анодирования на основании целевого профиля показателя преломления. Использование синусоидальных профилей $U(L)$ в разработанной методике способствует меньшей длительности синтеза образцов, что является критическим фактором из-за медленного растворения анодного оксида алюминия в растворе электролита (увеличение пористости верхних ранее синтезированных слоёв относительно нижних). Компенсация данного явления осуществляется путём сокращения толщины нижних слоёв относительно верхних для сохранения периодичности по оптическому пути – данный подход не ограничивает условия анодирования, позволяя использовать любые значения пористости анодного оксида алюминия для нижних слоёв. При помощи режима анодирования $U(L)$ была синтезирована серия фотонных кристаллов, где профиль напряжения от длины оптического пути представлял собой синусоиду с различной величиной периода, соответствующего заданному положению фотонной запрещенной зоны. С использованием режима анодирования $U(L)$ были получены образцы оптических микрорезонаторов на основе АОА, обладающие узким пиком резонансного пропускания. Наличие резонансного пика в оптических спектрах образцов обусловлено наличием фазового сдвига в синусоидальном профиле анодирования. С использованием режима анодирования $U(L)$ была разработана методика синтеза фотонно-кристаллических гетероструктур с множественными характеристическими пиками на оптических спектрах, позволяющая с высокой точностью задавать положение фотонных запрещенных зон в широком диапазоне длин волн. Профиль методики анодирования $U(L)$, учитывающей дисперсию показателя преломления, изменение длины оптического пути в процессе анодирования для каждой длины волны, представлял сумму синусоид с различными периодами. Полученные образцы были изучены с помощью спектрофотометрического метода: из оптических спектров пропускания были рассчитаны положения характеристических пиков и их коэффициенты добротности (отношение положения пика к его ширине на половине высоты).

Коэффициент добротности для синтезированных образцов фотонных кристаллов лежит в интервале 60 – 70 для диапазона длин волн 250 – 1400 нм. При этом расхождение положения фотонной запрещенной зоны образцов на оптических спектрах пропускания от заданного $<1\%$. Полученные образцы оптических микрорезонаторов обладают коэффициентами добротности от 200 до 270, при этом отклонение положения резонансного пика от заданного значения также $<1\%$ для диапазона длин волн 250 – 1500 нм. Достигнутые значения коэффициентов добротности превышают лучшие значения, описанные в литературе, как для фотонных кристаллов, так и для оптических микрорезонаторов на основе анодного оксида алюминия. Была продемонстрирована возможность создания фотонно-кристаллических гетероструктур с 14 независимыми фотонными запрещёнными зонами. Высокая относительная точность расположения фотонных запрещенных зон на оптических спектрах пропускания и отражения в диапазоне 250 – 1100 нм, достигаемая при использовании режима анодирования $U(L)$ с учётом дисперсии показателя преломления, позволяет использовать фотонно-кристаллические гетероструктуры в качестве невидимых фотонных меток, кодирующих слова или короткие фразы. Это было продемонстрировано на примере фразы «LOMONOSOV MOSCOW STATE UNIVERSITY», которая была закодирована с использованием четырёх образцов фотонно-кристаллических гетероструктур.

В рамках данной работы был разработан новый режим анодирования $U(L)$: модуляция напряжения от длины оптического пути. С помощью данного метода были получены фотонные кристаллы, оптические микрорезонаторы, а также фотонно-кристаллические гетероструктуры – фотонные метки с точно заданными характеристическими пиками в широком диапазоне длин волн. Полученные результаты позволяют делать выводы об универсальности разработанной методики анодирования и ее

применимости для получения одномерных фотонно-кристаллических структур, проявляющих специальные оптические свойства в широком диапазоне длин волн, а также использовать полученные образцы в качестве материалов для высокочувствительных сенсоров и оптических систем, в качестве потенциальных компонентов фотоники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-01369).

