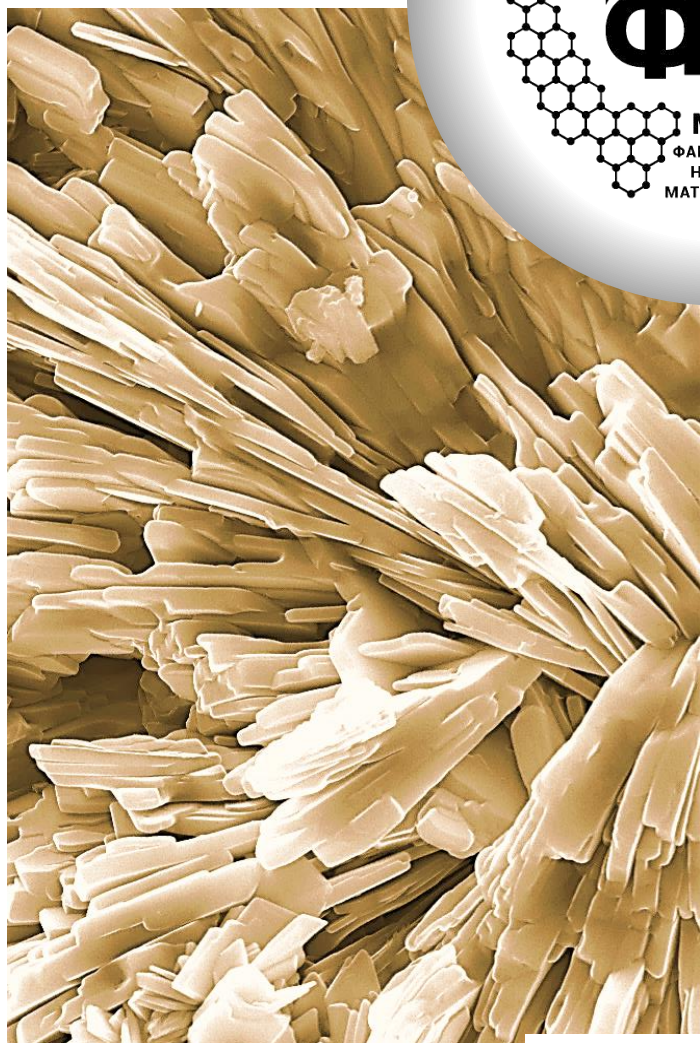
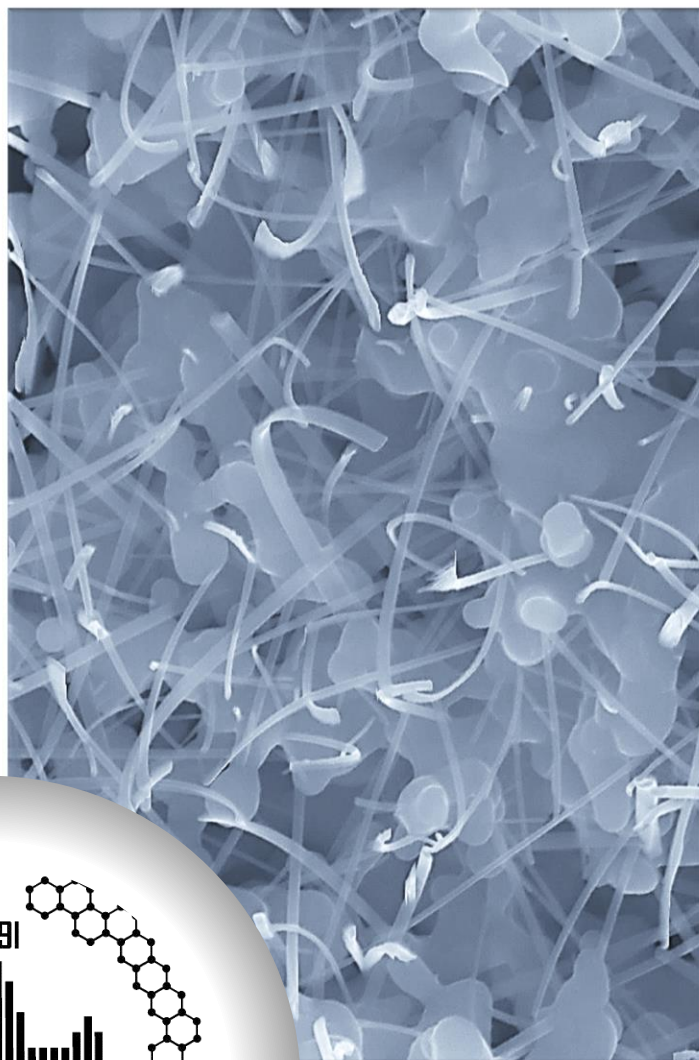


**Материалы к  
защитам выпускных  
квалификационных  
работ бакалавров  
ФНМ МГУ  
2020**

<http://www.fnm.msu.ru/>  
<http://www.nanometer.ru/>



**75 лет  
Великой Победе  
1945 - 2020**

**ФНМ МГУ, 2020**

## Оглавление

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ	2
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ	3
СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ по направлению 04.03.02 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2020 г.	4
ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2020 г.	5
РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ ВЫПУСКНЫХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ	6
16 июня (вторник)	6
17 июня (среда)	7
18 июня (четверг)	8
19 июня (пятница)	9
АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ	10
<i>Кендин М.П.</i>	10
<i>Степанов Н.М.</i>	13
<i>Дмитриева В.А.</i>	15
<i>Шевченко А. А.</i>	17
<i>Сизов Г.Н.</i>	19
<i>Гиршевич С.М.</i>	21
<i>Галстян А.А.</i>	22
<i>Финкельберг Я.М.</i>	23
<i>Волкова О.Ю.</i>	25
<i>Шакирова Ю.Д.</i>	27
<i>Комарова Т.Ю.</i>	29
<i>Федоровский А.Г.</i>	33
<i>Гришаев В.Ю.</i>	35
<i>Кочи Г.В.</i>	36
<i>Закиров А.Р.</i>	38
<i>Родина А.А.</i>	40
<i>Кузнецов А.С.</i>	41
<i>Абрамович М.С.</i>	44
<i>Осипова Ю.А.</i>	47

## **О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ**

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

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

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

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

Ежегодно Государственная Экзаменационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме квалификационных работ и ранее выполненных исследований.

В 2019 году Государственной Экзаменационной Комиссией были отмечены работы Теплоноговой Марии Александровны, Слепцовой Анастасии Евгеньевны, Яковлева Максима Владимировича, Королёва Владимира Викторовича, Гашигуллина Руслана Айратовича, Перанидзе Кристины Хвичаевны. Дипломами Института Общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН были награждены Слепцова Анастасия Евгеньевна, Гусев Илья Валерьевич, Акбар Фария Ясмин. Дипломами Института Металлургии имени А.А. Байкова РАН были награждены Теплоногова Мария Александровна, Конюхова Анастасия Дмитриевна, Гашигуллин Руслан Айратович.

Диплом с отличием в 2019 году получили 3 выпускника бакалаврита ФНМ МГУ: Гусев Илья Валерьевич, Яковлев Максим Владимирович, Гамзюков Павел Игоревич.

## Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ

	2014	2015	2016	2017	2018	2019	<b>2020</b>
Общее число студентов на 4 курсе	19	20	21	19	26	19	<b>19</b>
Число студентов, имеющих публикации	17	20	20	19	24	19	<b>19</b>
Общее число публикаций, из них статей и патентов	125 9	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23	<b>86</b> <b>23</b> <b>2</b>
Число студентов работающих в проектах НИР, поддержанных различными фондами			13	15	14	9	<b>7</b>
Число оценок «отлично»	14	19	18	17	26	17	
«хорошо»	5	1	2	1	0	2	
«удовлетворительно»	0	0	1	1	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	3	7	9	5	9	9	
Число дипломов с отличием	4	3	9	3	11	3	

В 2020 году бакалаврские квалификационные работы будут защищать 19 выпускников. Общее число публикаций, подготовленных выпускниками или при их участии, составляет 86, из них 23 статьи. Бакалаврские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, органической химии, физической химии, электрохимии химического факультета МГУ; на кафедре междисциплинарного материаловедения и в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики, факультета наук о материалах МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

В соответствии с Приказом Ректора Московского университета № 380 от 03 апреля 2020 г. и распоряжением № 81 от 06 апреля 2020 г. проведение Государственной итоговой аттестации обучающихся в 2020 году организуется с использованием дистанционных образовательных технологий.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая доктором химических наук, профессором Кецко Валерием Александровичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета МГУ входят представители Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат технических наук, старший научный сотрудник химического факультета Сафронова Татьяна Викторовна.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ  
КОМИССИИ по направлению 04.03.02 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И  
МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ» (квалификация – бакалавр  
материаловедения) в 2020 г.**

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

Сафронова Татьяна Викторовна –  
секретарь ГЭК ФНМ МГУ

канд. техн. наук, доцент, с.н.с.,  
Химический факультет МГУ

## ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2020 г.

<b>16.06.2020, вторник</b>		
	11:00	Приветственное слово председателя ГЭК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.
1	11:05 - 11:40	Кендин Михаил Павлович
2	11:40 - 12:15	Степанов Никита Михайлович
3	12:15 - 12:50	Дмитриева Вероника Алексеевна
4	12:50 - 13:25	Шевченко Артём Александрович
	13:25 - 13:50	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	13:50 - 14:10	Объявление результатов первого дня защит
<b>17.06.2020, среда</b>		
1	11:00 - 11:35	Сизов Георгий Николаевич
2	11:35 - 12:10	Гиршевич Сергей Михайлович
3	12:10 - 12:45	Галстян Арсен Арменович
4	12:45 - 13:20	Финкельберг Яша Михайлович
5	13:20 - 13:55	Волкова Ольга Юрьевна
	13:55 - 14:20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14:20 - 14:40	Объявление результатов второго дня защит
<b>18.06.2020, четверг</b>		
1	11:00 - 11:35	Шакирова Юлия Данифовна
2	11:35 - 12:10	Комарова Татьяна Юрьевна
3	12:10 - 12:45	Федоровский Артём Григорьевич
4	12:45 - 13:20	Гришаев Василий Юрьевич
5	13:20 - 13:55	Кочи Герман Вадимович
	13:55 - 14:20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14:20 - 14:40	Объявление результатов третьего дня защит
<b>19.06.2020, пятница</b>		
1	11:00 - 11:35	Закиров Артур Радикович
2	11:35 - 12:10	Родина Анфиса Андреевна
3	12:10 - 12:45	Кузнецов Александр Сергеевич
4	12:45 - 13:20	Абрамович Максим Сергеевич
5	13:20 - 13:55	Осипова Юлия Александровна
	13:55 - 14:20	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14:20 - 14:40	Объявление результатов четвертого дня защит
	14:40	Подведение итогов работы ГЭК. Выступления председателя и членов ГЭК, выступления представителей администрации ФНМ, выступления представителей потенциальных работодателей.

# РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ ВЫПУСКНЫХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

**16 июня (вторник)**

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Кендин Михаил Павлович	Пропионаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе: синтез, структура и термическое поведение	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	д.х.н., проф. Лысенко Константин Александрович, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ
Степанов Никита Михайлович	Реакционная способность растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния при окислении плёнок Pb(0) для синтеза функциональных гибридных галогенидов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах, МГУ	к.х.н. Тарасов Алексей Борисович, асп. 3 г/о Белич Николай Андреевич	д.х.н., в.н.с. Адонин Сергей Александрович, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения РАН
Дмитриева Вероника Алексеевна	Структурные изомеры алкил(дифторметил)ен) фуллеренов: однореакторный синтез, особенности молекулярного и электронного строения	Лаборатория термохимии, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н, в.н.с. Горюнков Алексей Анатольевич, асп. 3 г/о, м.н.с Богданов Виктор Павлович,	к.х.н., асс. Левицкий Олег Александрович, Лаборатория физико-химических методов анализа строения вещества, Кафедра органической химии, Химический факультет, МГУ
Шевченко Артём Александрович	Структура и люминесцентные свойства сложных фторидов, синтезированных термолизом перфторированных карбоксилатов натрия и РЗЭ	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., в.н.с. Кузнецов Сергей Викторович, Лаборатория технологии наноматериалов для фотоники, Отдел нанотехнологий, Научный Центр Лазерных материалов и технологий, Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)



**17 июня (среда)**

<b>Студент</b>	<b>Название работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
Сизов Георгий Николаевич	Ионный транспорт 1-1 и 2-1 электролитов в мембранах анодного оксида алюминия	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич, асп. 4 г/о Берекчиян Михаил Вартанович	к.х.н., в.н.с. Дорофеев Сергей Геннадьевич, Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Гиршевич Сергей Михайлович	Влияние температуры на процесс переноса паров в режиме капиллярной конденсации в каналах нанометрового размера	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	к.х.н., в.н.с. Броцман Виктор Андреевич, Лаборатория термохимии, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ
Галстян Арсен Арменович	Термодинамическое моделирование многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ	Лаборатория химической термодинамики, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	м.н.с. Дзубан Александр Владимирович, д.х.н., проф. Успенская Ирина Александровна	д.х.н., проф. Борщевский Андрей Яковлевич, Лаборатория термохимии, Кафедра физической химии химического факультета, МГУ
Финкельберг Яша Михайлович	Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе, образованной карбонатом лития, углекислым газом и водой	Лаборатория химической термодинамики, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н., проф. Успенская Ирина Александровна, асп. 3 г/о Горбачев Анатолий Валерьевич	д.х.н., в.н.с. Морозов Игорь Викторович, Лаборатория направленного неорганического синтеза, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ
Волкова Ольга Юрьевна	Формирование гиперболических метаматериалов на основе упорядоченных массивов золотых наностержней	Лаборатория кинетики электродных процессов, Кафедра электрохимии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, асп. 2 г/о Леонтьев Алексей Павлович	к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович, Кафедра наноматериалов, Факультета наук о материалах, МГУ



## 18 июня (четверг)

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Шакирова Юлия Данифовна	Физико-химические свойства алифатических сульфонов и их смесей	Лаборатория химической термодинамики, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ,	к.х.н., н.с. Белова Екатерина Васильевна	к.ф.-м.н., н.с. Косова Дарья Александровна, Лаборатория термохимии, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ
Комарова Татьяна Юрьевна	Получение одномерных фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия при модуляции напряжения от длины оптического пути	Лаборатория кинетики электродных процессов, Кафедра электрохимии, Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич	к.ф.-м.н., доц., зав. лаб. Сваховский Сергей Евгеньевич, Лаборатория искусственных оптических материалов, Физический факультет, МГУ
Федоровский Артём Григорьевич	Термодинамическое моделирование систем на основе переходных металлов с использованием модели подрешеток	Лаборатория химической термодинамики, Кафедра физической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., с.н.с. Восков Алексей Леонидович	д.х.н., доц. Скокан Евгений Вячеславович, Кафедра физической химии химического факультета, МГУ
Гришаев Василий Юрьевич	Моделирование и направленный синтез структур с солевыми включениями с участием катионов со стереохимически активными неподеленными электронными парами	Лаборатория направленного неорганического синтеза, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	к.г.-м.н., доц. Назарчук Евгений Васильевич, Кафедра кристаллографии Институт наук о Земле, СПбГУ
Кочи Герман Вадимович	Получение устойчивых к окислению джозефсоновских контактов на основе единичных нанонитей	Лаборатория неорганического материаловедения, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, асп. 3 г/о Клименко Алексей Алексеевич,	к.т.н., с.н.с. Ануфриев Юрий Владимирович, Отдел разработок и исследований микро и наносистем, Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН (ИНМЭ РАН)

**19 июня (пятница)**

Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
Закиров Артур Радикович	Осаждение тонких пленок оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и меди из растворов координационных соединений	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	к. х. н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., главный технолог Манкевич Алексей Сергеевич, ООО "С-Инновации"
Родина Анфиса Андреевна	Тройные слоистые гидроксиды РЗЭ (Eu, Gd и Tb), интеркалированные хлорид- и сульфобензоат анионами	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)	к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич, м.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич	к.х.н., с.н.с. Гавриков Андрей Вячеславович, Лаборатория магнитных материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
Кузнецов Александр Сергеевич	Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута для магнитных и оптических приложений	Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах, МГУ	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович	д.х.н., гл.н.с. Егорышева Анна Владимировна, Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)
Абрамович Максим Сергеевич	Координационные соединения азотсодержащих органических лигандов с солями меди (II) для адсорбции на поверхности золота и каталитического и биомедицинского применения	Лаборатория биологически активных органических соединений, Кафедра органической химии, Химический факультет, МГУ	м.н.с. Барская Елена Сергеевна; д.х.н., проф. Белоглазкина Елена Кимовна	к.х.н., доц. Шишкина Ирина Николаевна, Лаборатория органического синтеза, Кафедра органической химии, Химический факультет, МГУ
Осипова Юлия Александровна	Получение тонких плёнок гексагонального LuFeO <sub>3</sub> и гетероструктур на его основе методом МОСVD и их исследование	Лаборатория химии координационных соединений, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович, асп. 3 г/о Нигаард Рой Роевич	к.х.н., доц. Пуляев Валерий Иванович, Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах, МГУ

## АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

### 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 центрального иона и лигандов на состав и строение образующихся комплексов. В то же время среди алифатических карбоксилатов РЗЭ систематические данные по составу, структуре и термическому поведению представлены в литературе только для формиатов, 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 соединения на основе пропионатов ( $\text{Prop}^-$ ) РЗЭ: их сольваты с водой и пропионовой кислотой, а также их разнолигандные комплексы (РЛК) с диэтилентриамином (DETA).

Цель работы – установление зависимости состава и структуры сольватов 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  $\text{LnProp}_3 \cdot n\text{DETA} \cdot m\text{CH}_3\text{CN}$  ( $n=0,5-2$ ;  $m=0-1$ ) был проведен по реакции десольватированных  $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$  с DETA в соотношении 1 Ln : 2 DETA в среде абсолютного ацетонитрила с использованием Шленк-аппаратуры. Синтезированные вещества были охарактеризованы методами РФА, ТГА и ИК-спектроскопии; для ряда соединений также 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- $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ln=Pr, Nd),  $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{Prop}_6] \cdot 0,5\text{HProp}$  (Ln=Sm–Ho) и  $(\alpha, \beta)$ -catena- $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Prop}_6]$  (Ln=Ho–Lu, Y; два политипа). Показано, что термическое разложение  $\text{LnProp}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HProp}$  включает в себя стадию десольватации с образованием гигроскопичных продуктов. Совокупностью методов рентгеновской дифракции решены шесть кристаллических структур РЛК. Так, в случае иона La наблюдается образование координационного полимера catena- $[\text{La}_2(\text{DETA})\text{Prop}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ , 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 ( $[\text{Dy}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ;  $(\alpha, \beta)$ - $[\text{Ln}(\text{DETA})_2\text{Prop}_2](\text{Prop})$ , 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  $\text{LnPrOp}_3 \cdot n\text{DETA} \cdot m\text{CH}_3\text{CN}$ . 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 пропионатов РЗЭ нейтральным лигандом ДЕТА приводит к образованию кристаллических РЛК. Несмотря на одинаковое соотношение  $\text{Ln} : \text{DETA}$  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. *2D-Coordination Polymers Based on Rare-Earth Propionates of Layered Topology Demonstrate Polytypism and Controllable Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transitions* // **Crystal Growth & Design**. 2020. V. 20. No. 5. P. 3316-3324. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00110>
2. 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>
3. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСДС* // 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](http://www.apinch.ru/?page_id=329)
4. 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](http://www.apinch.ru/?page_id=329)
5. 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/>
6. 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)**. Book of abstracts. 24-28 June 2019. Moscow, Russian Federation. P. 51. <https://ineos.ac.ru/files/conferences/eicc5/Book%20of%20abstracts.pdf>
7. Кендин М.П. *Конформационно гибкие карбоксилаты РЗЭ и разнолигандные комплексы на их основе – синтез, строение, свойства, применение в МОСДС* // **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)

8. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_38_15616.htm)
9. 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/>
10. Tymbarenko 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>
11. 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>
12. 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>
13. Кендин М.П. *Извалераты 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](http://chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%20tezisov_Md_2018.pdf)
14. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13675.htm)
15. 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](https://ineos.ac.ru/files/conferences/rdrz2018/1rdrz_thesis.pdf)
16. 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](https://ineos.ac.ru/files/conferences/rdrz2018/1rdrz_thesis.pdf)
17. Кендин М.П., Цымбаренко Д.М. *Извалераты 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/>

18. Tsybarenko 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/>
19. Tsybarenko 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/>

## **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  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  ( $\text{MAPbI}_3$ ) 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.

Целью данной работы являлась разработка методики получения светопоглощающих плёнок гибридных галогенидов с помощью реакции растворов полигалогенидов метиламмония и формамидиния в изопропанолe с металлическим свинцом для применения в перовскитных солнечных элементах, для чего были решены такие задачи, как, в частности, определение основных форм существования  $\text{I}_2$  в спиртовых растворах  $\text{MAI}_x$ , изучение влияния состава реакционного раствора  $\text{MAI-I}_2$ -изопропиловый спирт (ИПС) и условий его нанесения на морфологию, фазовый состав и оптоэлектронные свойства конечных плёнок, а так же поиск условий получения



однофазных плёнок смешаннокатионных и смешанноанионных гибридных галогенидов состава  $MA_{0.25}FA_{0.75}PbI_{2.75}Br_{0.25}$ , а так же сборка тестовых солнечных элементов.

Методом рамановской и УФ-видимой спектроскопии исследовали формы существования йода в растворах  $MAI_x$ . 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  $MAI_x$  приводит к увеличению степени диссоциации  $I_3^-$  на  $I_2$  и  $I^-$  (возрастает интенсивность сигнала, соответствующего рамановскому колебанию  $\nu(I_{2(solv)}) = 170 \text{ cm}^{-1}$ ). 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 в разбавленных растворах  $MAI_x$  реакция полностью ингибируется, поскольку  $I_2$ , выступающий в роли окислителя, находится в неактивной форме  $I_3^-$ .

