

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова...	3
График проведения защит бакалаврских работ 2016 г.....	10
Состав Государственной Экзаменационной Комиссии по направлению 04.03.02 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2016 г.....	11
Расписание защит квалификационных работ.....	12
Аннотации квалификационных работ	17

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

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

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

Ежегодно Государственная Экзаменационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов

исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме квалификационных работ и ранее выполненных исследований.

В 2015 году Государственной Экзаменационной Комиссией были отмечены работы Скорупского Григория Алексеевича, Соколовой Елены Юрьевны, Лелюк Дарьи Петровны. Дипломами Института Общей и неорганической химии РАН были награждены Гришко Алексей Юрьевич, Орлов Николай Константинович и Солдатенко Алексей Валерьевич. Дипломами Института Металлургии РАН были награждены Лелюк Дарья Петровна Гордеева Алиса Сергеевна и Казакова Гиляна Константиновна.

Диплом с отличием в 2015 году получили Скорупский Григорий Алексеевич, Скориков Александр Сергеевич и Куратова Наталья Сергеевна.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22	23	20	16	18	19	20	21
Число студентов, имеющих публикации	14	20	21	22	20	14	15	17	20	20
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28	125 9	132 12	135 16
Число студентов работающих в проектах НИР, поддержанных различными фондами										13
Число оценок										
.....«отлично»	11	13	18	19	17	13	16	14	19	
.....«хорошо»	4	7	2	3	3	3	2	5	1	
.....«удовлетв.»	1		1	1	0	0	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГЭК и институтами РАН	3	3	5	4	4	4	5	3	7	
Число дипломов с отличием	8	6	6	7	5	1	3	4	3	

**ПОЛОЖЕНИЕ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ
– БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О
МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.02 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(УТВЕРЖДЕНО 23 МАРТА 2011 ГОДА)**

Квалификационные работы на степень бакалавра могут быть выполнены студентами факультета наук о материалах в различных научных лабораториях факультетов МГУ, в институтах РАН или (частично) в ведущих зарубежных университетах. Руководитель квалификационной работы должен иметь научную степень доктора или кандидата наук. В случае выполнения работы в сторонних институтах или за рубежом, необходим соруководитель из числа преподавателей или сотрудников МГУ.

К защите квалификационных работ допускаются студенты 4 курса, полностью завершившие выполнение учебного плана.

График проведения защит утверждается ректоратом МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГЭК.

Тематика квалификационной работы должна соответствовать образовательному направлению «химия, физика и механика материалов».

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГЭК за 5 месяцев до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Экзаменационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 1 месяц до защиты. Краткую аннотацию работы, список опубликованных и принятых к печати работ студента (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде необходимо представить секретарю ГЭК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. На заседании Административного совета обсуждаются и утверждаются точное название работы (не позднее, чем за 5 месяцев до начала защит дипломных работ) и кандидатура рецензента (не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ). Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецензента.

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 18 экземпляров иллюстративного материала, соответствующих презентации, а так же диск, который содержит в виде PDF-файлов следующие документы: текст квалификационной работы, презентацию, отзыв руководителя, отзыв рецензента, а также копии статей и тезисов. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Экзаменационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие все указанные документы, к защите квалификационной работы не допускаются.

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждение работы. Защита квалификационной работы происходит в присутствии руководителя и рецензента.

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента, а также мнений членов Комиссии, высказанных при обсуждении работы.

При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии. При неудовлетворительной оценке работа может быть вторично защищена при условии ее существенной переработки, достаточность которой оценивается экспертной группой ГЭК.

На этапе подготовки государственной итоговой аттестации структурное подразделение обеспечивает проверку текстов выпускных квалификационных работ на объем заимствований, в том числе содержательного, выявление неправомерных заимствований.

Обучающийся имеет право подать в апелляционную комиссию письменную апелляцию о нарушении, по его мнению, установленной процедуры проведения государственного аттестационного испытания и (или) несогласия с результатами государственного экзамена. Апелляция подается лично обучающимся в апелляционную комиссию не позднее следующего рабочего дня после объявления результатов государственного аттестационного испытания (защиты квалификационной работы).

Любые изменения в данное Положение подлежат утверждению Ученым советом ФНМ и могут производиться не позднее, чем за месяц до начала работы ГЭК.

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно, и отражать суть работы, выполненной выпускником. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

2. Объем работы – не более 50 стр. машинописного текста, не считая приложений (Times New Roman 12 points, 1.5 интервала).

3. Работа должна включать ВВЕДЕНИЕ с постановкой задачи работы, ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ по данной проблеме, ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ (для теоретических работ – МЕТОДИЧЕСКУЮ) ЧАСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ (для теоретических – РАСЧЕТНУЮ) ЧАСТЬ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, отдельно должны быть выделены ВЫВОДЫ работы. Обзор литературы не должен превышать 30% от объема всей работы, не считая приложений.

4. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и иметь подписи (рисунки – внизу, таблицы – сверху).

5. Цитируемая литература приводится под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ в конце квалификационной работы в порядке упоминания.

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

Примеры оформления работ в списке литературы квалификационной работы и в списке публикаций студента в буклете для статей (в отечественных журналах, которые переводят на английский язык, в журналах открытого доступа, зарубежных журналах), заявок на выдачу патента и патентов, тезисов отечественных и зарубежных конференций:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyaev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: [10.1007/s10717-012-9462-9](https://doi.org/10.1007/s10717-012-9462-9)
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4; <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
3. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: [10.1021/cm302724a](https://doi.org/10.1021/cm302724a)
4. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
5. Efremova M.V. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24, <http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
6. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Список публикаций студента в буклете следует формировать следующим образом. Сначала перечислить статьи, затем патенты или заявки на изобретения, затем тезисы докладов на конференциях. Работы следует располагать в порядке от более поздних к более ранним.

6. Иллюстративный материал (презентация) должен соответствовать работе, представленной на защиту, отражать ключевые моменты работы, включать логическую схему работы. Рекомендуемый объем иллюстративного материала – 10 страниц. Презентация должна содержать в качестве обязательных слайдов: 1) титульный с указанием названия работы; фамилию, имя, отчество студента, выполнившего работу; фамилию имя отчество руководителя; место выполнения работы; год защиты; 2) постановочный слайд, включающий цель, задачи и объекты исследования; 3) слайд содержащий выводы; 4) слайд с благодарностями тем, кто помогал при подготовке квалификационной работы; 5) слайд, отражающий личный вклад студента в представляемую работу.

Приложения к положению о защитах

Приложение 1. Форма предоставления данных о теме работы и руководителе

Тема работы студента 4 курса утверждена и согласована

Фамилия Имя Отчество студента	
Название работы на русском языке	
Название работы на английском языке	

"Согласовано"

(Степень, звание, должность руководителя)

(Подпись руководителя)

(Фамилия Имя Отчество руководителя)

(Адрес электронной почты)

Телефон (моб. и служ.)

Приложение 2. Требования к оформлению тезисов

Правила оформления тезисов (Тема работы, Times New Roman, размер 16, выровнять по центру)

Пустая строка размер 8

Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14, курсив)

Пустая строка размер 8

Руководитель: (ученая степень, звание) д.х.н., (должность) проф. Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14 без отступа). Если руководителей несколько, то пишите вместо «Руководитель» - «Руководители».

Пустая строка (размер 12)

Документ, который следует представить секретарю ГЭК, включает название работы, фамилию и инициалы соискателя, ученую степень, звание и должность руководителя, текст аннотации и список публикаций соискателя (сначала статьи, затем тезисы начиная от самых свежих). Размер бумаги – А4, Поля: Левое – 3 см; Правое – 1,5 см; Верхнее – 2 см; Нижнее – 1,5 см. Между абзацами расстояние такое же, как между строками в абзаце – 1 интервал, т.е. не должно быть добавленного дополнительно интервала ни сверху, ни с низу от абзаца. Текст должен быть выровнен как по левому, так и по правому краю.

Текст аннотации дипломной работы (Times New Roman, размер 12, отступ 1,25) должен содержать 5 абзацев.

1й абзац отражает научную область или направление науки (чаще всего материаловедения); актуальность работы; место представляемого в Вашей работе исследования среди исследований, ведущихся в мире; нерешенную до сих пор другими и Вами задачу, без решения которой человечество или его некоторая часть, или отрасль товарного производства, образования и т.п. (указать какая) просто не смогут далее существовать. Необходимо также отразить область возможного применения разрабатываемых материалов или подчеркнуть незыблемую фундаментальность работы,

если применение не очевидно (есть на вашем курсе такая работа). В общем и целом, 1й абзац – это подготовка ко 2му абзацу, в котором должна быть сформулирована обоснованная в 1м абзаце цель, а также задачи работы.

В 3м абзаце должны быть представлены средства достижения цели: подходы методики, реакции.

В 4 абзаце – важнейшие результаты.

В 5 абзаце – выводы или вывод, который провозглашает тот факт, что поставленная цель достигнута. Если в результате работы Вы достигли какой-то другой цели – измените цель во 2м абзаце.

Количество абзацев может быть увеличено, если освещение состояния вопроса (актуальность, не решенная задача) этого потребует или если описание результатов потребует смыслового разделения.

Аннотация дипломной работы должна занимать 1 или 2 полных страницы вместе со списком нажитых за время обучения публикаций и иллюстрацией.

Приложение 3. Требования к отзыву научного руководителя

В отзыве научного руководителя должны быть отражены следующие показатели профессиональной подготовки выпускника:

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;
- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

В отзыве руководитель должен отметить достоинства и недостатки студента, главным образом характеризую его отношение к выполнению работы, а также обязательно указать оценку, которой он оценивает работу студента и приобретенные знания и практические навыки.

Приложение 4. Пример оформления отзыва руководителя

ОТЗЫВ

Научного руководителя студента 4 курса ФНМ МГУ

Петрова Петра Петровича,

выполнявшей квалификационную работу на соискание степени бакалавра по направлению 04.03.02 - «химия, физика и механика материалов» на тему:

«Материал, который изменит будущее мира»

...

Считаю, что выполненная квалификационная работа заслуживает отличной оценки, а студент Петров Петр Петрович - присвоения степени бакалавра.

Степень, должность
кафедра неорганической химии
Химического факультета
МГУ им. М. В. Ломоносова, доцент

Иванов И.И.

18 июня 2011 г.

Приложение 5. Требования к отзыву рецензента

Рецензирование квалификационной работы может осуществляться специалистами в данной области (за исключением сотрудников той же лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа), имеющими степень кандидата или доктора наук.

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;
- 2) степень информативности обзора литературы и его соответствие теме работы;
- 3) соответствие поставленной задаче используемых экспериментальных и расчетных методов;
- 4) использование в работе знаний по общим фундаментальным и специальным дисциплинам;
- 5) четкость и последовательность изложения материала;
- 6) качество и полнота обсуждения полученных результатов;
- 7) обоснованность выводов;
- 8) оригинальность и новизна полученных результатов;
- 9) качество оформления работы.

В заключение рецензент должен отметить достоинства и недостатки работы, сделать критические замечания по существу работы и рекомендовать общую оценку работы.

Приложение 6. Образец согласия рецензента

Секретарю ГЭК ФНМ МГУ

Я, Иванов Иван Иванович, согласен быть рецензентом работы на тему «Материал, который изменит будущее мира» студента 4 курса ФНМ МГУ Петрова Петра Петровича и сообщить свое мнение о работе в письменном отзыве и устном сообщении на защите квалификационной работы в период 18-20 июня 2011.

д.х.н., профессор

(звание, должность)

Лаборатория перспективных материалов

(место работы)

Ведущего института России (полное название и сокращенное название)

РФ, 123456, г.Москва,

Ул. Необыкновенная, дом 5

Иванов Иван Иванович

+7(987)6543210

+7(495)9390000

Ivanov1865@yandex.ru

ivanovii@lpm.vir.ru

16 мая 2011 года

Приложение 7. Процедура проведения защит квалификационных работ студентами ФНМ

1. Слово **ПРЕДСЕДАТЕЛЮ** – зачитывает ФИО студента, название работы, ФИО руководителя и рецензента, в какой лаборатории (институте) выполнена работа.
2. Слово **секретарю** – продолжительность выполнения работы, публикации.
3. **ДОКЛАД СТУДЕНТА** – не более 10 минут.
4. **ВОПРОСЫ** – не более 10 минут.
5. Слово **РЕЦЕНЗЕНТА** – не более 5 минут.
6. **ОТВЕТЫ** студента на замечания рецензента.
7. Отзыв **РУКОВОДИТЕЛЯ** – не более 5 мин. В своем устном отзыве руководитель должен оценить только студента, его квалификацию, теоретические знания и практические навыки, объем проделанной работы. Руководителю следует воздержаться от высказываний о важности и актуальности научного направления, в рамках которого выполнена дипломная работа.
8. **ВЫСТУПЛЕНИЯ** присутствующих.
9. **ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ДИПЛОМНИКА.**

8. Процедура оценки квалификационных работ

После завершения всех защит текущего дня проводится оценка квалификационных работ, которая состоит из следующих этапов:

- члены ГЭК проводят общее обсуждение, на котором не присутствуют научные руководители и рецензенты оцениваемых квалификационных работ;
- присутствующим членам ГЭК выдаются бюллетени для тайного голосования;
- проводится процедура тайного голосования с последующим подсчетом баллов секретарем ГЭК и его помощником;
- председатель ГЭК или его заместитель объявляет результаты оценки квалификационных работ.

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2016 г.

07.06.2016, вторник		
	11.00	Приветственное слово председателя ГЭК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.
1	11.05	Гавриков Александр Владимирович
2	11.35	Луковкина Анастасия Романовна
3	12.05	Леонтьев Алексей Павлович
	12.35-13.05	Перерыв
4	13.05	Курбатова Снежана Алексеевна
5	13.35	Тастекова Элина Азатовна
6	14.05	Рулев Алексей Антонович
	14.35-14.50	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.55	Объявление результатов первого дня защит
08.06.2016, среда		
1	11.00	Тишкин Алексей Александрович
2	11.30	Аносов Андрей Александрович
3	12.00	Гвоздик Наталия Алексеевна
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Козлов Даниил Андреевич
5	13.30	Коваленко Антон Дмитриевич
	14.00-14.15	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов второго дня защит
09.06.2016, четверг		
1	11.00	Клименко Мария Михайловна
2	11.30	Тихонов Андрей Александрович
3	12.00	Жилин Михаил Андреевич
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Холопов Василий Васильевич
5	13.30	Комарова Алина Алексеевна
	14.00-14.15	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20	Объявление результатов третьего дня защит
10.06.2016, пятница		
1	11.00	Анохин Евгений Олегович
2	11.30	Горбачев Евгений Андреевич
3	12.00	Бахия Тамуна
	12.30-13.00	Перерыв
4	13.00	Антипин Денис Михайлович
5	13.30	Морозов Анатолий Владимирович
	14.00-14.15	Подведение итогов – обсуждение результатов членами ГЭК
	14.20-14.20	Объявление результатов четвертого дня защит
		Подведение итогов работы ГЭК. Выступления председателя и членов ГЭК, выступления представителей администрации ФНМ, выступления представителей потенциальных работодателей.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 04.03.02 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2016 году**

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

Сафронова Татьяна Викторовна –
секретарь

канд. техн. наук, доцент, с.н.с., химический ф-т
МГУ

Расписание защит 07 июня 2016 г.

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Гавриков Александр Владимирович	Использование нитроксильных радикалов в качестве медиаторов разряда литий-воздушных аккумуляторов	МГУ, ФНМ, Кафедра наноматериалов	с.н.с., к.х.н. Даниил Михайлович Иткис, асп. 3 г/о. Олег Александрович Левицкий (ХФ, каф. орг. химии)	к.х.н., с.н.с. Анна Юрьевна Гаврилова, Кафедра органической химии, Химический факультет, МГУ
2	Луковкина Анастасия Романовна	Тонкие литий-проводящие мембраны на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$, полученные методом пленочного литья	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н. с.н.с. Иткис Даниил Михийлович, асп. 3 г/о Визгалов Виктор Анатольевич	к.х.н., с.н.с. Лысков Николай Викторович, ФГБУН Института проблем химической физики РАН
3	Леонтьев Алексей Павлович	Получение сегментированных одномерных металлических наноструктур методом темплатного электроосаждения	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения // ФНМ, Кафедра наноматериалов	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, к.х.н., доц. Брылёв Олег Александрович	к.х.н., с.н.с. Лысков Николай Викторович, ФГБУН Института проблем химической физики РАН
4	Курбатова Снежана Алексеевна	Керамические материалы с заданной архитектурой пор на основе синтетических порошков фосфатов кальция	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения // ФНМ, Кафедра междисциплинарного материаловедения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна; асс., к.х.н. Евдокимов Павел Владимирович	к.т.н., доцент Мальков Михаил Аркадьевич, директор ООО «Мэйертон Инжиниринг»

5	Тастекова Элина Азатовна	Электрохимические процессы в композитах оксида ванадия с углеродными добавками, протекающие в ходе интеркаляции/экстракции лития	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	с.н.с., к.х.н. Даниил Михайлович Иткис, м.н.с., к.х.н. Олеся Олеговна Капитанова	к.х.н., с.н.с., Дрожжин Олег Андреевич, кафедра электрохимии, Химический факультет, МГУ
6	Рулев Алексей Антонович	Исследование процессов электрохимического осаждения лития	МГУ, ФНМ, Кафедра наноматериалов	с.н.с., к.х.н. Даниил Михайлович Иткис	к. ф.-м. н., вед. инж. Кондратенко Михаил Сергеевич, Лаборатория полимеров на поверхностях и новых полимерных материалов для топливных элементов, Кафедра физики полимеров и кристаллов, Физический факультет МГУ

Расписание защит 08 июня 2016 г.

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Тишкин Алексей Александрович	Изучения транспорта жидкостей и ионов через пористые мембраны различных типов	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с., Петухов Дмитрий Игоревич	к.х.н., н.с. Кульбакин Игорь Валерьевич, Лаборатории № 31 функциональной керамики, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)
2	Аносов Андрей Александрович	Синтез фторидов РЗЭ методом термоллиза молекулярных прекурсоров в органических растворителях	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., м.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., вед. исслед. Бледнов Андрей Викторович, ООО «С-Инновации»
3	Гвоздик Наталия Алексеевна	Ион-проводящие композитные мембраны на основе полиакрилонитрила	МГУ, Химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров	к.ф.-м.н, с.н.с., Карпушкин Евгений Александрович	д.ф.-м.н., доцент, проф. РАН Галлямов Марат Олегович, Кафедра физики полимеров и кристаллов, Физический факультет, МГУ
4	Козлов Даниил Андреевич	Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (металлические наночастицы)/полупроводник (Ag/ZnO, Ag/TiO ₂ , Au/ZnO, Au/TiO ₂).	МГУ, ФНМ, Кафедра наноматериалов	к.х.н., доц. Гаршев Алексей Викторович, м.н.с. Лебедев Василий Александрович	к.х.н., с.н.с. Апяри Владимир Владимирович, кафедра аналитической химии, Химический факультет МГУ
5	Коваленко Антон Дмитриевич	Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоилгидразоном	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., докторант, Уточникова Валентина Владимировна	д.х.н., с.н.с. Тайдаков Илья Викторович, Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН

Расписание защит 9 июня 2016 г.