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

1. Kushnir S.E., Pchelyakova T.Y., Napolskii K.S. *Anodizing with voltage versus optical path length modulation: a new tool for the preparation of photonic structures* // **Journal of Materials Chemistry C**. 2018. V. 45. № 6. С. 12107–12107. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
2. Комарова Т.Ю., Кушнир С.Е., Напольский К.С. *Получение фотонно-кристаллических структур с высокими коэффициентами добротности путём анодирования алюминия в растворе 2М H₂SO₄* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8-12 апреля 2019 г. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2019. С. 63. ISBN 978-5-317-06100-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm
3. Комарова Т.Ю., Кушнир С.Е., Напольский К.С. *Методика получения одномерных фотонно-кристаллических структур на основе анодного оксида алюминия с помощью модуляции напряжения от длины оптического пути* // **Тезисы XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"**. Звенигород, 22-24 ноября 2019 г. М.: Адмирал принт, 2019. С. 205-206. ISBN 978-5-6043248-9-9. https://drive.google.com/file/d/1VQR0ZsPKjRztv79Q1d9_fgJIFessjKRi/view
4. Кушнир С.Е., Комарова Т.Ю., Напольский К.С. *Синтез фотонно кристаллических структур путем анодирования алюминия в растворах серной кислоты* // **LVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**. Санкт-Петербург, 11-16 марта 2019 г. Сборник тезисов и список участников. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2019. С. 128. fks2019.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_FKS_2019.pdf
5. Пчелякова Т.Ю., Кушнир С.Е. *Синтез фотонных кристаллов с высокими коэффициентами добротности путём анодирования алюминия в растворах серной кислоты* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 13-17 апреля 2018 г. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2018. С. 112. ISBN 978-5-317-05800-5. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
6. Напольский К.С., Кушнир С.Е., Пчелякова Т.Ю. *Одномерные фотонные кристаллы на основе пористых пленок анодного оксида алюминия* // **LI Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния**. Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018 г. Сборник тезисов и список участников. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2018. С. 138. fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_tezisov_Shkola_FKS-2018.pdf
7. Пчелякова Т.Ю. *Синтез фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия в растворах серной кислоты* // **LI Школа ПИЯФ и Молодежная конференция по физике конденсированного состояния**. Сборник тезисов и список участников. Санкт-Петербург, 12-17 марта 2018 г. Сборник тезисов. НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, 2018. С. 150. fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_tezisov_Shkola_FKS-2018.pdf
8. Кушнир С.Е., Пчелякова Т.Ю., Павлов С.Н., Краснов Л.В., Саполетова Н.А., Напольский К.С. *Анодирование в режиме модуляции напряжения от плотности заряда для синтеза фотонных кристаллов и темплатов* // **XI Конференция молодых ученых «КОМУ-2018»**, Ижевск, 15-19 октября 2018 г. Сборник тезисов докладов. УдмФИЦ УрО РАН, 2018. С. 57-58. ISBN 978-5-4344-0546-1. <https://istina.msu.ru/publications/article/272339300/>
9. Напольский К.С., Кушнир С.Е., Пчелякова Т.Ю., Ноян А.А. *Фотонно-кристаллические структуры на основе анодного оксида алюминия* // **XI Конференция молодых ученых**

«КоМУ-2018», Ижевск, 15-19 октября 2018 г. Сборник тезисов докладов. УдмФИЦ УрО РАН, 2018. С. 72-73. ISBN 978-5-4344-0546-1.

<https://istina.msu.ru/publications/article/261715523/>

10. Кушнир С.Е., Пчелякова Т.Ю., Напольский К.С. *Синтез фотонных кристаллов путём анодирования алюминия в растворах серной кислоты* // Тезисы докладов Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов», памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова. 28-29 ноября 2017 года [Электронный ресурс]. М.: ИФХЭ РАН. С. 37. <http://polukarov.lsp.ru/images/tesis-polukarov-2017.pdf>
11. Пчелякова Т. Ю. *Получение фотоннокристаллических структур путём анодирования алюминия в растворах серной кислоты* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017 г. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2017. С. 118. ISBN 978-5-317-05504-2. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm
12. Кушнир С.Е., Комарова Т.Ю., Напольский К.С. *Оптический фильтр с многослойной структурой из анодного оксида алюминия и способ его формирования с помощью анодирования* // Заявка на выдачу патента РФ № 2019108037. 20.03.2019



Кендин Михаил Павлович



Пропионаты РЗЭ и разнолигандные
комплексы на их основе: синтез,
структура и термическое поведение

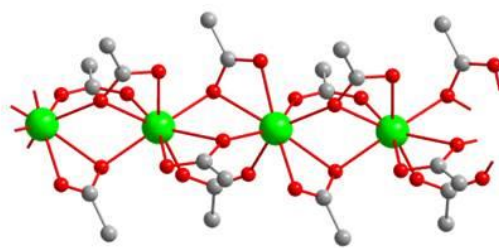
Propionates and propionate-based mixed
ligand complexes of rare earth elements:
synthesis, structure and thermal
behavior



