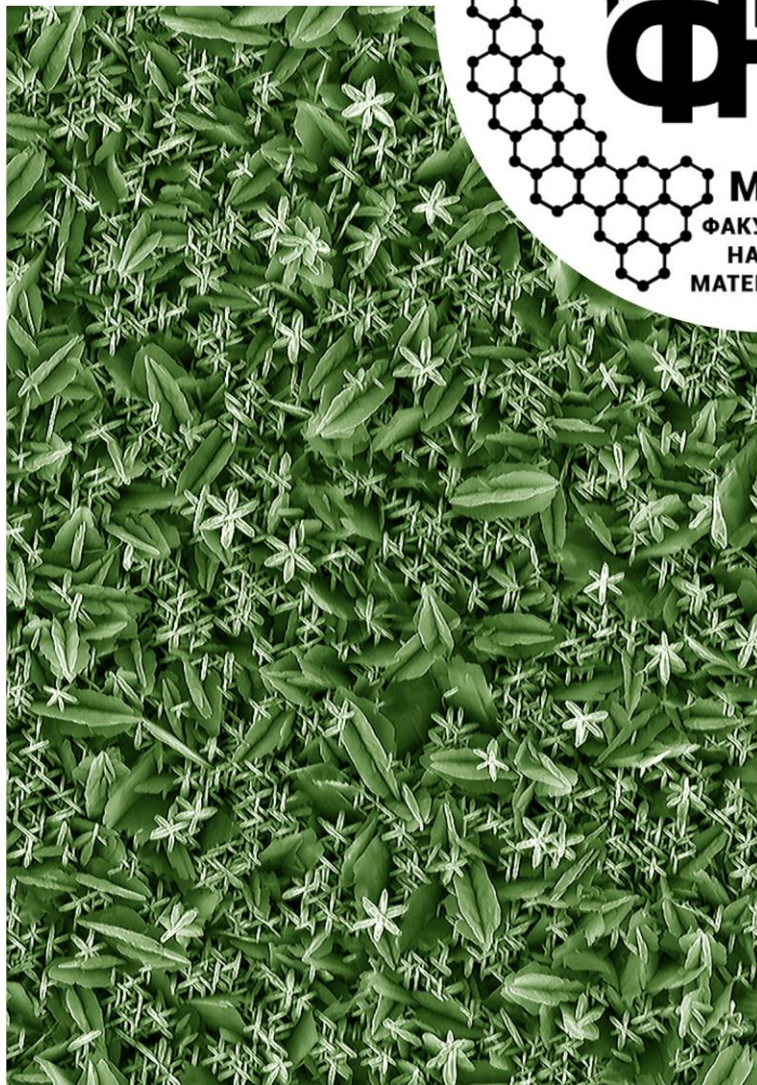
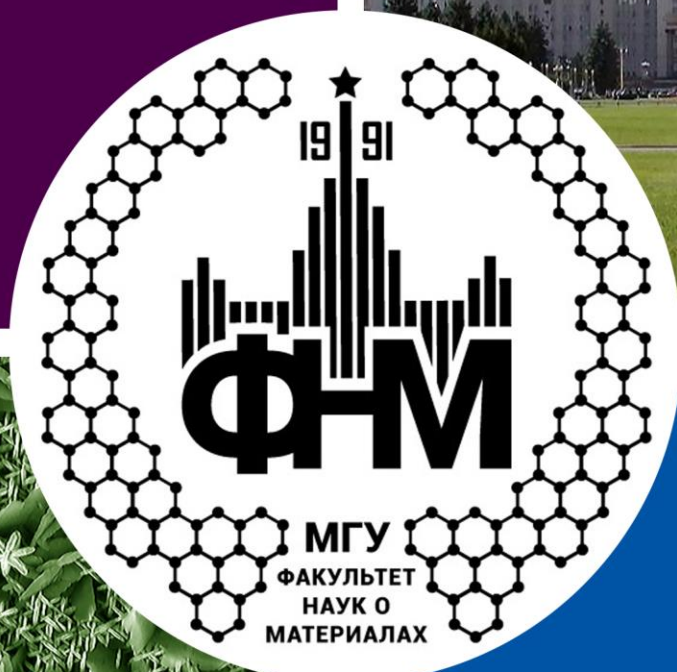


Материалы к
защитам выпускных
квалификационных
работ бакалавров
2022



**Факультет
наук о
материалах
МГУ**

www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru

СОДЕРЖАНИЕ

Подготовка бакалавров на Факультете наук о материалах МГУ.....	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	5
Расписание защит квалификационных работ бакалавров.....	6
6 июня (понедельник)	6
7 июня (вторник)	7
8 июня (среда).....	8
9 июня (четверг)	9
Аннотации квалификационных работ бакалавров	10
Львов Л.О.....	10
Максимов Н.М.....	11
Фетисова В.Э.	12
Гужеченко А.Т.....	14
Рубцов И.Д.....	15
Олейниченко К.Н.	16
Кадакина А.В.....	17
Киреев В.Е.	19
Поташников А.А.	20
Ординарцев А.А.	21
Назаров М.А.	23
Голубчиков Д.О.....	24
Мороз Ю.Д.....	26
Немыгина Е.М.	27
Шикина Е.В.	29
Никифоров А.В.....	30
Шнейдерман А.А.....	32
Ефимова А.С.....	33
Вяльцев М.Б.....	34

ПОДГОТОВКА БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Естественнонаучная направленность подготовки сосредоточена на химии, физике и механике. Пересечение областей этих дисциплин – это основное поле экспериментальной работы учащихся. Именно по такой схеме происходит подготовка студентов. Сегодня это двухступенчатая система «бакалавриат-магистратура».

Программа обучения бакалавров включает базовую (157 зач.ед.) и вариативную (47 зач.ед.) части¹. Здесь содержатся дисциплины общекультурной, общенаучной и профессиональной подготовки. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – это обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. Место выполнения научной работы неограниченно своим факультетом. Студенты уже с первого семестра могут работать в лабораториях химического, физического факультетов, институтов РАН и других, согласованных с администрацией, организаций. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций бакалавров-выпускников за 2015-2022 годы представлено в таблице.

Сведения о бакалаврах ФНМ

	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022
Общее число студентов	20	21	19	26	19	19	22	19
Число студентов с публикациями	20	20	19	24	19	19	21	18
Общее число публикаций (статей)	132 12	135 16	122 11	185 27	140 23	86 25	187 32	94 13
Оценки за защиту диплома								
«отлично»	19	18	17	26	17	18	18	
«хорошо»	1	2	1	0	2	1	3	
«удовлетворительно»	0	1	1	0	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	7	9	5	9	9	9	8	
Число дипломов с отличием	3	9	3	11	3	4	9	

В 2022 году выпускные квалификационные работы будет защищать 19 бакалавров факультета. Общее число публикаций составляет 94, из них 13 статей. Работы выполняли на кафедрах неорганической химии, электрохимии,

¹ http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/study/curriculum/bach_curr.pdf

высокомолекулярных соединений, радиохимии, физической химии Химического факультета МГУ, лаборатории новых материалов для солнечной энергетики Факультета наук о материалах МГУ, Институте металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова, Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая доктором химических наук, главным научным сотрудником ИОНХ РАН Кецко Валерием Александровичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, научный сотрудник Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова Харченко Андрей Васильевич.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ
ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ
по направлению 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»**

1	Кецко Валерий Александрович – председатель	д.х.н., г.н.с., ИОНХ РАН
2	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., проф., зав. каф., ФНМ МГУ // профессор, Воронежский ГУ
3	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, д.т.н., проф., зав. каф., МИСИС
4	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., проф., зав. каф., ФНМ МГУ // с.н.с. ИОНХ РАН
5	Иванов Владимир Константинович	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор ИОНХ РАН
6	Пономаренко Сергей Анатольевич	чл.-корр. РАН, д.х.н., директор Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
7	Калинина Мария Александровна	д.х.н., проф., ИФХЭ РАН
8	Кауль Андрей Рафаилович	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ // научный руководитель ЗАО «Суперокс»
9	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., проф., ФНМ МГУ
10	Лисичкин Георгий Васильевич	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
11	Скипетров Евгений Павлович	д.ф.-м.н., профессор, Физический ф-т МГУ
12	Успенская Ирина Александровна	д.х.н., проф., зав. лаб., Химический ф-т МГУ
13	Черникова Елена Вячеславовна	д.х.н., проф., Химический ф-т МГУ
14	Шляхтин Олег Александрович	д.х.н., в.н.с., Химический ф-т МГУ
15	Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., доц., ФНМ МГУ // с.н.с. ИМЕТ РАН
16	Мальков Михаил Аркадьевич	к.т.н., доц., директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»
17	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доц., Химический ф-т МГУ
18	Филиппов Ярослав Юрьевич	к.х.н., преподаватель, Институт механики МГУ
19	Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., зам. декана ФНМ по учебной работе
20	Саранин Данила Сергеевич	к.т.н., с.н.с., НИТУ «МИСИС»
	Харченко Андрей Васильевич – секретарь	к.х.н., н.с., Химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ БАКАЛАВРОВ

6 июня (понедельник), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Львов Леонид Олегович	Синтез, микроструктура и свойства сложных нитридов титана и алюминия	Лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов, ИМЕТ РАН	к.т.н., в.н.с. Чернявский Андрей Станиславович, чл.-корр. РАН, проф. Гудилин Евгений Алексеевич	к.х.н., н.с. Лиханов Максим Сергеевич, Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Максимов Никита Михайлович	Терполимеры акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов: синтез и влияние алкилакрилата на свойства сополимеров	Лаборатория полимеризационных процессов, кафедра ВМС, Химический факультет МГУ	д.х.н., проф. Черникова Елена Вячеславовна	к.х.н., с.н.с. Богданова Юлия Геннадьевна, Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Фетисова Виктория Эдуардовна	Разработка тканевых эквивалентов на основе биополимеров для лечения диабетических и трофических поражений кожных покровов	Лаборатория керамических композиционных материалов, ИМЕТ РАН	чл.-корр. РАН, проф. Комлев Владимир Сергеевич, к.т.н., м.н.с. Тетерина Анастасия Юрьевна	к.х.н., н.с., Радулов Петр Сергеевич, ИОХ РАН
12:50 – 13:25	Гужеченко Артем Тимофеевич	Проблемы безопасности натрий-ионных аккумуляторов	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	асп., м.н.с. Рулев Алексей Антонович, к.х.н., в.н.с. Иткис Даниил Михайлович	к.ф.-м.н., с.н.с. Кондратенко Михаил Сергеевич, Физический факультет МГУ
13:25 – 14:00	Рубцов Иван Дмитриевич	Окислительное конструирование керамических термоэлектрических элементов на основе нитридов металлов подгрупп титана и ванадия	Лаборатория новых технологий металлических и керамических материалов, ИМЕТ РАН	к.т.н., в.н.с. Чернявский Андрей Станиславович, акад. РАН, декан ФНМ МГУ Солнцев Константин Александрович	к.х.н., с.н.с. Кульбакин Игорь Валерьевич, ИМЕТ РАН

7 июня (вторник), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Олейниченко Константин Николаевич	Комплексообразование $^{65}\text{Zn}^{2+}$ с конъюгатами DOTA и наночастиц Fe_3O_4 и ZrO_2	Лаборатория радиофармацевтической химии, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Алёшин Глеб Юрьевич, асп. Хабирова Софья Юрьевна	к.х.н., доц. Северин Александр Валерьевич, Химический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Кадакина Алена Валерьевна	Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды	Лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., м.н.с. Семенкова Анна Сергеевна, к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна	д.б.н., зав.каф. Толпешта Инна Игоревна, Факультет почвоведения МГУ
12:15 – 12:50	Киреев Вадим Евгеньевич	Развитие семейства многокомпонентных оксогалогенидов и оксонитратов свинца: направленный синтез и диагностика	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	к.х.н., с.н.с. Волков Сергей Николаевич, Кольский научный центр РАН
12:50 – 13:25	Поташников Александр Александрович	Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах, содержащих воду, хлориды и сульфаты магния и алюминия	Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич, асп. Нестеров Александр Владимирович	к.х.н., доц. Жирякова Марина Владимировна, Химический факультет МГУ
13:25 – 14:00	Ординарцев Артем Алексеевич	Синтез тонких плёнок состава $\text{FA}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbI}_3$ с использованием реакционных полийодидов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., м.н.с. Петров Андрей Андреевич, к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., инж. Чижов Артём Сергеевич, Химический факультет МГУ