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Клименко Мария Михайловна	Структура и механика дисперсий наноразмерных частиц в растворах полимеров	МГУ, Химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, Лаборатория полиэлектролитов и биополимеров	к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Евгений Александрович	к.х.н., ст. преп. Потешнова Мария Викторовна, Кафедра коллоидной химии, Химический факультет, МГУ
2	Тихонов Андрей Александрович	Макропористая резорбируемая керамика на основе продуктов термолиза слоистых фосфатов	МГУ, ФНМ, Кафедра междисциплинарного материаловедения	к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович, к.х.н., асс. Евдокимов Павел Владимирович	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич, Лаборатория №20, ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН)
3	Жилин Михаил Андреевич	Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – трибутилфосфат – нитрат самария	МГУ, Химический факультет, Кафедра физической химии, Лаборатория химической термодинамики	к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич	к.х.н., вед. спец. Игумнов Сергей Николаевич, АО «ОХК «УРАЛХИМ»
4	Холопов Василий Васильевич	Сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства некоторых тройных ванадатов со структурой витлокита	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов; Лаборатория технологии функциональных материалов	д.т.н., проф. Лазорьяк Богдан Иосипович; асп. Дорбаков Николай Геннадьевич	к.х.н., в.н.с. Похолок Константин Владимирович, Лаборатория мессбауэровской спектроскопии и радиохимических методов, Химический факультет, МГУ
5	Комарова Алина Алексеевна	Синтез комплексов меди на основе замещенных 3,7-диазабициклононанов	МГУ, химический факультет, Кафедра органической химии, Лаборатория супрамолекулярной химии и нанотехнологии органических материалов	д.х.н., проф. Вацадзе Сергей Зурабович, к.х.н., м.н.с. Медведько Алексей Викторович	д.х.н., доц. Морозов Игорь Викторович, Кафедра неорганической химии, Химический факультет, МГУ

Расписание защит 10 июня 2016 г

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Анохин Евгений Олегович	Стабильные коллоидные растворы на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция	МГУ, Химический факультет, кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Васильев Александр Витальевич	к.х.н., вед. инженер-технолог Соколов Петр Сергеевич, ГНЦ РФ АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»
2	Горбачев Евгений Андреевич	Синтез высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием	МГУ, Химический факультет, кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., Трусев Лев Артемович	к.х.н., вед. инженер-технолог Соколов Петр Сергеевич, ГНЦ РФ АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»
3	Бахия Тамуна	Синтез и локальный контроль фотонной стоп-зоны пленок опалового типа	МГУ, ФНМ, Кафедра междисциплинарного материаловедения	к.ф.-м.н., доц. Климонский Сергей Олегович	к.ф.-м.н., с.н.с. Данилкин Михаил Игоревич, Отдел люминесценции отделения оптики Физического института имени П.Н. Лебедева РАН
4	Антипин Денис Михайлович	Оксиды марганца как катализаторы реакции восстановления кислорода в щелочной среде	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич	с.н.с., к.х.н. Иткис Даниил Михайлович, кафедра электрохимии, Химический факультет, МГУ
5	Морозов Анатолий Владимирович	Синтез и высокотемпературные свойства медь-содержащих слоистых оксидов	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н, доц. Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н., с.н.с., Дрожжин Олег Андреевич, кафедра электрохимии Химический факультет, МГУ

Использование нитроксильных радикалов в качестве медиаторов разряда литий-воздушных аккумуляторов

Гавриков А. В.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., асп. Левицкий О.А.

На настоящий момент литий-воздушные аккумуляторы (ЛВА) привлекают особое внимание исследований в связи с их рекордно высокой теоретической удельной энергией. Однако практическому применению таких аккумуляторов препятствует ряд нерешённых проблем, основная из которых – окислительная деградация углеродного электрода в процессе использования ЛВА. Было показано, что основной причиной этого является взаимодействие высоко реакционноспособного супероксид-анион радикала, образующегося в результате одноэлектронного восстановления кислорода, с углеродным материалом катода. Один из возможных путей решения данной проблемы – поиск подходящего «медиатора разряда», который, взаимодействуя с кислородом и его восстановленными формами и предотвращая их реакции с материалом электрода, обеспечивал бы образование конечного продукта разряда (Li_2O_2 или Li_2O). В качестве медиаторов нами было предложено использовать органические нитроксильные радикалы с ароматическими заместителями. Данные радикалы были выбраны в качестве объекта исследования в связи с потенциальной возможностью управления их электрохимическими свойствами (в частности, потенциалами окисления и восстановления) путём введения различных заместителей в бензольные кольца. Было предположено, что данные радикалы способны в результате трёхэлектронного восстановления в присутствии солей лития образовывать оксид лития, как основной продукт разряда аккумулятора, а при последующем окислении (заряде аккумулятора) медиаторно разлагать этот продукт до кислорода и катионов лития.

Целью данной работы стало получение стабильных нитроксильных радикалов и определение их редокс потенциалов в присутствии солей лития. Были решены следующие задачи: 1) синтез бис(4-трет-бутилфенил) нитроксильного радикала 2) исследование его электрохимических свойств.

Был проведён четырёхстадийный синтез бис(4-трет-бутилфенил) нитроксильного радикала, включающий реакцию Гриньяра пара-трет-бутилфенилмагнийбромида с изоамилнитритом и последующее окисление продукта до стабильного нитроксильного радикала кислородом воздуха. Чистоту промежуточных соединений фиксировали методом ПМР, а чистота конечного продукта была подтверждена методом ЭПР (рис. 1). Методом циклической вольтамперометрии были исследованы электрохимические свойства полученного соединения в присутствии катионов тетрабутиламмония (TBA^+) и Li^+ на различных поверхностях (стеклоуглерод, Pt, Au). Исследования проводили в герметичных стеклянных трехэлектродных ячейках с платиновым вспомогательным электродом, Электродом сравнения выступала серебряная проволока, погруженная в раствор 0,01 М AgNO_3 и 0,1 М перхлората тетрабутиламмония в ацетонитрилле, отделенном от основного объема ячейки пористым стеклом Vycor. В качестве фонового электролита был использованы 0,1 М растворы перхлоратов TBA^+ и Li^+ в ацетонитриле. Влажность электролита не превышала 10^{-5} масс. долей, что подтверждали при помощи кулонометрического

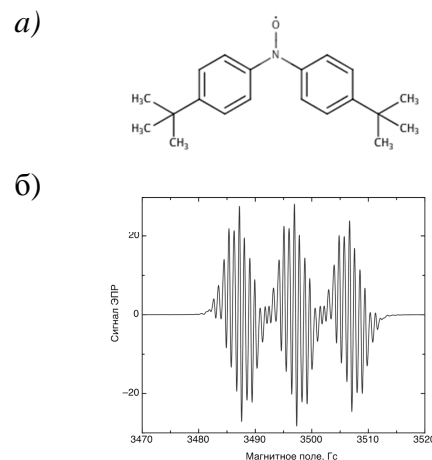


Рис. 1. Формула (а) и ЭПР спектр (б) полученного радикала

титрования методом Фишера.

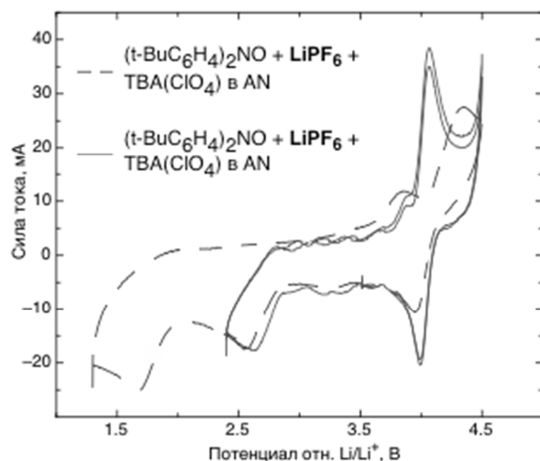


Рис. 2. ЦВА (электролит – 0.1M TBA(ClO₄) с малой добавкой LiPF₆ в ацетонитриле, электрод – Au) полученного радикала в присутствии соли лития. Наблюдаются два одноэлектронных пика восстановления

Было показано, что в отличие от TBA⁺ содержащего фонового электролита, в присутствии соли лития наблюдается дополнительный катодный пик, соответствующий второй одноэлектронной стадии восстановления, приводящей к пассивации электрода продуктом разряда (рис. 2). Тем не менее, измеренные потенциалы пиков восстановления полученного радикала (≈ 2 и $2,7$ В отн. Li⁺/Li) лежат ниже потенциала одноэлектронного восстановления кислорода в аналогичных условиях ($\approx 2,5$ В отн. Li⁺/Li), что делает синтезированный продукт непригодным для использования в ЛВА. В связи с этим был предложен десятистадийный синтез ароматического нитроксильного радикала с акцепторным карбонильным заместителем, способствующим стабилизации восстановленной формы, то есть повышающим потенциал восстановления радикала. В настоящий момент продолжается работа по

синтезу и исследованию электрохимических свойств такого модифицированного радикала.

Таким образом, в результате данной работы был синтезирован стабильный ароматический нитроксильный радикал и исследованы его электрохимические свойства. Показано, что редокс потенциалы лежат ниже потенциала одноэлектронного восстановления кислорода в данном электролите. На основании данного исследования предложен синтез модифицированного акцепторным заместителем радикала, по оценкам обладающего более высокими значениями редокс потенциала.

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

1. Гавриков А.В., Белова А.И. Реакции супероксид-аниона в условиях разряда литий-воздушного аккумулятора// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014»** / [Электронный ресурс] - М.: МАКС Пресс, 2014, С.21, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
2. Гавриков А.В., Белова А.И. Реакции супероксид-аниона в условиях разряда литий-воздушного аккумулятора// **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы"**, 14-16 ноября 2014, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, С.47-48, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html

Тонкие литий-проводящие мембраны на основе Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P₃O₁₂, полученные методом пленочного литья

Луковкина А. Р.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., аспирант 3 г/о Визгалов В.А.

В настоящее время большой интерес научного сообщества вызван новыми химическими источниками тока, которые способны в несколько раз превысить текущие показатели по удельной энергии и мощности современных литий-ионных аккумуляторов.

Одной из таких электрохимических систем является литий-воздушный аккумулятор. Он основан на реакции электрохимического окисления металлического лития кислородом воздуха. Для создания такого аккумулятора необходимо решить несколько материаловедческих и инженерных задач. Одна из них – проблема защиты металлического литиевого анода от доступа к нему компонентов воздуха. Наиболее перспективным вариантом решения этой проблемы является создание тонкой газоплотной мембраны твердого литий-проводящего электролита, которая способна изолировать анодную часть аккумулятора от катодной, оставаясь проницаемой только для ионов лития. К материалу твёрдого электролита для такой мембраны предъявляется ряд требований: он должен обладать высокой ионной проводимостью при комнатной температуре (не менее $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), химической стабильностью к компонентам воздуха и металлическому литию, электрохимической стабильностью. Наиболее перспективным материалом, удовлетворяющим предъявляемым требованиям, является $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON. Его ионная проводимость при комнатной температуре превышает $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Необходимо также помнить, что сама мембрана должна быть достаточно тонкой ($\approx 50\div 150$ мкм), так как она вносит значительный вклад в массу аккумулятора. Это требование к твердому электролиту является необходимым условием для достижения высокой удельной энергии конечного химического источника тока. Тонкие мембраны твердого электролита можно получать путём спекания оксидов, методом кристаллизации стекла или используя технологию плёночного литья, причём последняя имеет существенное преимущество за счет того, что позволяет изготавливать мембраны без дополнительной механической обработки, в связи с этим именно этот подход было решено использовать в рамках этой работы.

Целью данной работы является разработка тонких газоплотных литий-проводящих мембран для использования в качестве твёрдого электролита литий-воздушного, литий-серного аккумулятора. Для достижения данной цели предполагалось оптимизировать условия технологии плёночного литья подобных мембран, определить наиболее подходящий способ получения исходных проводящих частиц для нанесения, изготовить мембраны по технологии плёночного литья и исследовать их функциональные свойства, а также микроструктуру и газоплотность.

В качестве метода получения исходных частиц был выбран метод кристаллизации стекла, так как этот метод позволяет осуществлять контролируемый рост частиц, а также остатки стеклообразной фазы улучшают спекание. Изготовление мембран твёрдого электролита осуществлялось при помощи технологии плёночного литья. Для её оптимизации было подобрано соотношение частиц LAGP, связующего (поливинилбутираль), пластификатора (полиэтиленгликоль) и растворителя (этанол). Таким образом, в качестве источника частиц для технологии плёночного литья использовалась стеклокерамика LAGP, и исследовались свойства полученных мембран в зависимости от времени кристаллизации исходной стеклокерамики и условий термообработки мембран.

В ходе работы на основании данных ТГ, ДТА и дилатометрии были определены температуры предварительной термообработки и спекания мембран, которые составили 500°C и 800°C соответственно. Была исследована ионная проводимость мембран, изготовленных из стеклокерамики с различным временем кристаллизации. Было замечено, что наибольшая проводимость достигается для образцов, полученных из стеклокерамики с временем кристаллизации 120 минут. Используя данные частицы в качестве исходных, были изготовлены мембраны с различным временем спекания. Нами было показано, что зависимость ионной проводимости таких образцов от времени термообработки имеет максимум при времени спекания 10 часов, и максимальная проводимость мембраны составляет $2,14 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

По данным РФА и РЭМ такая мембрана состоит преимущественно из кристаллической фазы LAGP, частицы которой имеют средний размер $0,81 \pm 0,32$ мкм.

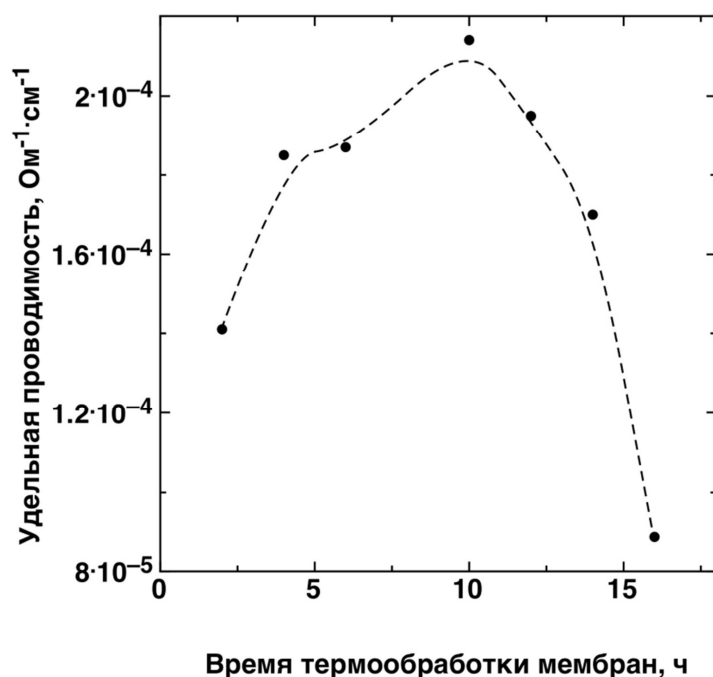


Рис. 1 Зависимость ионной проводимости мембран от времени термообработки

Таким образом, в данной работе было разработан подход, позволяющий получать тонкие (50-200 мкм) литий-проводящие мембраны методом плёночного литья. Были оптимизированы условия получения мембран методом плёночного литья, выявлены корреляции между функциональными свойствами конечных мембран и условиями получения исходных частиц, температурным режимом отжига мембран.

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

1. Луковкина А.Р., Визгалов В.А., Иткис Д.М. Ультратонкие мембраны твёрдого литий-проводящего электролита на основе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON// Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», 13-15 ноября 2015, Звенигород, Россия, С.147-148, http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
2. Визгалов В.А., Луковкина А.Р., Иткис Д.М. Стеклокерамические литий-проводящие мембраны твердого электролита на основе $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}P_3O_{12}$ // Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», 13-15 ноября 2015, Звенигород, Россия, С.50-51, http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
3. Луковкина А.Р., Визгалов В.А. Мембраны твёрдого литий-проводящего электролита на основе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON// Материалы конференции «Ломоносов-2014», С. 69, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
4. Луковкина А.Р., Визгалов В.А., Мембраны твёрдого литий-проводящего электролита на основе $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$ со структурой NASICON// Сборник материалов XIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы». С. 105-106, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html

Получение сегментированных одномерных металлических наноструктур методом темплатного электроосаждения

Леонтьев А.П.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Напольский К.С., к.х.н., доц. Брылев О.А.

Одномерные наноструктуры (нанонити или наностержни) привлекают внимание благодаря своим уникальным электронным, оптическим и магнитным свойствам, обусловленным малым размером и высокой геометрической анизотропией. Неоспоримым преимуществом использования метода темплатного электроосаждения для формирования таких структур, помимо простоты реализации, является возможность создания слоистых наноструктур с помощью изменения условий осаждения и/или состава электролита. Матрица, в качестве которой часто используют пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) с цилиндрическими каналами, позволяет получать нанонити нужного диаметра, а длину формируемых сегментов удастся контролировать с помощью изменения заряда, проходящего в ходе электроосаждения. Недостатком такого подхода является неоднородное заполнение каналов пористой плёнки, что приводит к низким степеням заполнения матрицы и затрудняет контроль геометрических параметров получаемых объектов.

Целью работы стал поиск режимов электроосаждения, позволяющих создавать сегментированные нанонити с точным контролем толщины слоёв и четкой границей между ними.

Скорость электроосаждения может быть ограничена массопереносом или скоростью переноса электрона с электрода на ион металла. В условиях диффузионного контроля структура пористой матрицы может оказывать большое влияние на степень однородности заполнения её каналов. Для подтверждения этой гипотезы методом одно- и двухстадийного анодирования в 0,3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40 В и температуре 0 °С были получены мембраны с толщиной от 45 до 90 мкм, содержащие разное количество дефектов пористой структуры: тупиковых и ветвящихся пор. В

полученные матрицы в потенциостатическом режиме была осаждена медь из сернокислых растворов медного купороса. Методом циклической вольтамперометрии было показано, что несмотря на высокий фактор геометрической анизотропии пор (более 1000), скорость электроосаждения ограничивается не только диффузией, но и конвекцией и увеличивается при интенсификации перемешивания электролита. Степень заполнения матрицы, рассчитанная как отношение объёма металлических нанонитей к объёму пор, максимальна в матрице толщиной 45 мкм с упорядоченной пористой структурой. При уменьшении перенапряжения уменьшается доля диффузионного тока, что приводит к ещё большему увеличению степени заполнения.

Для последующего изучения поведения самоподвижных коллоидных частиц в растворе пероксида водорода были получены сегментированные нанонити Au-Rh (рис. 1).

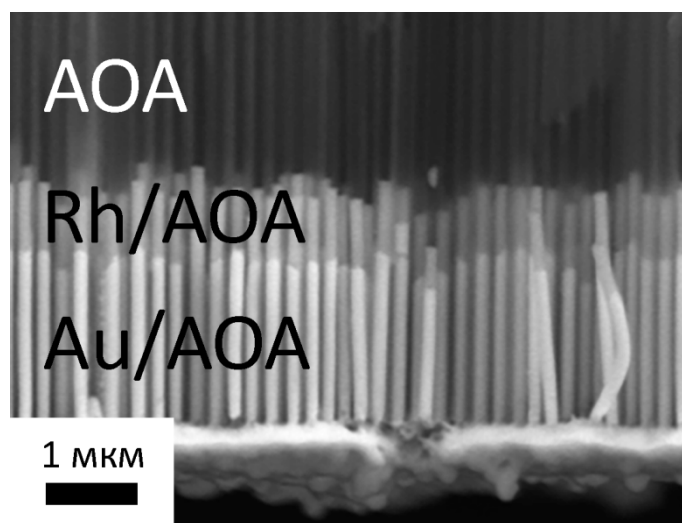


Рис. 1. Микрофотография нанокомпозита AuRh/AOA.