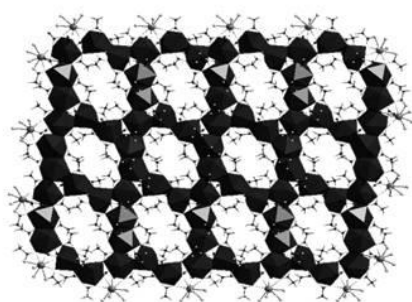
Студент 4 курса
Факультета наук о материалах
Кендин Михаил
Научный руководитель:
Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Алифатические карбоксилаты РЗЭ

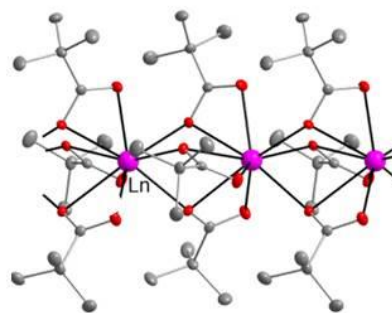
- Ценный объект современной координационной химии РЗЭ
- Богатое структурное разнообразие
- Перспективны для дизайна новых координационных соединений РЗЭ с заданной топологией



catena-[HoAc₃]^[1]



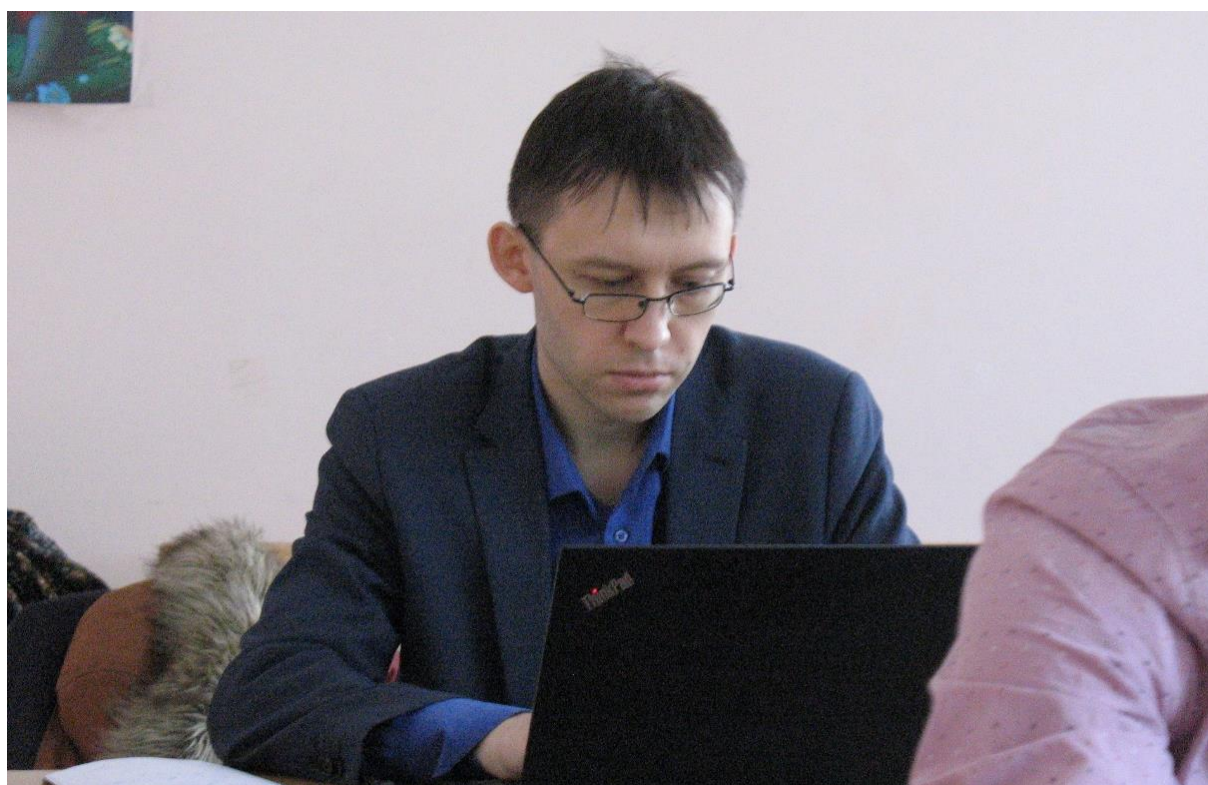
catena-[NdAc₃]^[2]



catena-[LaPiv₃]^[3]

1. A. Lossin, G. Meyer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 619 (1993) 1609
2. S.G. Torres, G. Meyer // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 634 (2008) 231–233
3. D. Tsymbarenko, I. Martynova, D. Grebenyuk, V. Shegolev, N. Kuzmina // *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018) 876–884

2



к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе: синтез, структура и термическое поведение

Кендин М.П.