8 июня (среда), ауд. 235 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Назаров Михаил Андреевич	Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с аprotонным электролитом	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., инж. Захарченко Татьяна Константиновна	к.ф.-м.н., с.н.с. Кондратенко Михаил Сергеевич, Физический факультет МГУ
11:40 – 12:15	Голубчиков Даниил Олегович	Создание макропористых прототипов биорезорбируемых костных имплантатов на основе композитов состава термопластичный полимер/полифосфат кальция-магния	Кафедра междисциплинарного материаловедения, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович, инж. Зуев Дмитрий Михайлович	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич, ИМЕТ РАН
12:15 – 12:50	Мороз Юлия Дмитриевна	Темплатный синтез аэрогелей на основе поли(этоксилат-триметилпропанон триакрилата) с контролируемой пористостью	ИОНХ РАН	асп. Котцов Сергей Юрьевич, к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский Сергей Олегович	к.х.н., с.н.с. Страумал Елена Андреевна, ИФАВ РАН
12:50 – 13:25	Немыгина Елизавета Максимовна	Поверхностная и объёмная пассивация гибридных галогенидных перовскитов для увеличения стабильности светопоглощающих материалов в составе перовскитных солнечных элементов	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., м.н.с. Удалова Наталья Николаевна	к.х.н., ст. преп. Берекчиян Михаил Варганович, Факультет наук о материалах МГУ
13:25 – 14:00	Шикина Елизавета Вадимовна	Перспективные бактериальные и грибковые источники получения гиалуроновой кислоты	Лаборатория углеводов и биоцидов им. академика Н.К. Кочеткова, ИОХ РАН	д.х.н., в.н.с. Тоучак Филипп Владимирович, д.х.н., проф., Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., проф. Гриднев Илья Дмитриевич, ИОХ РАН

9 июня (четверг), ауд. 221 лаб. корп. Б

Время	Бакалавр	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:40	Никифоров Артем Викторович	Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных полимеров, образуемых пропионатами меди и металлов s-блока	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович, студ. Кендин Михаил Павлович	к.х.н., ст. преп. Федотов Станислав Сергеевич, Сколковский институт науки и технологий
11:40 – 12:15	Шнейдерман Александра Анатольевна	Установление влияния паров йода на фотоиндуцированную сегрегацию в материалах состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{(1-x)})_3$	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, Факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., зав. лаб. Тарасов Алексей Борисович, м.н.с. Гришко Алексей Юрьевич	д.х.н., доц. Васильев Роман Борисович, Химический факультет МГУ
12:15 – 12:50	Ефимова Анастасия Сергеевна	Мессбауэровская диагностика колозитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($1 \leq x \leq 4$)	Лаборатория ядерно-химического материаловедения кафедра радиохимии, Химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Глазкова Яна Сергеевна, студ. Полевик Алексей Олегович	к.х.н., с.н.с. Филимонов Дмитрий Сергеевич, Химический факультет МГУ
12:50 – 13:25	Вяльцев Михаил Борисович	Композитные материалы, содержащие ароматические карбоксилаты тербия и европия, для высокотемпературной люминесцентной термометрии	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, Химический факультет МГУ	д.х.н., в.н.с. Уточникова Валентина Владимировна, студ. Целых Любовь Олеговна	д.х.н., в.н.с. Кискин Михаил Александрович, ИОНХ РАН
13:25 – 14:00	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Синтез, микроструктура и свойства сложных нитридов титана и алюминия

Львов Л.О.

Руководители: к.т.н., в.н.с. Ченрявский А.С., чл.-корр. РАН, проф. Гудилин Е.А.

$Ti_3C_2T_z$ как первый представитель семейства максенов - двумерных материалов на основе карбидов и нитридов ранних переходных металлов - был синтезирован в 2011 году. Свойства многих максенов аналогичны свойствам графена, однако физико-химические характеристики этих материалов можно «настраивать» благодаря широкой вариативности их состава. Это делает максены перспективной альтернативой графену во многих областях науки и техники. Например, они могут быть использованы в качестве электродов для литий-ионных, натрий-ионных и других аккумуляторов, а также как материалы ионисторов, в составе мембранных материалов для очистки воды, для экранирования электромагнитного излучения и т.д. Основным методом получения максенов является травление МАХ-фаз, тройных слоистых нитридов и карбидов переходных металлов. В процессе травления удаляются слабо связанные слои элемента группы А, и в структуре остаются лишь слои карбидов или нитридов переходных металлов с оставшимися терминальными группами.

Существующие подходы синтеза МАХ-фаз идентичны традиционным методам получения высокотемпературной керамики, таким как спекание или горячее прессование. Данные способы требуют использования высоких давлений и температур, что делает их достаточно технически сложными. Кроме этого, получаемые такими методами материалы содержат примеси и поры, ухудшающие свойства материала. В связи с этим интерес представляет разработка методов синтеза компактных МАХ-фаз на основе подхода окислительного конструирования, позволяющего получать компактную керамику в одну стадию путём прямого окисления металлической преформы атмосфере нужного состава, что ранее уже успешно применялось для получения компактных бинарных оксидов, нитридов и карбидов переходных металлов в других системах.

В работе исследованы новые пути получения МАХ-фаз на основе титана, алюминия и азота. Изучены получение интерметаллидов с их последующей нитридизацией, синтез нестехиометрического нитрида титана и его взаимодействие с расплавленным алюминием, а также отжиг титана с алюминием в атмосфере азота. Полученные материалы комплексно исследованы при помощи рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии и элементного анализа.

Установлено, что МАХ-фаза состава Ti_2AlN может формироваться во всех выше указанных способах синтеза при правильном подборе условий, включая температуру, времени нитридизации и отжига в аргоне. Установлены зависимости состава и морфологии продуктов, образующихся в ходе синтеза, от его условий, предложены возможные механизмы взаимодействия реагентов.

Таким образом, установлено, что с помощью методик на основе подхода окислительного конструирования возможно получение МАХ-фазы состава Ti_2AlN . Разработанные способы синтеза могут быть использованы в дальнейшем для получения МАХ-фаз других составов, а также максенов на основе различных нитридов и карбидов переходных металлов.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/Lvov_Leonid/):

1. Львов Л.О., *Новые подходы к синтезу керамик состава Ti-Al-N // XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»*, Сборник трудов. Москва, Россия, 30 ноября - 03 декабря 2021, – М: ИМЕТ РАН, 2021, с. 266-267.

2. Львов Л.О., *Синтез МАХ-фаз с использованием подхода окислительного конструирования* // XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Сборник трудов. Москва, Россия 10 - 13 ноября 2020, – М: ИМЕТ РАН, 2020, с. 110-111.
3. Львов Л.О., *Компактный карбид циркония, полученный методом окислительного конструирования* // XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов», Сборник трудов. Москва, Россия, 1 - 4 октября 2019, – М: ИМЕТ РАН, 2019, с. 144-145.
4. Львов Л.О., *Новый прекурсор для 2D-максеновых фаз: от высокотемпературных фазовых соотношений до формирования сложных нитридов.* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021»**, М.: МАКС Пресс, 2021 – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – 2000 экз. ISBN 978-5-317-06593-5.

Терполимеры акрилонитрила, акриламида и алкилакрилатов: синтез и влияние алкилакрилата на свойства терполимеров

Максимов Н.М.

Руководитель: д.х.н., проф. Черникова Е.В.

В последние десятилетия наблюдается рост интереса к высокомодульным и высокопрочным углеродным волокнам (УВ), которые используются для создания конструкционных композиционных материалов для авиа- и космической техники, центрифуг для атомных электростанций и т.д. Одним из наиболее популярных источников получения УВ являются сополимеры акрилонитрила (АН). Несмотря на то, что разные сополимеры АН известны уже не одно десятилетие, лишь несколько зарубежных коммерческих компаний выпускают высокомодульные и высокопрочные УВ. Причина этого заключается в том, что в процессе получения УВ необходимо решить многопараметровую задачу синтеза полимеров, формования белого волокна из него, проведения термоокислительной стабилизации и карбонизации. Традиционно используют тройные сополимеры (терполимеры) АН с мономерами, выполняющими разные функции: ускорение реакции циклизации и повышение гибкости цепи. При этом такие сополимеры должны иметь минимальное количество структурных дефектов. Для этого целесообразно синтезировать сополимеры методом радикальной полимеризации с обратимой передачи цепи (ОПЦ).

Целью данной работы является контролируемый синтез терполимеров АН, акриламида и алкилакрилатов с разной природой алкильного заместителя методом радикальной ОПЦ-полимеризации, изучение их термического поведения и анализ реологических характеристик с дальнейшим получением прекурсора УВ. Акриламид ускоряет циклизацию ПАН, а алкилакрилаты повышают его гибкость. Для этого необходимо осуществить контролируемый синтез терполимеров, изучить их термическое поведение, из сравнительного анализа реологических свойств растворов терполимеров найти оптимальный концентрационный режим и провести формование волокна.

Терполимеры синтезировали методом ОПЦ полимеризации. Средние молекулярные массы терполимеров изучали методом гель-проникающей хроматографии, их составы определяли ИК-фурье спектроскопией. Термическое поведение изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-фурье спектроскопии. Растворы терполимеров изучали с помощью капиллярной и ротационной вискозиметрии. Формование волокна осуществляли механотропным способом. Механические свойства волокна изучали динамометрически.

Были синтезированы терполимеры АН с акриламидом и алкилакрилатом (метил-, бутил-, 2-этилгексил- и лаурилкакрилатом) с высоким выходом и $M_n \sim 10^5$. Показано, что акриламид позволяет сместить начало циклизации по ионному механизму в область низких температур, а алкилакрилаты – сместить протекание циклизации по радикальному механизму в область высоких температур. Суммарно они позволяют расширить экзо-эффект и понизить его интенсивность, что благоприятно для получения УВ. Для синтезированных терполимеров найдены концентрационные режимы, пригодные для формования. Были подобраны режимы для механотропного формования терполимеров и получены

волокна с высокими прочностными характеристиками (до 1.1 ГПа) и высокими значениями модуля упругости (до 10 ГПа).

Таким образом, было впервые показано, что тройные сополимеры АН – акриламид – алкилакрилат являются перспективными прекурсорами для получения высокопрочных и высокомодульных углеродных волокон.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/nmm33/>):

1. Vashchenko A.F., Toms R.V., Balashov M.S., Pichkunov N., Gervald A.Yu., Prokopov N. I., Maksimov N.M., Plutalova A.V., Chernikova E. V., *Terpolymers of Acrylonitrile, Acrylic Acid, and Alkyl Acrylates: Effect of Alkyl Acrylate on the Thermal Properties of Copolymers* // **Polymer Science, Ser. B**, 2021, V. 63(6), P. 437–455.
2. Максимов Н.М., Гребенкина Н.А., Ващенко А.Ф., Томс Р.В., Черникова Е.В., *Синтез и термическое поведение бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила, синтезированных в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 9-13 ноября 2020, с. 124-124.
3. Максимов Н.М., Гребенкина Н.А., Томс Р.В., *Бинарные сополимеры акрилонитрила с алкилакрилатами: синтез и термическое поведение* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
4. Максимов Н.М., Балашов М.С., Томс Р.В., *Бинарные сополимеры акрилонитрила с алкилакрилатами: синтез и термическое поведение* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 12-23 апреля 2021, с. 181-181.
5. Максимов Н.М., Томс Р.В., *Бинарные сополимеры акрилонитрила с алкилакрилатами: синтез и термическое поведение* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, с. 161-161.
6. Черникова Е.В., Томс Р.В., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ващенко А.Ф., Максимов Н.М., Осипова Н.И., Плуталова А.В., *Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила и акриловых мономеров, образующиеся полимеризацией с обратимой передачей цепи* // **II Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 24-26 февраля 2021, с. 116-116.

Разработка тканевых эквивалентов на основе биополимеров для лечения диабетических и трофических поражений кожных покровов

Фетисова В.Э.

Руководители: чл.-корр. РАН, проф. Комлев В.С., к.т.н., м.н.с. Тетерина А.Ю.

В современном мире довольно большое количество людей страдает от повреждений кожных покровов, связанных с различными заболеваниями. При возникновении непосредственной угрозы жизни и здоровью человека требуется использование материалов, которые могли бы заместить повреждённую поверхность. По этой причине актуальной темой современного материаловедения является разработка материалов для замещения кожных покровов. Из-за ограниченной доступности и круга применения использование биологических эквивалентов уступает использованию функциональных материалов, что и обуславливает актуальность данной работы.

Целью данной работы была разработка биоразлагаемых пористых каркасных материалов, которые сочетают высокую биосовместимость и обладают проангиогенными свойствами, то есть

способностью обеспечить активное прорастание сосудов ткани реципиента. Задачами исследования предлагается функционализация полимерного каркаса факторами роста и антибактериальными препаратами. Данная задача относится к междисциплинарным: предполагает изучение биологических свойств разрабатываемых материалов, и адаптацию к использованию для лечения больных с диабетическими и трофическими поражениями кожных покровов.

В данной работе использовался полисахарид альгинат натрия, поскольку он обладает способностью образовывать прочные пористые матрицы различных форм, имеет высокую влагоудерживающую способность и хорошие ранозаживляющие свойства. Для создания пористых покрытий был использован метод лиофильной сушки: в альгинат натрия вводили ПАВ, замораживали и лиофильно высушивали. Для фиксации структуры была проведена сшивка полимерного каркаса катионами бария. На пористый слой был нанесён слой альгината натрия, высушен при комнатной температуре и сшит для получения двухслойной структуры тканевого эквивалента.

Материалы, полученные таким образом, были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии для оценки пористости и размеров пор, компьютерной томографией для оценки равномерности структуры, а также была проведена оценка прочностных и биологических характеристик, кинетики биодеградации материалов в жидкости, имитирующей плазму крови.