Установлено, что поликристаллический Rh сегмент, осаждённый из 0,5 М раствора NaCl, содержащего 0,01 М $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, при потенциале -0,3 В отн. нас. Ag/AgCl состоит из кристаллитов размером около 5 нм и обладает высокой удельной площадью поверхности (до 28,1 м²/г). Использование потенциостатических условий (-1 В отн. нас. Ag/AgCl) при электроосаждении Au из коммерческого электролита золочения 04-3Г, содержащего от 5 до 15 г золота, позволило существенно увеличить степень однородности роста нанонитей в сравнении с гальваностатическим режимом, рекомендуемым производителем электролита.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/LeonAlex94/>):

1. Леонтьев А.П., Росляков И.В., Веденеев А.С., Напольский К.С. *Формирование тонких мембран анодного оксида алюминия и их использование в качестве матриц при темплатном электроосаждении*// **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, 2016, №. 5, С. 88 – 94. DOI: [10.7868/S0207352816050115](https://doi.org/10.7868/S0207352816050115)
Leontiev A.P., Roslyakov I.V., Vedeneev A.S., Napolskii K.S. *Preparation of Thin Anodic Alumina Membranes and Their Utilization for Template Electrodeposition*// **Surface Investigation X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 2016, V.10, №. 3, P. 548 – 553. DOI: [10.1134/S1027451016030113](https://doi.org/10.1134/S1027451016030113)
2. Leontiev A.P., Brylev O.A., Napolskii K.S. *Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction*// **Electrochimica Acta**, 2015, V. 155, P. 466–473, DOI:[10.1016/j.electacta.2014.12.073](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.073)
3. Леонтьев А.П., Брылев О.А., Напольский К.С. *Получение сегментированных одномерных металлических наноструктур методом темплатного электроосаждения*// **Материалы XXVI менделеевской конференции молодых учёных**, Самара, 2016, С. 17.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/248/0ba/20521093/TEZISY_S_FORZATsEM.pdf
4. Леонтьев А.П. *Влияние потенциала осаждения на электрокристаллизацию меди в матрице анодного оксида алюминия*// **Материалы XXIII Международного молодежного научного форума студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, Москва, 2016.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/024/073/20523927/uid71028_90ca60692b8f817a0c5ebd1eee9b4c0ea5998477.pdf
5. Леонтьев А.П., Брылев О.А., Напольский К.С. *Формирование массивом ферромагнитных нанонитей в тонких матрицах анодного оксида алюминия*// **Сборник тезисов XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, Гатчина, Санкт-Петербург, 2015, С. 90.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/c31/7f1/10138248/Tezisyi_FKS_2015.pdf
6. Леонтьев А.П., Брылев О.А., Напольский К.С. *Электрокаталитическое восстановление нитратов на нитевидных наноструктурах родия*// **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов, Москва, 2015, С. 130–131.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/c34/b69/10140393/CYS_IGIC_V_Abst.pdf
7. Леонтьев А.П., Брылев О.А., Напольский К.С. *Массивы нанонитей родия: получение и каталитическая активность в реакции восстановления нитрат-анионов*// **XIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 14-16 ноября 2014, Звенигород, Россия, Программа лекций и тезисы докладов, 2014, С. 103–104.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/20e/0fd/8790548/Sbornik_molodyieuchenye-2014.pdf

Керамические материалы с заданной архитектурой пор на основе синтетических порошков фосфатов кальция

Курбатова С.А.

Руководители: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

Регенеративная медицина представляет собой передовую и бурно развивающуюся отрасль медицины. Она имеет мощный потенциал для лечения сахарного диабета, сердечно-сосудистых заболеваний, хронической почечной недостаточности, остеопороза и других дефектов костной ткани. Для развития регенеративного подхода в костной хирургии необходимы материалы, которые после имплантации постепенно растворяются в организме по мере образования нативной костной ткани. Важнейшими характеристиками таких материалов являются биосовместимость, способность к биодеградации (резорбции), остеоиндуктивность и остеокондуктивность. Использование материалов на основе фосфатов кальция, обладающих биологической совместимостью с тканями организма, способных соединяться с костной тканью и способствовать формированию новой костной ткани, предоставляет уникальные возможности в этом направлении.

Пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и полифосфат кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, обладающие низким соотношением Ca/P (1 и 0,5), могут служить основой для получения перспективной высоко резорбируемой керамики. Материал, предназначенный для использования в качестве костного имплантата, должен обладать остеокондуктивными свойствами. Биоматериал должен содержать связанные поры макроскопического размера, занимающие от 60 до 90 % объема материала; при этом керамический каркас, обрамляющий поры, должен обладать определенной архитектурой, позволяющей при заданной доле пор максимизировать проницаемость и механические характеристики. Создание полностью проницаемых материалов с заданной архитектурой возможно с использованием технологий быстрого прототипирования, например, стереолитографии.

Цель работы заключалась в создании макропористых биорезорбируемых кальцийфосфатных керамических материалов для костных имплантатов с использованием для формования метода стереолитографической печати. Для достижения поставленной цели необходимо было разработать методику синтеза порошков фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1$, изучить свойства порошков; получить и изучить суспензии для стереолитографической печати на основе светоотверждаемого мономера; исследовать качество печати; получить композиционные материалы состава «полимер – порошок фосфата кальция»; термической обработкой которых получить образцы макропористой резорбируемой керамики, исследовать ее свойства.

Для синтеза исходных порошков к растворам кислот (поли- или пирофосфорной), полученных с помощью ионного обмена из поли- или пирофосфата натрия, приливали раствор ацетата кальция и подщелачивали полученный раствор до $\text{pH} = 10$. Это приводило к образованию аморфных осадков гидратированных фосфатов кальция, которые фильтровали, высушивали, дезагрегировали и подвергали предварительной термической обработке ($500 - 900^\circ\text{C}$) для придания порошкам окраски. Использование окрашенных порошков фосфатов кальция для приготовления светоотверждаемых суспензий необходимо для уменьшения латерального рассеяния света и повышения разрешения печати с использованием стереолитографии.

По данным ТА потеря массы порошка пирофосфата кальция при нагревании до 1000°C происходила в интервале от 40 до 600°C и составила около 30%. По данным масс-спектрометрии потеря массы была связана с удалением воды (до 200°C) и разложением побочного продукта реакции ацетата аммония (от 200°C до 600°C). Потеря массы порошка полифосфата кальция составила примерно 20% и аналогично пирофосфату проходила в

два этапа. По данным ТГ были рассчитаны молекулярные формулы синтезированных гидратированных фосфатов $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. По данным РФА фазовый состав образцов после обжига в интервале 500-900°C был представлен биосовместимыми фазами пиро- и поли- фосфатов кальция, а также тремелита $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$.

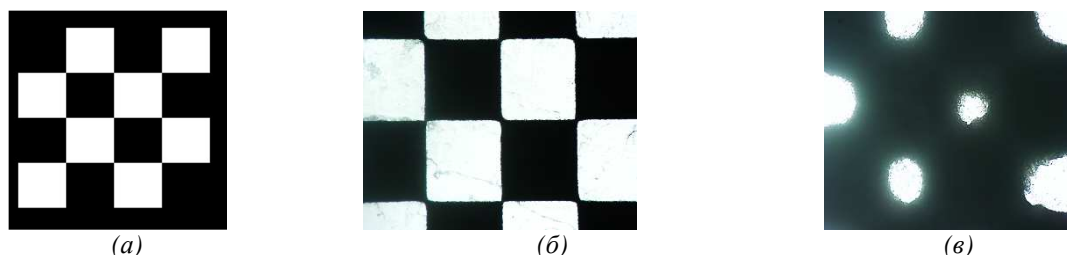


Рис. 1. Внешний вид маски (а) и отпечатков после облучения одинаковой дозой (5 мДж/см²) суспензий, содержащих окрашенный порошок, полученный при температуре 700°C (б) и порошок белого цвета, полученный при температуре 900°C (в)

В качестве модельного порошка для изучения параметров стереолитографической печати был выбран пирофосфат кальция (ПФК). В качестве варьируемых параметров были выбраны: температура (500, 700, 900°C¹) предварительной термообработки порошка ПФК, а также объемное содержание порошка (10-40%) в суспензии. Для изучения свойств светочувствительных суспензий на них воздействовали различной дозой излучения через специальную маску (рис. 1). Полученные в результате композиты «полимер-порошок» исследовали с помощью оптической микроскопии, по итогам которой были построены зависимости ширины и глубины полимеризации от дозы излучения и определены характеристики суспензий: светочувствительность и критическая энергия полимеризации.



Рис. 2. Внешний вид композитной заготовки, полученной методом стереолитографической печати из суспензии, содержащей 10% окрашенного порошка ПФК (слева), а также образца макропористой керамики после обжига этой заготовки (справа). Размер ребра кубика до обжига составлял 11 мм, после – 6 мм.

Выяснилось, что при использовании суспензии, содержащей порошок ПФК, полученного при 700°C, латеральное разрешение высоко, а в глубину свет проникает достаточно хорошо (глубина полимеризации должна быть не меньше хода стереолитографической установки). Исследование реологических свойств свидетельствует о том, что при наполнении 20-40% суспензии обладают неньютоновским (дилатантным) характером течения. Низкая вязкость суспензий на основе порошка, полученного при 700°C, позволяет использовать их для стереолитографической печати.

Содержание порошка фосфата кальция 10 - 40% в наполненном полимере обеспечивает сохранение формы и сплошности керамического образца после удаления полимера и обжига. Суспензия, содержащая 10% порошка ПФК (температура предварительной термообработки 700°C), была использована для печати заготовок с

¹ Порошок, полученный при 900°C, имеет белую окраску. Этот порошок был выбран для сравнения качества печати из суспензий, содержащих окрашенный и белый порошки.

архитектурой «гириод» (рис.2.), последующей термообработкой которых были получены образцы макропористой керамики.

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

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В. Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В. *Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики* // **Неорганические материалы**, 2015, Т. 51, № 11, С. 1269–1276. <http://elibrary.ru/item.asp?doi=10.7868/S0002337X15110093>
Safronova T.V., Putlyayev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Larionov, D.S., Kozlov D.A. and Evdokimov P.V. *Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics* // **Inorganic Materials**, 2015, V. 51, № 11, P. 1177–1184., <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS00020168515110096>
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Казакова Г.К., Мухин Е.А., Тихонов А.А. *Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии* // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”**, Т. 2, С. 604–606. <http://istina.msu.ru/media/publications/article/f1b/b10/11119618/XIII-Russian-Chinese-Symp-AMP2015-Kazan-Russia-V2-604-606.pdf>
Safronova T.V., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Kurbatova S.A., Kazakova G.K., Mukhin E.A., and Tikhonov A.A. *Black powders of calcium phosphates for stereolithography* // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума “Новые материалы и технологии”**, Т.2, Р. 604 <http://istina.msu.ru/publications/article/11109110/>
3. Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И. *Керамические материалы с заданной архитектурой пор на основе синтетических порошков фосфатов кальция* // **VI конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 12–15 апреля 2016 года, С. 137–138. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2016.pdf
4. Kurbatova S., Safronova T., and Putlyayev V. *Synthesis and characterization of resorbable calcium phosphate bioceramics with a ratio of $0,5 \leq Ca/P \leq 1$* // **11th Students' Meeting [and] ESR [Early Stage Researchers] Workshop, Conference for Young Scientists in Ceramics, October 21-24, 2015, Novi Sad**, P. 64–65. http://www.tf.uns.ac.rs/sm/docs/Book_of_Abstracts_SM-ESR-2015.pdf
5. Курбатова С.А. *Синтез и исследование порошков гидратированных фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq Ca/P \leq 1$ и керамики на их основе* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
6. Курбатова С.А. *Биорезорбируемая керамика на основе порошков фосфатов кальция с соотношением $0,5 \leq Ca/P \leq 1$* // **Материалы 53-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2015: Новые конструкционные материалы и технологии**, С. 19 http://issc.nsu.ru/wp-content/uploads/2015/07/T_Materials.pdf
7. Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Биорезорбируемая керамика на основе конденсированных фосфатов кальция* // **Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 13-15 ноября 2015, Звенигород, Россия, С. 133–134, http://istina.msu.ru/media/publications/article/35e/4c9/11641174/Kurbatova_133_134.pdf
8. Курбатова С.А. *Изучение свойств керамических материалов в системе $CaO-MgO-P_2O_5$, полученных спеканием смесей дигидрофосфата кальция и основного карбоната магния* // **Материалы Международного молодёжного научного форума**

- «Ломоносов-2014», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7-11 апреля 2014 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
9. Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шаталова Т.Б., Кнотько А.В. *Изучение керамических материалов в системе P_2O_5 -CaO-MgO* //Третья всероссийская научная конференция (с международным участием): “Успехи синтеза и комплексобразования”, 21-25 апреля 2014, Секция: неорганическая и координационная химия, Физическая и коллоидная химия, часть 2, С. 118.
https://istina.msu.ru/media/publications/article/c00/b8e/6656682/Kurbatova_RUDN_2014_str_118.pdf
 10. Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез и свойства гидратированных пирофосфатов кальция и магния и керамики на их основе*// XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы", 14-16 ноября 2014, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, С. 98-99.
http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
 11. Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Изучение свойств биоматериалов на основе дигидрофосфата кальция и карбоната кальция* //Всероссийское совещание "Биоматериалы в медицине", 06 декабря 2013 г., Сборник тезисов докладов, С. 39-40.
http://istina.msu.ru/media/publications/articles/3ba/119/5330566/Kurbatova_Bio_IMET_2013.pdf

Электрохимические процессы в композитах оксида ванадия с углеродными добавками, протекающие в ходе интеркаляции/экстракции лития

Тастекова Э.А.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Капитанова О.О., к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М.

Литий-ионные аккумуляторы являются на данный момент одним из самых распространенных на рынке видом аккумуляторов, энергозапас которых уже превышает 200 Втч/кг. Тем не менее, ряд областей практического применения (например, активно внедряемый сегодня экологичный электротранспорт) требует от источников питания еще большего. Заметного повышения эксплуатационных свойств аккумуляторов можно достичь, улучшая удельные характеристики катодных и анодных материалов. Материалы на основе оксида ванадия демонстрируют крайне привлекательные электрохимические и экономические характеристики по сравнению, например, со смешанными слоистыми оксидами, занимающими сегодня основную долю рынка катодных материалов. В частности, интеркаляционная емкость V_2O_5 при интеркаляции 3 молей лития на 1 моль оксида достигает 450 мАч/г в сравнении с не более, чем 200 мАч/г для коммерчески производимых материалов. К сожалению, внедрение такого количества лития в структуру оксида приводит к существенным и частично необратимым структурным перестройкам. В результате емкость быстро снижается в ходе циклов разряда/заряда, что препятствует внедрению положительных электродов на основе оксида ванадия (V). Недавно в нашей лаборатории было обнаружено, что композиты оксида ванадия с восстановленным оксидом графита (ВОГ) проявляют обратимую электрохимическую емкость, превышающую 400 мАч/г при их использовании в качестве материала положительного электрода. В отличие от ранее опубликованных данных столь высокая емкость была достигнута в литиевых ячейках в диапазоне потенциалов 2,0 – 4,0 В отн. металлического литиевого электрода, при этом фазовых переходов, приводящих к быстрой деградации емкости и наблюдаемых при потенциалах ниже 2,0 В удалось избежать. До сих пор

природа физико-химических процессов, приводящих к реализации столь высокой емкости композитов V_2O_5 с БОГ остается неясна.

Именно поэтому целью данной работы стала разработка высокеемких электродов на основе композитов пентаоксида ванадия с БОГ для литиевых аккумуляторов. Основные задачи включали синтез оксида графена (ОГ), его восстановление и создание электродов V_2O_5 /БОГ, изучение морфологии ОГ, БОГ, V_2O_5 и композитов на их основе; исследование изменения фазового состава электродов в процессе разряда/заряда электрохимических ячеек; синтез V_2O_5 различной морфологии и изучение её влияния на электрохимические свойства композита V_2O_5 /БОГ.

БОГ получали при помощи улучшенного метода Хаммерса (окисление графита смесью концентрированных кислот H_2SO_4/H_3PO_4 (9:1) и перманганатом калия). Композиты V_2O_5 /БОГ создавали как с крупнокристаллическим V_2O_5 , так и с нанолентами, полученными при помощи гидротермальной обработки гидрогелей оксида ванадия, которые в свою очередь синтезировали по реакции оксида ванадия (V) с раствором перекиси водорода. Гидротермальную обработку проводили в стальных автоклавах с тефлоновой вставкой при температурах 130 – 180°C в течение различного времени. Электроды готовили по стандартной методике, используя поливинилиденфторид в качестве связующего (5 масс. %). Суспензию электродного материала в N-метилпирролидоне с помощью аэрографа наносили на алюминиевую фольгу, подвергали прессованию (500 кг/см²) при температуре около 180°C, и высушивали в вакууме (12 часов, 120°C, 10⁻² мбар). В случае использования композитов V_2O_5 /БОГ массовая доля БОГ составляла 10%, чего хватало для обеспечения достаточной электропроводности композита. Для сравнения мы также проводили исследования с оксидом ванадия, используя сажу (Timcal SuperC65) в качестве углеродной добавки. Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования в трехэлектродных герметичных ячейках с электродом сравнения и вспомогательным электродом из металлической литиевой фольги. В качестве электролита использовали растворы перхлората лития в чистом пропиленкарбонате и в его смеси с 1,2-диметоксиэтаном (7:3 по объему). Влажность электролита контролировали при помощи кулонометрического титрования по Фишеру; данный показатель не превышал 10⁻⁵ массовых долей. Для *ex situ* исследований электродов методом рентгеновской дифракции и спектроскопии рентгеновского поглощения ячейки разбирали, электроды промывали 1,2-диметоксиэтаном и сушили при комнатной температуре в вакууме (остаточное давление 10⁻² мбар). Сборку и разборку ячеек проводили в перчаточных боксах с атмосферой высокочистого аргона. Спектроскопию КР проводили *in situ* в двухэлектродной ячейке со строенным оптическим окном.

Было показано, что в ходе гидротермальной обработки гидрогелей оксида ванадия формируются кристаллические наноленты, причем выход зависит от концентрации прекурсора (геля оксида ванадия), достигая 80% от теоретического при содержании оксида ванадия 0,05 г/л. При увеличении концентрации оксида ванадия, увеличивается толщина лент, а увеличение времени гидротермальной обработки гелей ведет к уменьшению ширины лентовидных наночастиц (для концентрации оксида ванадия 0,05 г/л после 12 ч гидротермальной обработки средняя ширина 620 нм, а после 48 ч – 90 нм). Используя спектроскопию КР *in situ* и *ex situ* порошковую рентгеновскую дифракцию, мы исследовали процессы, протекающие в композитах V_2O_5 /БОГ при интеркаляции и экстракции ионов Li^+ в диапазоне потенциалов 2 – 4 В относительно Li^+/Li . Показано, что при внедрении лития наблюдается значительное снижение интенсивности моды при 145 см⁻¹, что может быть объяснено увеличением степени разупорядочения слоев в структуре V_2O_5 . Уменьшение интенсивности моды колебаний связи $V=O$ (997 см⁻¹) обусловлено гофрированием слоев при интеркаляции лития. Было установлено, что структура оксида

ванадия обратимо восстанавливается в ходе заряда ячейки, емкость при этом достигает более, чем 450 мАч/г, при разряде малыми токами (10 мА/г).

Таким образом, в ходе работы были созданы электроды на основе композитов V_2O_5/VOG , характеризующие высокой обратимой емкостью при работе в литиевых электрохимических ячейках.

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

1. Тастекова Э.А., Иткис Д. М., Капитанова О. О., *Электрохимические процессы в композитах оксида ванадия с углеродными добавками, протекающие в ходе интеркаляции/экстракции лития* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, С.129, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года
1. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
2. Тастекова Э.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., *Разработка методов получения мезопористых наночастиц серебра* // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7-11 апреля 2014 года. С.38. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
3. Тастекова Э.А., Григорьева А.В., *Разработка методов получения биметаллических частиц «серебро-платина»* // **Материалы V Всероссийской конференции по наноматериалам**, [Электронный ресурс], М.: ИМЕТ РАН, 23-27 сентября 2013 г., С. 101-102. http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_NANO2013.pdf
4. Тастекова Э.А., Григорьева А.В., *Разработка методов получения биметаллических частиц «серебро-платина»* // **Материалы конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов»**, [Электронный ресурс], М.: ИМЕТ РАН, 22-25 октября 2013г, С.321. http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_MolUch2013.pdf

Исследование процессов электрохимического осаждения лития

Рулев А.А.