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

Разработка новых комплексных соединений на основе карбоксилатов редкоземельных элементов (РЗЭ, Ln) – стремительно развивающееся направление координационной химии. Особое внимание уделяется алифатическим карбоксилатам РЗЭ. Направленный синтез подобных соединений требует фундаментального исследования аспектов координационной химии РЗЭ, в частности, влияния природы иона комплексообразователя и лигандов на строение и свойства продукта. В то же время среди алифатических карбоксилатов РЗЭ систематические данные по составу, структуре и термическому поведению представлены в литературе только для ацетатов и пивалатов РЗЭ, а для прочих гомологов информация отрывочная и неполная. Более того, данные о разнолигандном комплексообразовании карбоксилатов РЗЭ с алифатическими аминами (ценными лигандами для дизайна соединений-прекурсоров оксидных наноматериалов), практически отсутствуют ввиду высокой склонности соответствующих комплексов к гидролизу. Поэтому объектами исследования настоящей работы выбраны пропионаты (Prop⁻) РЗЭ и их разнолигандные комплексы (РЛК) с диэтилентриамином (DETA).

Цель работы – установление зависимости состава и структуры пропионатов РЗЭ и их РЛК с DETA от природы центрального иона. Поставленной цели отвечают задачи синтеза и характеристики вышеуказанных соединений.

Сольваты пропионатов РЗЭ общего состава $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ (Ln=La, Pr, Nd, Sm–Lu, Y; x=1–3; y=0–0,25) были получены посредством растворения карбонатов соответствующих РЗЭ в избытке разбавленной HProp. Синтез РЛК пропионатов РЗЭ общей формулы $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{DETA} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$ (x=0,5–2; y=0–1) был проведен по реакции десольватированных $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ с диэтилентриамином в соотношении 1 Ln : 2 DETA в среде абсолютированного ацетонитрила с использованием Шленк-аппаратуры. Все синтезированные вещества были охарактеризованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии; для ряда соединений был выполнен рентгеноструктурный анализ.

По данным рентгеновской дифракции в системе $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ установлено существование кристаллических структур четырех типов: catena-[$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6$] (Ln = La), catena-[$\text{Pr}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6$]·3H₂O (Ln=Pr, Nd), [$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6$]·0,5HProp (Ln=Sm–Ho) и (α,β)-catena-[$\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6$] (Ln=Ho–Lu, Y; два политипа). Показано, что все соединения $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ десольватируются в диапазоне температур 50–150°C, однако продукты реакции проявляют высокую гигроскопичность и способность к гидратации при хранении. Совокупностью методов рентгеновской дифракции решены шесть новых кристаллических структур РЛК. Так, в случае иона La наблюдается образование координационного полимера catena-[$\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6$]·CH₃CN, а для ионов РЗЭ меньшего радиуса образуются мономерные РЛК молекулярного ($[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_3]$, Ln = Pr, Nd, Sm–Tb; $[\text{Y}_2(\text{DETA})_2\text{Prop}_6] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$) и ионного ($[\text{Dy}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$; (α,β)- $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop})$, Ln=Ho–Lu) строения. Все выделенные РЛК легко гидролизуются влагой воздуха с образованием гелеобразных продуктов, которые, по данным ТГА, разлагаются до соответствующих оксидов РЗЭ при температурах ниже 700°C.

В рамках работы проведено систематическое исследование состава и кристаллической структуры соединений в системах $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ и $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{DETA} \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$. Разработана методика синтеза, позволяющая воспроизводимо получать соединения $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$ островной, цепочечной и слоистой топологии. Показано, что модификация исходных пропионатов РЗЭ нейтральным лигандом DETA приводит к образованию кристаллических РЛК. Несмотря на одинаковое соотношение Ln :

ДЕТА во всех РЛК (за исключением соединений La и Y), при движении по ряду Pr–Lu наблюдается последовательная смена структурных типов, сопровождаемая вытеснением анионного лиганда на внешнюю сферу и/или сменой мотива упаковки.