В результате выполнения работы были разработаны подходы создания двухслойной матричной структуры на основе биополимера альгината натрия. Также в ходе работы были разработаны функционализированные модельные конструкты на основе биополимера с плазмой крови человека и антибактериальными препаратами. Важно отметить, что было установлено влияние включения факторов роста и антибактериальных препаратов препарата на биосовместимость и бактерицидные свойства.

В ходе данной работы были разработаны материалы для замещения кожных покровов на основе растительного биополимера альгината натрия, а также исследованы возможности их функционализации плазмой крови человека и антибактериальными препаратами. После успешного введения добавок в матрицы, была произведена оценка их механических и биологических свойств.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/viccyf/>):

1. Teterina A. Y., Fetisova V. E., Fedotov A. Y. et al., *Biocompatible biodegradable composite materials in the biopolymer–calcium phosphate system for replacing osteochondral defects*// **Inorganic Materials: Applied Research**, 2021, 12 (1), с. 242–249.
2. Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э., Комлев В. С. *Кинетика деградации двухслойных тканевых эквивалентов на основе альгината натрия в жидкостях, моделирующих внеклеточные жидкости организма* // **Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета**, 2021, с. 382–383.
3. Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э., Федотов А. Ю. и др. *Биосовместимые биодеградируемые композиционные материалы в системе биополимеры-фосфаты кальция для замещения костно-хрящевых дефектов* // **Материаловедение**, 2020, № 8, с. 41–48.
4. Fetisova V. E., Teterina A. U., *Degradation kinetics of two-layer tissue equivalents based on sodium alginate in fluids simulating extracellular body fluids* // **ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ III Международная школа-конференция молодых ученых**, сборник тезисов. Екатеринбург, Россия, 11-15 октября 2021, с. 54.
5. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Баранов О. В. и др. *Двухслойные матрицы на основе альгината натрия с антибактериальными свойствами для замещения кожных покровов* // **VIII Всероссийская научная молодежная школа-конференция ХИМИЯ, ФИЗИКА, БИОЛОГИЯ: ПУТИ ИНТЕГРАЦИИ**, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-24 апреля 2020, с. 64.
6. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Котьяков А. А. и др., *Разработка гидрогелей на основе биополимеров и фосфатов кальция для замещения дефектов костной ткани* // **VI междисциплинарный научный форум с международным участием Новые материалы и перспективные технологии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 23-26 ноября 2020, с. 454.
7. Фетисова В. Э., Тетерина А. Ю., Баранов О. В., Комлев В. С., *Разработка принципов функционализации тканевых эквивалентов на основе альгината натрия антибактериальными препаратами* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2020, с. 348–348.

8. Петракова Н. В., Тетерина А. Ю., Фетисова В. Э. и др., *Создание пористых структур на основе альгината натрия, предназначенных для инженерии костной ткани.* // **Восьмая Всероссийская Каргинская конференция**, сборник тезисов. Москва, Россия, 2020, с. 387.
9. А. Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, В.С. Комлев *Функционализация материалов на основе альгината натрия для восстановления кожных покровов* // **Химия и химическая технология в XXI веке: XXI Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулева и Н.М. Кижнера, посвященная 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга**, сборник тезисов. Томск, Россия, 21-24 сентября 2020, с. 668.

Проблемы безопасности натрий-ионных аккумуляторов

Гужеченко А.Т.

Руководители: асп. 4 г/о, м.н.с. Рулев А.А.; к.х.н., в.н.с. Иткис Д.М.

Рост рынков портативной электроники, электромобилей и сетевых накопителей в последние годы привел к росту объема производства перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Их преимуществами по сравнению с другими химическими источниками тока (ХИТ) являются высокие значения циклической устойчивости, удельной емкости, а также плотности запасаемой энергии. Однако последнее время исследования были смещены в сторону альтернативных электрохимических систем накопления энергии, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА). По сравнению с ЛИА, они имеют ряд преимуществ, основными из которых являются широкое распространение натрия в природе и возможность использования алюминия вместо меди в качестве токоъемников для отрицательных электродов в НИА.

Важным аспектом применения ХИТ является их безопасность. При нарушении условий эксплуатации металл-ионные аккумуляторы (МИА) подвержены явлению термического разгона (ТР), при котором электрохимическая система перестает функционировать, и возникает опасность её возгорания. На данный момент наблюдается нехватка систематических исследований явления ТР в МИА, при этом изучению аспектов безопасности натрий-содержащих систем посвящена лишь малая их часть существующих на данный момент работ. Таким образом, исследования в этой области крайне важны для скорейшего повсеместного распространения НИА.

Вместо широко используемого в ЛИА графита, в НИА в качестве отрицательного электрода получил распространение неграфитизируемый углерод (hard carbon), представляющий собой совокупность неупорядоченно ориентированных относительно друг друга графитоподобных нанодоменов. При циклировании аккумулятора на отрицательном электроде происходит восстановление электролита, поэтому на поверхности неграфитизируемого углерода образуется твердый электролитный пассивирующий слой (SEI). При термическом разгоне его наименее стабильные компоненты разлагаются с выделением тепла и горючих газообразных продуктов, что инициирует дальнейшие стадии термического разгона. Поэтому целью данной работы стало исследование влияния условий формирования SEI на термическую безопасность материалов отрицательного электрода.

Равномерность распределения элементов в SEI и в прилегающем к нему слое было показано методом РЭМ-РСМА. Методом времяпролетной ВИМС в положительных ионах и ИК-НПВО-спектроскопии были определены основные компоненты SEI. Тепловыделение электродов при нагреве было исследовано методом синхронного термического анализа.

При выполнении работы было показано, что одним из основных компонентов твердого электролитного пассивирующего слоя, образующегося на отрицательном электроде из неграфитизируемого углерода в 1М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната, является этилендикарбонат натрия. Помимо этого, в состав SEI может входить карбонат, фторид, гидроксид, а также оксид или пероксид натрия. При исследовании термических эффектов при нагреве электродов из неграфитизируемого углерода после интеркаляции в них натрия и образования SEI было выявлено протекание экзотермических процессов в диапазоне температур от 70 до 410 °С, отсутствующих у

ненатрированного электрода без SEI. Было обнаружено, что интеркаляция натрия в

неграфитируемый углерод в присутствии 2 % фторэтиленкарбоната в растворе электролита приводит к снижению тепловыделению при дальнейшем нагревании электрода. Это свидетельствует о том, что добавление фторэтиленкарбоната в растворы электролитов может повысить термическую стабильность натрий-ионных аккумуляторов и снизить их пожароопасность.

В ходе работы было исследовано влияние условий циклирования электродов на термическую стабильность неграфитизируемого углерода, которая в значительной мере определяет безопасность всего натрий-ионного аккумулятора.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/AGuzhechenko/>):

1. Guzhechenko A., Kondratyeva O., Rulev A. Optimization of nonaqueous electrolyte composition for reversible sodium electrodeposition// **VI International Conference of Young Scientists 2021**, book of abstracts. Moscow, Russia, November 12-16, 2021, p. 21.
2. Гужеченко А.Т., Кондратьева Е.А., Рулев А.А., *Исследование сегрегации примесей на межзеренных границах литиевых металлических анодов*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020"**, сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
3. Гужеченко А.Т., Кондратьева Е.А., Рулев А.А., *Исследование сегрегации примесей на межзеренных границах литиевых металлических анодов*// **XVIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»**, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 91-92.

Окислительное конструирование керамических термоэлектрических элементов на основе нитридов металлов подгрупп титана и ванадия

Рубцов И.Д.

Руководители: к.т.н., в.н.с. Чернявский А.С., акад. РАН, декан ФНМ МГУ Солнцев К.А.

В современном мире термоэлектрические элементы получили широкое распространение. В частности, термопары применяют для измерения температуры различных объектов, а также в автоматизированных системах управления и контроля. Они стали популярными из-за надежной конструкции датчика, возможности работать в широком диапазоне температур и дешевизны. Керамические нитридные материалы обладают очень высокими температурами плавления, высокой электропроводимостью, что делает перспективным использование керамики в качестве термопар. В основе большинства известных способов получения керамических материалов лежат процессы спекания порошков. Устройство термопары предполагает наличие спая, изготовить который классическими методами создания керамики трудно. Поэтому был выбран подход окислительного конструирования, заключающийся в резистивном нагревании преформы в окислительной атмосфере.

На данный момент взаимодействие азота с переходными металлами подгруппы титана и ванадия слабо изучено. Целью данной работы является изучение нитридации металлов подгруппы титана и ванадия в процессе окислительного конструирования. Создание керамических термопар методом, изучение их микроструктуры, фазового состава и определение качественных технических характеристик.

Синтез производился резистивным нагревом в атмосфере молекулярного азота. В качестве исходных образцов использовали ленты из проката Ti, Zr, V и Ta толщиной от 250 до 500 мкм. Для создания термопар использовались биметаллические заготовки систем Ti-Ta, Zr-V, V-Ta.

Установлено, что при полной нитридации одиночных металлов для Ti, Zr и V процесс проходит до образования стехиометрических нитридов состава MeN. В случае нитридации Ta преимущественной фазой является нитрид Ta₂N. Для пар металлов процесс окисления проходит до образования аналогичных нитридов в области ветвей термопар. В области спая наблюдаются фазы твердого раствора азота в металле. Неполная нитризация связана с утолщением образца в области

спая.

Для определения термоэлектрических характеристик была проведена серия экспериментов в области положительных температур с использованием каталитической горелки и в области отрицательных температур с использованием жидкого азота. Кроме того, была разработана специальная установка по снятию термоЭДС для температур до 1300°C. Теоретические значения термоэлектрического коэффициента не совпадают с оценочными, однако имеют тот же порядок. По значению коэффициента термоЭДС полученные термопары близки к термопарам типа R, S и В.

В данной работе было продемонстрировано, что подход окислительного конструирования позволяет создавать материалы на основе нитридов переходных металлов заданного размера и формы. Керамика, созданная методом окислительного конструирования, является перспективным материалом для изготовления термоэлектрических элементов.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/RubtsovIvan/>):

1. Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рубцов И.Д., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. *Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования* // Патент: РФ RU2759827C1, 2021.
2. Рубцов И.Д. *Термоэлектрические элементы на основе керамики, полученной методом окислительного конструирования* // **Ф50 XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»** / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН. 2019. с. 159.
3. Рубцов И.Д. *Создание керамических термоэлектрических элементов на основе нитридов переходных металлов Zr, V, Ta* // **Ф50 XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2020. с. 104.
Рубцов И.Д. *Особенности микроструктуры области «спая» керамических нитридных термоэлектрических элементов* // **Ф50 XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2021. с. 142.

Комплексообразование $^{65}\text{Zn}^{2+}$ с конъюгатами DOTA и нанчочастиц Fe_3O_4 и ZrO_2

Олейниченко К.Н.

Руководители: к.х.н., н.с. Алешин Г.Ю., асп. 1 г/о Хабилова С.Ю.

В настоящее время исследование радиофармацевтических препаратов (РФП) для диагностики и терапии онкологических заболеваний представляется актуальной задачей. Особенность данного класса фармпрепаратов заключается в адресной доставке и накоплении радионуклидов в поражённых клетках или исследуемой области. Одним из способов улучшения параметров РФП является использование наночастиц (НЧ) в их составе, поскольку малые размеры НЧ позволяют доставлять радионуклид ближе к ядру опухолевой клетки за счёт эффекта повышенной проницаемости и удержания, и тем самым значительно уменьшить радиационное воздействие на здоровые ткани. В рамках данного исследования были выбраны наночастицы Fe_3O_4 , обладающие магнитными свойствами, которые дают ряд преимуществ: направленная доставка РФП, возможность сочетания диагностических и терапевтических методов, например, магнитно-резонансной томографии и управляемой локальной гипертермии. Вторым объектом исследования в данной работе был выбран ZrO_2 – биосовместимый и биodeградируемый материал, обладающий достаточной радиохимической стабильностью для доставки радионуклида *in vivo*.

Основным компонентом РФП является радионуклид. В рамках данного исследования был

выбран ^{65}Zn (β^+ , EC, $T_{1/2}=244,26$ сут). Большой период полураспада не позволяет применять данный радионуклид в медицинских целях, однако делает возможным изучение РФП, содержащих радиоактивные изотопы цинка. Для связывания радионуклида с поверхностью НЧ могут быть использованы их конъюгаты с бифункциональными хелаторами, одним из которых является DOTA.

Таким образом, целью работы является изучение комплексообразования ^{65}Zn с конъюгатами DOTA и наночастиц Fe_3O_4 и ZrO_2 . Для этого были поставлены следующие задачи: синтез НЧ, модификация их поверхности при помощи лиганда, выделение радионуклида ^{65}Zn из облучённой медной мишени и исследование его комплексообразования с полученными конъюгатами.

Целевые НЧ были получены методом химического соосаждения, в случае ZrO_2 дополнительно был использован гидротермальный метод синтеза. Фазовый состав полученных НЧ был установлен методом РФА, а размер и форма частиц - методом ПЭМ. Присоединение лиганда было выполнено методом ковалентного связывания функциональной группы хелатора с предварительно модифицированной линкером поверхностью НЧ. Для качественного и количественного исследования конъюгирования были использованы методы ИК-спектроскопии, ТГА, а также проведены измерения зависимости ζ -потенциала от pH. Выделение ^{65}Zn проводилось методом колоночной хроматографии, контроль процесса выделения радионуклида осуществлялся при помощи γ -спектрометрии. Дальнейшее изучение комплексообразования данного радионуклида с полученными конъюгатами проводилось методом седиментационного анализа с применением γ -спектрометрии.