Для дозированного нанесения растворов  $MAI_x$  на подложку в качестве модельного метода был выбран спинкоатинг. Было установлено, что нанесение состава  $MAI_x$  ( $x=2-4$ ) с концентрацией около 0,7М 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 РПП.

С использованием растворных систем  $FAI$ - $MABr$ - $MAI$ -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  $MAPbI_3$  были собраны тестовые солнечные элементы с архитектурой FTO/ $TiO_2$ / $SnO_2$ /Perovskite/Spiro-OMeTAD/Au, средний КПД составил 12%.

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

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). С. 625-632. <http://dx.doi.org/10.1039/C7MH00201G>
2. Belich, N.A., Petrov, A.A., Stepanov, N.M., Tarasov, A.B. *From metallic lead films to perovskite solar cells through lead conversion with polyhalides solutions* // ACS Appl. Mater. Interfaces. *American Chemical Society*, 2020. <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.0c02492>
3. Степанов Н.М., Петров А.А., Белич Н.А., Тарасов А.Б. *Исследование реакционной способности тройной системы MAI - I<sub>2</sub> - i-PrOH с металлическим свинцом для получения плёнок MAPbI<sub>3</sub> (MA = CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2018»**. 13-17 апреля 2018 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2018. С. 133. ISBN 978-5-317-05800-5. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
4. Степанов Н.М., Тарасов А.Б., Петров А.А. *Исследование влияния йода на процесс кристаллизации перовскита MAPbI<sub>3</sub>* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**. 10-14 апреля 2017 года [Электронный ресурс]. М.: МАКС Пресс, 2017. С. 141. ISBN 978-5-317-05504-2. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)



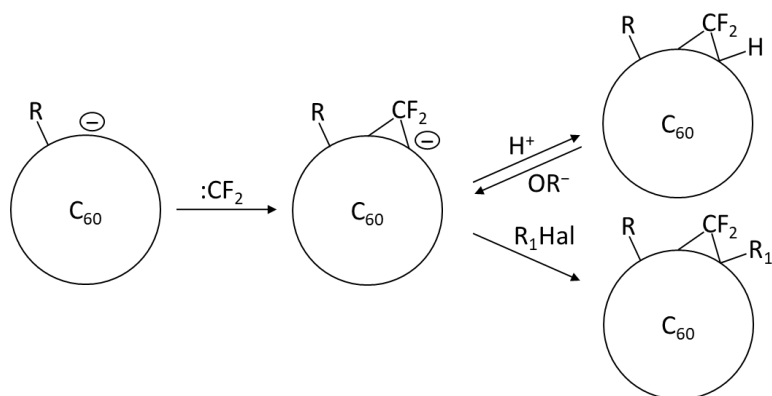
# Структурные изомеры алкил(дифторметилен)фуллеренов: однореакторный синтез, особенности молекулярного и электронного строения

Дмитриева В.А.

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

Одной из перспективных областей применения фуллеренов и их производных является органическая электроника, где производные фуллеренов могут использоваться в качестве электроноакцепторных материалов с электронным типом проводимости. Введение функциональных групп и модификация углеродного каркаса фуллерена позволяют управлять строением и энергией граничных молекулярных орбиталей, что важно для оптимизации электрофизических характеристик материалов на их основе. Одними из многообещающих классов производных фуллерена являются алкильные дифторметиленфуллерены – при введении мостиковой группы  $\text{CF}_2$  сохраняется 60л-электронная система в фуллерене  $\text{C}_{60}$ , что вместе с высокой электроотрицательностью атомов фтора увеличивает электроноакцепторные свойства, а алкильные адденды позволяют дополнительно настраивать физико-химические свойства дифторметиленовых производных, например, растворимость. Однако на сегодняшний день в литературе описаны алкил(дифторметилен)фуллерены с присоединением алкильных аддендов только по атомам углерода, несущим  $\text{CF}_2$ -группу. Такое расположение аддендов приводит к уменьшению электроноакцепторных свойств, и причиной этому, вероятно, является  $sp^3$ -гибридизация мостиконесущего атома углерода.

Целью настоящей работы стала разработка метода синтеза алкилдифторметиленовых производных фуллерена  $\text{C}_{60}$  с сохранением  $sp^2$ -гибридизации по меньшей мере одного из мостиконесущих атомов и определение их электрохимического поведения для выявления взаимосвязи между особенностями молекулярного строения и электроноакцепторными свойствами. Ключевой идеей синтеза является присоединение синглетного дифторкарбена  $:\text{CF}_2$  к анионам алкилпроизводных фуллеренов с последующим протонированием или алкилированием получающихся анионов. Контурно этот процесс можно представить на схеме:



При исследовании закономерностей термоллиза трифторацетатов щелочных металлов в данной работе было установлено, что разложение  $\text{CF}_3\text{COOCs}$  в присутствии фуллерена  $\text{C}_{60}$  идет с образованием  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ , в то время как термоллиз трифторацетатов других щелочных металлов дает этот продукт с меньшим выходом. Данный процесс был положен в основу исследуемой стратегии синтеза дифторметиленовых производных. Генерацию синглетного дифторкарбена проводили *in situ* в реакционной смеси термоллизом избытка трифторацетата цезия  $\text{CF}_3\text{COOCs}$  или дифторхлорацетата

натрия  $\text{CF}_2\text{ClCOONa}$ . Получение конечных продуктов состава  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{RH}$  и  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)\text{RR}_1$  было произведено обработкой реакционной смеси трифторуксусной кислотой и различными алкилгалогенидами.

Показано, что термолиз  $\text{CF}_3\text{COOCs/K}$  в присутствии  $\text{C}_{60}$  ведет к количественному образованию аниона  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ , который при протонировании дает  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$  с выходом 30%. При использовании избытка  $\text{CF}_3\text{COOCs}$  при трифторметилировании  $\text{C}_{60}$  и увеличенного времени синтеза (30 минут), в реакционной смеси после обработки кислотой было, помимо ожидаемого  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{H}$ , обнаружено три изомера состава  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{H}$ . К аналогичному составу продуктов приводит реакция аниона  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$  с дифторхлорацетатом натрия, генерирующим *in situ*  $:\text{CF}_2$ . Обработка анионной реакционной смеси метилиодидом привела к образованию, помимо единственного изомера  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ , еще двух изомеров состава  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ . Основной изомер  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{CH}_3$  был выделен методом ВЭЖХ, строение было определено методом спектроскопии ЯМР. Показано, что  $\text{CF}_3$  и  $\text{CH}_3$  адденды находятся в *para*-положении к друг другу, причем  $\text{CH}_3$  связан с одним из атомов углерода, несущих мостиковую группу  $\text{CF}_2$ . Согласно данным циклической вольтамперометрии, первый потенциал восстановления этого соединения смещен на 0.13 В в область более положительных потенциалов относительно  $\text{C}_{60}^{0/-}$ , несмотря на наличие донорного метильного адденда.

В результате работы были разработаны эффективные методики нуклеофильного трифторметилирования фуллерена  $\text{C}_{60}$  и электрофильного дифторметилирования аниона  $\text{C}_{60}(\text{CF}_3)^-$ . Было подтверждено предположение о варьировании электронных свойств производных путем изменения мотивов присоединения  $\text{CF}_2$ -группы и алкильных аддендов на основании электрохимического поведения впервые охарактеризованного соединения состава  $\text{C}_{60}(\text{CF}_2)(\text{CF}_3)\text{CH}_3$ , строение которого отличается от ранее описанных алкил(дифторметил)фуллеренов.

### Публикации студентки <https://istina.msu.ru/profile/nikanorou/s/>:

1. Bogdanov V.P., Dmitrieva V.A., Ioutsy 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](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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_12_13677.htm)

# 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., асп. 2 г/о Аносов А.А.

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. В литературе в качестве эффективной матрицы для АКЛ наиболее часто используется сложный фторид состава  $\text{NaYF}_4$ , допированный ионами Yb и Er. Сложности синтеза материалов на основе этой матрицы заключаются в наличии двух близких по устойчивости модификаций  $\text{NaYF}_4$  и его подверженность пиролизу.

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

В качестве прекурсоров для синтеза фторидов металлов, нами были 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 гептафторбутиратов на воздухе и в аргоне подтвержден гидратный состав полученных соединений, установлены температуры их термолиза, состав продуктов разложения а также предложен возможный механизм их 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 натрия-РЗЭ. Разложение, например, для трифторацетатов протекает по схеме:  $\text{Na}(\text{CF}_3\text{COO}) + \text{RE}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \rightarrow \text{NaRE}\text{F}_4 + (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{CO} + \text{CO}_2$  (1)

Наночастицы фторидов РЗЭ были получены по двум методикам, предполагающим использование высококипящих растворителей, в качестве которых выступала смесь октадецена и олеиновой кислоты. Первая методика заключалась в осуществлении ионного обмена между хлоридами РЗЭ и фторидом аммония с последующим ростом зародышей при температуре 300 °С в атмосфере сухого аргона, а вторая – в разложении растворённых трифторацетатов также с последующим ростом при 300 °С.

Тонкие плёнки были нанесены методом dip-coating из растворов трех типов перфторкарбоксилатов металлов в изопропанолe на монокристаллические подложки (001)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим отжигом при 600 °С в атмосфере  $\text{Ar} + \text{HF}$ , 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 из всех типов прекурсоров нами были получены порошки сложных фторидов состава  $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ , обладающие АКЛ, и прослежена зависимость между люминесцентными свойствами и выбранными перфторкарбоксилатами. Синтезированы наночастицы, обладающие АКЛ и проведён сравнительный анализ двух методик. Показано, что обменная методика является наиболее подходящей для синтеза однофазных наночастиц фторидов со строгим контролем их формы и размера. Нанесены плёнки, также обладающие АКЛ, исследована их морфология и фазовый состав методами АСМ и РФА в геометриях скользящего пучка и симметричного  $\omega$ - $\theta$  сканирования. Зарегистрированы спектры АКЛ полученных образцов, проведено сравнение полос испускания в различных образцах.

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

#### 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* // **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года. [Электронный ресурс] М.: МАКС Пресс. 2019. С. 160. ISBN 978-5-317-06100-5.  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16386.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
2. Шевченко А.А., Аносов А.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»**, Программа лекций и тезисы докладов, 22-24 ноября 2019 г. Звенигород. [Электронный ресурс] Адмирал принт, 2019. С. 162-163. ISBN 978-5-6043248-9-9. [http://www.apinch.ru/?page\\_id=329](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)**, 24-28 июня 2019 г. Москва. [Электронный ресурс] С. 51. ISBN 978-5-6041187-2-6. <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»**, 15-16 февраля 2018 г. Москва. [Электронный ресурс] С. 26-27. <https://ineos.ac.ru/conferences/conf-archive/1134-conf->

# 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 с использованием мембран с порами нанометрового размера. 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.

Данная работа посвящена изучению ионного транспорта 1-1 и 2-1 электролитов в каналах нанометрового размера. В качестве модельных мембран использовались мембраны анодного оксида алюминия (АОА) из-за высокой плотности заряда на поверхности, упорядоченной структуры пор и прямых пор; в качестве объекта сравнения использовались также коммерчески доступные аналоги – трековые мембраны из полиэтилентерефталата, обладающие схожей микроструктурой, но при этом имеющие более низкий заряд поверхности по сравнению с мембранами АОА. Определяемыми количественными параметрами диффузии были эффективный коэффициент диффузии  $D_e$  отдельных ионов и мембранный потенциал. Целью данной работы является изучение влияния состава электролита, поверхностной плотности фиксированного заряда и толщины мембраны на скорость диффузии одно- и двухзарядных ионов для создания высокоселективных нанофильтрационных мембран.