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

1. **Kendin M.**, Tsybarenko D. *Synthesis and thermal decomposition of rare earth isovalerates and their solutions with amines as an effective pathway to obtain oxide nanomaterials* // **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. 2019. V. 140. P. 367-375. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2019.04.016>
2. **Кендин М.П.**, Цымбаренко Д.М. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСД* // XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева». Программа лекций и тезисы докладов. 22-24 ноября 2019 г. Звенигород. С. 41-42. http://www.apinch.ru/?page_id=329
3. Никифоров А.В., **Кендин М.П.**, Цымбаренко Д.М. *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока* // XVIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева». Программа лекций и тезисы докладов. 22-24 ноября 2019 г. Звенигород. С. 55-56. http://www.apinch.ru/?page_id=329
4. Tsybarenko D.M., Grebenyuk D.I., **Kendin M.P.**, Gashigullin R.A., Martynova I.A. *Self-assembly and supramolecular chemistry of polynuclear rare-earth carboxylates* // **XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry**. Book of abstracts in 6 volumes. Book 6. 9-13 September 2019. Saint Petersburg, Russian Federation. P. 250. <https://istina.msu.ru/publications/article/271497362/>
5. Grebenyuk D., Tsybarenko D., Martynova I., Anosov A., Muysdinov R., Gashigullin R., Kaul A., Nikolaeva A., Zakirov A., Shevchenko A., Ismagilov K., Nygaard R., **Kendin M.** *Metal-organic compounds in chemical deposition of thin film materials: design, structure and transformations* // **5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5)**. Book of abstracts. 24-28 June 2019. Moscow, Russian Federation. P. 51. <https://ineos.ac.ru/files/conferences/eicc5/Book%20of%20abstracts.pdf>
6. **Кендин М.П.** *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСД* // **XXIX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**. Сборник тезисов. 21-27 апреля 2019 г. Иваново. С. 10. [http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20\(1\).pdf](http://chemeco.ru/netcat_files/File/XXIX%20Mendeleevskaya%20shkola-konferentsiya_Sbornik%20tezisov_%20el%20(1).pdf)
7. **Кендин М.П.** *Разнолигандные комплексы на основе пропионатов РЗЭ – синтез, строение, свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**. 8-12 апреля 2019 г. [Электронный ресурс]. М.: Перо. 2019. С. 404. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15616.htm
8. **Кендин М.П.**, Цымбаренко Д.М. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСД* // XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы». Программа лекций и тезисы докладов. 16-18 ноября 2018 г. Звенигород. С. 53-54. <https://istina.msu.ru/publications/article/270341742/>
9. Tsybarenko D., Martynova I., **Kendin M.**, Gashigullin R., Zakirov A., Ismagilov K., Sharovarov D., Nygaard R. *Design of Compatible Metal-Organic Precursors for Chemical Deposition of Complex Oxide Thin Films* // **The Russian National Cluster of Conferences on Inorganic Chemistry “InorgChem 2018”**. Book of abstracts. 17-21 September 2018. Astrakhan, Russian Federation. P. 277-278.