В ходе работы были синтезированы целевые НЧ Fe_3O_4 и ZrO_2 требуемой геометрии и размера, также были успешно получены конъюгаты данных НЧ с лигандом DOTA. ^{65}Zn был выделен из облучённой медной мишени и затем был установлен факт образования комплекса ^{65}Zn с полученными конъюгатами.

Таким образом, в рамках данного исследования было изучено комплексообразование ^{65}Zn с конъюгатами DOTA и наночастиц Fe_3O_4 и ZrO_2 .

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/headreaperthegreat/>):

1. Олейниченко К.Н., Асландукова А.А., Соболев А.В., Белик А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование перовскитоподобного оксида $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, допированного зондовыми атомами ^{57}Fe* // XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева", сборник тезисов. Москва, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 57-58.
2. Олейниченко К.Н., *Получение конъюгата наночастиц Fe_3O_4 и лиганда DOTA-SCN для применения в радиофармпрепаратах* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2022", Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.

Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды

Кадакина А.В.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Семенкова А.С., к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю.

Актуальной проблемой ядерной энергетики является безопасное обращение с радиоактивными отходами (РАО) и их надежная изоляция от биосферы, что достигается путём сооружения многобарьерной защитной системы. Одним из перспективных материалов в качестве компонента таких систем считаются бентонитовые глины благодаря их высоким сорбционным и противодиффузионным свойствам. Для оценки пригодности различных бентонитов для создания инженерных барьеров необходимо исследование механизмов взаимодействия актинидов, входящих в состав РАО, с этими материалами в широком диапазоне условий окружающей среды. Сложность состава природных бентонитовых глин, а также различия в составе водного раствора сильно затрудняют эту задачу. Уран – один из основных компонентов РАО. В окислительных условиях наиболее стабильной его формой

является U(VI), который при нейтральных и щелочных pH склонен к комплексообразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высококомобильным.

Целью данной работы является определение влияния условий окружающей среды на закономерности сорбции U(VI) на бентонитах. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи: определить механизмы взаимодействия U(VI) с бентонитами в широком диапазоне экспериментальных условий, установить влияние состава раствора (pH, ионной силы, содержания катионов кальция, фосфат- и карбонат-анионов) и присутствия минеральной примеси (гетит) на сорбцию U(VI) на бентоните.

В работе были проведены сорбционные эксперименты на порошках бентонитовых глин месторождений Катч (Индия) и Зырянское (Россия) при низкой и высокой ионных силах раствора в широком диапазоне значений pH. В экспериментах использовались как природные глины, содержащие примесь минерала гетита (α -FeOOH), так и очищенные от него образцы, а также варьировался состава раствора. Кроме того, была изучена кинетика сорбции U(VI) на реальных образцах модифицированного бентонита, отобранных из экспериментально сооруженных инженерных барьеров, в модельном растворе природной воды. При помощи масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой был определен состав ионов, поступающих в раствор при взаимодействии с глинами. Для определения физико-химических форм U(VI) на поверхности бентонита была также использована спектроскопия рентгеновского поглощения (EXAFS).

На основании зависимостей сорбции U(VI) от pH было показано, что при повышении ионной силы раствора происходит снижение сорбции U(VI) на бентонитах при $pH < 6$, что свидетельствует о вкладе механизма ионного обмена. Понижение сорбции U(VI) при $pH > 6$ обусловлено конкурирующими реакциями комплексообразования уранила с карбонат-ионами в растворе. В работе было выявлено, что снижение сорбции U(VI) на бентоните в присутствии Ca(II) коррелирует с образованием водных тройных комплексов Ca-UO₂-CO₃. Присутствие фосфат-ионов в растворе приводит к понижению сорбции U(VI) как в случае экспериментов на порошках, так и на реальных образцах. Проведено термодинамическое моделирование взаимодействия U(VI) с бентонитами при различных условиях.

Установлено, что присутствие примеси гетита в бентоните не увеличивает сорбцию U(VI), что вероятно обусловлено более выгодным связыванием с монтмориллонитом.

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

1. Кадакина А.В., *Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия», 11-22 апреля 2022, М.: Издательство «Перо», с. 668. [Электронное издание].*
2. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю., *Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды // Глины и глинистые минералы – 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium" и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам "ГЛИНЫ", материалы докладов. Москва, ИГЕМ РАН, 18-22 апреля 2022, с. 147-149.*
3. Крот А.Д., Власова И.Э., Семенкова А.С., Кадакина А.В., Романчук А.Ю., *Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах Катч и МХ-80 // Глины и глинистые минералы – 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium" и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам "ГЛИНЫ", материалы докладов. Москва, ИГЕМ РАН, 18-22 апреля 2022, с. 58-59.*
4. Кадакина А.В., *Сорбция U(VI) на природных и модифицированных материалах // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12-23 апреля 2021, М.: Издательство «Перо», с. 794. [Электронное издание].*
5. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю., *Сорбция U(VI) на природных и модифицированных материалах // XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 35-36.*
6. Кадакина А.В., *Сорбция Cs(I) и U(VI) на сорбентах природного происхождения // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-*

Развитие семейства многокомпонентных оксогалогенидов и оксонитратов свинца: направленный синтез и диагностика

Киреев В.Е.

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

Благодаря высокой поляризуемости и наличию неподеленной электронной пары, двухзарядный катион свинца является важным компонентом различных материалов, начиная от пьезо- и сегнетоэлектриков и заканчивая нелинейно-оптическими и фотоэлектрическими материалами, большинство которых относится к оксидам, галогенидам и/или оксогалогенидам Pb^{II} . Такие соединения свинца представляют большой интерес и с геохимической точки зрения, поскольку свинцово-оксогалогенидные минералы избирательно накапливают редкие элементы (V, Mo, W и т.д.). Вторичные минералы свинца интересны и как маркеры путей миграции этого токсиканта в природе, которым, вероятно, следуют и выбросы из многочисленных техногенных источников.

Несмотря на актуальность этих проблем, химия оксо- и гидроксогалогенидов свинца исследована удивительно неполно, что затрудняет понимание тенденций в структурообразовании и направленному поиску новых соединений с заданными свойствами. Наиболее показательным примером могут служить «базовые» псевдобинарные системы, образованные оксидом и галогенидом свинца (кроме фторида). Их фазовые диаграммы не построены до сих пор, данные разных работ противоречат друг другу. В то же время, данные последних исследований однозначно показывают, что в этих системах, существуют еще не охарактеризованные соединения. Поэтому цель настоящей работы состояла в детальном исследовании фазовых отношений в системах $PbO - PbF_2 - PbX_2$ ($X = Cl, NO_3, I$). Нитрат был выбран как кристаллохимический аналог иодида.

Поиск проводили с использованием керамического и расплавного методов синтеза. Взаимодействие исходных компонентов проводили алундовых тиглях, запаянных в кварцевые ампулы во избежание термогидролиза и окисления. Для нитратной системы температура составляла 350 – 450°C. При исследовании псевдобинарных систем $PbO - PbCl_2$ и $PbO - PbI_2$ максимальная температура отжига составляла 800°C при выращивании кристаллов из расплава.

С использованием выращенных монокристаллов удалось расшифровать кристаллическую структуру и установить точный состав двух соединений: оксоиодида $Pb_8O_7I_2$, которому раньше приписывали состав от $Pb_5O_4I_2$ до $Pb_8O_7I_2$, и оксохлорида $Pb_{25}O_{18}Cl_{14}$, которому ранее приписывали состав от $Pb_4O_3Cl_2$ до $Pb_5O_4Cl_2$. Оксоиодид $Pb_8O_7I_2$ удалось получить в объемном виде; вещество является полупроводником с шириной запрещенной зоны около 2.6 эВ. Структура этого соединения на текущий момент не имеет аналогов. Оксохлорид $Pb_{25}O_{18}Cl_{14}$ образуется только при плавлении шихты определенного состава и с высокой вероятностью является метастабильным. Его структура представляет собой сложный вариант сверхструктуры оксохлорида $PbBiO_2Cl$. В системе $PbF_2 - Pb(NO_3)_2$ найден новый фторид-нитрат $Pb_4F_7NO_3$, родственник фториодиду Pb_4F_7I .

Напротив, ни в одной из псевдотройных систем новые соединения не были найдены. Единственными соединениями внутри каждого из треугольников составов являются изоструктурные соединения Pb_2OFX ($X = Cl, I, NO_3$).

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/KireevVE/>):

1. Charkin D.O., Kireev V.E., Siidra O.I., Zaloga A.N. and Plokhikh I.V. *New structural analogies among layered nitrates and halides: synthesis and structure of a new Sillén-derived fluoride nitrate, $BaPb_2F_5NO_3$* // **XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals**, book of abstracts. Apatity, Russia, July 01-05, 2019, p. 151.

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах, содержащих воду, хлориды и сульфаты магния и алюминия

Поташиников А.А.

Руководители: к.х.н., доц. Коваленко Н.А., асп. Нестеров А.В.

Термоаккумуляторы на основе фазового перехода (Phase Change Materials, PCM)– материалы, способные запасать избыточное тепло в виде энергии фазового перехода и высвободить его при заданной температуре. Обычно они применяются для стабилизации перепадов температуры, например при отоплении жилых помещений. Среди них выделяются водно-солевые PCM, состоящие из гидратов неорганических солей. Потенциально многокомпонентные водно-солевые PCM позволяют получить значительный тепловой эффект фазового перехода, при этом являются негорючими и изготавливаются из доступных веществ. Однако, чтобы точно подобрать состав PCM для работы при заданной температуре необходимо обладать информацией о растворимости всех соединений в многокомпонентной системе. Одним из вариантов решения указанной проблемы является использование термодинамических моделей. Термодинамическая модель – это зависимость энергии Гиббса фаз данной системы от её естественных переменных: температуры, давления и состава.

Таким образом, целью настоящей работы является построение термодинамической модели перспективной с точки зрения применения в области термоаккумулирующих материалов системы Al-Mg-Cl-SO₄-H₂O. Для достижения этой цели поставлены следующие задачи: выбор термодинамической модели; сбор литературных данных по исследуемым системам; построение моделей бинарных и тройных подсистем; при необходимости – проведение эксперимента и уточнение модели с учетом новых результатов.

В настоящее время для описания водно-солевых систем предложено множество термодинамических моделей, которые можно объединить в две основные группы: семейство моделей Питцера и модели локального состава. В данной работе для описания фазовых равновесий было принято решение использовать термодинамическую модель Питцера-Симонсона Клегга (ПСК). Модель ПСК успешно применялась множеством авторов для описания растворов электролитов, в том числе и к системам MgSO₄-H₂O и MgCl₂-H₂O. В числе её достоинств – возможность использовать параметры взаимодействий высших порядков, которые позволяют точно описывать свойства многокомпонентных систем.

В настоящей работе воспроизведены термодинамические модели ПСК бинарных систем сульфат магния – вода и хлорид магния – вода. Для остальных двойных и всех тройных подсистем впервые определены параметры термодинамической модели ПСК по литературным экспериментальным данным. Также были экспериментально определены активности воды в тройной системе Al₂(SO₄)₃-AlCl₃-H₂O методом точки росы с помощью прибора AQUALAB 4TE. Полученные данные были учтены при параметризации термодинамической модели.

В результате работы получена термодинамическая модель исследуемой системы, которая описывает термодинамические свойства раствора, а также растворимость всех известных гидратов, образующихся в системе. Рассчитанные параметры могут быть использованы в дальнейшем при выборе перспективных композиций теплоаккумулирующих материалов и предсказания их основных теплофизических характеристик.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/apotashnikov/>):

1. Arkhipin A., Potashnikov A., Kovalenko N., Uspenskaya I., Thermodynamic model of the water – nitric acid – lanthanum nitrate – di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid – o-xylene extraction system // **31st European Symposium on Applied Thermodynamics Abstract Book**, сборник тезисов. Laval Virtual Green Center, Франция, 5-9 июля 2021 г.
2. Поташников А.А., *Расчёт фазовых равновесий в системах $H_2O - HNO_3 - Ln(NO_3)_3 - o-C_8H_{10} - C_{16}H_{35}O_4P$ ($Ln = Sm, Eu$) (Стандовый)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020 г, с. 1215.
3. Каплина М., Поташников А., Курдакова С., Коваленко Н., Успенская И., *Термодинамические свойства растворов ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота – ди-(2-этилгексил)фосфат лантана (лютеция) – о-ксилол* // **Журнал физической химии**, 2022,96 (12), принято в печать.

Синтез тонких плёнок состава $FA_xCs_{1-x}PbI_3$ с использованием реакционных полииодидов

Ординарцев А.А.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Петров А.А.; к.х.н, зав. лаб. Тарасов А.Б.