Для достижения поставленной цели были синтезированы мембраны с необходимой микроструктурой. Отполированную алюминиевую пластинку подвергали анодированию в 0,3 М растворе  $H_2C_2O_4$  при  $0^\circ C$  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 полистиролсульфоновой кислоты. Имобилизация модификатора была подтверждена методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Для изучения ионного транспорта использовались  $10^{-3}$  М растворы  $RbVg$  и  $BaVg_2$  при значениях pH от 3 до 9.

Показано, что для мембран анодного оксида алюминия при значении pH равном 5 эффективный коэффициент диффузии двухзарядного катиона в пределах ошибки неотличим от нуля. Для объяснения данного факта была предложена микроскопическая перколяционная модель диффузии ионов через двойной электрический слой, целиком заполняющий поры. Используя теорию перколяций, можно предсказать условия, при которых соответствующий ион не будет проникать через мембрану, что может быть использовано для создания высокоселективных мембран. Также перколяционный подход позволяет единообразным способом аппроксимировать зависимости эффективных коэффициентов от значения pH. Показано, что линейная аппроксимация зависимости эффективного коэффициента диффузии от значения pH

удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Модификация мембраны полистиролсульфоновой кислотой была подтверждена на основании исследования газопроницаемости и спектроскопии комбинационного рассеяния. По результатам измерения мембранного потенциала было установлено уменьшение его значения в результате модификации. Для модифицированных мембран  $D_e$  катионов при всех рН оказывается выше, чем в случае исходных образцов, также уменьшилось соотношение  $D_e(-)/D_e(+)$ , что свидетельствует об уменьшении абсолютного значения поверхностной плотности заряда. Установлено, что создание высокоселективных ионообменных мембран с помощью анодного оксида алюминия возможно только для разделения растворов с невысокой ионной силой (1 мМ или меньше). При диффузии концентрированных растворов толщина двойного электрического слоя окажется существенно меньше, что приведет к снижению селективности мембраны. Также, как было показано выше, существенную роль играет величина поверхностного заряда, поэтому в работе был изучен предельный случай, который характеризуется очень низкой величиной плотности поверхностного заряда – мембраны полиэтилентерефталата. Данные мембраны характеризуются гораздо более низкой селективностью, близкой к отсутствию разного влияния на ионы разного знака и величины заряда. Для мембран АОА  $D_e(-)/D_e(+)$  варьируется от 0,7 до 5,6 при различных значениях рН, в то время как для ПЭТ мембран только от 0,7 до 1,5.

Таким образом, экспериментально удалось показать влияние заряда поверхности на диффузию ионов: изменение величины заряда поверхности существенно влияет на транспортные характеристики мембраны анодного оксида алюминия, а также была предложена микроскопическая перколяционная модель диффузии ионов, объясняющая полученные закономерности. 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](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](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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)



# 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 как в изотермическом, так и в адиабатическом приближении.

Целью данной работы является установление ключевых параметров процесса, определяющих проницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации для создания высокоэффективных мембран и подбора оптимальных условий проведения процесса разделения.

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  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при температуре  $0^\circ\text{C}$  и напряжениях в диапазоне от 18 до 80 В. Барьерный слой оксида контролируемо удаляли в 25 масс.% растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Морфология полученных образцов была изучена методом растровой электронной микроскопии. Измерения газопроницаемости в режиме капиллярной конденсации проводили в термостатированной ячейке при температурах  $-4$ ,  $1$ ,  $6$ ,  $11$  и  $16^\circ\text{C}$ . В ходе эксперимента измерялась газопроницаемость мембран в зависимости от давления сырьевого потока изобутана в диапазоне от атмосферного давления до давления насыщенного пара при данной температуре ( $P_0$ ).

Согласно полученным данным, экспериментальная зависимость относительного давления начала конденсации от температуры достаточно хорошо описывается уравнением Томпсона-Кельвина, учитывающим зависимость параметров конденсата от температуры. Уменьшение температуры процесса приводит к уменьшению относительного давления начала конденсации с  $0.92P_0$  при  $16^\circ\text{C}$  до  $0.89P_0$  при  $-4^\circ\text{C}$ .

Произведен теоретический расчет перепада температуры, возникающего в мембране в результате реализации эффекта Джоуля-Томпсона, а также расчет градиента температуры, необходимого для переноса тепла от испаряющегося мениска к конденсирующемуся мениску. Установлено, что возникающий вследствие этого градиент температуры приблизительно равен градиенту температуры, обусловленному реализацией эффекта Джоуля-Томпсона. Это, в свою очередь, подтверждает роль теплообмена как лимитирующего фактора переноса газа в режиме капиллярной конденсации

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

1. Гиршевич С.М. Катализаторы окисления углеводородов  $\text{Pd/CeO}_{2-x}$  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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
2. Гиршевич С.М. *Термокаталитические системы с Pd и Pt на основе CeO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **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](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](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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)

## **Термодинамическое моделирование многокомпонентных водных растворов нитратов РЗЭ**

*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. Тем не менее существующих ныне производственных мощностей постепенно становится недостаточно, чтобы удовлетворить растущий год от года спрос на высокочистые РЗЭ. Чаще всего для их получения используют 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 на настоящее время попытки построения строгих термодинамических моделей подобных систем с участием РЗЭ ограничиваются, как правило, двумя-тремя компонентами и температурой 25 °С.

Цель работы – построить термодинамическую модель для описания свойств фаз и их равновесий в многокомпонентных системах, образованных водой и нитратами РЗЭ, в широком интервале температур. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи: провести критический анализ литературных данных по термодинамическим свойствам фаз и их равновесиям в системах на основе воды и нитратов РЗЭ; выбрать термодинамическую модель фаз; провести оптимизацию параметров модели для расчёта свойств фаз и их равновесий в пределах экспериментальной погрешности.

Для жидкости мы остановились на разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ электролитной обобщённой модели локального состава eGLCM. Её преимуществами являются относительно высокая гибкость при совместном описании различных типов фазовых равновесий, в т.ч. экстракционных, а также возможность расширения на системы любой компонентности, включая электролиты и органические растворители. Для твёрдых растворов нитратов РЗЭ воспользовались классической моделью Маргулеса. Всю расчётную часть работы выполняли в программной среде MATLAB. Оптимизацию параметров моделей проводили на основе литературных данных по активностям компонентов и растворимости соли.

В результате были определены константы растворимости кристаллогидратов РЗЭ в широком интервале температур ( $-25 \div 120$  °С), оценены параметры межчастичного взаимодействия РЗЭ1 – РЗЭ2 при комнатной температуре, рассчитана растворимость солей и построены фазовые диаграммы систем вода – нитраты РЗЭ.

Показано, что на основе полученных результатов можно рассчитывать и предсказывать свойства растворов и фазовые диаграммы многокомпонентных ( $n$  не менее 5) растворов нитратов РЗЭ в пределах экспериментальной погрешности, а для смесей нитратов РЗЭ с близкими гидродинамическими радиусами ионов параметрами межчастичного взаимодействия можно пренебречь без потерь в точности термодинамического моделирования.

**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>

## **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-го 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 растёт 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 солёные озера. В обоих случаях при выделении соединений лития может быть использовано осаждение малорастворимого карбоната лития карбонатом натрия. Для оптимизации условий его проведения необходимо располагать термодинамической моделью системы, компонентами которой являются, в числе прочего, карбонаты и гидрокарбонаты лития и натрия. 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 практически отсутствуют, кроме недавно

опубликованных данных по рН и ЭДС электрохимических ячеек с растворами карбоната лития при различных давлениях углекислого газа. Представленные в литературе параметры модели Питцера оптимизированы только с использованием данных по растворимости, т.е. получены в результате решения некорректно поставленной обратной задачи термодинамики. Как правило, такие параметры не удается использовать при описании многокомпонентных систем.

Целью данной работы является построение термодинамической модели систем «карбонат лития – вода» и «карбонат лития – карбонат натрия – вода». В задачи работы входит сбор имеющихся в литературе сведений по этой системе; анализ и обработка экспериментальных данных по термодинамическим свойствам растворов, содержащих  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , а также  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ; оценка параметров стабильности твердых фаз.

В качестве модели для описания термодинамических свойств системы выбрана модель Питцера в шкале моляльностей, так как для этой модели в литературе есть наборы параметров межчастичных взаимодействий для большого количества систем, что позволит в дальнейшем интегрировать полученные в данной работе параметры для описания более сложных систем. Также немаловажно отметить, что модель Питцера позволяет описать растворы в широком диапазоне концентраций. На основании полученной модели в дальнейшем можно будет рассчитать фазовые равновесия в системе.

В рамках ВКР 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, а также рН и ЭДС растворов карбоната лития при различных давлениях углекислого газа. Также на основании полученных параметров модели построена более сложная модель раствора  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , позволяющая описать растворимость карбоната натрия в растворе карбоната лития.

В результате проведенных исследований собрана и проанализирована литература по теме ВКР, получены параметры модели для систем  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , рассчитаны фазовые равновесия в изучаемых системах, сформулированы основные направления последующих работ по данной тематике.

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

1. Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Гришко А.Ю., Финкельберг Я.М. *Способ формирования пленки перовскитоподобного материала* // Патент РФ № RU 2692110 С1, 2018.09.20
2. Финкельберг Я.М. *Разработка новых подходов к рекристаллизации тонких пленок  $\text{MAPbI}_3$*  // XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2019», Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Россия, 8-12 апреля 2019, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 67  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2019/data/section\\_37\\_16387.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16387.htm)
3. Финкельберг Я.М. *Поиск подходов по низкотемпературной обработке пленок  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  приводящей к улучшению функциональных свойств* // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2018». Секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Россия, 9-13 апреля 2018, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, С. 149,  
[https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2018/data/section\\_38\\_13314.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)

# Формирование гиперболических метаматериалов на основе упорядоченных массивов золотых наностержней

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 нанокомпозит ведёт себя как металл, а в перпендикулярном направлении – как диэлектрик. В случае упорядоченного расположения наноструктур, реализуется гиперболический закон дисперсии, 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 наностержней широко используются пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА). В процессе формирования такой матрицы происходит самопроизвольное упорядочение её каналов в гексагональный массив, что обеспечивает узкое распределение пор и, следовательно, наностержней по диаметру и расстоянию между их центрами. Упорядочение пористой структуры пленок АОА происходит достаточно медленно.

*Целью данной работы* стало определение оптимальных условий получения пористых пленок анодного оксида алюминия, пригодных для формирования металл/оксидных нанокомпозитов, проявляющих свойства гиперболического метаматериала.

Для того чтобы размер доменов – областей с идеальным упорядочением пористой структуры – не ограничивался размером зёрен металла, предпочтительно использование фольг, состоящих из крупных (более 100 мкм) зёрен. Для экспрессного исследования зёрновой структуры металла была отработана методика, основанная на анодировании алюминия в 1,2% растворе  $\text{HBF}_4$  (раствор Баркера) при 60 В. Результаты, полученные с использованием данной методики, были подтверждены с помощью дифракции отраженных электронов. Установлено, что при отжиге алюминиевой фольги при 550 °С значительно увеличивается размер кристаллитов, что в некоторых случаях сопровождается текстурированием алюминия в направлении [100].