- <http://astu.org/Uploads/Abstract%20Book%20Print%20Version.pdf>
10. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства* // **IX Национальная кристаллохимическая конференция**. Программа и сборник тезисов. 4-8 июня 2018 г. Суздаль. С. 158.
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
 11. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Кендин М.П., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Гребенюк Д.И. *Направленный синтез и особенности структурной химии карбоксилатов и бета-дикетонатов редкоземельных, щелочноземельных и щелочных элементов* // **IX Национальная кристаллохимическая конференция**. Программа и сборник тезисов. 4-8 июня 2018 г. Суздаль. С. 94.
<https://conferences.icp.ac.ru/NCCC2018/files/book.pdf>
 12. Кендин М.П. *Изовалераты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – прекурсоры для нанесения тонких пленок сложных оксидов* // **XXVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**. Сборник тезисов. 13-18 мая 2018г. Новосибирск. С. 11.
http://chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%20tezisov_Md_2018.pdf
 13. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 9-13 апреля 2018 г. [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс. 2018. С. 25.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13675.htm
 14. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства* // **Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»**. Сборник тезисов. 15-16 февраля 2018 г. Москва. С. 63-64.
https://ineos.ac.ru/files/conferences/rdrz2018/1rdrz_thesis.pdf
 15. Цымбаренко Д.М., Мартынова И.А., Гребенюк Д.И., Аносов А.А., Гашигуллин Р.А., Кендин М.П., Шевченко А.А. *Координационные соединения РЗЭ в химическом осаждении тонких пленок функциональных материалов* // **Всероссийская конференция «IV Российский день редких земель»**. Сборник тезисов. 15-16 февраля 2018 г. Москва. С. 26-27. https://ineos.ac.ru/files/conferences/rdrz2018/1rdrz_thesis.pdf
 16. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Изовалераты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – прекурсоры для нанесения тонких пленок сложных оксидов* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**. Программа лекций и тезисы докладов. 17-19 ноября 2017 г. Звенигород. С. 65-66.
<https://istina.msu.ru/publications/article/271503267/>
 17. Tsymbarenko D., Kendin M. *Rare earth isovalerates and their mixed-ligands complexes with amines as precursors for chemical deposition of mixed-oxide thin films* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds”**. Book of Abstracts. 2-6 October 2017. Nizhny Novgorod, Russian Federation. P. P65.
<https://istina.msu.ru/publications/article/240338905/>
 18. Tsymbarenko D., Martynova I., Ryzhkov N., Grebenyuk D., Anosov A., Gashigullin R., Shegolev V., Loskutova S., Kendin M., Kuzmina N. *Mixed-ligand complexes of alkaline, alkaline earth and rare earth elements in chemical deposition of inorganic functional thin films* // **27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School “Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds”**. Book of Abstracts. 2-6 October 2017. Nizhny Novgorod, Russian Federation. P. O26. <https://istina.msu.ru/publications/article/270621338/>
 19. Tsymbarenko D., Kendin M. *CSD refcode: ROJXAS; bis(μ -3-methylbutanoato)-tetra-aqua-tetrakis(3-methylbutanoato)-di-gadolinium (III)* // **CCDC Experimental Crystal Structure Determination**. 2019. CCDC reference number 1889859.
<https://dx.doi.org/10.5517/ccdc.csd.cc21fk68>

Закиров Артур Радикович



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

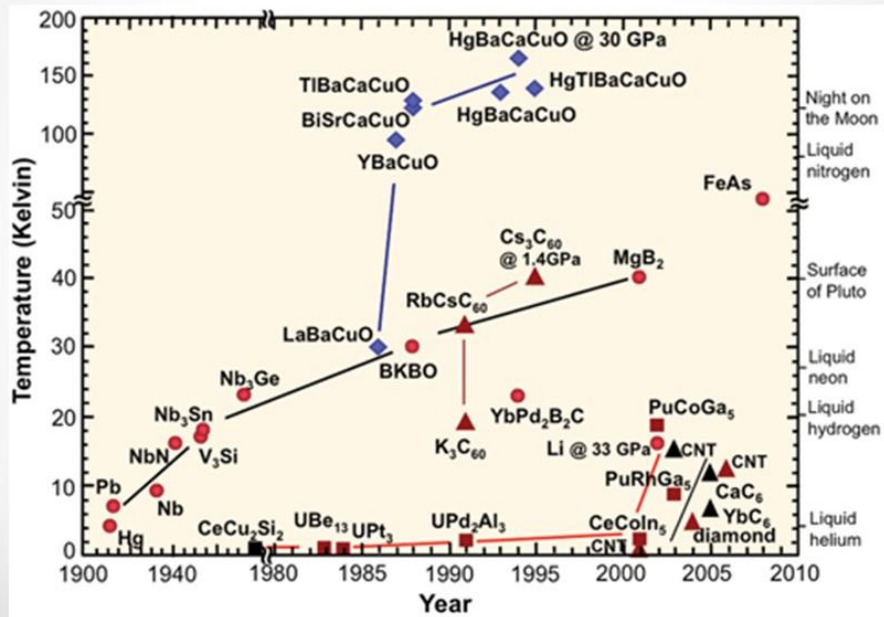
Осаждение тонких пленок оксидов и фторидов
щелочноземельных металлов и меди из растворов
координационных соединений

Deposition of thin films of oxides and fluorides of alkaline
earth metals and copper from solutions of coordination
compounds

Студент 4 курса
Закиров А.