Гибридные органо-неорганические перовскиты с общей формулой $APbI_3$ ($A = CH_3NH_3^+$, $HC(NH_2)_2^+$, Cs^+ ; $X = Cl^-, Br^-, I^-$) являются перспективными светопоглощающими материалами для солнечных элементов нового поколения. В последнее время особое внимание исследователей привлекли перовскиты состава $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$ ($FA = HC(NH_2)_2^+$) благодаря высокой стабильности и оптимальной ширине запрещенной зоны (~1,55 эВ). Однако на данный момент тонкие пленки перовскитов данного состава получают растворными методами, которые являются сложно масштабируемыми и обладают низкой воспроизводимостью из-за образования промежуточных фаз в ходе кристаллизации из апротонных растворителей. Альтернативным подходом, не обладающим данным недостатком является конверсия свинецсодержащих прекурсоров реакционными полииодидными расплавами, которые ранее доказали свою эффективность при получении высокоэффективных солнечных элементов на основе $MAPbI_3$ и $(MA,FA,Cs)PbI_3$.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики получения тонких плёнок состава $FA_{1-x}Cs_xPbI_3$, основанной на конверсии свинецсодержащего прекурсора реакционными полииодидными расплавами для применения в фотовольтаике. Для достижения поставленной цели были сформулированы и выполнены следующие задачи: определить температуры солидуса и ликвидуса для полииодидов $FA_{1-x}Cs_xI_n$ с содержанием цезия и йода); установить фазы, существующие в двойной системе $FAI-I_2$; получить пленки $FA_xCs_{1-x}PbI_3$ взаимодействием реакционных полииодидных расплавов $FA-Cs$; получить пленки $FA_xCs_{1-x}PbI_3$ конверсией слоя $PbI_2 + 15\% CsI$ раствором FAI_3 в толуоле; собрать и охарактеризовать солнечные элементы на основе пленок $FA_xCs_{1-x}PbI_3$, полученных конверсией свинецсодержащего прекурсора; установить влияние различных методов постобработки на свойства пленок и КПД солнечных элементов.

Для определения применимости полииодидов состава $FA_{1-x}Cs_xI_n$ в качестве реакционной основы было проведено исследование тройной системы $FAI-CsI-I_2$. На первом этапе были изучены температуры плавления для серии составов с различным содержанием цезия ($x = 0,1, 0,2, 0,3$) и йода ($n = 2, 3, 4, 5$). Методом визуального политермического анализа было показано, что температура ликвидуса для данных образцов находится в диапазоне 30-100 °С. В ходе рассмотрения двойной системы FAI/I_2 с использованием рентгенофазового, а также визуального и рентгенодифракционного политермических методов анализа было установлено существование трех неизвестных ранее полииодидов со стехиометрией FAI_2 , FAI_3 и $FAI_{5,5}$. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что кристаллическая структура FAI_3 содержит два вида centrosymmetric анионов I_3^- , что является редким случаем для структур с таким относительно небольшим катионом, как формамидиний.

Однако из-за крайне высокой реакционной способности и высоких температур плавления

полиидидов FA-Cs, контроль процесса конверсии с использованием чистых расплавов является затруднительным. В связи с этим был предложен подход, основанный на конверсии раствором FAI₃ в слабополярном растворителе слоя иодида свинца с добавлением 15 % цезия. В данной части работы были подобраны оптимальные условия растворного нанесения слоя свинецсодержащего прекурсора. Также с использованием таких методов характеристики как рентгенофазовый анализ и сканирующая электронная микроскопия были оптимизированы температура и время проведения конверсии, концентрация FAI₃ в толуоле и способ очистки образцов от избытка раствора трииодида. С использованием данного метода были изготовлены солнечные элементы с архитектурой FTO/TiO₂/SnO₂/FA_{0,85}Cs_{0,15}PbI₃/Spiro-OMeTAD/Au, средняя эффективность которых составила 7,8 %.

Для увеличения эффективности устройств были использованы различные методы постобработки, основанные на выдерживании пленок гибридных перовскитов в парах йода или добавлении хлорида формамидиния для инициирования процесса перекристаллизации перовскита. Было показано, что после 5 минут обработки парами йода КПД солнечных элементов повышается в среднем на 2–3 % и достигает значений, превышающих 10 %, что сопоставимо с эффективностью устройств, получаемых с использованием растворных методов.

Таким образом в данной работе была изучена практически важная область тройной системы FAI-CsI-I₂, предложена фазовая диаграмма для бинарной системы FAI-I₂ и установлена кристаллическая структура FAI₃. Благодаря оптимизации методики конверсии свинецсодержащего прекурсора раствором трииода формамидиния были получены и охарактеризованы пленки состава FA_{0,85}Cs_{0,15}PbI₃ и показана возможность применения данного подхода для изготовления светопоглощающих слоев перовскитных солнечных элементов. С применением различных методов постобработки полученных пленок были изготовлены солнечные элементы с КПД > 10 %.

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

1. Marchenko E. I., Fateev S. A., Ordinartsev A. A., Ivlev P. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Relative distance from the center of mass – a new structural descriptor linking the structure of organic cations with inorganic framework distortions in layered hybrid halide perovskites // *Mendeleev Communications*, 2022, 32 (3), p. 315-316, doi: 10.1016/j.mencom.2022.05.007.
2. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Lyssenko K. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Ternary phase diagrams of MAI–PbI₂–DMF and MAI–PbI₂–DMSO systems // *Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 126(1), p. 169-173, doi: 10.1021/acs.jpcc.1c10062.
3. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Fateev S. A., Goodilin E. A. and Tarasov A. B., Solubility of Hybrid Halide Perovskites in DMF and DMSO // *Molecules*, 2021, 26 (24), p. 7541, doi: 10.3390/molecules26247541.
4. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., Dorovatovskii P. V., Svetogorov R. D., Lyssenko K. A., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Sub-and supersolidus phase relations of formamidinium-cesium polyiodides // *Mendeleev Communications*, 2021, 31 (4), p. 451-453, doi: 10.1016/j.mencom.2021.07.004.
5. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., Lyssenko K. A., Petrov A. V., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Crystal structure of new formamidinium triiodide jointly refined by single-crystal XRD – Raman scattering spectroscopy and DFT assessment of hydrogen-bond network features // *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2021, 77 (7), p. 692-695, doi: 10.1107/S2056989021005673.
6. Fateev S. A., Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Grishko A. Yu., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Universal Strategy of 3D and 2D Hybrid Perovskites Single Crystal Growth via In Situ Solvent Conversion // *Chemistry of Materials*, 2020, 32 (22), p. 9805-9812, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c04060.
7. Petrov A. A., Fateev S. A., Grishko A. Yu., Ordinartsev A. A., Petrov A. V., Seregin A. Yu., Dorovatovskii P. V., Goodilin E. A., Tarasov A. B., Optical properties and electronic structure of methylammonium iodocuprate as an X-ray scintillator // *Mendeleev Communications*, 2021, 31 (1), p. 14-16, doi: 10.1016/j.mencom.2021.01.003.
8. Petrov A. A., Ordinartsev A. A., Tarasov A. B., Intermediate solvate phases in the ternary systems MAI–PbI₂–DMF and MAI–PbI₂–DMSO // III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021), сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2021, с. 40.
9. Ordinartsev A. A., Petrov A. A., Sub-and supersolidus phase relations of formamidinium-cesium polyiodides // III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021), сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2021, с. 37–38.
10. Ординартцев А. А., Петров А. А., Изучение фазовых равновесий в тройных системах CH₃NH₃I–PbI₂–DMF, CH₃NH₃I–PbI₂–DMSO // XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2021», сборник тезисов, Москва, Россия, 12-23 апреля 2021.

11. Marchenko E.I., Fateev S.A., Petrov A.A., Ordinartsev A.A., Ivlev P.A., Korolev V.V., Mitrofanov A.A., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Database of 2D hybrid perovskite materials: open-access collection of crystal structures, composition-structure-property relationships and univocal quantitative descriptor for classification of structures // II Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРПИС-2020), сборник тезисов, Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 47.
12. Ordinartsev A.A., Fateev S.A., Petrov A.A., Diversity of hybrid halide single crystals obtained by solvent conversion induced crystallization // II Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРПИС-2020), сборник тезисов, Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 58.
13. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2020", сборник тезисов, Москва, Россия, 10-27 ноября 2020.
14. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов // X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Москва, Россия, 6-10 апреля 2020, с.155.
15. Ординарцев А.А., Фатеев С.А., Петров А.А., Новый подход к получению монокристаллов гибридных перовскитоподобных комплексных галогенидов // XIX Всероссийской школе-конференции «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 203-204.

Образование/разложение продуктов разряда в магний-кислородных аккумуляторах с апротонным электролитом

Назаров М.А.

Руководитель: к.х.н., инж. Захарченко Т.К.

На данный момент активно ведутся разработки металл-воздушных химических источников тока, в том числе на основе Mg, которые обладают высоким значением теоретического напряжения и емкостными характеристиками, используют безопасные и недорогие компоненты, а также способны обеспечить плотность энергии, в несколько раз превышающую таковую для наиболее энергоемких сейчас литий-ионных аккумуляторов.

В перезаряжаемой Mg-O₂ ячейке с апротонным электролитом в процессе разряда происходит растворение Mg анода, а на катоде протекает восстановление молекулярного кислорода с образованием нерастворимых соединений магния, состав которых в литературе окончательно не установлен. Осаждение этих продуктов на электроде блокирует дальнейшее протекание электрохимических процессов в ячейке, а также существенно затрудняет процесс заряда. Для решения этой проблемы было предложено вводить в состав электролита йодный медиатор, который, по некоторым данным, способен растворять продукт разряда, однако этот эффект малоизучен и требует дополнительных исследований.

Таким образом, **целью работы** являлось установление химического состава и механизма образования продуктов разряда Mg-O₂ ячейки с электролитом на основе диметилсульфоксида (ДМСО), а также исследование влияния на продукты разряда йодного медиатора. **Задачи** включали в себя исследование элементарных стадий восстановления кислорода, в том числе в присутствии йодного медиатора, в электролите 0.1 М Mg(ClO₄)₂ в ДМСО; исследование растворимости предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO₂) в системах I₂/ДМСО при комнатной температуре и определение порядка и кинетических констант соответствующих реакций; а также определение состава продуктов разряда на положительном электроде Mg-O₂ ячейки.

Для изучения механизма восстановления кислорода в присутствии ионов магния использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Состав продукта разряда был исследован с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии. Кинетику растворения оксида и пероксида магния в йодных растворах в ДМСО изучали при помощи спектрофотометрии.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что продуктом разряда Mg-O₂ ячейки является MgO₂, при этом среди продуктов отсутствуют MgO и Mg(OH)₂. Кроме того, методы РФЭС и ЦВА указывают на возможное присутствие супероксидной компоненты (MgO₂⁺) среди продуктов разряда. По результатам циклической вольтамперометрии предложены элементарные стадии восстановления O₂ в электролите 0.1 М Mg(ClO₄)₂ в ДМСО: образование ионов O₂⁻, а также MgO₂⁺ с дальнейшим химическим разложением до MgO₂. Методом спектрофотометрии установлен факт растворения предполагаемых продуктов разряда (MgO, MgO₂) в растворах I₂ в ДМСО при комнатной температуре. Причём по обеим реакциям, со сходимостью 96% к оксиду и 97% к пероксиду, был установлен первый порядок. Также для них были рассчитаны константы скорости реакций, составившие 1.2*10⁻⁴ с⁻¹ для MgO и 1.45*10⁻⁴ с⁻¹ для MgO₂.

Таким образом, в данной работе был предложен механизм образования и установлен состав продукта разряда Mg-O₂ аккумулятора с электролитом на основе ДМСО, а также была показана эффективность йодного медиатора для растворения оксида и пероксида магния при комнатной температуре.

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

1. Назаров М.А., рук. Иноземцева А.И., *Исследование продуктов разряда в магний-кислородных ячейках с апротонным электролитом // XXVII конференция «Ломоносов 2020»*, сборник тезисов. Москва, Россия, 13 апреля 2020 г., №33.
2. Назаров М.А., рук. Иноземцева А.И., *Исследование продуктов разряда в магний-кислородных ячейках с апротонным электролитом // X конференция молодых ученых по общей и неорганической химии*, сборник тезисов. Москва, Россия, 17 марта 2020 г., с. 125.
3. Назаров М.А., рук. Иноземцева А.И., *Исследование продуктов разряда магний-кислородного аккумулятора с апротонным электролитом // XVIII конференция «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева»*, сборник тезисов. Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019 г., с. 225-226.
4. Назаров М.А., рук. Иноземцева А.И., *Исследование продуктов разряда в магний-кислородных ячейках с апротонным электролитом // XXX международный менделеевский конкурс студентов*, сборник тезисов. Москва, Россия, 28 января 2020 г., с. 33.
5. Назаров М.А.; Гильмуллин А.Д.; Ефремова А.О.; Ярошенко В.В.; Ларин А.О.; Агеев Э.И.; Зуев Д.А. «*Защитная метка*» // *Заявка на полезную модель РФ № 2021130403/28(064508)*, 19.10.2021.
6. M.A. Nazarov, Dr. T.K. Zakharchenko, *Discharge product formation/ decomposition in magnesiumoxygen cells with an aprotic electrolyte // 6th international school-conference of young scientists. "Solid state chemistry of battery materials"*. 12-16 November, Russia, Moscow, Skoltech.

Создание макропористых прототипов биорезорбируемых костных имплантатов на основе композитов состава термопластичный полимер/полифосфат кальция-магния

Голубчиков Д.О.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., инж. Зуев Д.М.