На первом этапе работы изучали кинетику упорядочения пор при формировании плёнок в селеновокислом электролите. Его использование обусловлено низкой пористостью получаемых в нем матриц, применение которых в дальнейшем, согласно теоретическим расчетам, позволяет более эффективно управлять оптическими свойствами гиперболических метаматериалов. Согласно литературным данным, пленки АОА с высокоупорядоченной пористой структурой формируются в 0,3 М селеновой кислоте при напряжении 50 В. Однако было установлено, что использование данных условий анодирования приводит к получению сильно неоднородных по толщине плёнок. Степень упорядочения каналов на различных участках изменяется в диапазоне от 55 до 75%, а удельная толщина варьируется от 306 до 746  $\text{nm}\cdot\text{cm}^2/\text{Кл}$ , что связано с различной скоростью роста АОА на зёрнах алюминия с разной кристаллографической ориентацией. Однородные пористые плёнки толщиной 50 мкм удалось получить методом двухстадийного анодирования при уменьшении напряжения до 48 В, однако они обладают не слишком высокой степенью упорядочения: количество пор в гексагональном окружении составляет  $60\pm 2\%$  и  $63\pm 1\%$  при толщине жертвенного слоя 1 и 50 мкм, соответственно.

Самоупорядочение пористой структуры АОА 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, количество которых совпадает с числом ветвящихся пор. Доля тупиковых каналов в плёнках, полученных двухстадийным анодированием в 0,3 М  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  при 48 В и температуре электролита 0 °С, велика и практически не зависит от толщины жертвенного слоя ( $34 \pm 3\%$  при толщине жертвенного слоя 1 мкм и  $30 \pm 1\%$  при толщине 50 мкм), что согласуется с низкой степенью упорядочения каналов.

На втором этапе работы для получения плёнок АОА с высокоупорядоченной пористой структурой использовали анодирование в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 40 В и температуре электролита 0 °С. Полученные плёнки обладают высокой степенью упорядочения (83% пор окружены шестью соседями). Для удаления барьерного слоя была разработана методика ионного травления, которая позволила воспроизводимо получать матрицы с пористостью менее 4%, в то время как использование традиционного химического растворения барьерного слоя в растворе фосфорной кислоты приводит к увеличению пористости темплата до 20%. Таким образом, совокупность методов двухстадийного анодирования в щавелевокислом электролите и ионного травления барьерного слоя позволяет получать плёнки АОА с высокой степенью упорядочения каналов и низкой пористостью, оптимальные для формирования на их основе гиперболических метаматериалов.

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

1. Leontiev A.P., Volkova O.Yu., Kolmychek I.A., Venets A.V., Pomozov A.R., Stolyarov V.S., Murzina T.V., Napolskii 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>
2. 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>
3. Волкова О.Ю. *Управление оптическими свойствами гиперболических метаматериалов с помощью контролируемого изменения объемной доли металла* // **XXX Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, г. Москва, Россия, 2020 г. (В печати).
4. Волкова О.Ю., Леонтьев А.П., *Формирование упорядоченных массивов металлических наностержней на основе пористых плёнок анодного оксида алюминия, полученных в селеновой кислоте* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»**. (В печати).
5. 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](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_ix_konferentcii_2019_g..pdf)
6. 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.

7. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)

8. 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 // Нанопластика и нанопластика. 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](http://www.issp.ac.ru/ebooks/conf/2018_v1.pdf)

## **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 этом не изменяющие своего состава в широком диапазоне температур. Такими характеристиками обладают сульфоны – органические соединения, содержащие функциональную группу  $-SO_2-$ . Также сульфоны, устойчивые при протекании тока при высоких напряжениях, потенциально могут заменить некоторые взрывоопасные растворители в химических источниках тока.

Данные по температуре и энтальпиям плавления индивидуальных сульфонов, как и по фазовым равновесиям в их двухкомпонентных смесях, необходимы для построения термодинамических моделей систем, содержащих эти соединения. Расчет фазовых равновесий для смесей сульфонов позволит в дальнейшем подобрать низкоплавкие составы, перспективные как растворители для источников тока. Также эти данные будут необходимы и для оптимизации экстракционных процессов. Поэтому целями настоящей работы были определение параметров плавления чистых алифатических сульфонов и проверка гипотезы о существовании твёрдых растворов в системе сульфон-сульфон.

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

- 1) Провести очистку методом перекристаллизации: требовалось подобрать наиболее эффективный растворитель и подтвердить чистоту конечного продукта (методом ДСК).
- 2) определить чистоту 6 алифатических сульфонов. Эта задача решалась с помощью дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК), газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ МС) и протонного ядерно-магнитного резонанса (ЯМР),
- 3) Изучить фазовые равновесия на примере одной 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. 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) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	31,9 ± 1,6 / 30,9 ± 0,5 (лит.)	44,8 ± 0,2 / 43,0 ± 0,1 (лит.)	99,82 / 99,87
2	(i-Bu) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	18,3 ± 0,9	17,9 ± 0,2	99,76
3	(n-Bu)(n-Am)SO <sub>2</sub>	39,6 ± 2,0	60,7 ± 0,2	99,68
4	(n-Bu)(i-Am)SO <sub>2</sub>	19,9 ± 1,0	11,6 ± 0,2	99,80
5	(i-Am)(i-Bu)SO <sub>2</sub>	19,9 ± 1,0	11,9 ± 0,2	99,70
6	(i-Am) <sub>2</sub> SO <sub>2</sub>	21,3 ± 1,1	30,4 ± 0,2	99,86

Методом ДСК были получены данные для фазовых равновесий ди-н-бутилсульфон – н-амил-н-бутилсульфон и построена фазовая диаграмма этой системы (эвтектического типа с областями гомогенности, рис.1). Существование твёрдых растворов в этой системе на основе (n-Am)(n-Bu)SO<sub>2</sub> было подтверждено методом РФА. Эвтектическая точка приходится на ~ 32% (n-Am)(n-Bu)SO<sub>2</sub>, 39±1°С. Области твердых растворов нуждаются в дальнейшем уточнении.

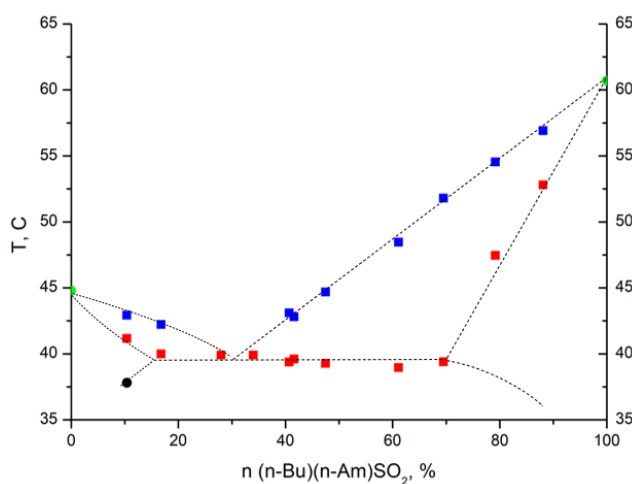


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы (n-Am)(n-Bu)SO<sub>2</sub> – (n-Bu)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>

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 одной системы. Из проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Полученные параметры плавления пригодны для использования в термодинамическом моделировании и для 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 состоянии), что следует учесть при расчете фазовых равновесий в многокомпонентных системах;
3. Как минимум одна из двухкомпонентных систем не имеет сплошную область гомогенности и представляет собой систему с эвтектикой, что может позволить устранить недостаток большинства сульфонов как растворителей – высокую температуру кристаллизации - используя смесь 2 и более сульфонов.

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



1. Шакирова Ю.Д. *Получение ориентированных пленок  $\text{CuCrO}_2$  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](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
2. Шакирова Ю.Д., Корсаков И.Е. *Ориентированные пленки  $\text{CuCrO}_2$  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. Korsakov I., Kytin V., Kubalchinky V., Kondratieva D., Kohan D., Zaytsev V., Pavlikov A., Konstantinova E., Grigoriev A., Bourova L., Mankevich A., Shakirova Ju., Putilove A. *p-type TCO:  $\text{CuCr1-xMgxO2}$  ceramics and epitaxial thin films* // **MSU-IFW-ILTPE Joint Workshop: Synthesis, Theoretical Examination and Experimental Investigation of Emergent Materials**. Book of Abstracts. ISBN 978-5-9909981-3-1. М.: "КЛУБ ПЕЧАТИ"
4. Шакирова Ю.Д. *Получение тонких пленок хромита меди (I)  $\text{CuCrO}_2$  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](http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

## **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 ФЗЗ, 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 (АОА) 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); 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 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 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 рассчитывать длину оптического пути сформированной плёнки и изменять напряжение анодирования в соответствии с заданным профилем анодирования  $U(L)$ .

При помощи режима анодирования  $U(L)$  была синтезирована серия фотонных кристаллов, где профиль напряжения от длины оптического пути представлял собой синусоиду в диапазоне напряжений от 10 до 15 В с различной величиной периода, соответствующего заданному положению ФЗЗ. Общее время синтеза устанавливалось таким образом, чтобы быть больше времени анодирования  $\sim$  на 1 час и составляло от 3 до 17 часов. 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 (диапазон напряжений – 10 – 15 В). 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 ФЗЗ 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. Диапазон напряжений анодирования составлял от 7 до 18 В, так как при усреднении большого количества синусоид напряжение изменяется в более узком интервале напряжений. Для выравнивания интенсивностей пиков ФЗЗ использовались весовые коэффициенты. Вес для самой длинноволновой ФЗЗ был в два раза больше веса самой коротковолновой ФЗЗ. Полученные образцы были изучены с помощью спектрофотометрии: 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 ФЗЗ 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 (на момент опубликования статьи), так и для оптических микрорезонаторов на основе анодного оксида алюминия. Была продемонстрирована возможность создания фотонно-кристаллических гетероструктур с 14 независимыми ФЗЗ. Высокая относительная точность расположения ФЗЗ на оптических спектрах пропускания и отражения в диапазоне 250 – 1100 нм, достигнутая при использовании режима анодирования  $U(L)$  с учётом дисперсии показателя преломления, позволяет использовать фотонно-кристаллические гетероструктуры в качестве 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 такие структуры в качестве основы для высокочувствительных сенсоров и оптических систем.