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

В настоящее время стремительное развитие портативной электроники и электротранспорта требует улучшения существующих аккумуляторов. Одно из направлений увеличения удельной емкости литий-ионных аккумуляторов – увеличение удельной емкости отрицательного электрода. Литий был бы идеальным материалом для анода, поскольку он имеет наибольшую возможную удельную емкость, и при его использовании достигается максимальное напряжение. Однако, сейчас использование металлического лития сопряжено с существенными проблемами, основная из которых – крайне неоднородное осаждение металлического лития в виде филаментов (в литературе часто называемых «дендритами») при заряде аккумулятора с металлическим отрицательным электродом. Механизм их образования остается не до конца ясен. Было предложено большое количество различных путей подавления роста дендритов лития, однако до сих пор не предложен подход, который подходил бы для реальных условий циклирования ячейки. Для оценки эффективности различных подходов обычно применяется большой набор аналитических методик, включая растровую электронную, оптическую и атомно-силовую микроскопию, ЯМР, рентгеновскую томографию и др. Однако большинство применяемых методик дают лишь качественные сведения об электроосажденном литии. Так же большинство используемых методик являются локальными, что затрудняет их применение для определения эффективности различных методов подавления роста «дендритов».

Целью этой работы является выявления возможности получения гладких осадков лития при его электроосаждении из электролитов, содержащих добавки электронеактивных катионов. Задачами стали определение пределов электрохимической стабильности растворителей и электролитов на различных электродах, электрохимическое исследование осаждения лития в различных электролитах, разработка электрохимических ячеек для *in situ* исследования процессов электроосаждения методами оптической микроскопии и нейтронной рефлектометрии и мониторинг.

Электрохимические исследования проводили в герметичных стеклянных трехэлектродных ячейках. Вспомогательными электродами являлись платина или металлическая литиевая фольга. Потенциалы измеряли относительно Ag^+/Ag , отделенного от основного объема ячейки нанопристым стеклом. В качестве электролитов были использованы растворы перхлората лития в безводном пропиленкарбонате. В качестве неэлектроактивного катиона мы выбрали тетрабутиламмоний. Его электрохимическая стабильность была определена методом циклической вольтамперометрии. Для определения эффективности подавления дендритов использовались различные электрохимические методы, а так же *in situ* и *ex situ* оптическая микроскопия. Для получения количественных характеристик микроструктуры осажденного нами было впервые предложено использовать нейтронную рефлектометрию. Для проведения нейтронной рефлектометрии *in situ* нами была разработана специальная трехэлектродная электрохимическая ячейка. Эксперименты по рефлектометрии проводили на рефлектометре с горизонтальной плоскостью образца ГРЭИНС на реакторе ИБР-2 в Дубне (ОИЯИ).

Электрохимическими методами было обнаружено, что тетрабутиламмоний стабилен при потенциале осаждения лития и является неэлектроактивным катионом в этих условиях. Так же было показано, что при добавлении перхлората тетрабутиламмония уменьшается миграционный ток. Продемонстрировано, что в присутствии добавок тетрабутиламмония наблюдается существенное снижение количества осажденного в форме филаментов лития и отдельных зародышей, морфология осадка становится более гладкой. Были подобраны условия для проведения экспериментов по нейтронной рефлектометрии. Мы показали, что использование дейтерированного растворителя (пропиленкарбоната) существенно увеличивает контраст полученных рефлектограмм, при этом метод позволяет определять слои толщиной в единицы нанометров.

В ходе работы показано, что добавки тетрабутиламмония в электролит позволяют снизить скорость роста «дендритов» при электроосаждении металлического лития при плотностях тока не более 100 mA/cm^2 , что на данный момент недостаточно для практического применения. Тем не менее, проведенные эксперименты свидетельствуют о важной роли миграционного тока и распределения линий напряженности электрического поля вблизи неровностей электрода. Кроме того, впервые методом нейтронной рефлектометрии был проведен мониторинг электроосаждения лития. В продолжение работы нами будет проведен сравнительный анализ электроосаждения лития данным методом в различных условиях.

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

1. Рулев А.А., Иткис Д.М., Семененко Д.А. Исследование процессов электрохимического осаждения лития// **Материалы XXVI менделеевской конференции молодых учёных**, Самара, 2016, С. 53.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/248/0ba/20521093/TEZISY_S_FORZATsEM.pdf
2. Rulev A., Ushakova E., Kataev E., Gapon I., Pterneko V., Itkis D., Avdeev M. *Operando neutron reflectometry study of lithium plating in alkylcarbonate electrolytes*// **CETS2016 Abstract Volume**, 2016, P. 26. <http://www.kfki.hu/cets/Anyagok/AbstractBook2016.pdf>

Изучение транспорта жидкостей и ионов через пористые мембраны различных типов

Тишкин А.А.

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

В настоящее время в науке и технике большой интерес стало представлять исследование материалов, пригодных в использовании для решения различных вопросов, связанных с мембранными технологиями. Проблема разделения смесей веществ актуальна не только для бытовых нужд, но и в промышленности, например, при изготовлении сельскохозяйственной продукции или в фармацевтике. На сегодняшний день полимерные и керамические мембранные материалы широко используются для разделения смесей и в процессах фильтрации. Однако полимерные мембраны неустойчивы к действию высоких температур и органических растворителей, а керамические обладают малой проницаемостью при высокой стоимости. Среди мембранных материалов выделяется анодный оксид алюминия (АОА), параметры пористой структуры которого могут варьироваться в широких пределах, кроме того у анодного оксида алюминия отсутствуют перечисленные недостатки.

Таким образом, целью данной работы является исследование транспорта жидкостей и ионов под действием давления через мембраны АОА для создания высокопроницаемых мембран, позволяющих эффективно разделять ионы. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: получение мембран АОА; исследование их проницаемости по различным жидкостям; изучение транспорта растворов электролитов в различных условиях.

Для решения поставленных задач нами производился синтез мембран в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ или H_2SO_4 при температуре 0°C , после чего проводилось удаление металла в 0,5М растворе CuCl_2 в 5% HCl и контролируемо стравливался барьерный слой в 25% растворе H_3PO_4 . Мембраны были исследованы методами растровой электронной микроскопии; масс-спектро스코пии с индуктивно-связанной плазмой; спектроскопии ЯМР.

На первом этапе работы было показано, что толщина плёнок АОА прямо пропорциональна заряду, протёкшему через систему, но при больших напряжениях (100-140В), коэффициент пропорциональности больше, чем для малых напряжений (40-80В): 0,6мкм/Кл против 0,4мкм/Кл. Проницаемость мембран была изучена как по воде с различным рН, так и по органическим растворителям. Было установлено, что мембраны АОА устойчивы по отношению к органическим растворителям. Проницаемость мембран обратно пропорциональна толщине мембраны, а поток жидкости через неё линейно возрастает при увеличении давления. Причём для жидкостей с разной вязкостью величина потока обратно пропорциональна вязкости, что согласуется с законом Пуазёйля. Однако, при течении водных растворов мембраны постепенно деградируют, что может быть объяснено тем, что при прохождении воды через мембрану, происходит частичное растворение материала стенок поры, вероятно, в виде 13-ти ядерного комплекса со структурой Кеггина: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$. Падение проницаемости происходит за счет переосаждения растворенного алюминия на кислотных центрах, сопровождающегося блокировкой пор. Исследование зависимости ξ -потенциала от рН показало, что изоэлектрическая точка анодного оксида алюминия лежит при рН=8. Следовательно, при рН \approx 5 возможно разделение катионов с различным зарядом за счет разной силы взаимодействия катионов с двойным электрическим слоем. Величины отсечений сильно зависят от ионной силы раствора. При транспорте 1мМ раствора MgCl_2 отсеечение Mg^{2+} оказалось равным 0,74, а при транспорте 0,01М раствора той же соли – 0,28. При исследовании транспорта растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, и $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ для ионов Ba^{2+} и La^{3+}

наблюдается аналогичная закономерность: у Ba^{2+} 0,90 в 1мМ растворе против 0,41 в 0,01М; у La^{3+} 0,93 против 0,54.

По результатам работы сделаны следующие выводы: проведено исследование проницаемости мембран АОО в различных средах и установлена их устойчивость по отношению к органическим растворителям. Измерены величины потоков спиртов при различных давлениях через мембраны АОО. Показано, что эти величины зависят от вязкости жидкости. Показана деградация мембран при течении воды, растворение стенок происходит за счет образования 13-ядерного комплекса со структурой Кеггина. Отсечение ионов уменьшается с уменьшением ионной силы раствора. Кроме того, степень отсека при фильтрации раствора ионов увеличивается с зарядом иона.

Публикации студента (http://istina.msu.ru/profile/Alexey_Tishkin/)

1. Тишкин А.А., Петухов Д.И. *Изучение транспорта жидкостей и ионов через пористые мембраны различных типов*// Сборник XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
2. Тишкин А.А., Петухов Д.И. *Изучение транспорта жидкостей и ионов через мембраны анодного оксида алюминия с заданными параметрами микроструктуры*// Сборник XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2015», 2015, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
3. Тишкин А.А., Петухов Д.И. *Изучение транспорта жидкостей и ионов через мембраны анодного оксида алюминия с заданными параметрами микроструктуры*// Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», 13-15 ноября, Звенигород, 2015г, С. 226.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
4. Тишкин А.А., Петухов Д.И. *Изучение транспорта жидкостей и ионов через мембраны анодного оксида алюминия с заданными параметрами микроструктуры*// XXV Менделеевская конференция молодых учёных, Сборник тезисов, Томск, 19-25 апреля 2015г, С. 65. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf
5. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Тишкин А.А., Елисеев А.А. *Transport properties of anodic alumina membranes in liquid media*// Сборник XII International conference on nanostructured materials (NANO 2014), Москва, 13-18 июля 2014г.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/55e/694/20522261/NANO_-_2014.pdf
6. Тишкин А.А., Петухов Д.И. *Получение эмульсий типа масло-вода с использованием мембран анодного оксида алюминия*// Сборник XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», 2014, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 113.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf

Синтез фторидов РЗЭ методом термолитиза молекулярных прекурсоров в органических растворителях

Аносов А. А.

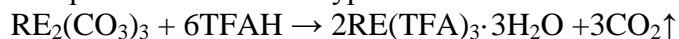
Руководитель: к.х.н., м.н.с. Цымбаренко Д.М.

Несмотря на широчайшее применение трифторидов РЗЭ в области оптики (сцинтилляционные счётчики, оптоволоконные кабели ИК-диапазона) и потенциальную возможность их использования в новых областях, таких как биомедицинские

исследования и стоматология, синтез наноразмерных (~10 нм) однородных частиц, до сих пор ассоциируется с некоторыми трудностями. Такими трудностями могут быть примесные фазы, часто образующиеся в ходе синтеза в водных растворах, например, оксофториды РЗЭ, дефекты поверхности и агрегация частиц.

Данная работа посвящена разработке метода синтеза частиц фторидов РЗЭ, основанном на термолизе молекулярных прекурсоров в безводных органических средах на основе октадец-1-ена.

В качестве молекулярных прекурсоров выбраны трифторацетаты РЗЭ. С помощью термогравиметрического анализа было установлено, что при их термолизе при 250°C образуются трифториды РЗЭ. В качестве основной была предложена методика синтеза прекурсоров из карбонатов согласно уравнению:



В работе показано, что данная методика является оптимальной для получения трифторацетатов РЗЭ. Недостатками трифторацетатов РЗЭ как прекурсоров являются наличие в их составе молекул гидратной воды и полимерное строение, приводящее к крайне низкой растворимости в неполярных растворителях. Для удаления молекул воды из координационной сферы РЗЭ была использована вакуумная сушка. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в октадецене или в более полярной смеси растворителей октадецен:олеиновая кислота = 1:1.

По обеим методикам были получены коллоидные растворы частиц LaF_3 , $\text{LaF}_3\text{:Eu}$ и EuF_3 . Было установлено, что в системе октадецен:олеиновая кислота наночастицы образуют устойчивые коллоидные растворы, которые не удается осадить при помощи этанола, хлороформа, ацетона, четырёххлористого углерода, гептана, ацетонитрила. В то же время в результате термолиза трифторацетов в октадецене получены менее устойчивые коллоидные растворы частиц. Методом рентгено-фазового анализа обосновано, что полученные частицы являются трифторидами РЗЭ с гексагональной (LaF_3 , $\text{LaF}_3\text{:Eu}$) и ромбической (EuF_3) сингониями. Выдвинуто предположение, что из-за низкой растворимости прекурсоров в октадецене происходит гетерогенное зародышеобразование, вследствие чего получаемые коллоиды состоят из крупных частиц. Это предположение подтверждается результатами анализов методом динамического рассеяния света, согласно которым средний гидродинамический радиус частиц составляет ~ 450 нм. В то время как оцененный по формуле Дебая-Шеррера средний размер ОКР составил ~ 150 нм. Полученные данные позволяют судить, что основным компонентом полученных коллоидных систем являются сросшиеся монокристаллические или поликристаллические частицы.

Таким образом, в данной работе был исследован метод получения фторидов РЗЭ без примесных фаз, позволяющий получать устойчивые коллоидные растворы. Также, в ходе сравнения была выявлена оптимальная методика синтеза прекурсоров.

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

1. Аносов А.А., Цымбаренко Д.М. Синтез фторидов РЗЭ методом термолиза молекулярных прекурсоров в органических растворителях // Сборник XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016», 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
2. Аносов А.А., Гребенюк Д.И., Цымбаренко Д.М. Получение наночастиц трифторида лантана в неполярном растворителе // Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», 13-15 ноября 2015г, Звенигород, Россия, С. 23.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf

Ион-проводящие композитные мембраны на основе полиакрилонитрила

Гвоздик Н.А.

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

В последнее десятилетие активно разрабатываются емкие аккумуляторные системы, позволяющие запасать энергию, производимую нестабильными источниками энергии (солнечными и ветряными генераторами) и осуществлять ее бесперебойную подачу потребителю. К таким видам аккумуляторов относится проточная батарея, работающая на основе ОВР ионов ванадия. Она состоит из двух резервуаров с растворами соединений $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ и $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, разделенных селективно проницаемой мембраной. Качество мембраны во многом определяет характеристики аккумулятора. Мембрана должна быть механически прочной, стабильной в условиях работы батареи, пропускать протоны и препятствовать кроссоверу (смешению) окисленной и восстановленной форм ванадия. В настоящее время мембраны проточных ванадиевых батарей чаще всего изготавливают из полимера Nafion, протонная проводимость которого достигает 40 мСм/см. Основными недостатками этого материала являются дороговизна и сравнительно высокая проницаемость для ионов ванадия ($4 \cdot 10^{-6}$ см²/мин). Мембраны на основе сульфированного полиэфирэфиркетона (SPEEK) обладают лучшими транспортными свойствами, но менее химически устойчивы в условиях работы батареи.

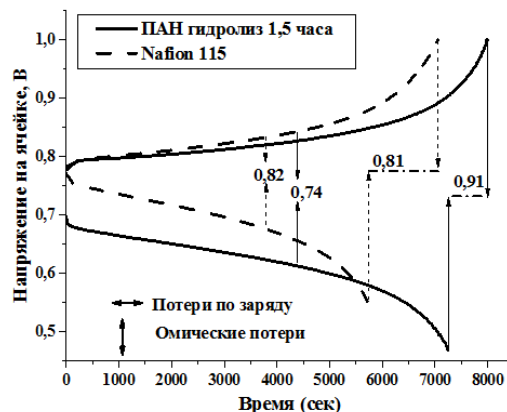
В данной работе в качестве альтернативного материала мембраны использован полиакрилонитрил (ПАН), дешевый полимер, известный способностью образовывать мембраны различной морфологии. ПАН химически стабилен в условиях работы проточной ванадиевой батареи. Однако непористый ПАН не обладает ионной проводимостью, а мембраны из макропористого ПАН неселективны (не предотвращают кроссовер ионов ванадия). Кроме того, в контакте с водными растворами мембраны на основе ПАН слишком хрупкие и не могут быть использованы в практике. Цель работы состояла в модификации ПАН для придания ему необходимых механических и транспортных свойств и получения на его основе мембран, пригодных для использования в проточных ванадиевых батареях.

Изотропную непористую мембрану ПАН толщиной 20 мкм получали удалением растворителя из пленки раствора ПАН в диметилсульфоксиде ДМСО (11 масс.%). Такая мембрана непригодна для практического использования из-за неудовлетворительных механических характеристик и отсутствия ионной проводимости. Гидрофилизацию мембраны проводили методом щелочного гидролиза в смешанном растворителе ДМСО/вода. Было показано, что при увеличении содержания воды в смеси (ухудшение термодинамического качества растворителя) гидролиз мембраны происходит лишь на ее поверхности, а увеличение содержания ДМСО (улучшение качества растворителя) приводит к неконтролируемому гидролизу с потерей целостности образца. Оптимальным оказался растворитель состава 80 масс.% ДМСО / 20 масс.% 0.25 М. водного раствора NaOH: в этих условиях мембрана была мягко модифицирована по всему объему, а количество введенных карбоксильных групп было достаточным для придания мембране эластичности и ионной проводимости.

Устойчивость полученных мембран изучали, выдерживая их в кислом растворе ванадия(V) (1 М.) в течение месяца при 50°C, регистрируя интенсивность полосы поглощения ванадия(IV) в электронных спектрах. Наблюдалась лишь незначительная деградация мембраны, усиливающаяся с возрастанием времени щелочного гидролиза. Однако, при замене раствора ванадия(V) на свежий окислительные процессы не возобновляются, то есть процесс окисления протекал лишь до некоторого предельного значения конверсии.

Проницаемость полученных мембран для ионов ванадия(IV) составила от $4 \cdot 10^{-9}$ до $7 \cdot 10^{-8}$ см²/мин в зависимости от времени гидролиза. Протонная проводимость мембран ПАН также возрастала по мере гидролиза, составляя от 0.3 мСм/см до 18 мСм/см. Таким образом, все изученные мембраны характеризуются на 1–2 порядка меньшей проницаемостью для ионов ванадия(IV) по сравнению с мембранами Nafion.

С целью дополнительного увеличения селективности в мембрану вводили частицы цеолита размером 5–7 мкм, замешивая их в исходный раствор полимера. Порог перколяции достигается при 30 масс.% цеолита по отношению к полимеру. Для детального изучения были выбраны мембраны со степенью наполнения 20 масс.% (при большей загрузке цеолита нарушается сплошность мембраны). Протонная проводимость мембран возрастала по мере гидролиза, составляя от 0.5 до 20 мСм/см (0–2 ч). Проницаемость для ионов ванадия(IV) композитных мембран при гидролизе в течение 1.5 и 2 ч составила $6 \cdot 10^{-9}$ см²/мин. Таким образом, введение нанопористого наполнителя действительно позволило существенно увеличить селективность ионного транспорта через мембрану.



Тестирование мембран в модельной односекционной проточной ячейке проводили при токе 100 мА. Кривые разряда и заряда одной из гидролизованных мембран и мембраны Nafion 115 представлены на рисунке. Сравнительно высокое сопротивление ПАН мембраны приводит к большим омическим потерям. За счет низкой проницаемости для ионов ванадия, и, следовательно, низким потерям по заряду, суммарная энергоэффективность полученных в работе мембран сравнима с коммерческим аналогом: 65–67% для мембран на основе ПАН и 66% для мембраны Nafion 115.

Таким образом, полученные в работе полимерные и полимер-неорганические композитные мембраны на основе ПАН обладают ион-проводящими характеристиками, позволяющими рассматривать их как дешевые альтернативы коммерческим мембранам для использования в проточных ванадиевых батареях.