Существует большое количество разнообразных материалов для создания резорбируемых имплантатов на их основе. К основным требованиям, предъявляемым к данным материалам следует относить: биосовместимость, биорезорбируемость (в случае полимерных материалов называется биодеградируемостью), способность выдерживать определенные механические нагрузки и остеокондуктивность, обеспечиваемая пористой архитектурой. В настоящее время нет однозначного представления о том, какими должны быть химический состав и путь создания пористой структуры данных имплантатов. Долгое время основным объектом исследований были керамические материалы,

подобные по минеральному составу костной ткани, но в последнее время все больше внимания уделяется композитным материалам на основе матрицы из термопластичного полимера. Перспективными полимерами для создания таких материалов являются поликапролактон (ПКЛ) и полилактид (ПЛА), которые широко используются в современной хирургии. Самым распространенным фосфатным наполнителем до сих пор остается гидроксиапатит, обладающий низкой скоростью резорбции. Более резорбируемыми наполнителями могут быть полифосфат кальция-магния или аморфный фосфат кальция.

Целью данной работы является создание прототипа макропористого внутрикостного имплантата на основе матрицы из термопластичного полимера (ПЛА, ПКЛ, ПГБ), наполненной резорбируемыми фосфатами (АФК, полифосфат Са-Мg).

Для формирования композитов составов ПЛА/ПКЛ (в соотношениях 25-75, 50-50, 75-25), ПЛА, ПКЛ, полигидроксибутират(ПГБ), наполненных 10% фосфатного наполнителя (трикальциевый фосфат (ТКФ), гидроксиапатит (ГАП), аморфный фосфат кальция (АФК), полифосфат кальция-магния) были предложены растворный и расплавный методы. Для создания жертвенной формы был предложен сульфат магния с добавкой сульфата натрия для получения более прочной керамики, что необходимо для наполнения под давлением.

Для использования аморфного фосфата кальция в качестве наполнителя было произведено исследование стабильности АФК в щелочном водном растворе с применением широкого набора ингибиторов кристаллизации. Наибольший индукционный период кристаллизации, характеризующий эффективность ингибитора, оказался характерен для впервые предложенного в текущей работе триполифосфата натрия, а также для пирофосфата натрия. На основании данных о микроморфологии и ζ -потенциала полученных образцов, было высказано предположение об адсорбционном связывании ионов анионов-ингибиторов ионами Ca^{2+} на поверхности АФК, что замедляло кристаллизацию АФК в ГАП. Исследование краевого угла смачиваемости поверхности композитов показало, что составы ПКЛ/ПЛА 25-75 и 75-25 имеют лучшую смачиваемость в сравнении с 50-50, по всей видимости из-за расслаивания фаз ПЛА и ПКЛ, наблюдаемую на микрофотографиях поверхности, а также на микрофотографиях образцов после исследования биосовместимости *in vitro* в растворе 5% BF из-за образования кристаллов ГАП на поверхности одной из фаз.

Методом жертвенной формы были получены пористые композитные структуры (наполнители – полифосфат кальция-магния и аморфный фосфат кальция) с диаметром пор 600 мкм и равномерным распределением фосфатного наполнителя в объеме полимерной матрицы. Композитные структуры предложенных составов обладают высокой прочностью на сжатие (~30 МПа).

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/danekso/>):

1. Kazakova G., Safronova T., Golubchikov D., Shevtsova O., Rau J., Resorbable Mg^{2+} -Containing Phosphates for Bone Tissue Repair // **Materials**, 2021, 14 (17), с. 1-16. doi: 10.3390/ma14174857
2. Зуев Д.М., Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Синтез порошков аморфного фосфата кальция для изготовления биокерамики и композитов методами 3D-печати // **Журнал неорганической химии**, 2022, 67 (7), с. 1-13. doi: 10.31857/S0044457X2207025X
3. Тихонова С.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И., Голубчиков Д.О., Мурашко А.М., Леонтьев Н.В., Филиппов Я.Ю., Щербаков И.М., Формирование композитов с гидрогелевой матрицей, наполненных магнитоэлектрическими элементами феррит кобальта/пьезоэлектрик, методом стереолитографической печати // **Перспективные материалы**, 2022.
4. Golubchikov D.O., Zuev D.M., Evdokimov P.V., Putlayev V.I., Creation of bioresorbable thermoplastic polymer/calcium-magnesium polyphosphate composites // **15th International conference on materials chemistry (MC15)**. Book of abstracts, online, Great Britain, June 12-15, 2021, p. 242.
5. Golubchikov D., Evdokimov P., Zuev D., Putlyaev V., Water-soluble ceramic 3D molds for composite implants formation // **46th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites**, book of abstracts. Daytona Beach, Florida, January 24-28, 2022, p. 144.
6. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., Путляев В.И., Влияние ингибиторов кристаллизации на синтез аморфного фосфата кальция // **XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»**, Сборник тезисов, Москва, 11-22 апреля, 2022.
7. Голубчиков Д.О., Евдокимов П.В., Зуев Д.М., Путляев В.И., Синтез и свойства порошков аморфного фосфата кальция для изготовления биокерамики и композитов методами 3d-печати // **XXV Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием)**, Сборник тезисов, Нижний Новгород, 19-21 апреля, 2022, с. 306.

8. Подлягин В.А., Голубчиков Д.О., Путляев В.И., *Синтез частиц феррита кобальта для создания магнитоэлектрических элементов в костных имплантах* // **XX Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»**, Сборник тезисов, Пансионат «Красновидово», 12-14 ноября, 2021, с. 185.
9. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., *Создание резорбируемых композитных материалов на основе смешанных термопластичных полимеров, наполненных фосфатами кальция* // **XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, Сборник тезисов, Нижний Новгород, 20-22 апреля, 2021, с. 242.
10. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., *Создание биорезорбируемых макропористых композитов состава поликапролактон - полифосфат кальция-магния методом литья в растворимые 3D-формы* // **XXVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов 2021"**, Сборник тезисов, Москва, 12-23 апреля, 2021.
11. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., *Создание биорезорбируемых композитных материалов на основе смешанных термопластичных полимеров* // XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», Сборник тезисов, Москва, 13-15 ноября, 2020, с. 127.
12. Голубчиков Д.О., *Синтез порошков аморфного фосфата кальция для создания резорбируемых биоматериалов* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Сборник тезисов, Москва, 10-27 ноября, 2020.
13. Голубчиков Д.О., Зуев Д.М., Климашина Е.С., Путляев В.И., *Резорбируемые конденсированные фосфаты кальция для изготовления композитных имплантатов* // **XVIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева"**, Сборник тезисов, Звенигород, 22-24 ноября, 2019, с. 87-88.

Темплатный синтез аэрогелей на основе поли(этоксилат-триметилпропанон триакрилата) с контролируемой пористостью

Мороз Ю.Д.

Руководители: асп. Котцов С.Ю., к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский С.О.

Аэрогели (АГ) – это высокопористые твердофазные материалы, обычно получаемые в результате произвольной агрегации наночастиц (размером от 1 до 10 нм) в трехмерную пространственную структуру, как правило золь-гель методом, с последующим удалением растворителя из пор получившегося лиогеля с минимальной деформацией структуры получившегося материала.

Существуют методы получения АГ на основе органических полимеров, например, резорцин-формальдегидных АГ, однако для данного метода сложно добиться контролируемого распределения пор по размерам. Для получения полимерных материалов с контролируемой высокой пористостью мы предложили методику, в которой пористость органического полимера задается структурой геля на основе диоксида кремния, то есть применяется темплатный метод синтеза. Таким образом, целью данной работы стала разработка нового метода получения высокопористых монолитов, основанного на полимеризации молекул мономера в порах лиогеля на основе диоксида кремния с последующим удалением матрицы SiO₂.

Синтез инвертированных аэрогелей (ИАГ) осуществлялся на основе золь-гель метода: на первой стадии получали золь диоксида кремния перемешиванием раствора, содержащего 1х моль тетраэтоксилана, 3х моль метанола и 3х моль 7.5*10⁻³ М водного раствора HCl. Затем к 1 мл золя добавляли 1 мл мономера этоксилат-триметилпропан триакрилата (ЕТРТА), содержащего ~2%_{масс.} фотоинициатора 2-гидрокси-2-метил-1-енил-1-пропанона и 2%_{об.} водный раствор аммиака в качестве гелирующего агента. После гелеобразования производили радикальную полимеризацию мономера путем его облучения в камере Bio-link Crosslinker BLX-312 (Witec AG, Швейцария, λ=312 нм, P=36 Вт) в течение 1 часа. Полученный композит SiO₂/ЕТРТА выдерживали 3 ч. в 9%_{об.} р-ре HF для удаления

матрицы диоксида кремния. После этого производили замену растворителя 3 раза на деионизированную воду, а затем 3 раза на изопропанол. Аэрогели получали путем сушки в сверхкритическом диоксиде углерода (Ткр. = 31 °С, Ркр. = 7.39 МПа) при температуре 50°С и давлении 10 МПа.

Темплатным методом получены полимерные аэрогели на основе ЕТРТА с удельной поверхностью до 157 м²/г. Путем варьирования объемной доли ЕТРТА/(ЕТРТА+SiO₂) удалось добиться изменения объемной пористости аэрогелей ЕТРТА в диапазоне 9-83% и смещения максимум распределения пор по размеру в диапазоне 1.5-24 нм (метод БДХ по изотерме десорбции).

Таким образом, впервые по выбранной методике получен новый класс аэрогелей: инвертированные аэрогели, являющиеся трехмерным полимерным отпечатком матрицы геля диоксида кремния, используемого в качестве темплата для его синтеза. Инвертированные аэрогели обладают уникальной микроструктурой из большого количества переплетенных волокон с бимодальным распределением пор по размерам и необычно низкой для аэрогелей площадью поверхности. Подобные материалы могут быть использованы для изучения изменений, происходящих в структуре гелей SiO₂ после их синтеза.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/MorozYulia/>):

1. Мороз Ю.Д., Япрынцев А.Д., *Гомогенный гидролиз нитрата европия в присутствии ароматических карбоксилатов* // IX Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии, сборник тезисов. Москва, Россия, 9 – 12 апреля 2019, с. 185.
2. Мороз Ю.Д., Котцов С.Ю., *Инвертированные аэрогели – новый класс полимерных аэрогелей, получаемых с использованием геля диоксида кремния в качестве темплата* // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020» [Электронный ресурс] ISBN 978-5-317-06417-4.

Поверхностная и объёмная пассивация гибридных галогенидных перовскитов для увеличения стабильности светопоглощающих материалов в составе перовскитных солнечных элементов

Немыгина Е.М.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Удалова Н.Н.

В настоящий момент низкая стабильность гибридных йодоплюмбатов APbI₃ к факторам эксплуатации солнечных элементов (свет, нагрев, влажность и др.), в которых данные соединения играют роль светопоглощающих материалов, является одной из наиболее важных проблем перовскитной фотовольтаики. Согласно литературным данным одним из перспективных подходов к решению данной проблемы является объёмная и поверхностная модификация поликристаллических плёнок перовскита. Наиболее широкое распространение получило использование органических и полимерных модификаторов, в составе которых содержатся различные функциональные группы (напр. -NH₃⁺, -SH, -COO⁻ и др.). Данные группы способны взаимодействовать с дефектами в поликристаллических плёнках перовскита, такими как вакансии V_I[•], V_{Pb}[•], V_A[•] и поверхностные атомы йода и свинца с оборванными связями, тем самым повышая эффективность и стабильность перовскитного материала. Но, несмотря на простоту данного подхода и рост количества работ в данном направлении, в научном сообществе всё ещё не сформировано однозначного мнения о наиболее эффективном типе модификатора, так же, как и о способе его введения в материал.

Поэтому целью данной работы является определение наиболее эффективного модификатора и способа его введения в материал для повышения стабильности поликристаллических плёнок гибридных йодоплюмбатов смешаннокатионного состава.

В качестве исследуемых модификаторов были выбраны монофункциональные молекулы – галогенидные соли алкиламмония (н-бутиламмоний) и соли уксусной кислоты (ацетат свинца), а также полифункциональные молекулы – цвиттер-ионы, содержащие аммонийную и карбоксильную

функциональные группы: 2-(2-карбоксиил)-1,1,1-триметилгидразиний – мельдоний и (3R)-3-гидрокси-4-триметиламмоний-бутаноат – L-карнитин. Аммонийная группа способна образовывать водородные связи с галогенид-анионами, снижая концентрацию поверхностных вакансий V_A' и стабилизируя недокоординированные атомы йода. В свою очередь, карбоксильные группы способны связываться с положительно заряженными дефектами, например V_I' , а также с недокоординированными атомами свинца. Поверхностная модификация плёнок перовскита проводилась путём нанесения на материал раствора органического соединения в изопропанол. Объёмная модификация проводилась путём добавления 1,5-5% модификатора по отношению к содержанию свинца непосредственно в раствор прекурсоров перовскита. Стоит отметить, что объёмная пассивация цвиттер-ионами оказалась невозможной, в силу их недостаточной растворимости в растворе прекурсоров.