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

1. Kushnir S.E., Komarova T.Y., Napolskii K.S. *High-quality-factor anodic alumina optical microcavities prepared by cyclic anodizing with voltage versus optical path length modulation* // **Journal of Materials Chemistry C**. 2020. V. 8. № 12. P. 3991–3995. <https://doi.org/10.1039/C9TC07079F>
2. 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. P. 12107–12107. <https://doi.org/10.1039/C8TC04246B>
3. Комарова Т.Ю., Кушнир С.Е., Саполетова Н.А., Росляков И.В., Напольский К.С. *Получение цветных декоративных покрытий на поверхности алюминиевого сплава А5 с использованием режима анодирования с модуляцией напряжения в зависимости от длины оптического пути в плёнке,  $U(L)$*  // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»**. 13-17 апреля 2020 г. [Электронный ресурс]. – (в печати)
4. Комарова Т.Ю., Кушнир С.Е., Напольский К.С. *Получение фотонно-кристаллических структур с высокими коэффициентами добротности путём анодирования алюминия в растворе 2М  $H_2SO_4$*  // **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
5. 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\\_fgJ1FessjKRi/view](https://drive.google.com/file/d/1VQR0ZsPKjRztv79Q1d9_fgJ1FessjKRi/view)
6. Кушнир С.Е., Комарова Т.Ю., Напольский К.С. Синтез фотонно кристаллических структур путем анодирования алюминия в растворах серной кислоты // ЛШ 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. [http://fks2019.pnpi.spb.ru/media/Sbornik\\_FKS\\_2019.pdf](http://fks2019.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_FKS_2019.pdf)
  7. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
  8. Напольский К.С., Кушнир С.Е., Пчелякова Т.Ю. Одномерные фотонные кристаллы на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // ЛШ 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. [http://fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik\\_tezisov\\_Shkola\\_FKS-2018.pdf](http://fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_tezisov_Shkola_FKS-2018.pdf)
  9. Пчелякова Т.Ю. Синтез фотонно-кристаллических структур путём анодирования алюминия в растворах серной кислоты // ЛШ 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. [http://fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik\\_tezisov\\_Shkola\\_FKS-2018.pdf](http://fks2018.pnpi.spb.ru/media/Sbornik_tezisov_Shkola_FKS-2018.pdf)
  10. 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/>
  11. 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/>
  12. 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>
  13. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

14. 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

## **Термодинамическое моделирование систем на основе переходных металлов с использованием модели подрешёток**

*Федоровский А.Г.*

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

Многокомпонентные системы, содержание фазы переменного состава, представляют большой интерес. Область возможных составов таких фаз зачастую довольно широка, и для их термодинамического описания необходимо применение специальных моделей, пригодных для описания фаз переменного состава. Термодинамические модели в ряде случаев позволяют упростить оптимизацию условий получения материалов (сплавов, керамик, солей и т.п.) за счёт предсказания фазовых и химических равновесий в заданных условиях. Традиционно для этих целей применяются полиномиальные модели, достоинством которых является их простота. Но в тех случаях, когда энтропия смешения сильно отличается от идеальной, их использование представляет сложности. Одной из наиболее распространённых моделей, учитывающей отклонения энтропии смешения от идеальной, является модель подрешёток. В ней фаза переменного состава рассматривается составленной из одной или нескольких различных подрешёток, часто на основе структурных данных. Данная модель используется в том числе для описания систем на основе переходных металлов, в которых образуются сплавы и керамики, представляющие как научный, так и практический интерес. Однако, на данный момент существует ограниченное количество программных реализаций модели подрешёток, преимущественно представляющих собой коммерческие продукты, причём, в основном с ограниченными возможностями применения модификаций модели подрешёток.

Таким образом, целью работы является создание программной реализации модели подрешёток, её тестирование на содержащих переходные металлы системах и построение с её помощью термодинамических моделей квазибинарных систем  $Y_2O_3$ - $Y_2S_3$  и  $Sm_2O_3$ - $Sm_2S_3$ . Выбор систем на основе переходных металлов обусловлен частым применением модели подрешёток для их термодинамического моделирования, а систем  $Ln_2O_3$ - $Ln_2S_3$  ( $Ln = Y, Sm$ ) – возможностью использования фаз  $Ln_2O_2S$  в качестве матрицы для создания лазерных люминофоров. Кроме этого,  $Sm_2S_3$  используется в высокочувствительных тензометрических датчиках, деградацию которых в кислородной атмосфере можно приблизить равновесиями в системе  $Sm_2S_3$ - $Sm_2O_3$ .

Ключевую роль в работе играет формализм энергий Гиббса фаз переменного состава для модели подрешёток, впервые предложенный Тёмкиным и развитый Хиллертом. Он основан на смешении нескольких предельных составов в нескольких подрешётках, причём число внутренних переменных, задающих распределение составляющих (атомов, ионов и т.п.) по подрешёткам при этом может быть больше, чем число компонентов. Первым этапом работы была реализация формализма на языке программирования MATLAB и тестирование реализации на бинарных системах Fe-Cr, Y-O, Cr-Ta, Mo-Zr. Для нахождения связи внутренних переменных с составом фазы использовались уравнения материального баланса и электронейтральности. В случае наличия внутренних степеней свободы в фазе, то есть, если её компонентный состав не задаёт однозначное распределение составляющих по подрешёткам, использовалась численная минимизация энергии Гиббса для заданного состава. Фазовые диаграммы



систем, включающих фазы с подрешётками, строились с помощью метода выпуклых оболочек. Вторым этапом работы было построение термодинамических моделей систем  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}$ ) с помощью подхода CALPHAD, в котором выражения для энергий Гиббса фаз строятся на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам фаз. Оптимизация параметров термодинамических моделей производилась методом наименьших квадратов в среде MATLAB.

В результате работы были разработаны и реализованы алгоритмы расчета мольных долей составляющих в подрешётках при заданных компонентном составе, числе и ёмкостях подрешёток, что дало возможность вычислять энергию Гиббса фаз в модели подрешёток. Это позволило построить фазовые диаграммы систем Fe-Cr и Y-O на основе моделей подрешёток и литературных параметров стабильности: энергий Гиббса предельных составов и параметров избыточной энергии Гиббса. Также были разработаны средства проведения минимизации энергии Гиббса в каждой точке ( $x, T$ ) фазовой диаграммы. С использованием моделей подрешёток на основании литературных данных о параметрах стабильности были построены диаграммы систем Cr-Ta и Mo-Zr с фазами Лавеса, имеющими неоднозначно определённый внутренний состав. Также на основе экспериментальных фазовых диаграмм и данных калориметрических анализов были найдены параметры стабильности для моделей фаз в системах  $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, была достигнута цель создания программной реализации модели подрешёток, с использованием которой были методом выпуклых оболочек построены фазовые диаграммы систем Fe-Cr, Y-O, Cr-Ta и Mo-Zr. Сильными сторонами разработанной программы являются поддержка подрешёток переменного состава и нелинейных уравнений материального баланса. Сравнение их с литературными диаграммами показало корректность реализации как для простых случаев, так и для фаз со внутренними степенями свободы. Также была достигнута цель построения термодинамических моделей систем  $\text{Y}_2\text{S}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{S}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ . На основании найденных путём оптимизации параметров модели были построены теоретические фазовые диаграммы этих систем.

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

1. Васильев А.В., Федоровский А.Г., Сычева А.А., Трусков Л.А., Анохин Е.О., Казин П.Е. *Изучение фазообразования в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$*  // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.** 2016. Т. 8. С. 82-87. <https://physchemaspects.ru/archives/2016/fh-2016.pdf>
2. Федоровский А.Г. *Магниторезистивная стеклокерамика на основе  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$*  // **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
3. Федоровский А.Г. *Магниторезистивная стеклокерамика на основе  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$*  // **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

# 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) и структурами с солевыми включениями (salt-inclusion solids) активно исследуются в связи с необычной кристаллохимией и широким разнообразием свойств (катализ, селективное разделение и сорбция, низкоразмерный магнетизм и т.д.). Наиболее перспективны соединения, содержащие катионы со стереохимически активной неподеленной парой электронов, катионы с более регулярным окружением и галогенид-анионы. Среди магнетиков с нетривиальными структурами подробно изучены селенитные и теллуритные производные меди и РЗЭ, при этом первые могут быть относительно легко получены методами «мягкой химии». 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. На текущий момент 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 расширения семейства слоистых гидроселенит-галогенидов ШЗМ – меди ( $3d^9$ ) и теллурит-галогенидов РЗЭ – марганца ( $3d^5$ ), а также поиск соединений немагнитных аналогов – цинка и кадмия ( $nd^{10}$ ). Использовали следующие аналогии: селенит ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ) – гидрофосфонат ( $\text{HPO}_3^{2-}$ ), теллурит – ( $\text{TeO}_3^{2-}$ ).

Поиск соединений ( $\text{M}^{\text{I}}\text{X}[\text{M}^{\text{II}}(\text{HSeO}_3)_2]$ ) ( $\text{M}^{\text{I}}$  – щелочной металл или аммоний; X – Cl или Br,  $\text{M}^{\text{II}} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) 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  $\text{Cu}^{2+}$ , зависят 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 халькоменита  $\text{CuSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  даже в сильнокислых средах. С другими переходными металлами в этих условиях кристаллизуются двойные галогениды.

Не менее интересными оказались составы и структуры «побочных продуктов» растворного синтеза. соединения  $\text{Ca}(\text{HSeO}_3)\text{Cl}$  и его кристаллогидрат, а также «молекулярные неорганические каркасы»  $\text{KX} \cdot 2\text{H}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{CsCl} \cdot \text{H}_2\text{SeO}_3$ , структура которых также является слоистой. Это первый пример образования подобных структур с молекулярной селенистой кислотой. Поиски фосфитных аналогов привели к восстановлению  $\text{Cu}^{\text{II}}$  до  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

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 слоистого теллурит-галогенида марганца  $\text{Nd}_2(\text{TeO}_3)_2\text{MnCl}_4$ . Его структура характеризуется сильным разупорядочением



в подрешетке  $Mn^{2+}$ , которое возникает вследствие размерного несоответствия между катионными и анионными слоями и снижает вероятность магнитного упорядочения катионов марганца.

Поиск теллурид-галогенидов РЗЭ – стронция привел к обнаружению нового семейства  $SrLn_4(TeO_3)_4Cl_2$ , относящихся к новому структурному типу.

Структуры всех 22 новых соединений решены методом монокристаллической рентгеновской дифракции.

Резюмируя, можно сказать, что в пределах родственных по структуре и/или составу семейств дизайн новых представителей может опираться на структурные аналогии. Кроме того, при всем разнообразии составов и структур сочетание неподеленной пары электронов и галогенид-анионов приводит к образованию низкоразмерных соединений.

### 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. <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  $(AX)[Cu(HSeO_3)_2]$  ( $A = Na, K, NH_4, Rb, Cs; X = Cl, Br$ ) layered copper hydrogen selenite halides.* // **Zeitschrift für Kristallographie** 2019. В. 234. S. 739-747. <https://doi.org/10.1515/zkri-2019-0042>
3. Markovski M.R., Siidra O.I., Charkin D., Vladimirova V., Tsirlin A.A., Grishaev V.  *$Li_2(Se_2O_5)(H_2O)_{1.5} \cdot CuCl_2$ , a salt-inclusion diselenite structurally based on tetranuclear  $Li_4$  complexes* // **Dalton Trans.** 2020 (принято к печати). <https://doi.org/10.1039/D0DT01260B>
4. 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. 145. [https://www.ksc.ru/xrd2019/include/files/book\\_of\\_abstracts\\_xrd2019.pdf](https://www.ksc.ru/xrd2019/include/files/book_of_abstracts_xrd2019.pdf)

## 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 наноэлектроники. 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 токоёмником, 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  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01 М HCl,  $\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x$  – 0,005 М  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 М  $\text{NiSO}_4$ , 0,6 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

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  $\text{HfO}_2$  тонким слоем (10 нм) на поверхности пор и непосредственно на нити, нанесённые на подложку. Удалось добиться ровного и сплошного покрытия по всей длине нити, а при нанесении на поверхность пор матрицы наблюдается неполное заполнение, что возможно решить за счёт изменения параметров осаждения. Аттестацию образцов проводили методами РСМА и Оже-спектроскопии. На данный момент эффект джозефсона наблюдали на сегментах Au и Cu, получены температурные зависимости критического тока для слабой связи на основе Au.