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

1. Karpushkin E., Gvozdik N., Klimenko M., Filippov S.K., Angelov B., Bessonov I., and Sergeyev V. *Structure and flow behavior of dilute dispersions of carbon nanotubes in polyacrylonitrile–dimethylsulfoxide solution* // **Colloid and Polymer Science**, 2016 (accepted), DOI: [10.1007/s00396-016-3878-7](https://doi.org/10.1007/s00396-016-3878-7)
2. Гвоздик Н.А. Термическое поведение сополимеров акрилонитрила в присутствии углеродных нанотрубок // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7–11 апреля 2014. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2739.htm
3. Гвоздик Н.А. Ион-проводящие мембраны на основе химического геля из полиакрилонитрила // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13–17 апреля 2015. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7110.htm
4. Гвоздик Н.А. Ион-проводящие композиционные мембраны на основе полиакрилонитрила // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11–15 апреля 2015. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8603.htm
5. Гвоздик Н.А. Влияние углеродных нанотрубок на процесс термостабилизации композитных пленок на основе сополимеров акрилонитрила // **XXIV Менделеевская**

конференция молодых ученых: сборник тезисов (21–25 апреля 2014 г., Волгоград) М.: Изд. «Национальное образование», 2014, С. 90.

http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%2024%20MK.doc

6. Гвоздик Н.А. *Химические гели полиакрилонитрила // XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов* (19–25 апреля 2015 г., Томск) М.: Изд. «Национальное образование», 2015, С. 115.

http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf

Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов «металлические наночастицы/полупроводник» (Ag/ZnO, Ag/TiO₂, Au/ZnO, Au/TiO₂)

Козлов Д.А.

Руководители: к.х.н., доц. Гаршев А.В.; м.н.с. Лебедев В.А.

Композиционные наноматериалы состава металл-полупроводник являются объектом активного изучения, как с точки зрения синтеза, так и с точки зрения изучения их свойств. В частности, большое число работ направлено на изучение влияния модификации наночастицами металлов перспективных полупроводниковых фотокатализаторов TiO₂ и ZnO на их фотокаталитическую активность (ФКА). При этом, в ряде работ исследователи наблюдают существенные различия ФКА для формально идентичных композитов. Подобные различия могут быть объяснены отличиями в структуре нанокомпозитов, а именно в морфологии наночастиц, особенностях контакта наночастиц в композите и наличии или отсутствии стабилизирующих оболочек вокруг наночастиц металла. Этими различиями объясняются также сообщения о регистрации для таких композитов или отсутствии у них ФКА при воздействии электромагнитного излучения из видимого диапазона спектра. Появление таких свойств обычно связывают с возбуждением поверхностного плазмонного резонанса на металлических наночастицах и переносом энергии в области контакта металл/полупроводник.

В ходе выполнения представляемой работы была установлена взаимосвязь микроструктура-свойства для композиционных наноматериалов металл/полупроводник, а также выявлены особенности микроструктуры композитов, и исследовано их влияние на ФКА. Таким образом, основной целью данной работы являлось получение композиционных наноматериалов состава Ag/ZnO, Au/ZnO, Ag/TiO₂ и Au/TiO₂ и исследование межфазной границы между полупроводниковой матрицей и металлическими наночастицами. Объектами исследования нами были выбраны нанокомпозиты на основе ZnO (Ag/ZnO, Au/ZnO) и на основе TiO₂ (Ag/TiO₂, Au/TiO₂), синтез которых проводится как при максимально возможном соблюдении идентичных условий формирования структур, так и при условии изменений условий синтеза, осуществляемых с целью создания идентичных по микроструктуре композитов.

В данной работе представлен синтез композиционных материалов состава металлические наночастицы/полупроводник проведенный по двумя основными методиками: рост металлических наночастиц - с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия либо цитрата натрия. В качестве полупроводниковых матриц использовались предварительно синтезированный оксид цинка и коммерчески доступный фотокатализатор TiO₂ P25 Evonik «Degussa». Также для некоторых композиционных материалов был осуществлен синтез с использованием электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона с целью восстановления металлических наночастиц на поверхности полупроводника. Полученные материалы были

проанализированы с использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Для исследования оптических свойств всех полученных композитов были использованы методы спектроскопии диффузного отражения (СДО) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ).

Результаты выполненной работы указывают на то, что снижение скорости роста металлических наночастиц на поверхности полупроводниковой матрицы приводит к более плотному контакту, что также подтверждается изменением в ФКА композиционных материалах по сравнению с исходными полупроводниковыми фотокатализаторами.

Исследование спектров СДО показало, что для всех полученных композитов наблюдается смещение положения пика плазмонного резонанса в сторону больших длин волн при возникновении контакта между полупроводниковой матрицей и металлическими наночастицами. Детальное исследование СХПЭЭ показало, что данное смещение, наблюдаемое на спектрах оптического поглощения, может быть вызвано возбуждением поверхностного плазмонного резонанса, локализованного в области контакта металлических наночастиц с полупроводниковой матрицей.

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

1. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kolesnik I.V., Poluboyarinov A.S., Becerikli A.E., Grünert W., and Garshev A.V. *The amorphous phase in titania and its influence on photocatalytic properties* // **Applied Catalysis B: Environmental**, 2016, V. 195, P. 39–47 [DOI:10.1016/j.apcatb.2016.05.010](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.010)
2. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Курбатова С.А., Шаталова Т.Б., Ларионов Д.С., Козлов Д.А., Евдокимов П.В. *Свойства порошка аморфного пирофосфата кальция, синтезированного с использованием ионного обмена, для получения биокерамики* // **Неорганические материалы**, 2015, Т. 51, Р. 1269–1276.
Safronova T.V., Putlyaev V.I., Kurbatova S.A., Shatalova T.B., Larionov D.S., Kozlov D.A., Evdokimov P.V. *Properties of amorphous calcium pyrophosphate powder synthesized via ion exchange for the preparation of bioceramics* // **Inorganic Materials**, 2015, V. 51, P. 1177–1184. [DOI: 10.1134/S0020168515110096](https://doi.org/10.1134/S0020168515110096)
3. Лебедев В.А., Судьин В.В., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Фотокаталитические свойства нанокристаллического TiO_2 , модифицированного CuO и WO_3* // **Российские нанотехнологии**, 2016, 11, Р. 27–34.
Lebedev V.A., Sudin V.V., Kozlov D.A., Garshev A.V. *Photocatalytic properties of nanocrystalline TiO_2 modified with CuO and WO_3* // **Nanotechnologies in Russia**, January 2016, V.11, № 1, P. 20-28. [DOI: 10.1134/S1995078016010092](https://doi.org/10.1134/S1995078016010092)
4. Garshev A.V., Kozlov D.A., Polykov A.Yu., Lebedev V.A. *Studying the spr peak position in metal/semiconductor nanocomposites using Libra 200FE MC* // Abstracts of the V International Conference State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects, Санкт-Петербург, 2016, С. 100-101 <http://www.strann.org/program/>
5. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Poluboyarinov A.S., Kolesnik I.V., Garshev A.V. *Amorphous phase content in titania catalysts: quantitative measurements and influence on photocatalytic properties* // **Absrats of NaNoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition**, Kenes Exhibitions Israel, 2016, P. 480. <http://www.kenesexhibitions.com/nanoisrael2016/poster-4/>
6. Kozlov D.A., Lebedev V.A., Polyakov A.Yu., Garshev A.V. *The influence of contact effects on the spr peak position in metal/semiconductor nanocomposites* // **Absrats of NaNoIsrael 2016, The 5th International Nanotechnology Conference & Exhibition**, Kenes Exhibitions Israel, 2016, P. 507. <http://www.kenesexhibitions.com/nanoisrael2016/poster-4/>
7. Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Синтез нанокомпозитов WO_3/TiO_2 для применения в фотокаталитических процессах* // **Материалы**

- Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
8. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В. *Получение, оптические и фотокаталитические свойства композиционных материалов (металлические наночастицы / полупроводник // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
 9. Козлов Д.А. *Гидротермальный синтез и исследование нанокомпозитов на основе оксида цинка // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
 10. Козлов Д.А., Лебедев В.А., Колесник И.В. *Фотокаталитическая активность препаратов на основе TiO₂ с различным содержанием рентгеноаморфных фаз // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
 11. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Sudin V.V., Kolesnik I.V., Garshev A.V. *Decoration of titania by metal and semiconductor nanoparticles to improve of its photocatalytic activity // Abstracts of The 4th International Nanotechnology Conference & Exhibition NanoIsrael 2014*, Kenes Exhibition Tel Aviv, Israel, 2014. P. abs. #211
<http://program.m-anage.com/programDetails.aspx?itemId=340764>
 12. Lebedev V.A., Kozlov D.A., Sudin V.V., Kolesnik I.V., Garshev A.V. *Photocatalytic activity of titania-based nanocomposites with metals (Cu, Ag) and semiconductors (CuO, WO₃) // XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)*, 13-18 July 2014, Moscow, Russia. <http://www.nano2014.org/thesis/view/3830>
 13. Козлов Д.А. *Влияние фазового состава диоксида титана на фотокаталитическую активность катализаторов на его основе // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7-11 апреля 2014 года, С. 56.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
 14. Лебедев В.А., Козлов Д.А. *Синтез и исследование нанокомпозитных материалов состава Ag/TiO₂ и CuO/TiO₂ // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2013»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 8-13 апреля 2013 года, С. 71.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf

Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-N-бензоилгидразом

Коваленко А.Д.

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

Координационные соединения лантанидов обладают уникальными оптическими свойствами, такими как большие значения времен жизни и Стоксового сдвига, характеристичные узкие полосы люминесценции, большие коэффициенты молярной экстинкции. Особый интерес представляют комплексы лантанидов, люминесцирующие в инфракрасном (ИК) диапазоне, благодаря их потенциальному применению в телекоммуникации и биовизуализации из-за наличия у оптоволокна и органических тканей так называемых «окон прозрачности» в инфракрасной области.

При этом эффективность ИК люминесценции КС РЗЭ все еще мала. Это вызвано эффективным гашением ИК люминесценции на колебаниях связей и низкой эффективностью сенсibilизации органическим лигандом, что связано с низкой энергией возбужденного состояния ИК излучающих лантанидов. Таким образом, для достижения интенсивной ИК люминесценции комплекса лиганд должен обладать низким значением энергии триплетного уровня и большой дентатностью, что позволит избежать координации молекул растворителя, гасящих люминесценцию. Исходя из этих требований, в качестве лиганда в работе был выбран 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-бензоилгидразон (рис. 1). Целью данной работы стал синтез и изучение строения и люминесцентных свойств комплексов лантанидов с выбранным лигандом.

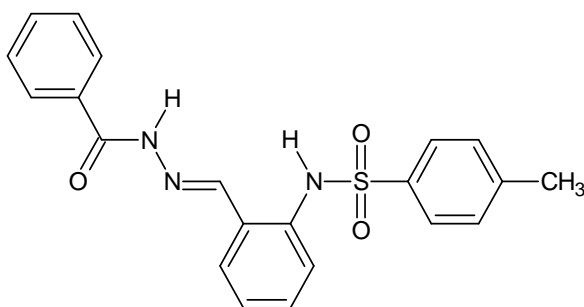
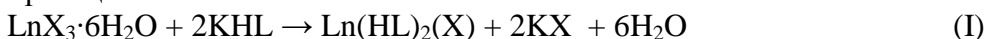


Рис. 1. 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-бензоилгидразон (H_2L)

Синтез комплексов лантанидов с выбранным лигандом был проведен в соответствии с двумя реакциями:



где $X = Cl^-, NO_3^-$, $Ln = La, Yb, Er, Dy, Tb, Gd, Eu, Nd$.

По обеим реакциям образуются комплексы лантанидов, имеющие мономерное строение, в состав которых входит на один ион металла и два аниона лиганда. При этом комплексы, полученные по реакции (I), содержат два однозарядных лиганда HL^- и неорганический анион, а по реакции (II) – HL^- и L^{2-} . Кроме того, ориентация заместителей и упаковка мономеров в кристалле зависит от положения лантанида в ряду.

Комплексы иттербия, эрбия и неодима обладают интенсивной ИК люминесценцией соответствующего лантанида и квантовый выход комплексов иттербия достигает 1,5% [1], что является высоким значением для ИК люминесценции. Это можно объяснить наличием низколежащего состояния с переносом заряда (СПЗ), эффективно сенсibilизирующего ИК люминесценцию комплексов лантанидов, и отсутствием координированных молекул растворителя, гасящих ИК люминесценцию. Наличие СПЗ в комплексах лантанидов с выбранным лигандом подтверждается отсутствием люминесценции у комплекса европия при комнатной температуре и ее наличием при 77К.

Таким образом, выбранный лиганд образует комплексы с лантанидами, состав и строение которых зависит от методики синтеза и положения лантанида в ряду. Комплексы ИК излучающих лантанидов обладают интенсивной ИК люминесценцией.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/adk1094/>):

1. Utochnikova V.V., Kovalenko A.D., Burlov A.S., Marciniak L., Ananyev I.V., Kalyakina A.S., Kurchavov N.A., Kuzmina N.P.. *Lanthanide complexes with 2-(tosylamino)benzylidene-N-benzoylhydrazone, which exhibit high NIR emission*// **Dalton Trans.**, 2015,**44**, 12660-12669, [DOI: 10.1039/C5DT01161B](https://doi.org/10.1039/C5DT01161B)
2. Коваленко А.Д. Синтез и характеристика комплексов лантана и лутеция с бидентатными азот-донорными лигандами// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm

3. Коваленко А.Д. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бидентатным *N-N*-донорным лигандом// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2743.htm
4. Коваленко А.Д. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бидентатным *N-N*-донорным лигандом// **XXIV Менделеевская конференция молодых ученых**, [Электронный ресурс], Волгоград, 2014, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
5. Коваленко А.Д. Синтез и характеристика комплексов лантанидов с основанием Шиффа// **XIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, [Электронный ресурс], 14-16 ноября 2014, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, <http://www.chem.msu.ru/rus/events/zvenigorod-2014-11-14/welcome.html/>
6. Маркелова М., Utochnikova V., Kalyakina A., Solodukhin N., Zajtsev K., Marciniak L., Brase S., Deun Van R., Kuzmina N. *Magnecit nanoparticles with luminescent and theranostic agents with the effect of hyperthermia*// **Международная Конференция 9th international conference on f-elements 2015**, Oxford, <https://sites.google.com/site/felements2015oxford/>
7. Kovalenko A., Utochnikova V., Solodukhin N., Zaitsev K., Markelova M., Kuzmina N., Kaul A. *Ferromagnetic luminescent materials for antitumor hyperthermia and biovisualisation*// **Международная Конференция: “Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges”**, <http://www.rsc.org/events/detail/17727/international-conference-organometallic-and-coordination-chemistry-achievements-and-challenges-vi-razuvaev-lectures>
8. Коваленко А.Д. Синтез и характеристика комплексов лантанидов с основанием Шиффа// **XIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, [Электронный ресурс], Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 2014, <http://www.chem.msu.ru/rus/events/2015-zvenigorod/>
9. Коваленко А.Д. Синтез и люминесцентное модифицирование наночастиц $La_{0,8}Ag_{0,15}MnO_{3+\delta}$ // **V Конференция молодых ученых по общей и неорганической**. [Электронный ресурс], Москва 2015, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2015.pdf
10. Коваленко А.Д. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бидентатным *N,N*-донорным лигандом// **XIV конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, <http://www.chem.msu.ru/rus/events/2015-zvenigorod/>
11. Коваленко А.Д. Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с бидентатным *N-N*-донорным лигандом// **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, <http://lomonosov-msu.ru/rus/event/3500/>
12. Коваленко А.Д. Комплексы лантанидов с 2-(тозиламино)-бензилиден-*N*-бензоилгидразоном, демонстрирующие интенсивную инфракрасную люминесценцию// **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, [Электронный ресурс], Самара, 2016, http://www.chemeco.ru/mendeleev/mendeleev_34.html
13. Уточникова В.В., Коваленко А.Д., Лепнев Л.С., Бурлов А.С., Кузьмина Н.П. Бис(2-(тозиламино)бензилиден-*N*-алкил(арил, гетарил)аминаты лантанидов, проявляющие люминесцентные свойства// **Патент РФ № RU2014143425**, 28 октября 2014 г.

Структура и механика дисперсий наноразмерных частиц в растворах полимеров

Клименко М.М.

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

Композиты на основе полимеров и наночастиц применяются в различных отраслях промышленности. Введение функционального наполнителя придает материалу новые свойства, а также повышает его прочность и износостойкость. Свойства композита определяются природой полимерной матрицы, типом, содержанием, ориентацией и дисперсным состоянием наполнителя, а также взаимодействиями на их границе. Многие полимерные материалы не могут быть переработаны в расплаве; вместо этого используются растворные методы. В тройных системах полимер–растворитель–наполнитель реализуются разнообразные парные взаимодействия компонентов. Их природа и сила определяют структуру композита, и, следовательно, его свойства. Поэтому изучение таких систем представляет фундаментальный и практический интерес.

В данной работе были изучены дисперсии многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) в растворах гибкоцепных полимеров в хорошем растворителе. Непосредственной целью работы являлось изучение влияния природы поверхности УНТ и их дисперсного состояния на механические свойства дисперсий и изготовленных из них пленок. Для этого необходимо было установить: а) влияние природы поверхности наполнителя на стабильность и однородность дисперсии, б) зависимость реологического поведения дисперсии от типа и количества наполнителя и в) связь структуры и реологии дисперсии со свойствами композитных пленок.

В качестве наполнителя использовали коммерческие УНТ Nanosyl NC7100. Их модифицировали одним из следующих способов: а) перемешивание с HCl, б) обработка ультразвуком в присутствии HCl, в) кипячение с HNO₃, г) обработка смесью NH₃ и H₂O₂ при нагревании. Обработка УНТ в неокислительных условиях приводит к удалению аморфного углерода и остатков металлического катализатора. Окислительная обработка позволяет модифицировать поверхность УНТ гидрофильными кислородсодержащими функциональными группами (ИК-спектроскопия). По данным спектроскопии КР и электронной микроскопии, модификация УНТ не сопровождалась их деструкцией.

Дисперсии УНТ в растворах полимеров (полиакрилонитрила ПАН в диметилсульфоксиде ДМСО или поли-N-винилпирролидона ПВП в воде) получали многократной экстракцией при перемешивании и центрифугировании. Используя этот метод, удалось перевести в стабильную дисперсию до 90% УНТ. Неокислительная обработка УНТ несколько увеличивает стабильность получаемых дисперсий, а гидрофилизация поверхности существенно стабилизирует полученные дисперсии против седиментации. Концентрация УНТ в устойчивой дисперсии достигала 8 мг/мл, причем УНТ находятся в дисперсии в виде изолированных нанотрубок (ПЭМ).

Тройные дисперсии ПАН/УНТ/ДМСО для реологических испытаний готовили, растворяя навеску ПАН в смеси ДМСО и необходимого количества исходной дисперсии УНТ. Содержание УНТ в полученных системах варьировалось от 0 до 0.5 об.%, концентрация ПАН составляла 11 масс.%.

Изучение реологических свойств дисперсий немодифицированных УНТ в режиме вынужденных колебаний показало, что их вязкое поведение превалирует над упругим. Вид амплитудной зависимости модулей сдвига указывает на иерархическую структуру образца, включающую более крупные и более мелкие образования (кластеры либо агрегаты) УНТ и макромолекул. Вклад УНТ в реологическое поведение дисперсий был наиболее выражен при частотах колебаний ниже 1 Гц.