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

ВТСП



• 3



к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович

Осаждение тонких пленок оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и меди из растворов координационных соединений

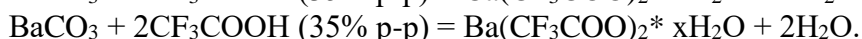
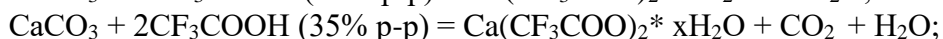
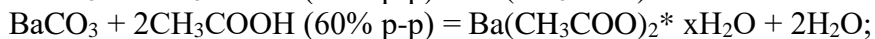
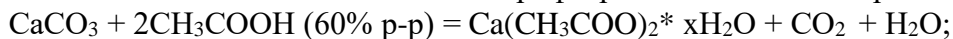
Закиров А.Р.

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

Материалы на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) широко используются для создания магнитов, линий электропередач, токоограничивающих устройств, электродвигателей и генераторов. Все практические применения требуют создания ВТСП материалов в виде гибких проводов или лент, которые в настоящее время получают путем нанесения пленок на основе $\text{LnBaCu}_3\text{O}_{7-d}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Gd}$) на текстурированные металлические ленты с системой буферных слоев. Несмотря на достаточно высокую критическую температуру ВТСП на основе $\text{LnBaCu}_3\text{O}_{7-d}$ (95К для $\text{Ln} = \text{Y}$) существуют системы висмутовых, ртутных и таллиевых сверхпроводников с более высокой критической температурой. Так, ВТСП на основе сложных купратов Ca , Ba , Tl имеет критическую температуру 120 К и обладают лучшей стабильностью по кислороду, чем YBCO . К сожалению, методик получения ориентированных тонких пленок Tl -ВТСП пока не разработано.

Целью данной работы является разработка методики нанесения получения тонких пленок сложных оксидов и фторидов Ca , Ba , Cu на длинномерных лентах-подложках $\text{LaAlO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой, $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой и $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой из растворов координационных соединений для их последующей таллинизации. В качестве растворов-прекурсоров в работе использовали растворы карбоксилатов (ацетатов, пропионатов, трифторацетатов) Ca , Ba , Cu в карбоновых кислотах (уксусной и пропионовой) и спиртах (метанол, изопропанол) с добавкой диэтилентриамина (DETA), моноэтаноламина (MEA), диэтаноламина (DEA), триэтаноламина (TEA).

Синтез исходных ацетатов и трифторацетатов Ca и Ba проводили по реакциям:



Из трифторацетатов в дальнейшем получали комплексные соединения Ca , Ba , Cu с аминами TEA, DETA) по реакции:



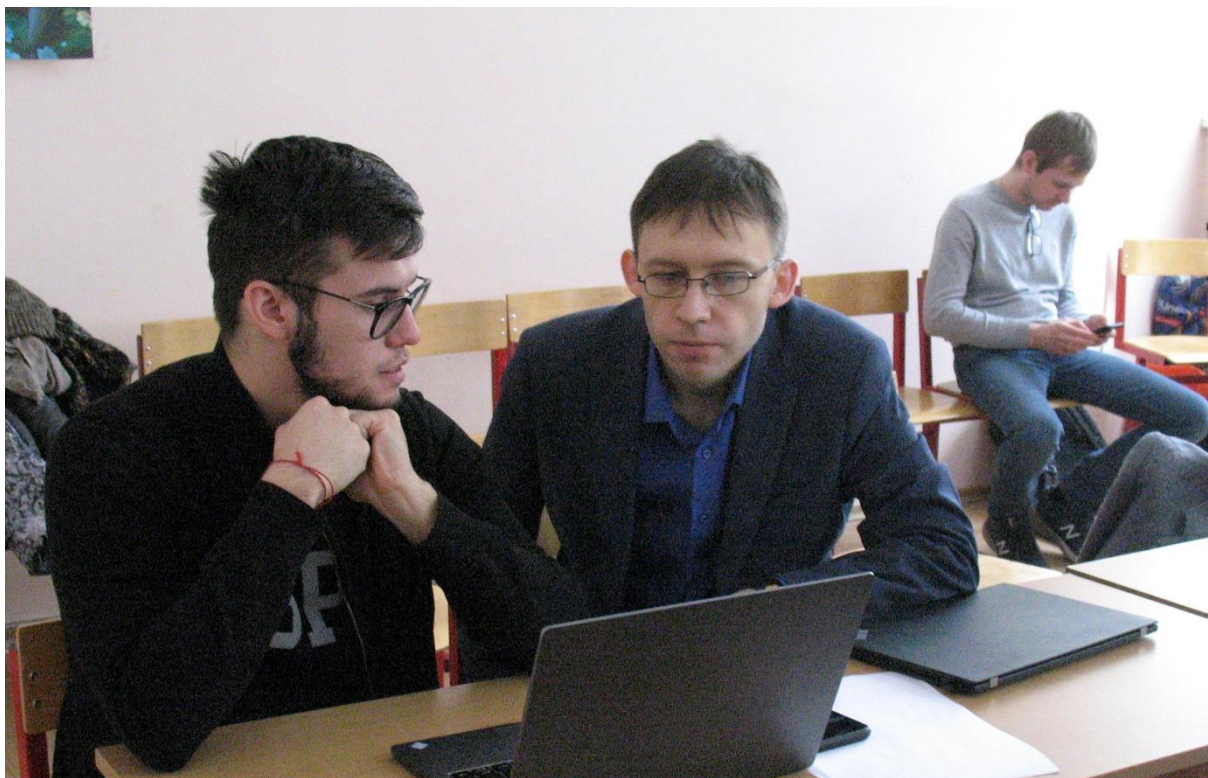
Состав полученных соединений определяли методами гравиметрии, комплексонометрии, ТГА и РФА. Полученные порошки $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 5/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и коммерческий $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ использовали для приготовления растворов-прекурсоров в мольном отношении 2:2:3,5 соответственно. Модельные гели для изучения термического поведения готовили упариванием растворов-прекурсоров при 120-160°C в течение 1 часа и исследовали методом ТГА. Показано, что основная потеря веса завершается до 500°C и по результатам РФА приводит к фазам CuO , $(\text{BaCa})\text{CO}_3$ и BaCO_3 , а дальнейший обжиг до 1000°C приводит к фазам BaCuO_2 , CaCuO_2 и BaCO_3 .

Для нанесения пленок использовались растворы ацетатов и трифторацетатов Ca , Ba , Cu в изопропанол с TEA с DEA, с MEA, в уксусной кислоте с DETA, в пропионовой кислоте с TEA и при этом варьировали скорость протяжки ленты 2-15 мм/с, концентрацию металлов 0.1-0.4 М, температуру сушки 120-250°C и молярное соотношение $\text{Me}:\text{DETA}(\text{TEA}, \text{DEA}, \text{MEA})$ 1:2-1:5. В случаях пленки из ацетатов, нанесенные на подложку $\text{CeO}_2/\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой были более равномерными, чем на подложке

LaMnO₃/MgO/Хастеллой. Однако в случае нанесения трифторацетатов, пленки наносились только на подложке LaAlO₃/MgO/Хастеллой. Из всех исследованных систем прекурсоров раствор на основе ацетатов Ca, Ba, Cu в пропионовой кислоте показал наилучшие результаты по равномерности пленок. Однако, по данным рентгеноспектрального микроанализа, в пленках наблюдается раздельная локализация меди и Ca-Ba, что указывает на кристаллизацию их координационных соединений при сушке растворов-прекурсоров.

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

1. Grebenyuk D., Tsybarenko D., Martynova I., Anosov A., Muydinov R., Gashigullin R., Kaul A., Nikolaeva A., Zakirov A., Shevchenko A., Ismagilov K., Nygaard R., Kendin M. *Metal-organic compounds in chemical deposition of thin film materials: design, structure and transformations* // 5th EUCHEMS INORGANIC CHEMISTRY CONFERENCE (EICC-5), Москва, Россия, 24-28 июня 2019. Тезисы. <https://ineos.ac.ru/en/conferences/23-activity/1325-eicc-5-en> с. 51.
2. Tsybarenko D., Martynova I., Kendin M., Gashigullin R., Zakirov A., Ismagilov K., Sharovarov D., Nygaard R. *Design of Compatible Metal-Organic Precursors for Chemical Deposition of Complex Oxide Thin Films* // Сборник тезисов всероссийского кластера конференций по неорганической химии "InorgChem2018", Астрахань, Россия, 17-21 сентября 2018. Тезисы. <http://astu.org/Content/PageInstitute/5959> с. 277-278.



Ещё немного фотографий