### Публикации студента [https://istina.msu.ru/profile/Kochi\\_German/](https://istina.msu.ru/profile/Kochi_German/):

1. Kondratiev P.K., Klimenko A.A., Kochi G.V., 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 Cu 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](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](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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

## **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 Са, Ва, Тl имеет критическую температуру 120 К и обладают лучшей стабильностью по кислороду, чем YBCO. К сожалению, методик получения ориентированных тонких пленок Тl-ВТСП пока не разработано.

Целью данной работы является разработка методики нанесения получения тонких пленок сложных оксидов и фторидов Са, Ва, Си 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) Са, Ва, Си в карбоновых кислотах (уксусной и пропионовой) и спиртах (метанол, изопропанол) с добавкой диэтилентриамин (DETA), моноэтаноламина (MEA), диэтаноламина (DEA), триэтаноламина (TEA).

Синтез исходных ацетатов и трифторацетатов Са и Ва проводили по реакциям:

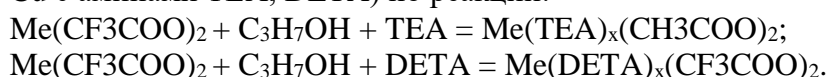
$$\text{CaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} (60\% \text{ p-p}) = \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{BaCO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} (60\% \text{ p-p}) = \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O};$$

$$\text{CaCO}_3 + 2\text{CF}_3\text{COOH} (35\% \text{ p-p}) = \text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O};$$

$$\text{BaCO}_3 + 2\text{CF}_3\text{COOH} (35\% \text{ p-p}) = \text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

Из трифторацетатов в дальнейшем получали комплексные соединения Са, Ва, Си 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  $\text{CuO}$ ,  $(\text{BaCa})\text{CO}_3$  и  $\text{BaCO}_3$ , а дальнейший обжиг до 1000°C приводит к фазам  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{CaCuO}_2$  и  $\text{BaCO}_3$ .

Для нанесения пленок использовались растворы ацетатов и трифторацетатов Ca, Ba, Cu в изопропанолe с ТЕА с ДЕА, с МЕА, с ДЕТА, в уксусной кислоте с ДЕТА, в пропионовой кислоте с ТЕА 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 Me:ДЕТА(ТЕА, ДЕА, МЕА) 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  $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой. Однако в случае нанесения трифторацетатов, пленки наносились только на подложке  $\text{LaAlO}_3/\text{MgO}$ /Хастеллой. Также была исследована вязкость раствора на основе трифторацетатов с ТЕА при нагревании и охлаждении и при стоянии на воздухе, изменения которой оказались незначительными.

Из всех исследованных систем прекурсоров раствор на основе ацетатов Ca, Ba, Cu в пропионовой кислоте с ТЕА и раствор на основе трифторацетатов Ca, Ba, Cu в изопропанолe с ТЕА показали наилучшие результаты по равномерности пленок. Однако, по данным рентгеноспектрального микроанализа, в пленках из раствора ацетатов 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)**, Тезисы, Москва, Россия, 24-28 июня 2019. С. 51. <https://ineos.ac.ru/en/conferences/23-activity/1325-eicc-5-en>
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. С. 277-278. <http://astu.org/Content/PageInstitute/5959>

# 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., н.с. Япрынцев А.Д.

Слоистые гидроксосоединения редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) — новый класс слоистых анионообменных соединений, которые являются аналогами слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Структура этих соединений характеризуется наличием положительно заряженных металл-гидроксидных слоёв, между которыми находятся отрицательно заряженные ионы, которые могут быть заменены на остатки различных органических и неорганических кислот. Значительный интерес к СГ РЗЭ связан с возможностью сочетания уникальных свойств лантанидов (люминесцентных, магнитных, каталитических), обусловленный их электронным строением, и находящийся 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 тербий или европий, приводит к сенсбилизации их люминесценции. Присутствие гадолиния в составе СГ РЗЭ позволяет увеличить эффективность сенсбилизации люминесценции Tb<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup> бензолкарбоксилатами. Однако, к настоящему времени отсутствует информация о возможностях получения тройных СГ РЗЭ (Eu, Tb, Gd), содержащих анионы бензолкарбоксилатов и сульфобензоатов.

Целью данной работы является установление закономерностей изменения структуры и люминесцентных свойств тройных слоистых гидроксидов РЗЭ Gd<sub>2-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>(OH)<sub>5</sub>A·nH<sub>2</sub>O (x, y=0, 0.1, 0.3, 0.7, 0.9, 1, A = хлорид, 4-сульфобензоат) от их химического состава.

Синтез слоистых гидроксохлоридов (СГХ) РЗЭ проводили методом гомогенного осаждения в условиях ГТМВ обработки при 140 °С. Полученные гидроксохлориды РЗЭ подвергали взаимодействию с водными растворами 4-сульфобензоата калия при температурах 95-150 °С. Анализ состава, структуры и свойств полученных порошков осуществляли с использованием методов рентгенофазового анализа (РФА), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), ИК-спектроскопии, термического анализа, растровой электронной микроскопии и люминесцентной спектроскопии.

В результате работы впервые методом гомогенного осаждения в условиях ГТМВ-обработки получен непрерывный ряд твердых растворов тройных слоистых гидроксохлоридов РЗЭ состава Gd<sub>2-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>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 коррелируют со степенью гидратированности СГХ, меняется нелинейно в зависимости от усредненного радиуса катиона РЗЭ, достигая максимума в области составов твердых растворов СГХ Gd<sub>0.3</sub>Eu<sub>1.6</sub>Tb<sub>0.1</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>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<sup>3+</sup> и Eu<sup>3+</sup>. Цветовые координаты люминесценции слоистых гидроксидов Eu-Gd-Tb зависят от содержания гадолиния и температуры: в спектрах испускания Gd<sub>2-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O (x+y>1) преобладают полосы люминесценции европия, для Gd<sub>2-x-y</sub>Eu<sub>x</sub>Tb<sub>y</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·nH<sub>2</sub>O (x+y<1) - полосы люминесценции тербия.



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

1. Yaprntsev 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. Yaprntsev 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 P3Э (Eu, Gd, Tb)*// **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
4. Родина А.А., Япрынцеv А.Д., *Тройные слоистые гидроксохлориды P3Э (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](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_ix_konferentcii_2019_g..pdf)
5. 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](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_viii_koferentcii_2018_g..pdf)
6. 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. [https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov\\_2017/data/section\\_35\\_10317.htm](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)
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](http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_vii_konferentcii_2017_g..pdf)

## **Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута для магнитных и оптических приложений**

*Кузнецов А.С.*

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

Ортоферрит висмута (BiFeO<sub>3</sub>, 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  $\sim 10 - 15$  и  $\sim 60 - 70$  нанометров при модификации ими прямых и инвертированных опаловых структур, соответственно. При этом большинство методов получения однофазного  $\text{BiFeO}_3$  (жидкофазное спекание, кристаллизация из раствора в расплаве, обратное соосаждение) требует обработки при высокой (не менее  $550^\circ\text{C}$ ) температуре и приводит к образованию крупных и/или сильно агрегированных частиц. Частицы ВФО с малым (около 10 нанометров) размером кристаллитов, не содержащих примесных фаз можно получить при относительно низкой (по литературным данным, от  $400^\circ\text{C}$ ) 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  $\text{BiFeO}_3$ , 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 ВФО, 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 ВФО 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  $600^\circ\text{C}$  (время обработки – 2 часа в случае температур  $400 - 600^\circ\text{C}$  и 6 часов в случае температур  $170 - 220^\circ\text{C}$ ) с предварительной обработкой на плитке при  $160^\circ\text{C}$  в течение часа или без таковой. 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  $400 - 600^\circ\text{C}$  продемонстрировано образование однофазных кристаллических частиц; при этом размер кристаллитов по Шерреру увеличивается от 10 до 18 нанометров с увеличением температуры обработки с  $400$  до  $600^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с литературными данными. С помощью динамического светорассеяния и сканирующей электронной микроскопии было установлено, что полученные нанокристаллы агрегированы и размер агрегатов составляет  $100 - 200$  нанометров. Помимо этого, выяснено, что при температуре  $400^\circ\text{C}$  небольшой (порядка нескольких процентов) недостаток хелатообразователя приводит к образованию крупных (порядка сотен нанометров – единиц микрон) частиц; исходя из дифрактограммы, выглядящей, как значительно уширенные пики, и данных сканирующей электронной микроскопии выдвинуто предположение, что они представляют собой агрегаты очень маленьких (размером порядка единиц нанометров) частиц ВФО, что было подтверждено при помощи просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции. Аналогичные частицы были получены при избытке  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  и температурах обработки  $220 - 350^\circ\text{C}$ . При проведении синтеза с предварительной термической обработкой и температуре прокаливания  $170^\circ\text{C}$  были получены аналогичные частицы, в то время, как в отсутствие предварительной стадии на дифрактограммах появляются пики примесных фаз –  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . Важно, что при низких температурах синтеза, при неизменном общем виде агрегатов нанокристаллов ВФО их распределение по размерам становится заметно более широким – так, например, на микрофотографиях образца,



синтезированного при температуре 170 °С в отсутствие предварительной обработки, фиксируется достаточное количество частиц, размеры которых делают возможным введение в инвертированные пленки.

Была исследована зависимость намагниченности образцов от приложенного поля; продемонстрировано, что при температуре 300 К в случае образца, синтезированного при 400 °С при недостатке винной кислоты в 8 %, который, по данным просвечивающей микроскопии, состоит исключительно из нанокристаллов размером 2 – 4 нанометра, в поле величиной 18 кОе не достигается насыщения и общая намагниченность остаётся довольно слабой (около 0.07 электромагнитных единиц на грамм); в случае однофазных образцов, содержащих, по данным ТЕМ, некоторое количество кристаллитов размером 8 – 10 нанометров, намагниченность в поле аналогичной величины была заметно больше и составляла около 0.4 электромагнитных единиц на грамм. Наконец, для полученного при 170 °С в отсутствие предварительной обработки на плитке образца была зафиксирована наибольшая намагниченность – около 3.4 электромагнитных единиц на грамм; вероятно, это обусловлено сочетанием наиболее высокого из наблюдавшихся в изученных образцах содержания кристаллитов размером 8 – 10 нанометров и наличия примесной фазы  $\text{V}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Помимо этого, были получены инвертированные пленки фотонных кристаллов и «дифракционных решёток»; инвертированные «дифракционные» решётки были модифицированы образцом ортоферрита висмута, обладающим наиболее выраженными магнитными свойствами, путём помещения перетёртого в агатовой ступке порошка на поверхность образцов и накапывания этанола; внедрение некоторой части наночастиц в структуру дифракционной решётки было подтверждено появлением отклика получаемой дифракционной картины на поле постоянного магнита.