При испытании тех же образцов в режиме установившегося течения было показано, что увеличение содержания УНТ в дисперсии закономерно повышает ее вязкость и усиливает отклонение от ньютоновского поведения. Даже при максимальном изученном содержании УНТ в дисперсии перколяция наполнителя не наблюдается (образование непрерывной сетки УНТ происходит лишь при изготовлении пленок на этапе удаления растворителя). Было обнаружено, что реологические характеристики дисперсий сложным образом зависят от концентрации наполнителя и от сдвиговой предыстории образца. В частности, обнаружено явление дополнительного структурообразования под действием напряжения сдвига. В случае не содержащего УНТ раствора ПАН его вязкость заметно увеличивается после приложения высокого сдвигового напряжения (от 100 Па), что связано с образованием агрегатов ориентированных в сдвиговом поле макромолекул. При высоком содержании УНТ в системе воздействие умеренных напряжений сдвига (до 25 Па) вызывает агрегацию УНТ в потоке, что выражается в существенном увеличении вязкости дисперсии. Сдвиговое воздействие при более высоком напряжении разрушает образовавшиеся агрегаты УНТ и ориентирует наполнитель в потоке, что приводит к снижению вязкости дисперсии ниже таковой для невозмущенной дисперсии. Предложенная схема структурных перестроек дисперсии УНТ была подтверждена изучением системы методом *in situ* малоуглового рентгеновского рассеяния.

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

1. Karpushkin E., Gvozdk N., Klimenko M., Filippov S.K., Angelov B., Bessonov I., and Sergeyev V. *Structure and flow behavior of dilute dispersions of carbon nanotubes in polyacrylonitrile–dimethylsulfoxide solution* // **Colloid and Polymer Science**, 2016 (accepted), DOI: [10.1007/s00396-016-3878-7](https://doi.org/10.1007/s00396-016-3878-7)
2. Karpushkin E., Lapshina M., Sergeyev V. *Shear-induced structure evolution of carbon nanotubes dispersions in polyacrylonitrile–dimethylsulfoxide solution* // **AIP Conference Proceedings**, 2015, V. 1662, P. 040004–1–040004–9, DOI: [10.1063/1.4918892](https://doi.org/10.1063/1.4918892)
3. Клименко М.М. Структура и механика дисперсий углеродных нанотрубок в растворе полиакрилонитрила // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11–15 апреля 2016. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8603.htm
4. Karpushkin E., Lapshina M., Sergeyev V. *Dynamic rheological properties of carbon nanotubes dispersed in polymer solution* // **A Special Rheology Symposium in honor of Prof. Roger. I. Tanner**, Samos, Greece, June 29–July 2, 2015, P.16. <http://istina.msu.ru/media/conferences/conferencepresentation/69b/927/10343569/Sm.pdf>
5. Лапшина М.М., Карпушкин Е.А., Сергеев В.Г. Особенности реологического поведения систем ПАН-УНТ-ДМСО, связанные со структурообразованием в сдвиговом поле // **IV конференция молодых ученых "Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем"**, Москва, 22–24 июня 2015, С. 39–40. [http://www.ips.ac.ru/rheo/Archive/4_RHS2015\(Moscow\).pdf](http://www.ips.ac.ru/rheo/Archive/4_RHS2015(Moscow).pdf)
6. Лапшина М.М. Особенности реологического поведения систем ПАН-УНТ-ДМСО // **XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов** (19–25 апреля 2015 г., Томск) М.: Изд. «Национальное образование», 2015, С. 123. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf
7. Karpushkin E., Lapshina M. *Rheokinetics of gelation in the systems based on polyacrylonitrile solution in dimethylsulfoxide* // **10th Annual European Rheology Conference**, Nantes, France, April 14–17, 2015. <http://www.rheology.org/AERC2015/ViewPaper.aspx?ID=391>
8. Lapshina M., Karpushkin E., *Shear-induced peculiarities of rheological behavior of carbon nanotubes dispersion in polyacrylonitrile – dimethylsulfoxide solutions* // **10th Annual**

9. Лапшина М.М. Реология растворов полиакрилонитрила, наполненных углеродными нанотрубками // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13–17 апреля 2015 года. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7110.htm

Макропористая резорбируемая керамика на основе продуктов термолиза слоистых фосфатов кальция

Тихонов А.А

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., асс. Евдокимов П.В.

Восстановление и лечение поврежденных костных тканей являются актуальными направлениями регенеративной медицины. Для лечения дефектов костей и восстановления их функций используются различные имплантаты, наиболее перспективными из которых на данный момент являются биокерамические композиты на основе фосфатов кальция. До недавнего времени основной составляющей имплантатов для регенерации кости был гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) – основная неорганическая составляющая костной ткани. Основным его недостатком является низкая резорбируемость в среде организма. С целью замены ГА в настоящее время исследуются альтернативные материалы, например, композитные имплантаты на основе гомогенных смесей двух фаз: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (пирофосфат кальция, ПФК)/ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (трехкальциевый фосфат, ТКФ), ТКФ/ГА. Основными прекурсорами для создания таких смесей могут являться слоистые фосфаты кальция, в частности, октакальциевый фосфат $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ) и «интеркалированный» ОКФ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_{2-x}\text{R}_x(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (где, например, $\text{R}=\text{Suc} = \text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{COO}^{2-}$, сукцинат@ОКФ), в котором гидрофосфат-ион замещен на остаток карбоновой кислоты. ОКФ является интересным объектом исследования вследствие своей слоистой структуры, представляющей собой чередующиеся апатитоподобные и гидратированные слои. Из-за наличия фрагментов $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$ в гидратированном слое ОКФ возможно замещение гидрофосфат-аниона на двухзарядные анионы ди- и трикарбоновых кислот, например, сукцинат- или цитрат-анионов. Такое замещение приводит к увеличению соотношения Са/Р в полученном фосфате, что позволяет получать бифазные смеси заданного фазового состава в результате термолиза таких соединений. Варьирование состава бифазных смесей позволяет изменять свойства биокерамики на их основе, в частности, скорость резорбции, т.е. растворения имплантата в среде организма.

Целью работы стало получение порошков на основе продуктов термического разложения слоистых фосфатов кальция для создания бифазной биокерамики (ТКФ/ПФК, ТКФ/ГА) с варьируемым соотношением фаз. Основными задачами были: поиск условий синтеза ОКФ и «интеркалированного» ОКФ, изучение процессов термолиза для получения прекурсоров заданного состава, морфологически и химически пригодных для изготовления композитной биокерамики, а также апробация различных методов получения макропористых образцов керамики на основе продуктов низкотемпературного разложения слоистых фосфатов (300-500°C).

В ходе работы исследованы возможность и условия замещения гидрофосфат-анионов в структуре брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ОКФ на кислотные остатки янтарной и лимонной кислот. Синтезы проводили в соответствующих буферных растворах при постоянном перемешивании. Условия синтеза (рН, температура, время) подбирали согласно диаграмме устойчивости фосфатов кальция. Термическое поведение полученных фосфатов изучали с помощью термического анализа, РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии.

Плотные и макропористые образцы керамики были изготовлены на основе продуктов термоллиза ОКФ и сукцинат@ОКФ.

Методом РФА было показано, что замещение гидрофосфатного аниона проходит только в случае интеркаляции в ОКФ сукцинат-аниона. Методом термического (ТГ, ДСК, масс-спектры) и рентгенофазового анализов были изучены процессы разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ. Высказано предположение, что «интеркалированный» ОКФ более устойчив к термоллизу по сравнению с обычным ОКФ. В случае обычного ОКФ после процесса выделения кристаллизационной воды начинается выделение воды из HPO_4^{2-} , а в случае сукцинат@ОКФ с этим процессом конкурирует стадия выделения CO_2 вследствие разложения сукцинатного аниона. Изучены процессы спекания с получением модельных плотных образцов керамики, в частности их уплотнение и рекристаллизация. Образцы керамики на основе продуктов низкотемпературного термоллиза сукцинат@ОКФ обладают большей усадкой ($\approx 30\text{--}34\%$) и меньшей пористостью по сравнению с керамиками из термоллизованного ОКФ ($\approx 8\text{--}15\%$). Апробированы традиционные методы получения макропористых образцов керамики: метод реплики (нанесение суспензии на основе ОКФ на полимерный пористый каркас), шликерное литьё (заполнение пластиковых форм, изготовленных методом термоэкструзионной 3D-печати, суспензиями на основе ОКФ) и метод выгорающих добавок (формование порошка вместе с удаляемой при обжиге добавкой).

Таким образом, нами были апробированы различные методики и условия синтеза «интеркалированного» ОКФ (с использованием ацетатного, янтарного и лимонного буферов). Чистый продукт интеркалирования (ОКФ, с замещением сукцинат-аниона на гидрофосфат-анион с $x \approx 1$) получен при гидролизе α -ТКФ в янтарном буферном растворе. Изучены процессы термического разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ, определены температурные границы образования бифазной керамики (ТКФ/ПФК – в случае ОКФ, ТКФ/ГА – в случае сукцинат@ОКФ). Порошковые заготовки на основе «интеркалированного» ОКФ демонстрируют лучшее уплотнение и, соответственно, образцы керамики обладают меньшей пористостью. Наиболее перспективным методом создания макропористой керамики является шликерное литьё в полимерные формы, представляющие собой прототип порового пространства, что позволяет получать макропористые кальций фосфатные керамические композиты с заданной архитектурой.

Публикации студента (<http://istina.msu.ru/profile/tikhon94/>):

1. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Казакова Г.К., Мухин Е.А., Тихонов А.А. *Черные порошки фосфатов кальция для стереолитографии* // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**, vol. 2, Интерконтакт Наука Москва, Россия, 2015, С. 604–606 (russian).
Safronova T.V., Putlayev V.I., Evdokimov P.V., Kurbatova S.A., Kazakova G.K., Mukhin E.A., Tikhonov A.A. Black powders of calcium phosphates for stereolithography // **Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии»**, V. 2, P. 604–604. Интерконтакт Наука Москва, 2015.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/f1b/b10/11119618/XIII_Russian-Chinese_Symp_AMP2015_Kazan_Russia_V2_604_606.pdf
2. Тихонов А.А., Евдокимов П.В., Курбатова С.А., Путляев В.И. Макропористая биокерамика на основе полупродуктов термоллиза октакальциевого и интеркалированного октакальциевого фосфатов// **XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2016»**. Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. (Москва, Россия, 11-15 апреля 2016). http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Путляев В.И., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Евдокимов П.В., Тихонов А.А., Зуев Д.М. *Синтез порошков фосфатов кальция в неводных растворителях* // **Всероссийское**

совещание "Биоматериалы в медицине". 11 декабря 2015 г. Сборник тезисов докладов, ИМЕТ РАН г. Москва, Россия, 2015, С. 56–57

<http://istina.msu.ru/conferences/presentations/11893556/>

4. Тихонов А.А., Путляев В.И. Синтез интеркалированных фосфатов кальция как прекурсоров для получения бифазной макропористой керамики // **Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, 13-15 ноября 2015, Звенигород, Россия, С. 224-225, <http://istina.msu.ru/publications/article/11645781/>
5. Tikhonov A.A., Putlyaev V.I. Intercalation of layered calcium phosphate and synthesis of ceramics based on it // **11th Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015**, Department of Materials Engineering, Faculty of Technology, University of Novi Sad (October 21-24, 2015), P.55-56.
http://www.tf.uns.ac.rs/sm/docs/Book_of_Abstracts_SM-ESR-2015.pdf
6. Тихонов А.А. (2015). Интеркалирование слоистых фосфатов кальция и получение керамики на их основе // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, Т. 1 of ISBN 978-5-317-04946-1. МАКС Пресс Москва.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
7. Тихонов А.А. (2014). Синтез ОКФ, интеркалированного карбоксилат-ионами. // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014»** / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. МАКС Пресс Москва, С. 112.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
8. Тихонов А.А. Термическое поведение слоистых фосфатов кальция: ОКФ и брушита, и их использование в качестве прекурсоров для получения биокерамики // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013»** [Электронный ресурс] - 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 2013, С. 137.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf

Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – трибутилфосфат – нитрат самария

Жилин М.А.

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

Возросшая за последние десятилетия потребность в редкоземельных элементах (РЗЭ) подталкивает к разработке новых и усовершенствованию существующих технологий добычи и переработки редкоземельного сырья. На сегодняшний день концентраты РЗЭ получают с помощью жидкофазной экстракции. Настоящая работа выполнена в рамках проекта, конечной целью которого является построение термодинамической модели многокомпонентной системы, содержащей нитраты РЗЭ, азотную кислоту, различные комплексообразователи и органические разбавители. С помощью такой модели могут быть оптимизированы условия разделения РЗЭ и создано программное обеспечение для управления работой экстракционных каскадов. Однако перспективная для построения фазовых диаграмм и термодинамических моделей информация о фазовых равновесиях в системах, содержащих нитраты РЗЭ, трибутилфосфат (ТБФ), азотную кислоту и воду, в литературе отсутствует.

Целью настоящей работы являлось изучение жидкофазных равновесий в системе нитрат самария – азотная кислота – ТБФ – вода, которая является одной из подсистем исследуемой в рамках проекта многокомпонентной системы. Работа с вышеуказанной системой включала в себя экспериментальную (экстракционные опыты, определение состава сосуществующих водной и органической фаз) и расчетную часть (построение термодинамической модели системы).

При выполнении работы использовались следующие аналитические методы: спектрофотометрия для определения нитрата самария и кислотно-основное потенциометрическое титрование для определения азотной кислоты. Полученные экспериментальные результаты были описаны обобщенной моделью локального состава. Результаты расчета коэффициентов распределения нитрата самария с помощью модели проиллюстрированы на рис. 1.

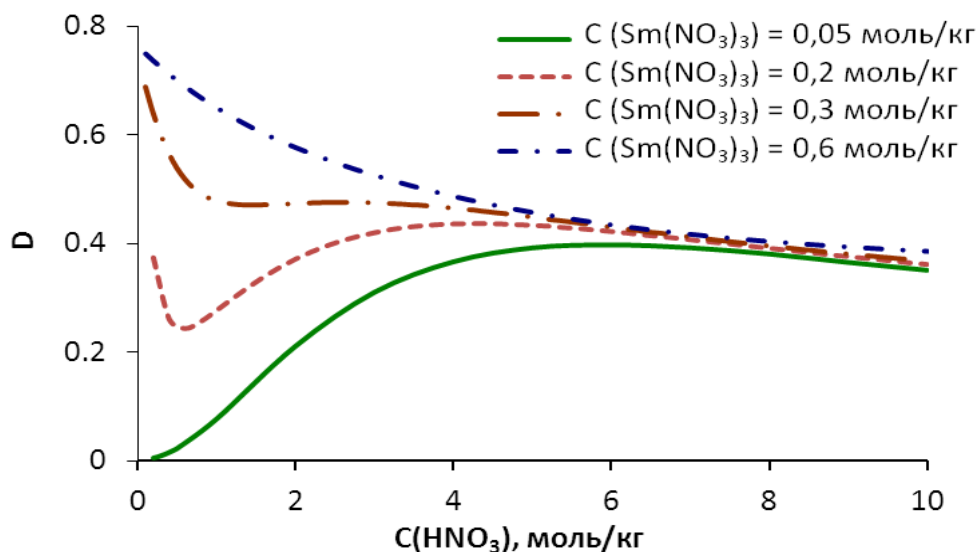


Рис.1. Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициент распределения нитрата самария при его различном содержании в исходном растворе.

В результате проведенной работы: 1) получен общий состав исследуемых систем, 2) определено содержание нитрата самария и азотной кислоты в сосуществующих водной и органической фазах, 3) рассчитаны параметры термодинамической модели системы вода – азотная кислота – ТБФ – нитрат самария.

Построенная термодинамическая модель адекватно описывает все экспериментальные данные в исследуемой четырехкомпонентной системе и ее подсистемах. Рассчитанные параметры модели в дальнейшем могут использоваться для описания фазовых равновесий в реальных экстракционных системах, содержащих несколько РЗЭ, азотную кислоту, ТБФ и воду.

Список публикаций (<http://istina.msu.ru/profile/ZhilinMA>):

1. Жилин М.А. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе вода - азотная кислота - трибутилфосфат - нитрат самария // **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8611.htm
2. Kozin N.Yu, Zhilin M.A., Kurdakova S.V., Kovalenko N.A. Trends in the extraction of light and medium lanthanides by tributyl phosphate from nitric acid solutions // в сборнике **Abstracts of the XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015, June 22-26, 2015, Nizhni Novgorod)**, место издания Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod Nizhni Novgorod, тезисы, С. 258
http://www.rcct2015.unn.ru/files/2013/08/2015_Abstracts_RCCT2015.pdf

Сегнетоэлектрические и нелинейно-оптические свойства некоторых тройных ванадатов со структурой витлокита

Холопов В.В.

Руководители: д.х.н., проф. Лазорьяк Б.И.; асп. Дорбаков Н.Г.

Исследования последних лет в области физико-химии фосфатов и ванадатов однозначно свидетельствуют, что многие представители этого класса веществ обладают интересной совокупностью свойств и могут рассматриваться как перспективные сегнетоэлектрики, ионные проводники, лазерные кристаллы. В качестве первых представителей нового вида активных диэлектриков – сегнетоэлектриков-ионных проводников наиболее широко известны сегнетоэлектрический титанил-фосфат калия и его структурные аналоги – фосфаты и арсенаты, демонстрирующие наряду с высокой оптической нелинейностью еще и ионопроводящие и ионно-обменные свойства. Ожидается, что оптическая нелинейность, сегнетоэлектричество, ионная проводимость, а также хорошая стеклообразующая способность фосфатов и ванадатов, в полной мере будут востребованы при создании нового поколения материалов для важнейших направлений науки и техники, в частности, интегральной оптики.

Цель данной работы заключается в физико-химическом исследовании тройных ванадатов и фосфатов состава $\text{Ca}_8\text{MR}(\text{ЭО}_4)_7$, где R – La, Pr, Nd, Gd, Eu, Dy, Э – P, V, а М – Mg, Zn или Cd. Задачи: получение однофазных образцов методом твердофазного синтеза; установление влияния катионов редкоземельных элементов на структуру и нелинейно-оптические свойства ванадатов и фосфатов; изучение зависимости физико-химических свойств ванадатов от радиусов катионов Р.З.Э.; установление условий перехода ванадатов и фосфатов в сегнетоэлектрическое или антисегнетоэлектрическое состояние.

Поликристаллические образцы ванадатов готовили методом твердофазного синтеза, который проводили на воздухе в алундовых тиглях при температуре 1273К в течение 50 часов. Для всех образцов также был проведен предварительный отжиг при температурах 623К и 973К. Для фосфатов время синтеза составило 100 часов, а предварительный отжиг вели при 673К, 873К и 1073К. В качестве исходных материалов использовали следующие реактивы: CaCO_3 (чда), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда), CdO (хч), ZnO (осч 7-2), MgO (чда), NH_4VO_3 (хч), R_2O_3 (не менее чем 99.9%). Для полученных составов было проведено измерение эффекта ГВГ. Для проведения электрофизических измерений из поликристаллического порошка прессованием с последующим отжигом при температуре 1373К была приготовлена керамика в виде таблеток диаметром 5-6мм, на торцевые поверхности которых путем вжигания платиносодержащей пасты были нанесены электроды.

Результаты РФА для ванадатов показали получение двухфазных образцов. Поэтому наибольший интерес для нас представляют фосфаты, являющиеся по данным РФА однофазными. Интенсивность сигнала ГВГ для них оказалась на порядок меньше, чем у кварцевого эталона, исходя из этого, а также из результатов электрофизических измерений, а именно графика зависимости диэлектрических потерь от температуры, мы можем с уверенностью сказать, что все полученные фосфаты являются антисегнетоэлектриками и обладают центросимметричной структурой. Помимо этого, были установлены температуры переходов антисегнетоэлектрик-параэлектрик.