По результатам исследования было обнаружено, что добавление всех модификаторов различными способами приводит к увеличению вклада излучательной рекомбинации в материале. Однако объёмная модификация перовскита чаще всего приводит к уменьшению размеров зёрен в плёнке, ухудшая транспортные свойства материала. Кроме того, введение галогенидов алкиламмония в объём перовскита, как правило, приводит к снижению фотостабильности материала, что указывает на низкий потенциал объёмной модификации для улучшения оптоэлектронных характеристик и стабильности гибридных перовскитов.

Поверхностная модификация в свою очередь не влияет на микроструктуру перовскитного материала во всём объёме плёнки, но может приводить к формированию низкоразмерных перовскитоподобных фаз на её поверхности, о чём свидетельствует появление соответствующих дифракционных рефлексов и изменение морфологии плёнок. Анализ долговременной фотостабильности полученных материалов показал, что модификация галогенидами бутиламмония приводит к ухудшению фотостабильности плёнок перовскита, что, вероятно, связано с образованием менее устойчивых к свету слоистых фаз. Пассивация ацетатом свинца также не привела к увеличению фотостабильности перовскитного материала. С другой стороны, поверхностная модификация цвиттер-ионами увеличивает устойчивость перовскита к свету. Высокая эффективность модификации цвиттер-ионами, вероятно, обусловлена комбинацией факторов – способностью взаимодействовать с разными типами дефектов, а также друг с другом, образуя на поверхности тонкий неразрывный слой.

Таким образом, в данной работе показано, что использование цвиттер-ионов (мельдония и L-карнитина) в качестве поверхностных модификаторов является наиболее эффективным методом повышения фотостабильности и улучшения оптоэлектронных свойств плёнок гибридных перовскитов, указывая на потенциал применения данного подхода в перовскитных солнечных элементах.

Публикации студентки (https://istina.msu.ru/profile/betty_2000/):

1. Udalova Natalia N., Fateev Sergey A., Nemygina Elizaveta M., Zanetta Andrea, Grancini Giulia, Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B. *Nonmonotonic Photostability of BA2MA_n-1Pb_nI_{3n+1} Homologous Layered Perovskites* // **ACS applied materials & interfaces**, 2022, 14 (1), p. 961-970.
2. Udalova Natalia N., Nemygina Elizaveta M., Zharenova Elena A., Tutantsev Andrei S., Sudakov Alexander A., Grishko Alexey Y., Belich Nikolai A., Goodilin Eugene A., Tarasov Alexey B., *New Aspects of Copper Electrode Metamorphosis in Perovskite Solar Cells* // **Journal of Physical Chemistry C**, 2020, 124 (45), p. 24601-24607.
3. Удалова Н.Н., Тутанцев А.С., Фатеев С.А., Жаренова Е.А., Белич Н.А., Немыгина Е.М., Рябова А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Особенности кристаллизации органо-неорганического перовскита MAPbI₃ при взаимодействии PbI₂ с реакционными полийодидными расплавами // **Журнал неорганической химии**, 2021, 66 (2), с. 1-11.
4. Udalova N.N., Fateev S.A., Nemygina E.M., A detailed stability study of layered BA2MA_n-1Pb_nI_{3n+1}perovskites: new lessons learned // **III Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (MAPPIC-2021)**. сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2021, с. 53.
5. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Влияние поверхностной модификации гибридных галогеноплумбатов моно- и полифункциональными органическими молекулами на свойства и стабильность светопоглощающих материалов // **XXIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2022»**, сборник тезисов, Москва, 11-22 апреля, 2022.
6. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., Исследование фотохимической стабильности тонких плёнок слоистых перовскитов BA₂MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1} с различным составом (n=1-3) // **XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием)**, сборник тезисов, Нижний Новгород, 20-22 апреля, 2021, с. 242.
7. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Разработка подхода к повышению фотостабильности пленок гибридных галогенидных перовскитов, основанного на введении органических солей аммония RNH₃⁺ и R₄N⁺ // **XXVIII**

- Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021», сборник тезисов, Москва, 12-23 апреля, 2021.
8. Nemygina E.M., Udalova N.N., Tarasov A.B., The study of photostability of layered $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ hybrid perovskite thin films with various composition ($n = 1-3$) // **II Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРРИС-2020)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 26-28 октября 2020, с. 56.
 9. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Исследование фотохимической стабильности тонких плёнок слоистых перовскитов $BA_2MA_{n-1}Pb_nI_{3n+1}$ с различным составом ($n = 1-3$)* // **XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 48.
 10. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Синтез тонких плёнок слоистых перовскитоподобных соединений и исследование их фотохимической стабильности* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября, 2020.
 11. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *The study of morphological changes in hybrid perovskite thin films with various composition under light irradiation* // **I Moscow Autumn Perovskite Photovoltaics International Conference (МАРРИС-2019)**, сборник тезисов, Москва, Россия, 11-13 октября 2019.
 12. Немыгина Е.М., Удалова Н.Н., Тарасов А.Б., *Синтез тонких плёнок слоистых перовскитоподобных соединений и исследование их фотохимической стабильности* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, Сборник тезисов, Москва, 8-12 апреля, 2019.

Перспективные бактериальные и грибковые источники получения гиалуроновой кислоты

Шикина Е.В.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Тоукач Ф.В., д.х.н., проф. Кнотько А.В.

Гиалуроновая кислота - это полимер природного происхождения, уникальные свойства которого сделали его востребованным материалом в медицине и эстетической косметологии. Требования к чистоте гиалуроновой кислоты задаются требованиями сфер применения. Это снижает рентабельность ныне используемой микробной ферментации с использованием стрептококков в виду из патогенности и затратности очищения продукта от эндотоксинов.

Перспективной альтернативой стрептококковой ферментации является использование рекомбинантных организмов. Главный вопрос, который возникает перед планированием эксперимента – как определить параметры, по которым будут выбраны организмы с целью получения новых источников гиалуроновой кислоты. К сожалению, нередко такими параметрами выступают второстепенные факторы, из-за чего невозможно спрогнозировать эффективность опыта до его проведения. Целью данной работы стало проектирование и отработка алгоритма поиска с помощью современных информационных технологий потенциальных источников получения гиалуроновой кислоты с последующей проверкой выбранного организма в качестве продуцента гиалуроновой кислоты с использованием методов ЯМР-спектроскопии. Работа была разбита на два этапа.

Первый этап включал в себя использование структурных и гликотрансферазных углеводных баз данных Carbohydrate Structure Database (CSDB) и Carbohydrate Structure Glycosyltransferase Database (CSDB_GT). Второй этап состоял из разработки методики экспериментальной проверки выявленных источников с использованием методов спектроскопии ЯМР, в частности ЯМР 1H , ^{13}C , $\{^1H, ^1H\}COSY$, $\{^1H, ^{13}C\}HSQC$. Предлагаемая методика подходит для неквалифицированных для работы с ЯМР спектрами сотрудников, поскольку отнесение сигналов реализуется автоматически алгоритмом симуляции спектров Glycan-Optimized Database-Driven Empirical Spectra Simulation (GODDESS). В ходе работы была сформулирована и проверена гипотеза корреляции простейших спектральных параметров

с молекулярной массой.

База данных CSDB была дополнена записями по более чем 900 структур углеводов грибов, курировано более 1500 записей. С использованием CSDB_GT мы проверили эффективность предлагаемого алгоритма поиска на примере *E. coli*. Проведено полное отнесение протонных и углеродных сигналов ЯМР и сравнение экспериментальных спектров с предсказаниями GODDESS (спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , $\{^1\text{H}, ^1\text{H}\}\text{COSY}$, $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}\text{HSQC}$) Было выяснено, что с увеличением молекулярной массы полуширина сигналов аномерных протонов сначала уменьшается, а начиная со значений более 1500 кДа - увеличивается.

Достигнута полнота покрытия грибной части базы CSDB, что позволяет рассматривать отрицательный результат как “неисследованность” объекта, что представляет научную ценность. Продемонстрировано, что использование структурных баз данных значительно увеличивает эффективность поиска потенциальных рекомбинантных источников гиалуроновой кислоты. Предполагается, что изменение ширины линии на полувысоте связано с увеличением скорости релаксации атомов, на которую влияет плотность упаковки и количество контактов с соседями. Для полного понимания данного явления необходимо провести дополнительные исследования с модельными образцами другой молекулярной массы. Согласно посчитанным значениям среднеквадратичной ошибки, использование программы GODDESS позволяет достоверно предсказать химические сдвиги сигналов гиалуроновой кислоты.

Публикации студентки (<http://istina.msu.ru/profile/Shushuru00/>):

1. Kovalevsky R.A., Smirnov M.V., Kucherenko A.S., Bykova K.A., Shikina E.V., Zlotin S.G., Organocatalytic Asymmetric Double Addition of Kojic Acids to 2-Nitroallylic Carbonates // **European Journal of Organic Chemistry**, 2022, 3, DOI: 10.1002/ejoc.202101435.

Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных полимеров, образуемых пропионатами меди и металлов s-блока

Никифоров А.В.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Цымбаренко Д.М., студ. Кендин М.П.

В последние годы активно исследуются координационные соединения металлов с органическими полифункциональными лигандами, в том числе карбоксилаты. Наибольшее внимание уделяется координационным полимерам на основе d- и f-металлов, так как наличие неспаренных электронов, переменные степени окисления и существование электронных переходов у катионов данных элементов позволяет ожидать наличие у подобных координационных полимеров функциональных свойств (магнитных, люминесцентных, каталитических и т. д.) Невысокие координационные числа d-металлов требуют введения полидентатных органических лигандов-линкеров для объединения дискретных структурных фрагментов в координационные полимеры. Поэтому особый интерес представляет возможность использования карбоксилатов металлов s-блока для объединения структурных единиц на основе карбоксилатов d-металлов в координационные полимеры.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между природой катионов металлов s-блока с составом и строением соответствующих координационных полимеров. В данной работе были поставлены следующие задачи: синтез гетерометаллических координационных полимеров на основе пропионатов меди и металлов s-блока, установление состава и кристаллической структуры синтезированных соединений, а также определение условий воспроизводимого синтеза последних.

В рамках работы путем сокристаллизации пропионата меди с избытком пропионатов металлов s-блока (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba) из водных растворов выделены гетерометаллические пропионаты общего состава $M(\text{H}_2\text{O})_x\text{Cu}_y(\text{Prop})_z(\text{HProp})_a$ (M – s-металл; $x = 0-4$; $y = 2-3$; $z = 6-8$; $a = 0-1$). Полученные вещества были охарактеризованы методами РФА, ТГА в воздушной атмосфере и ИК-спектроскопии. Также для ряда соединений были выращены монокристаллы и выполнен РСА.

Для монокристаллов соединений $[\text{HCu}_2\text{Prop}_6]$, $[\text{RbCu}_3(\text{H}_2\text{O})_{2+x}(\text{HProp})_{1-x}\text{Prop}_7]$ и $[\text{BaCu}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{Prop}_8]$ были расшифрованы кристаллические структуры. Согласно данным РСА, данные

соединения являются координационными полимерами, в структуре которых биядерные блоки [Cu₂Prop₄] типа «китайский фонарик» связаны мостиковыми пропионат-анионами и катионами соответствующих s-элементов в протяженный каркас, топология которого зависит от радиуса и характерного координационного числа конкретного катиона s-металла.

Таким образом, в работе было установлено, что модификация исходного пропионата меди пропионатами s-металлов приводит к образованию координационных полимеров различной размерности. Более того, согласно экспериментальным и немногочисленным литературным данным, s-катионы большого радиуса (K⁺, Rb⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) проявляют большую склонность к образованию полимерных структур каркасного строения, в то время как для ионов s-металлов меньшего радиуса наблюдается образование слоистых и цепочечных структур (в случае Ca²⁺ и Na⁺, соответственно).

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/ArtemNV/>):

1. Kendin M., Nikiforov A., Svetogorov R, Degtyarenko P., Tsybarenko D., A 3d-coordination polymer assembled from copper propionate paddlewheels and potassium propionate 1d-polymeric rods possessing a temperature-driven single-crystal-to-single-crystal phase transition // **Crystal Growth and Design**, 2021, 21(11) p. 6183–6194. doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637.
2. Цымбаренко Д. М., Мартынова И. А., Гребенюк Д. И., Гашигуллин Р. А., Кендин М. П., Николаева А. А., Никифоров А. В., Аносов А. А., Шевченко А. А. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЗЭ, ЩЗЭ И ЩЭ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ // **Тезисы X национальной кристаллохимической конференции**, с. 378–378. Институт проблем химической физики РАН г. Черноголовка, 2021.
3. Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛАТОВ МЕДИ И МЕТАЛЛОВ S-БЛОКА // **XXVIII Международная Чугаевская конференция по Координационной химии, XVIII Международная конференция Спектроскопия координационных соединений и V Молодежная школа-конференция Физико-химические методы в химии координационных соединений**, с. 272–272. ООО МЕСОЛ г. Москва, 2021.
4. Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных соединений на основе пропионатов меди и металлов s- и 4f-блоков // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2021**, с. 393–393, г. Москва, 2021.
5. Кендин М. П., Никифоров А. В., Цымбаренко Д. М., *Трехмерные координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока: синтез, структура и фазовые переходы* // **XX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы с функционально активной поверхностью», Программа лекций и тезисы докладов участников**, с. 218–219. ООО Адмирал Принт Москва, 2021.
6. Никифоров А. В., Кендин М. П., Цымбаренко Д. М., *Синтез и кристаллическая структура гетерометаллических координационных полимеров на основе пропионатов меди и металлов s-блока*. // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2020**, с. 42, Москва, 2020.
7. 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»**, Звенигород, Россия, 22-24 ноября 2019 г. Сборник тезисов, с. 55–56. Москва, Россия, 2019.
8. Никифоров А. В., Кендин М. П., Цымбаренко Д. М., *Гетерометаллические координационные полимеры на основе пропионатов меди и металлов s-блока*. // **Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2019**, с. 99, Москва, 2019.