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 и произведена модификация их магнитными частицами.

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

1. Селюков А.С., Данилкин М.И., Елисеев С.П., Кузнецов А.С., Графова В.П., Климонский С.О., Вайнер Ю.Г., Васильев Р.Б., Витухновский А.Г. *Динамика релаксации люминесценции планарных и свернутых нанокристаллов CdSe в матрице фотонного кристалла* // **Квантовая электроника**. 2020. №3. С. 252 - 255. <http://mi.mathnet.ru/qe17216>
2. Selyukov A.S., Danilkin M.I., Eliseev S.P., Kuznetsov A.S., Grafova V.P., Klimonsky S.O., Vainer Yu G., Vasiliev R.B., Vitukhnovsky A.G. *Luminescence relaxation dynamics for planar and rolled-up CdSe nanocrystals in a photonic-crystal matrix* // **Quantum Electronics**. 2020. №3. P. 252 – 255. <https://doi.org/10.1070/QEL17255>
3. Кузнецов А.С. *Синтез нанокристаллического ортоферрита висмута разложением тартратных комплексов* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020»** (в печати)
4. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm)
5. 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](http://www.apinch.ru/?page_id=329)
6. **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
7. **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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_35_10317.htm)

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

*Абрамович М.С.*

Руководители: 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 золота в качестве транспортных материалов. Кроме того, присоединение комплексов переходных металлов к поверхности золота позволяет использовать данные комплексы как материалы 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 с различными линкерами, изучение их цитотоксичности и возможности их адсорбции на поверхности золота. Для достижения обозначенной цели были поставлены следующие задачи: разработать оптимальную методику получения органических лигандов, получить и охарактеризовать КС меди с полученными лигандами и изучить их физико-химические и биологические свойства. В качестве объектов исследования были выбраны координационные соединения меди с лигандами трех структурных типов на основе бензотиазола. В качестве лигандов I типа были выбраны производные 2-пиридинбензотиазола, которые содержат гидрофильные линкеры: полиэтиленгликольный линкер или фрагмент этилового эфира уксусной кислоты (Рис. 1а). Лиганды II и III типов имеют в своей структуре полиметиленовые линкеры и серосодержащую функциональную группу, благодаря которой комплексы с данными лигандами могут быть адсорбированы на поверхности золота (Рис. 1 б, в).

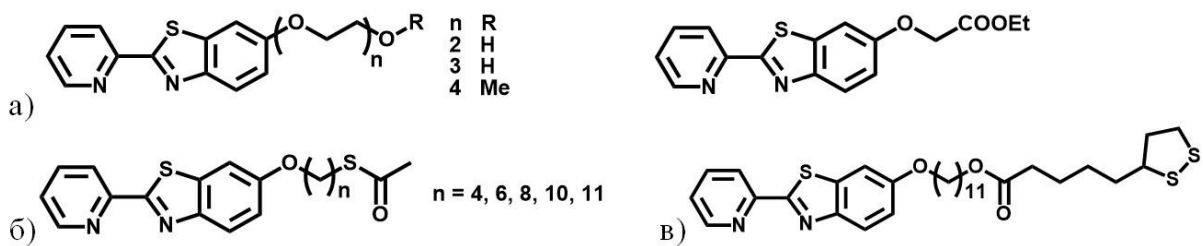


Рис. 1 Структура лигандов: а) I типа, б) II типа, в) III типа

На основании ретросинтетического анализа, в качестве исходного соединения был выбран 6-гидрокси-2-(пиридин-2-ил)бензотиазол **4**, схема синтеза которого была разработана на основании литературных данных и в дальнейшем оптимизирована. Лиганды I структурного типа были получены реакцией исходного фенола **4** с этиловым эфиром бромуксусной кислоты или тозилрованными полиэтиленгликолями в присутствии карбоната калия или цезия. Путем алкилирования бензотиазола **4**  $\alpha,\omega$ -дибромалканами с последующей реакцией с тиацетатом калия или сложным эфиром липоевой кислоты и 11-бромундеканола-1 были получены лиганды II и III структурных типов, соответственно (Рис. 2).

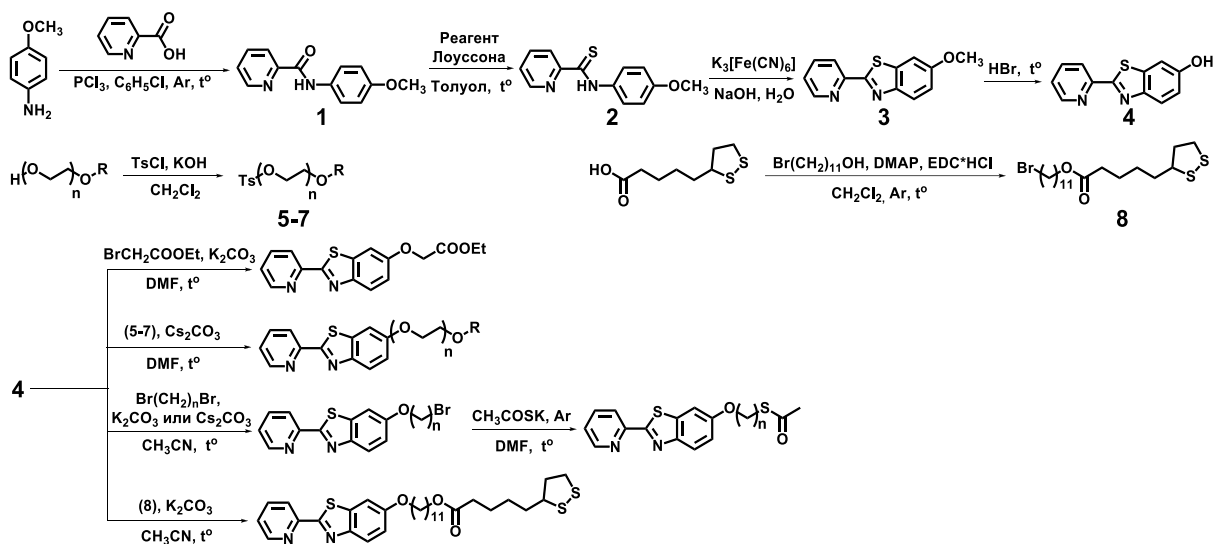


Рис. 3. Схема синтеза лигандов

С полученными лигандами I типа, а также исходными бензотиазолами **3** и **4** были получены комплексы меди путем кипячения лигандов и солей меди в этаноле в течение 2-3 часов. Состав и структура полученных комплексов был подтвержден методами элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии. Для полученных лигандов и комплексов было проведено исследование цитотоксичности. Исследованные комплексы показали хорошую цитотоксичность, большую по отношению к линии клеток рака молочной железы MCF-7 по сравнению с цисплатином.

После подтверждения цитотоксичности 2-пиридинбензотиазолов были получены лиганды II и III типов. Оптимизация алкилирования проводилась на примере реакции бензотиазола **4** 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  $\alpha,\omega$ -дибромидами с триацетатом калия, в результате чего были успешно получены целевые лиганды I типа.

Таким образом, была разработана и оптимизирована схема синтеза новых органических лигандов с гидрофильными и полиметиленовыми линкерами. По данной схеме были получены с хорошими выходами новые соединения, состав и структура которых была подтверждена по совокупности методов  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии высокого разрешения. С рядом полученных лигандов были получены комплексы меди, которые продемонстрировали высокую цитотоксичность против клеточной линии MCF-7.

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

1. Salimova I.A., Berezina A.V., Barskaya E.S., Abramovich M.S., Lyssenko K.A., Zyk N.V., Beloglazkina E.K. *Syntheses of terpyridine-pyridylbenzothiazole linked ditopic ligands and their copper(II) complexes* // **Polyhedron**. 2020. V. 179. № 114403. P. 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114403>
2. 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-пиридилметилден-2-(метилтио)имидазолонowymi фрагментами* // **Известия Академии наук. Серия химическая**. 2019. № 12. С. 2370-2373. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2714-x>
3. 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>
4. 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 пиридилметиленимидазолонowymi и гетарилазолонowymi 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](http://mobi-chem.org/images/conf_papers2019.pdf)
5. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm)
6. 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>
7. 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](https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2017/data/section_12_10951.htm)
8. 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

# Получение тонких плёнок гексагонального $\text{LuFeO}_3$ 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  $h\text{-LuFeO}_3$  (сегнетоэлектрическая фаза гексагональной модификации) и тонкопленочных гетероструктур с ферромагнитными фазами  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{LuFe}_2\text{O}_4$  на монокристаллических подложках  $\text{YSZ}(111)$  методом МOCVD и исследование их микроструктуры и мультиферроидных свойств в зависимости от условий осаждения.

В качестве прекурсоров использованы растворы дипивалоилметанатов лютеция 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.

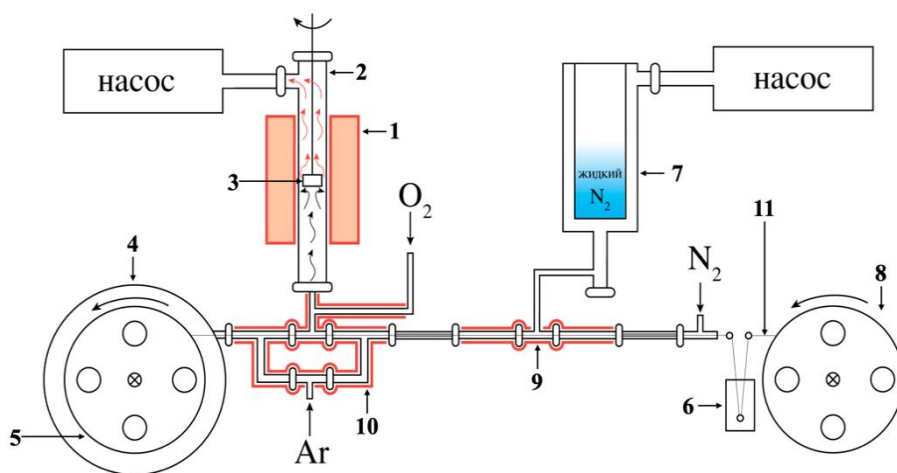


Рис. 1. Принципиальная схема МOCVD установки с новым устройством поставки прекурсоров. 1 – печь реактора, 2 – трубчатый реактор, 3 – держатель подложки, 4 – вакуумный кожух принимаемой катушки, 5 – принимающая катушка, 6 – резервуар с раствором прекурсоров, 7 – азотная ловушка, 8 – подающая катушка,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

В ходе экспериментов получены гетероструктуры с архитектурой YSZ(111)/h-LuFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/h-LuFeO<sub>3</sub> и YSZ(111)/h-LuFeO<sub>3</sub>/LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Результаты рентгеновской дифракции показали, что все слои гетероструктур высокоориентированы (наблюдаются только рефлексы от плоскостей серии 00l), а кристаллографическая ось с фаз LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> перпендикулярна плоскости подложки и совпадает с осью с h-LuFeO<sub>3</sub>, 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-LuFeO<sub>3</sub> и его тонкопленочных гетероструктур с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и LuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**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