Таким образом, для соединений $\text{Ca}_8\text{MgR}(\text{PO}_4)_7$ (R = La, Pr, Nd, Gd, Eu, Dy) было установлено наличие центросимметричной структуры и антисегнетоэлектрических свойств. Температура переходов антисегнетоэлектрик – параэлектрик составила от 680К до 878К. Также были установлены параметры элементарной ячейки в зависимости от катиона Р.З.Э.

Синтез комплексов меди на основе замещенных 3,7-диазабициклононанов

Комарова А.А.

Руководители: к.х.н., м.н.с., Медведько А.В.; д.х.н., проф. Вацадзе С.З.

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) является одним из самых высокочувствительных методов диагностики раковых опухолей. Одной из радиоактивных меток в ПЭТ является изотоп ^{64}Cu . Относительно долгий период полураспада ($t_{1/2} = 12,8$ часов) позволяет синтезировать препараты на его основе и даёт необходимое время для их оптимального биораспределения в организме. Хорошо известная координационная химия меди обеспечивает широкий спектр хелатных систем, которые впоследствии могут быть связаны с антителами, белками или наночастицами. Одной из таких систем могут быть замещённые 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонаны. Они имеют высоко предорганизованную 3,7-диазаадамантановую основу с двумя атомами азота, находящимися в наилучшей позиции для хелатирования катиона переходного металла. Меняя заместители в альфа-положении к азоту, можно управлять растворимостью исходных комплексов. Также полученная система может быть функционализирована для дальнейшего связывания с биологическими объектами.

Целью работы стал синтез комплексов меди на основе замещённых 3,7-диазабициклононанов. Для достижения цели были поставлены задачи получения замещенных 2,2'-(9-оксо-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-диил)диуксусной (кислота $(\text{L}=\text{O})\text{H}_2$), 2,2'-(9-гидрокси-1,5-диметил-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонан-3,7-диил)диуксусной (кислота $(\text{L}=\text{OH})\text{H}_2$) кислот и комплексов меди с этими соединениями.

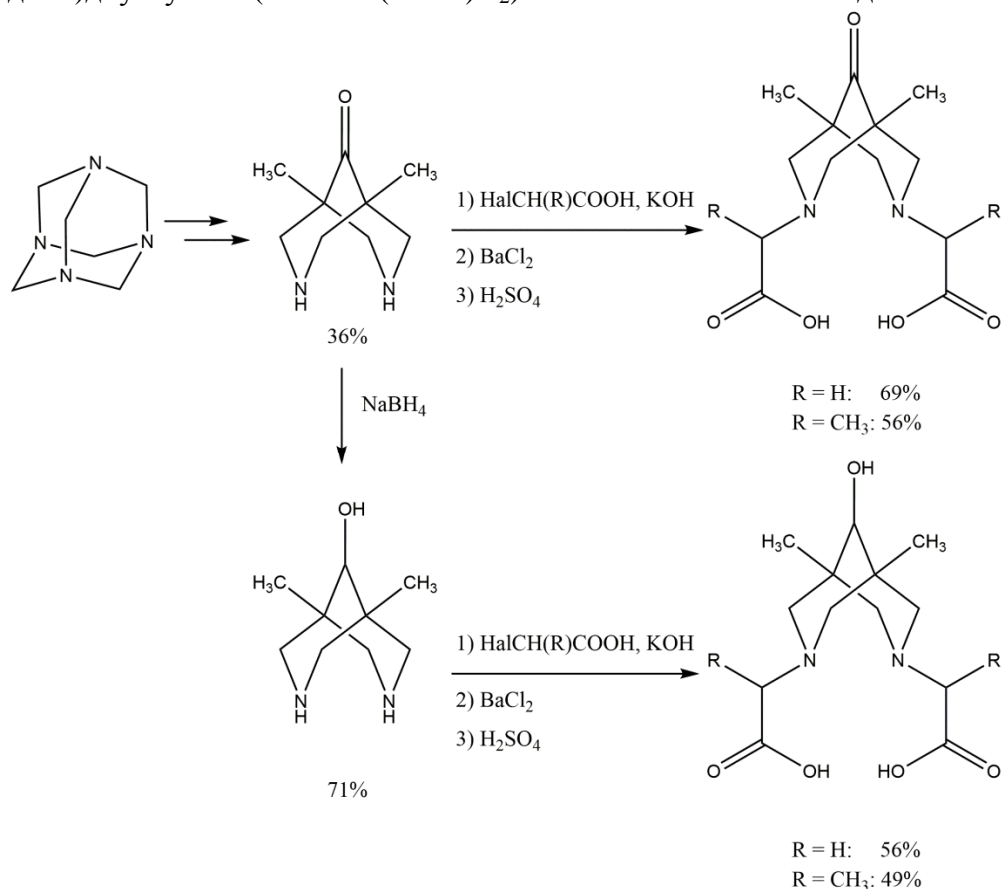


Рис.1. Схема реакций получения замещённых 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонанов.

Исходным веществом для получения хелатирующих молекул был уротропин, каркасное строение которого обеспечивает высокую степень предорганизации

получаемых соединений. Последовательное ацилирование и деацилирование привело к получению диазабициклононанона, который являлся основным предшественником для целевых соединений. Простое алкилирование дало хелаты типа N_2O_2 , содержащие кетогруппу, а предварительное восстановление кетона до спирта дало хелаты N_2O_2 , содержащие гидроксильную группу (рис.1). Мы показали, что полученные кислоты прекрасно взаимодействуют со свежеприготовленным гидроксидом меди(II).

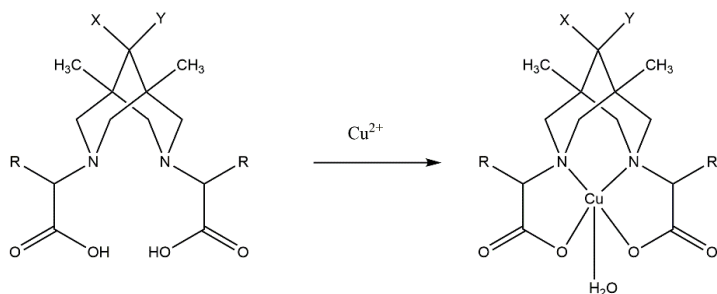


Рис. 2. Схема получения медных комплексов

Однако, из-за хорошей растворимости комплексов в воде, основной проблемой стало проведение реакции таким образом, чтобы в системе не оставались дополнительные катионы и анионы, такие как щелочные металлы и галогениды. Основной способ, описанный в литературе – это взаимодействие хелатирующего агента с ацетатом

меди(II). За счет летучести уксусной кислоты удастся полностью удалить ацетат из реакционной смеси. Нами был предложен более удобный способ, заключающийся в постепенном растворении малахита в водном растворе лиганда. Побочными продуктами реакции являются вода и углекислый газ, улетучивающийся из реакционной смеси. Независимое потенциометрическое титрование показало высокое сродство меди к данным лигандам, при этом лиганды типа N_2 ожидаемо показали на три порядка более низкую константу комплексообразования. Комплексы меди были охарактеризованы методами элементного анализа, ИК, УФ, СДО и термогравиметрии. Также было исследовано электрохимическое поведение в растворе диметилформамида.

В процессе работы были получены искомые хелатирующие лиганды типа N^2O^2 , и исследовано их связывание с медью. Медные комплексы были получены в чистом виде и изучены различными физико-химическими методами. Растворимость как лигандов, так и комплексов в воде открывает путь к дальнейшему изучению особенностей их фармакодинамики и фармакокинетики в организмах.

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

1. Комарова А.А., Медведько А.В., Крутько Д.П., Вацадзе С.З. Синтез лигандов на основе замещенных 3,7-диазабициклононанов для позитронно-эмиссионной томографии // **I Всероссийская молодёжная школа-конференция “Успехи синтеза и комплексообразования”**, Сборник тезисов докладов, М.: Российский университет дружбы народов, 25-28 апреля 2016 года, С. 129.
http://conferencerudn.com/wp-content/uploads/2013/05/16_506_B5-1-2342-346.pdf
2. Комарова А.А. Синтез наностержней оксида цинка и их модификация для иммунохимического анализа органических соединений// **XXIV Менделеевская конференция молодых ученых**, Волгоград, 17-23 апреля 2014
3. **XXIV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов** (21–25 апреля 2014 г., Волгоград) М.: Изд. «Национальное образование», 2014, С. 21.
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Sbornik%2024%20MK.doc
4. Комарова А.А. Синтез наноструктур оксида цинка для биоаналитических применений ЛОМОНОСОВ-2013, Россия, 8-13 апреля 2013, **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, Россия, 8-13 апреля 2013 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Стабильные коллоидные растворы на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция

Анохин Е.О.

Руководитель: к.х.н., асс. Васильев А.В.

Интерес к коллоидным растворам магнитотвердых частиц вызван существенными отличиями их свойств от традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц. До недавнего времени ставилось под сомнение существование подобных коллоидов, по причине наличия сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к неизбежной агрегации частиц и коагуляции. Однако недавно была показана принципиальная возможность изготовления стабильных коллоидов на основе наночастиц гексаферрита стронция $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, в которых сильная зарядовая стабилизация наночастиц в водной среде происходит посредством специфической адсорбции ионов на поверхность магнитных частиц. Использование жидкостей на основе таких частиц перспективно в медицине: для направленной доставки лекарств, гипертермии опухолей и МРТ-диагностики; в создании лент для магнитной записи высокой плотности, в магнитооптике для визуализации магнитных полей и управления световыми потоками, а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий и разнообразных наноструктур.

Цель работы: определение условий стабилизации коллоидных растворов (золей) и функционализации коллоидных частиц. Задачи: синтезировать стабильные коллоидные растворы (золи) на основе магнитотвёрдых частиц гексаферрита стронция, изучить изменение гидродинамического диаметра коллоидных частиц в водной среде в зависимости от pH среды и концентрации электролита, исследовать магнитные и оптические свойства коллоидных растворов (золей) в постоянном и переменном магнитных полях, разработать методику функционализации частиц и изучить морфологию и магнитные свойства полученных частиц, изучить седиментационную стабильность полученного золи.

Коллоидные растворы были получены растворением в 3% HCl стеклокерамических прекурсоров номинального состава $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-4,5\text{Al}_2\text{O}_3-5,5\text{Fe}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$, полученных термокристаллизацией оксидного стекла в интервале температур $700^\circ\text{C} \div 750^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов. Стабильность коллоидных растворов была исследована методом динамического светорассеяния, магнитные свойства — с помощью сквид-магнитометра, магнитооптика — с помощью спектрофотометрии в режиме пропускания при различных величинах, частотах и направлениях внешнего магнитного поля, организация частиц в магнитном поле — с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния, фазовый состав и морфология коллоидных частиц исследованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Согласно данным ПЭМ, коллоидные частицы имеют пластинчатую форму со средней толщиной пластинки около 6 нм и средним диаметром 65 нм. РФА подтвердил, что частицы обладают структурой замещённого алюминием гексаферрита стронция. Высушенные частицы являются магнитотвёрдыми с коэрцитивной силой 5000 Э и намагниченностью насыщения 50 э.м.е./г. Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне $\text{pH} = 1-5$ и концентрации электролита до 100 ммоль/л (NaCl). С помощью модифицированного метода Штобера получены покрытия коллоидных частиц гексаферрита диоксидом кремния типа ядро-оболочка; средний диаметр полученных частиц составляет около 200 нм. Показано ранее не описанное явление конденсации концентрированной магнитной жидкой фазы под действием гравитационного поля вблизи границы стабильности коллоидного раствора.

Концентрированная фаза представляет собой особую форму стабильного коллоидного раствора, концентрация магнитной фазы в которой составляет 0,14 объёмных процента.

Коллоидные частицы в растворах высокочувствительны к наличию внешнего магнитного поля. Так 50% и 95% от величины намагниченности насыщения достигаются при полях 5 и 150 Э соответственно. Поворот анизотропных частиц вслед за внешним магнитным полем приводит к появлению магнитооптического эффекта – зависимости светопропускания от направления магнитного поля. В переменных магнитных полях заметный магнитооптический эффект наблюдается вплоть до частот величиной 1 000 Гц. Показано, что при наличии внешнего магнитного поля коллоидные растворы обладают сложной внутренней структурой: частицы выстраиваются в стержнеобразные агрегаты с расстоянием между частицами около 30 нм, что приводит к колоссальному магнетореологическому отклику фазы.

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

1. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Горбачев Е.А., Елисеев А.А., Казин П.Е. *Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция*// **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2015, Т.7, С. 22-30. <http://goo.gl/8EVGRa>
2. Васильев А.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А. *Оценка туннельного магнитосопротивления в композитах манганит - ПММА*// **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2013, Т.5., С. 39-45. http://university.tversu.ru/docs/collection_2013.pdf
3. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Модификация коллоидных частиц гексаферрита стронция покрытиями золота и диоксида кремния*// **Материалы VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Сборник тезисов докладов, М.: ИОНХ РАН, 12-15 апреля 2016 года, С. 13-14. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2016.pdf
4. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Елисеев А.А. *Стабильные коллоидные растворы на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
5. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Стабильность и свойства магнитных коллоидных растворов на основе наночастиц гексаферрита стронция*// **Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием "Инновации в материаловедении"**, Сборник тезисов докладов, Москва, 1–4 июня 2015, С. 155-156. <http://www.ism.ac.ru/events/School2015/abstracts.pdf>
6. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Зыкин М.А. *Магнитные коллоиды гексаферрита стронция: получение, свойства, перспективы*// **Материалы V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Сборник тезисов докладов, М.: ИОНХ РАН, 14-17 апреля 2015 года, С. 7-8. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2015.pdf
7. Анохин Е.О., Васильев А.В., Трусов Л.А., Зыкин М.А. *Стабильные коллоидные растворы гексаферрита стронция и их применение*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
8. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V. *Ferrofluids based on hard magnetic hexaferrite nanoparticles*// **Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014)**, 29 June - 3 July 2014, Moscow, Russia, P. 831. <http://nanotechnology.itp.ac.ru/Files/MISM2014.pdf>

9. Anokhin E.O., Trusov L.A., Vasiliev A.V., Kazin P.E. *Stable colloids of strontium hexaferrite hard magnetic particles*// **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)**, 13-18 July 2014, Moscow, Russia, P.224.
<http://www.nano2014.org/thesis/view/3830>
10. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Васильев А.В. *Изучение коллоидных растворов гексаферрита стронция*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 7-11 апреля 2014 года, С. 2. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
11. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Исследование коллоидных растворов гексаферрита стронция*// **Сборник материалов XIII Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы"**, 14-16 ноября 2014, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, Россия, С. 25-26.
http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
12. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В. *Изучение стабильности коллоидных растворов гексаферрита стронция*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 8-13 апреля 2013 года, С. 4.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf

Синтез высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием

Горбачев Е.А.

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

Материалы на основе гексаферритов М-типа находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств и устройств для хранения информации с высокой плотностью записи. Их магнитные свойства можно менять в широких пределах, варьируя химический состав и морфологию частиц. Так известно, что замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению поля магнитной анизотропии, что, в частности, приводит к возрастанию коэрцитивной силы материала. Однако процесс внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита активно протекает лишь при температурах выше 1200°C. Как правило, в таких условиях формируются частицы с размерами вне однодоменной области, что приводит к резкому падению коэрцитивной силы материала. Поэтому для получения замещенных гексаферритов необходимо выбрать удобный метод синтеза, позволяющий управлять и химическим составом, и морфологией частиц. Таким способом является метод кристаллизации боратных стекол. Однако до сих пор не было изучено, какие параметры синтеза приводят к высоким магнитным и структурным характеристикам материала.

Целью данной работы является разработка эффективного метода получения высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием. Для этого в качестве основного метода синтеза был выбран метод кристаллизации стекол в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$. Для сравнения структурных и магнитных характеристик, а также получения гексаферрита со степенью замещения атомов железа алюминием в более широких пределах, порошки $\text{SrFe}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ и $\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ были получены цитратно-нитратным золь-гель методом.

Стекла с номинальными составами $13\text{SrO}-5.5\text{Fe}_2\text{O}_3-4.5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$, $17\text{SrO}-(6-m)\text{Fe}_2\text{O}_3-m\text{Al}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ ($m = 1 - 3$) (2) и $9\text{SrO}-5\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ были получены путем быстрого охлаждения расплавов от температуры 1300°C. Составы стекол выбирались на

основании тройной фазовой диаграммы $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, с предположением, что единственной кристаллической борсодержащей фазой совместной с гексаферритом является $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. Для получения стеклокерамики, содержащей фазу гексаферрита, стекла были отожжены при 600 – 970°C. Однофазные порошки гексаферрита стронция были выделены путем растворения немагнитной матрицы в 5% растворе соляной кислоты. Химический состав образцов был подтвержден МС-ИСП.

Для получения порошков $(\text{Sr,Ca})\text{Fe}_{10-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0, 1.5, 2, 3, 3.5$) вторым способом стехиометрическую смесь нитратов металлов и лимонной кислоты с молярным соотношением 1:3 растворяли в воде. Полученный раствор упаривали на песчаной бане до образования геля. Гель подвергали термообработке при температуре около 400°C. Полученный ксерогель отжигали в платиновом тигле при 600 - 1200°C в течение 2 - 24 ч.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех стеклокерамических образцах наряду с фазой гексаферрита единственной борсодержащей кристаллической фазой в широком диапазоне составов является $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$. При низких температурах отжига в образцах присутствует фаза со структурой перовскита SrFeO_{3-x} , которая исчезает при увеличении температуры отжига. Степень замещения в $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ варьируется от 1 до 2 в зависимости от состава и режимов отжига стекол.

Было выявлено, что более полное внедрение алюминия происходит при высоких температурах, близких к температурам плавления стеклокерамики, и в образцах с низким содержанием боратной матрицы. Уменьшение содержания боратной матрицы так же приводит к увеличению выхода фазы гексаферрита. Показано, что предварительный отжиг при 600-700 °C позволяет повышать температуру финального отжига, что позволяет увеличивать степень замещения, одновременно сохраняя монодоменную структуру частиц. Путем двухстадийного отжига стекла состава $13\text{SrO-5.5Fe}_2\text{O}_3\text{-4.5Al}_2\text{O}_3\text{-4B}_2\text{O}_3$ был получен образец $\text{SrFe}_{10.7}\text{Al}_{1.3}\text{O}_{19}$ с магнитными характеристиками: $M_S = 48.8$ э.м.е./г, $H_C=8500$ Э. По данным EDS-профилей (STEM) элементы распределены по частице равномерно. Уточнение структуры данного образца по методу Ритвельда показало, что алюминий преимущественно внедряется в позиции с некомпенсированным магнитным моментом (12k и 2a), что приводит к падению намагниченности и увеличению коэрцитивной силы. Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными Мессбауэровской спектроскопией. Уточнение структуры образца $\text{SrFe}_9\text{Al}_3\text{O}_{19}$, полученного золь-гель методом, показало, что при увеличении степени замещения атомы алюминия начинают внедряться во все подрешетки железа. При этом тенденции распределения заселенностей сохраняются. Золь-гель методом был получен образец двойного замещения $\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{8.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{19}$ с рекордным значением коэрцитивной силы ($H_C=18.13$ кЭ) для гексаферритов М-типа.