Установление влияния паров йода на фотоиндуцированную сегрегацию в материалах состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$

Шнейдерман А.А.

Руководители: м.н.с. Гришко А.Ю., к.х.н., зав. лаб. Тарасов А.Б.

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) являются одним из перспективных типов устройств современной фотовольтаики. В качестве светопоглощающего слоя в ПСЭ применяются соединения с перовскитоподобной структурой AMX_3 , где $\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $(\text{NH}_2)_2\text{CH}^+$, Cs^+ , Rb^+ , $\text{M} = \text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} , $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- . Состав таких галогенидперовскитов оказывает существенное влияние на полупроводниковые свойства данных материалов и их стабильность. Контроль соотношения анионов позволяет гибко варьировать ширину запрещённой зоны материала, что, в частности, открывает возможности получения светопоглощающих слоёв для tandemных солнечных элементов с использованием перовскитов состава $\text{APb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$.

Существенным препятствием для практического применения данных материалов является индуцированная фотооблучением фазовая сегрегация с образованием I и Br -обогащённых областей, приводящая к нарушению работы всего устройства в целом. В настоящий момент ведутся поиски методов подавления этого процесса для обеспечения операционной стабильности перовскитов $\text{APb}(\text{I}_{1-x}\text{Br}_x)_3$. Известно, что фотоиндуцированная сегрегация протекает через транспорт ионов, поэтому можно ожидать, что понижение ионной проводимости приведёт к подавлению данного процесса. Согласно литературным данным, ионная проводимость гибридных перовскитов уменьшается в присутствии паров молекулярного йода.

Целью настоящей работы является установление влияния парциального давления йода на процесс фотоиндуцированной сегрегации в смешанно-галогенидных перовскитах $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$.

Исследования проводили на тонких плёнках состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ ($x = 0 \div 0,5$), нанесённых на оптически-прозрачные подложки методом осаждения на вращающуюся подложку из растворов в полярных растворителях ДМФА/ДМСО. Протекание процесса фотоиндуцированной сегрегации анализировали с использованием широкого набора экспериментальных методов в условиях контролируемого парциального давления молекулярного йода над образцом.

С использованием спектрофотометрии в УФ-видимом диапазоне и РФА показано, что фотоиндуцированная сегрегация $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_3$ ускоряется под действием паров молекулярного йода. Напротив, данные *in situ* фотолюминесцентной спектроскопии демонстрируют кажущееся замедление процесса сегрегации, что, предположительно, связано с преимущественным тушением люминесценции областей обогащённых I , образующихся в ходе спинодального распада.

Результаты настоящей работы показывают, что, несмотря на имеющиеся предпосылки, контроль парциального давления йода над смешанно-анионными галогенидперовскитами не позволяет добиться подавления фотоиндуцированной сегрегации и, для повышения стабильности данных соединений, требуются поиски альтернативных подходов.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/shneiderman/>):

1. Kendin M., Nikiforov A., Svetogorov R., Degtyarenko P., Tymbarenko D., A 3d-coordination polymer assembled from copper propionate paddlewheels and potassium propionate 1d-polymeric rods possessing a temperature-driven single-crystal-to-single-crystal phase transition // **Crystal Growth and Design**, 2021, 21(11) p. 6183–6194. doi: 10.1021/acs.cgd.1c00637.
2. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., *Ex-situ photoluminescence studies of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films recrystallized in iodine atmosphere* // **II Московская осенняя международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРРИС-2020)**, сборник тезисов. Москва, Россия, 27 октября 2020, с. 76, <https://bookonlime.ru/node/5358>.
3. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., Установление взаимосвязи условий постобработки в присутствии паров I_2 и ДМФА материалов состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ и их люминесцентных свойств // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2020/data/section_38_19549.htm.
4. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., Тарасов А.Б., Установление влияния обработки парами йода на люминесцентные свойства пленок перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // **I Московская осенняя**

международная конференция по перовскитной фотовольтаике (МАРПИС-2019), сборник тезисов. Москва, Россия, 14-15 октября 2019, с. 15, <https://bookonline.ru/node/4692/>.

5. Шнейдерман А.А., Гришко А.Ю., Установление влияния обработки парами йода на люминесцентные свойства пленок перовскита состава $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 года [Электронный ресурс], М: МАКС Пресс, 2019, С. 163, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2019/data/section_37_16386.htm.

Мессбауэровская диагностика колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($1 \leq x \leq 4$)

Ефимова А.С.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Глазкова Я.С., студ. Полевик А.О.

Работа посвящена исследованию новых, экологически чистых и эффективных термоэлектрических материалов на основе сложных сульфидов меди. Недавно было показано, что синтетические аналоги минерала $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике. Сосуществование катионов меди Cu^+ и Cu^{2+} в кристаллической структуре колюзита определяет эффективный зарядовый транспорт по прыжковому механизму. Наиболее оптимальные термоэлектрические свойства могут быть достигнуты за счет изменения катионного состава. Однако возможности подобных вариаций пока не изучены.

Предметом исследования в данной работе являлись танталсодержащие составы колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ с частичным замещением меди на железо ($1 \leq x \leq 4$). Целью работы стало изучение влияния концентрации железа на его структурное и зарядовое состояния в фазе колюзита. Для достижения цели решались следующие задачи: подбор оптимальных условий синтеза образцов, характеристика их фазового состава и соответствия элементного состава заданному, а также определение структурного и зарядового состояний железа и олова в колюзитах.

Для получения образцов колюзитов использовали метод высокотемпературного ампульного синтеза, при этом некоторые составы были получены впервые. Метод рентгенофазового анализа применялся для определения фазового состава образцов, а энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия – для анализа элементного состава и микроструктуры. Основным методом диагностики выступала мессбауэровская спектроскопия на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn .

Подобранные условия синтеза позволили получить образцы колюзитов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5$) высокой степени чистоты. Установлено образование твердых растворов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ в диапазоне концентраций $x \leq 3.8$. Методом мессбауэровской спектроскопии было показано, что образцы с низким содержанием железа ($x < 2$) содержат в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, тогда как в образцах с высоким содержанием железа ($x \geq 2$) сосуществуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . При этом при увеличении общей концентрации железа (x) относительная доля двухвалентного железа растёт. Предполагается, что между ближайшими катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} происходит быстрый электронный обмен, сопровождающийся появлением релаксационной составляющей в мессбауэровских спектрах ^{57}Fe составов с $x \geq 2$. В то же время, установлено, что во всех образцах колюзитов олово находится в высокосимметричных тетраэдрах Sn^{4+}S_4 , а его структурное и зарядовое состояния практически не зависят от концентрации x .

Таким образом, в результате выполненной работы был успешно получен ряд твердых растворов $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$. Данные мессбауэровского исследования указывают на различные «механизмы» замещения катионов меди железом: для составов с малым содержанием железа замещение происходит гетеровалентно, тогда как при $x > 2$ структура колюзита содержит разновалентные катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , между которыми происходит быстрый электронный обмен.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/profile/EfimovaAS/>).

Композитные материалы, содержащие ароматические карбоксилаты тербия и европия, для высокотемпературной люминесцентной термометрии

Вяльцев М. Б.

Руководители: д.х.н., в.н.с. Уточникова В.В., студ. Целых Л.О.

Люминесцентная термометрия незаменима как в науке, так и промышленности, когда требуется измерить температуру быстро движущихся или труднодоступных объектов. Высокотемпературная термометрия – самая перспективная область люминесцентной термометрии. Она позволяет измерять температуру, например, компонентов работающего двигателя, и проводить температурное картирование. Самый точный метод измерения температуры – радиометрический, заключающийся в сопоставлении интенсивности двух полос люминесценции одного материала при разных температурах. Его точность не зависит от внешних факторов: длины волны возбуждения, толщины слоя материала и т.д. В рамках высокотемпературной термометрии большинство работ сфокусированы только на неорганических соединениях, в том числе в качестве люминофора, упуская при этом органические вещества, которые обладают гораздо более яркой люминесценцией, а иногда и достаточной термической стабильностью. Более того, ни в одной работе не встречается сравнения эффективности двух подходов к созданию материала для термометрии с использованием радиометрического метода: на основе двух монометаллических соединений vs на основе одного биметаллического.

Целью данной работы является создание материала, содержащего ароматических карбоксилаты тербия и европия, для практических применений в высокотемпературной люминесцентной термометрии. Для достижения цели поставлены следующие задачи: 1) синтез и характеристика координационных соединений тербия и европия, 2) исследование их люминесцентных свойств, 3) выбор оптимальной для применений при высоких температурах органической матрицы, 4) получение и характеристика композитных материалов на основе этих комплексов, 5) изучение их люминесцентных и термометрических свойств, 6) аналитическое сравнение чувствительности (S_r) двух типов материалов для термометрии, а также экспериментальное подтверждение его результатов: на основе двух монометаллических соединений vs на основе одного биметаллического.

Комплексы тербия и европия синтезировали по обменной реакции в воде между хлоридами лантанидов и карбоксилатами калия. Полученные комплексы допировали в полимерную матрицу, суспендируя их в растворе матрицы, которая после застывала в форме, образуя композитный материал. Состав координационных соединений и композитных материалов мы исследовали по совокупности методов РФА, ТГА, ИК, оптической и люминесцентной микроскопии, а люминесцентные характеристики, в том числе температурно-зависимые, измеряли на FluoroMax Plus и Maya 2000 (Ocean Optics), используя нагревательный элемент Mettler TA-400.

Нами получен композитный материал стабильный до 260 °С с $S_r = 2,2 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ на основе полистирола, в который допировали смесь ароматических карбоксилатов тербия и европия. Показано, что чувствительность материала для термометрии на основе биметаллического комплекса тербия и европия не зависит от соотношения ионов лантанидов в нём. Более того, аналитически установлено и подтверждено экспериментом, что чувствительность радиометрических термометров на основе смеси монометаллических соединений всегда выше, чем у таковых на основе одного биметаллического соединения.

Таким образом, нами был получен первый композитный материал, содержащий ароматические карбоксилаты тербия и европия, пригодный для использования в высокотемпературной люминесцентной термометрии.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/m.vialtsev/>):

1. Mikhail B. Vialtsev, Alexander I. Dalinger, Egor V. Latipov, Leonid S. Lepnev, d Sergey E. Kushnir, Sergey Z. Vatsadzea and Valentina V. Utochnikova, *New approach to increase the sensitivity of Tb-Eu-based luminescent thermometer*, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2020, 19.

2. Mikhail B. Vialtsev, Lyubov O. Tselikh, Makarii I. Kozlov, Egor V. Latipov, Alexey Yu Bobrovsky, Valentina V. Utochnikova, Terbium and europium aromatic carboxylates in the polystyrene matrix: The first metal-organic-based material for high-temperature thermometry, **Journal of Luminescence**, 239,2021,118400.
3. Вяльцев М. Б., Далингер А. И., Лепнёв Л. С., Уточникова В. В., 1-метил-1,4-дигидроиндено[1,2-с]пиразол-карбоксилаты тербия-европия-гадолиния для люминесцентной термометрии в физиологическом диапазоне, **X Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2020, стр. 108-109.
4. Вяльцев М. Б., *Композитные материалы на основе полистирола, допированного карбоксилатами тербия и европия, для высокотемпературной термометрии*, **XI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2021, стр. 238.
5. Vialtsev M.B., Tselikh L.O., Utochnikova V.V., Terbium and europium aromatic carboxylates in the polystyrene matrix: the first metal-organic-based material for high temperature thermometry, **Mendeleev** 2021, 2021, p. 354.
6. Вяльцев М. Б., Далингер А. И., Уточникова В. В., Новый подход к повышению чувствительности люминесцентных термометров на основе Tb-Eu, **АПНХ-ХІХ** Актуальные проблемы неорганической химии: физико-химические аспекты создания материалов с функционально активной поверхностью, 2020, стр. 66.
7. Вяльцев М. Б., Далингер А. И., Люминесцентные термометры на основе 1-метил-1,4-дигидроиндено[1,2-с]пиразол-3-карбоксилатов тербия-европия-гадолиния, **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2020»**, 2020.
8. Вяльцев М. Б., Целых Л. О., Композитные материалы для высокотемпературной термометрии на основе ароматических карбоксилатов тербия и европия в матрице полистирола, **Международный молодежный научный форум «Ломоносов-2021»**, 2021.
9. Целых Л. О., Вяльцев М. Б., Кожевникова В. Ю., Уточникова В. В., *Материалы на основе карбоксилатов Tb-Eu для люминесцентной термометрии*, **XXVIII международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 2021, стр. 216.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.