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

1. Анохин Е.О., Трусов Л.А., Васильев А.В., Горбачев Е.А., Елисеев А.А., Казин П.Е. *Изучение стабильности водных коллоидных растворов магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция*// **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2015, Т. 7, С. 22-30, http://university.tversu.ru/docs/fh_2015_1.pdf
2. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Физико-химические аспекты получения высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция путем кристаллизации боратных стекол*// **Всероссийская Менделеевская конференция молодых учёных, Самара, Россия, 18-23 апреля 2016**, С. 9, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
3. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Елисеев А.А., Митрофанов А.А. *Физико-химические аспекты получения высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция путем кристаллизации боратных стекол* // **VI конференция молодых ученых по**

- общей и неорганической химии**, 12–15 апрель 2016 года, Москва, Россия, С. 62 – 63, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2016.pdf
4. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Митрофанов А.А., Зайцев Д.Д. *Магнитные и структурные характеристики высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция, легированного алюминием* // XXIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016», 11-15 апреля 2016, Москва, Россия, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7114.htm
 5. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Получение высококоэрцитивной боратной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция* // Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов», Звенигород, Россия, 12-15 ноября 2015; С.71-72, http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
 6. Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Васильев А.В., Зайцев Д.Д. *Получение высококоэрцитивных наночастиц гексаферрита стронция путем кристаллизации стекла* // V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 14 – 17 апреля 2015 года, Москва, ИОНХ РАН, Россия, С. 49 – 50, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2016.pdf
 7. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Горбачев Е.А., Казин П.Е. *Получение высококоэрцитивных наночастиц гексаферрита стронция путем кристаллизации стекла* // XXII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015», Москва, Россия, 13-17 апреля 2015, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7114.htm
 8. Gorbachev E.A., Trusov L.A., Kazin P.E. *High-coercivity strontium hexaferrite by glass crystallization* // Moscow International Symposium on Magnetism (MISM-2014), 29 June - 3 July 2014, Moscow, Russia, <http://nanotechnology.itp.ac.ru/Files/MISM2014.pdf>, P. 603.

Синтез и локальный контроль фотонной стоп-зоны плёнок опалового типа

Бахия Т.

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

Прогресс в микроэлектронике в последнее время все чаще сталкивается с проблемой существования фундаментальных ограничений быстродействия и энергосбережения для полупроводниковых устройств. В связи с этим все большее количество исследований посвящается разработке новых материалов, которые смогут стать основой оптоэлектроники в будущем, в том числе **фотонным кристаллам** – пространственно упорядоченным системам со строго периодической модуляцией диэлектрической проницаемости в масштабе порядка длины волны света. Возросшее внимание уделяется фотонным кристаллам нового типа, в структуру которых включены полупроводниковые или металлические квантовые точки (**квантовым фотонным кристаллам**). В частности, сообщается о наблюдении в фотонных кристаллах опалового типа, а также в **квантитах**, образованных квантовыми точками, периодически распределенными в однородной оптической среде, так называемого конверсионного отражения, происходящего с изменением длины волны падающего света.

Целью нашей работы является синтез и изучение оптических свойств новых фотоннокристаллических материалов. В ходе работы мы поставили перед собой следующие задачи:

- 1.совершенствование метода доразивания коллоидных микрочастиц SiO₂;
- 2.синтез пленок фотонных кристаллов со структурой опала, инвертированного опала и

композитов с наночастицами золота на их основе;
3. локальный контроль оптических свойств полученных пленок;
4. анализ проблемы конверсионного отражения фотонных кристаллов.

Синтез сферических микрочастиц SiO_2 проводился путем многоступенчатого дорастивания коллоидных наночастиц, полученных методом Штобера (гидролиз тетраэтоксисилана ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) в водно-спиртовой среде в присутствии аммиака). Метод дорастивания зародышей позволяет получать сферические микрочастицы заданного размера со стандартным отклонением диаметров менее 5%. Данный метод был адаптирован нами для ускоренного дорастивания частиц в лабораторных условиях при комнатной температуре. Выращивание коллоидных кристаллов проводили методом вертикального осаждения, позволяющим получать пленки с одинаковой ориентацией доменов на большой площади. Для инвертирования структуры применяли ее заполнение фоточувствительной смолой с последующей фотополимеризацией и вытравливанием микрочастиц SiO_2 плавиковой кислотой. Для синтеза квантовых точек золота размером порядка 30 нм был применен цитратный метод Туркевича, основанный на восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия. Введение квантовых точек золота в инвертированные фотонные кристаллы осуществляли путем многократного повторения цикла пропитки раствором квантовых точек с последующим промыванием образца в водно-спиртовой смеси.

В результате выполненной работы были изготовлены пленки со структурой опала (из SiO_2) и инвертированного опала (из фоторезиста ЕТРТА). Получены инвертированные опалы с наночастицами золота, положение фотонной стоп-зоны которых согласовано с плазмонным резонансом наночастиц. Установлено, что контроль фотоннокристаллических свойств пленок со структурой опала и инвертированного опала, производимый с локальностью 100 мкм, позволяет выявить наличие доменов с разным периодом структуры. Структурное совершенство пленок улучшается по мере их роста, о чем свидетельствуют как улучшение четкости фурье-образов изображений микроструктуры пленок, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, так и сужение экстремумов в спектрах пропускания и отражения, соответствующих фотонной стоп-зоне. Установлено, что природа полосы конверсионного типа, наблюдаемой нами в спектрах отражения пленок опалов и инвертированных опалов, связана не с конверсией как таковой, а с отражением внешнего сигнала той же длины волны, возникающего, предположительно, из-за люминесценции световодов.

Обнаружено, что при введении в пленки инвертированного опала наночастиц золота высота пика отражения в области фотонной стоп-зоны меняется немонотонным образом. При достаточном числе циклов пропитки раствором наночастиц этот пик становится выше, чем в исходных, не содержащих наночастиц золота, образцах. После заполнения структурных пустот квантового фотонного кристалла Au/ЕТРТА тем же фоторезистом ЕТРТА был получен образец квантита. Он также обладал фотонной стоп-зоной, что свидетельствует о наличии определенной периодичности в распределении наночастиц золота.

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

1. Климонский С.О., Бахия Т., Кнотко А.В., Лукашин А.В. *Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO_2 и пленок коллоидных кристаллов на их основе* // **Доклады Академии наук**, Наука (М.), 2014, том 457, № 1, с. 50-52, DOI: 10.7868/S0869565214190153; Klimonsky S.O., Bakhia T., Knotko A.V., Lukashin A.V., *Synthesis of Narrow-Dispersed SiO_2 Colloidal Particles and Colloidal Crystal Films Based on Them* // **Doklady Chemistry**, Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2014, № 1, V. 457, P. 115-117. DOI: [10.1134/S0012500814070027](https://doi.org/10.1134/S0012500814070027)

2. Бахия Т. Синтез фотонных кристаллов из диоксида кремния с квантовыми точками золота // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 11.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
3. Бахия Т. Синтез фотонных кристаллов с квантовыми точками золота // **Материалы 53-й Международной Научной Студенческой Конференции МНСК-2015. Секция ХИМИЯ**, Редакционно-издательский центр НГУ, 2015, С. 95.
http://issc.nsu.ru/wp-content/uploads/2015/07/N_Chemistry.pdf
4. Бахия Т., Климонский С.О. Синтез фотонных кристаллов с квантовыми точками золота // **Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Звенигород, Россия, 13 - 15 ноября 2015 г, С. 39-40.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
5. Бахия Т. Синтез узкодисперсных коллоидных частиц SiO_2 и пленок коллоидных кристаллов на их основе // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2014»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2014, С. 9.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
6. Bakhia T., Knotko A.V., Klimonsky S.O., Stepanov A.L. *Synthesis of thin colloidal crystal films and monolayer masks for metal ions implantation* // **Abstracts of XII Int. Conf. on Nanostructured Materials**, Moscow, 2014, P. 988.
http://istina.msu.ru/media/publications/article/c2d/541/7031326/nano2014_3522.pdf
7. Бахия Т., Климонский С.О., Степанов А.Л. Синтез микросферных масок из коллоидных микрочастиц SiO_2 и их применение для ионной имплантации // **XIII Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и сверхпроводящие материалы"**, Звенигород, 14-16 ноября 2014 г, Программа лекций и тезисы докладов, С. 31-32,
http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
8. Бахия Т. Синтез коллоидных частиц диоксида кремния и фотонных кристаллов на их основе // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 11, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf.
9. Климонский С.О., Бахия Т., Бородинов Н.С., Верещагина Н.Ю., Кнотько А.В. Синтез композитов опал-фоторезист, инвертированных структур и сред с периодическим распределением центров свечения на их основе // **Сборник материалов V Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО 2013**, Звенигород, 23-27 сентября 2013 г., С. 403-404, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_NANO2013.pdf.
10. Klimonsky S.O., Bakhia T., Borodinov N.S., Knotko A.V., Vereschagina N.Yu *Design of 3D optical media with periodically distributed emitting centers* // **Conference Proceedings of International Conference on Advanced Optoelectronics and Lasers (CAOL 2013, 9-13 September 2013)**, 2013, P. 46–47, [DOI:10.1109/CAOL.2013.6657521](https://doi.org/10.1109/CAOL.2013.6657521).

Оксиды марганца как катализаторы реакции восстановления кислорода в щелочной среде

Антипин Д.М.

Руководитель: к.х.н., доц., Истомин С.Я.

На сегодняшний день основной проблемой щелочных топливных элементов (ЩТЭ) является использование в качестве катализаторов материалов, содержащих металлы платиновой группы, существенно увеличивающих стоимость ЩТЭ. Однако было показано, что вместо таких дорогостоящих катализаторов можно использовать оксиды 3d-

металлов. При этом наибольшей активностью обладают оксиды, содержащие d-катионы со степенью заполнения e_g орбиталей близкой к одному. В частности, такими соединениями являются простые оксиды марганца (в том числе содержащие в своем составе Mn^{3+}).

Целью моей работы является исследование влияния состава и кристаллической структуры оксидов марганца (III/IV) на электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде. Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1) синтез высокодисперсных порошков оксидов марганца α - Mn_2O_3 , $MnOOH$, Mn_3O_4 и β - MnO_2 ; 2) характеристика полученных образцов при помощи различных физико-химических методов исследования; 3) изучение реакции электрохимического восстановления кислорода в щелочной среде с использованием метода вращающегося дискового электрода.

Все оксиды, изученные в работе, были получены при термическом разложении образца $MnOOH$ в различных условиях. $MnOOH$ синтезировали при взаимодействии водного раствора $MnSO_4$ и сахарозы с раствором $KMnO_4$ в кислой среде (HNO_3).

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и термогравиметрии (ТГ). Изучен фазовый состав образца $MnOOH$ представляющий собой γ - $MnOOH$ (манганит) с небольшим количеством полиморфной модификации - α - $MnOOH$ (гроутит). Изучено термическое разложение $MnOOH$ на воздухе, в токе кислорода и аргона. Основными продуктами разложения на воздухе являются α - Mn_2O_3 и β - MnO_2 , в то время как в аргоне - Mn_3O_4 . На основании полученных результатов проведен выбор условий синтеза данных оксидов. Установлено, что образование α - Mn_2O_3 наблюдается при минимальной температуре $600^\circ C$ на воздухе, тогда как β - MnO_2 – $240^\circ C$, а Mn_3O_4 – при минимальной температуре $600^\circ C$ в атмосфере аргона. СЭМ свидетельствует о том, что все образцы получились полидисперсными, состоящими из овальных частиц с размером 10-20 нм. и стержней размером около 200 нм. Из данных сканирующей электронной микроскопии следует, что для всех полученных оксидов сохраняется морфология частиц исходного $MnOOH$. Измерение площади поверхности методом БЭТ показали следующие значения для исследуемых образцов: $MnOOH$ – $55 \text{ м}^2/\text{г}$, β - MnO_2 – $48 \text{ м}^2/\text{г}$, α - Mn_2O_3 – $25 \text{ м}^2/\text{г}$ и Mn_3O_4 – $13 \text{ м}^2/\text{г}$.

Стабильность полученных образцов была изучена методом циклической вольтамперометрии путем уменьшения негативного потенциала до 0.45 В. Установлено, что необратимое изменение поверхности наблюдается при значениях потенциала ниже 0.75 В, что является достаточным для изучения реакции восстановления кислорода. Методом циклической вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом установлено, что наименьшей каталитической активностью в реакции восстановления кислорода в щелочной среде обладает $MnOOH$, а наибольшей, близкой по значению к платине, обладает α - Mn_2O_3 со структурой биксбиита. Такое поведение можно связать с особенностями кристаллической структуры биксбиита. Проведен синтез и изучена электрохимическая активность допированного катионами Al^{3+} и Sc^{3+} Mn_2O_3 .

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

1. Ryabova A.S., Napolskiy F.S., Poux T., Istomin S.Ya., Bonnefont A., Antipin D.M., Baranchikov A.Ye., Levin E.E., Abakumov A.M., Keranguéven G., Antipov E.V., Tsitlina G.A., Savinova E.R. *Rationalizing the Influence of the Mn(IV)/Mn(III) Red-Ox Transition on the Electrocatalytic Activity of Manganese Oxides in the Oxygen Reduction Reaction// Electrochimica Acta*, 2016, V. 187, P. 161-172. DOI: [10.1016/j.electacta.2015.11.012](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.012)
2. Антипин Д.М. Влияние кристаллической структуры оксидов марганца III/IV на их электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде// **Материалы XXVI Менделеевской конференции молодых ученых**, Сборник

- тезисов, С.: СамГТУ, 17-23 апреля 2016 года, С. 6,
http://chemeco.ru/netcat_files/File/TEZISY%20S%20FORZATsEM.pdf
3. Антипин Д.М. *Влияние кристаллической структуры оксидов марганца III/IV на их электрохимическую активность в реакции восстановления кислорода в щелочной среде*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2016 года.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8607.htm
 4. Антипин Д.М., Рябова А.С. *Синтез и исследование оксидов марганца (III/IV) как катализаторов восстановления кислорода в ЩТЭ*// **Сборник материалов XIV Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов"**, 13-15 ноября 2015 года, Звенигород, Россия, С. 25-26,
http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
 5. Антипин Д.М. *Синтез и исследование оксидов марганца (III/IV) как катализаторов восстановления кислорода в ЩТЭ*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 13-17 апреля 2015 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_31_6862.htm
 6. Антипин Д.М., Истомин С.Я., Баранчиков А.Е. *Получение высокодисперсных порошков оксидов и гидроксидов марганца*// **Сборник материалов XIII Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы"**, 14-16 ноября 2014, Звенигород, Россия, С. 27-28, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html

Синтез и высокотемпературные свойства медь-содержащих слоистых оксидов

Морозов А.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Истомин С.Я.

Основной задачей в области среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в настоящее время является снижение рабочей температуры для уменьшения скорости деградации мощностных характеристик, а также снижения стоимости установок. Однако снижение рабочей температуры приводит к увеличению поляризационных потерь из-за замедления химических реакций на электродах. Наибольшие потери происходят на катоде, поэтому для снижения рабочих температур ТОТЭ требуются новые катодные материалы. Сложные оксиды R_2BO_4 , R – катион редкоземельных элементов, В – катион 3d-металла (например Co, Ni и Cu) со слоистой структурой K_2NiF_4 и структурой так называемой Т*-фазы, являются перспективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ, так как одни обладают высокой электронной и кислород-ионной проводимостью.

Цель работы состояла в поиске новых катодных материалов для среднетемпературного ТОТЭ на основе медь-содержащих оксидов. Для этого нами были синтезированы новые оксиды $Pr_{2-x}Sr_xCu_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($x = 0.5$ и 0.75), а также купраты $La_{1.2-x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4-\delta}$, ($x = 0$ и 0.05), $La_{1.2-x}Sr_xDy_{0.8}CuO_{4-\delta}$, ($x=0, 0.1$ и 0.2) и исследовании их высокотемпературных свойств, таких как термическое расширение и электропроводность.

Образцы были получены цитратным методом синтеза с последующим отжигом при 650°C в течение 12 часов на воздухе и 4-кратным отжигом при 1000°C в течение 48 часов в токе кислорода или на воздухе с промежуточными перетираниями.

Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), иодометрического титрования, дилатометрии, высокотемпературной порошковой

рентгеновской дифракции, термогравиметрии (ТГ), 4-х контактным методом определения электропроводности. Получены и охарактеризованы высокотемпературные свойства двух новых оксидов со структурой K_2NiF_4 – $Pr_{1.25}Sr_{0.75}Cu_{0.25}Co_{0.75}O_{3.95(2)}$ и $Pr_{1.5}Sr_{0.5}Cu_{0.5}Co_{0.5}O_{4.04(2)}$, содержащих кобальт в формальной степени окисления +3. Установлено, что их кислородное содержание не меняется на воздухе в температурном интервале 150-900°C. Установлено, что коэффициент термического расширения (КТР) составляет 17.9 ppm K⁻¹ для $x = 0.5$ и 14.7 ppm K⁻¹ для $x = 0.75$ а электропроводность не зависит от состава и составляет 25 См/см (900°C). Для оксидов $La_{1.2}Tb_{0.8}CuO_4$ и $La_{1.15}Sr_{0.05}Tb_{0.8}CuO_{4-\delta}$, показано, что они кристаллизуются в структуре T*-фазы. Они показывают крайне низкую электропроводность, составляющую при 700°C 0.28 и 0.56 См/см, соответственно. Соединения $La_{1.2-x}Sr_xDy_{0.8}CuO_{4-\delta}$, ($x=0, 0.1$ и 0.2) не удалось получить однофазными, используя твердофазный и золь-гель методы синтеза: присутствуют 5% по массе примеси Dy_2O_3 и $(La,Sr)_2CuO_4$ со структурой T-фазы. Зависимость $\sigma(T)$ купрата $La_{1.8}Sr_{0.2}Dy_{0.8}CuO_{4-\delta}$ демонстрирует фазовый переход полупроводник-металл при $T \approx 620^\circ C$, при этой температуре электропроводность составляет 1.8 См/см.

По совокупности свойств медь-содержащие оксиды $Pr_{2-x}Sr_xCu_{1-x}Co_xO_{4-\delta}$ ($x = 0.5$ и 0.75) представляют интерес в качестве катодных материалов в среднетемпературных ТОТЭ с тонкослойным катодом.

Публикации студента: (<http://istina.msu.ru/profile/Onotole1538/>)

1. Mazo G.N., Kazakov S.M., Kolchina L.M., Morozov A.V., Istomin S.Ya., Lyskov N.V., Gippius A.A., Antipov E.V. *Thermal expansion behavior and high-temperature electrical conductivity of $A_{2-x}A'_xCu_{1-y}Co_yO_{4\pm\delta}$ ($A = La, Pr$; $A' = Pr, Sr$) oxides with the K_2NiF_4 -type structure*// **Journal of Alloys and Compounds** 2015, V. 639, P. 381–386, DOI: [10.1016/j.jallcom.2015.03.081](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.081), dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.081
2. Морозов А.В. Синтез и высокотемпературные свойства купратов $La_{1.2-x}Sr_xTb_{0.8}CuO_{4-\delta}$ ($x=0.0, 0.05$) со структурой T*-фазы// **Сборник XXIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2016, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_33_8298.htm
3. Морозов А.В. Синтез и исследование сложных оксидов $(Pr,Sr)_2(Cu,Co)O_{4-\delta}$ со структурой K_2NiF_4 // **Сборник XXII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2015, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7114.htm
4. Морозов А.В., Истомин С.Я., Казаков С.М. Синтез и высокотемпературные свойства $(La,Sr)_{2-x}Tb_xCuO_{4-\delta}$ со структурой T*-фазы// **Сборник материалов XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Звенигород, Россия, 13-15 ноября 2015г, С. 172-173, http://istina.msu.ru/media/publications/article/435/13b/14874403/Sbornik_tezisov.pdf
5. Морозов А.В., Истомин С.Я., Казаков С.М. Синтез и исследование $(Pr,Sr)_2(Cu,Co)O_{4-\delta}$ со структурой K_2NiF_4 // **XIII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные магнитные и электропроводящие материалы»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород, 14-16 ноября 2016г, С. 113-114, http://www.nanometer.ru/2014/12/13/konferencia_445928.html
6. Морозов А.В. Синтез и исследование сложных оксидов $(Pr,Sr)_2(Cu,Co)O_{4-\delta}$ со структурой K_2NiF_4 // **XXV Менделеевская конференция молодых учёных**, Сборник тезисов, Томск, 19-25 апреля 2015г, С. 18, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TESIS-pdf.pdf

Для заметок

