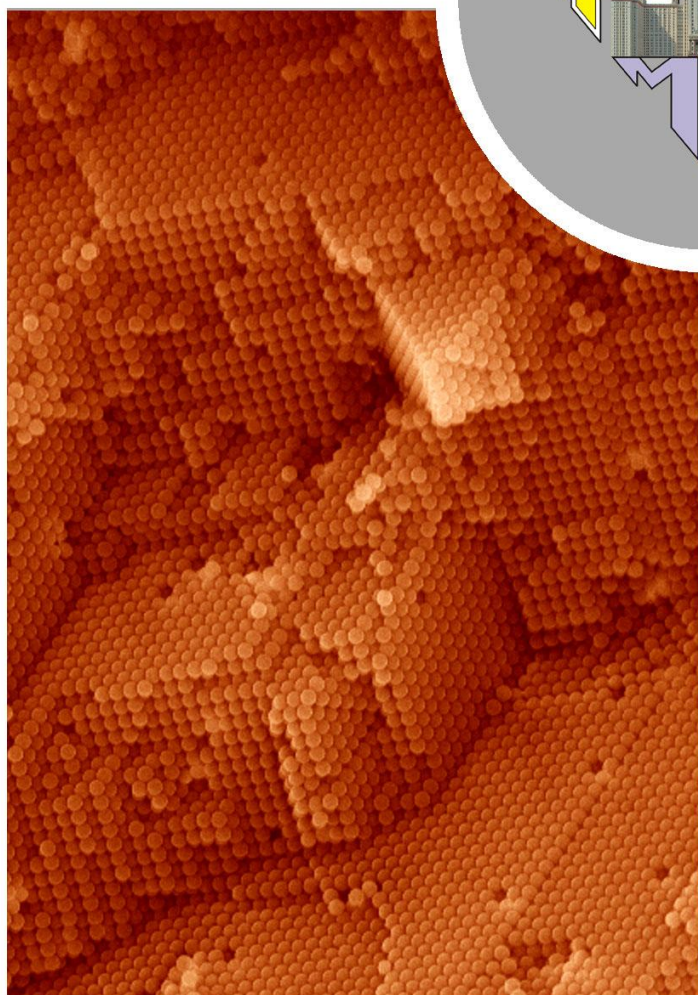


Материалы к
защитам
магистерских
квалификационных
работ

2019



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	8
21 мая (вторник)	8
22 мая (среда).....	9
23 мая (четверг)	11
24 мая (пятница).....	12
Аннотации магистерских квалификационных работ	14
Синенко И.Л.	14
Ильясов Л.О.	17
Графова В.П.	20
Аревало Роча К.Д.	22
Мусоев Ш.А.	24
Руднев П.О.	26
Муртазоев А.Ф.	29
Соболь А.Г.	31
Жаренова Е.А.....	34
Камилов Р.Х.....	36
Федотов И.К.....	38
Умедов Ш.Т.	39
Алиева Ш.Р.	41
Полубояринов А.С.	44
Тошев О.У.....	47
Ванеев А.Н.	49
Ванзаракшаева С.Ч.....	53
Колмогоров В.С.....	55
Исмагилов К.И.....	57
Кузина М.А.	59
Коротков Р.Ф.	62
Сулимов А.В.	65
Мазин В.А.	67

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Факультет наук о материалах – это междисциплинарное учебное заведение, задачей которого является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускались магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия». С 2015 года подготовка магистров ведется по направлению «Химия, физика и механика материалов», и в 2017 году впервые выпущены студенты, подготовленные по этой программе.

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообразные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения материалов» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты второго года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на сложном научном оборудовании. Следует

отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев), а также в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики (зав. лабораторией – к.х.н. А.Б.Тарасов).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и выполнять квалификационные работы не только в подразделениях Московского университета, но и в крупнейших научных центрах России, в зарубежных научных центрах. Наладить научные контакты позволяют стажировки, которые в рамках научно-производственной практики проходят все магистранты первого года обучения. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, а во время зарубежных стажировок – еще и практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты обогащаются научными идеями, закладывают фундамент своей научной репутации для следующих уровней образования (аспирантура, докторантура).

Магистранты-выпускники 2019 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ФИЦ Биотехнологии РАН, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника», ФГАУ «Фонд новых форм развития образования», ЗАО «СПЕКС», ЗАО «СуперОкс», ООО «Медицинские нанотехнологии», АО «Себряковцемент». Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Федеральной политехнической школе Лозанны (Швейцария), Токийском университете (Япония), Университете Цукубы (Япония), Европейском центре синхротронного излучения (Франция), Технологическом институте Карлсруэ (Германия).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2013-2018 годы представлено в таблице.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0	270 60 1 2
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15
«хорошо»	1	3	2	1	3	6
«удовлетв.»	2	1	0	0	0	1
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	5	5	5	4	5	8
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12

В 2019 году магистерские квалификационные работы будут защищать 23 выпускника. Общее число их публикаций составляет 151, из них 18 статей и 2 патента на изобретение. Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, высокомолекулярных соединений, физической химии, химической энзимологии, радиохимии, химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедре наноматериалов факультета наук о материалах МГУ, в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Федеральном медицинском биофизическом центре имени А.И. Бурназяна ФМБА России, Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС», ООО "Медицинские нанотехнологии".

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная комиссия, возглавляемая членом-корреспондентом РАН, доктором химических наук, профессором Горбуновой Юлией Германовной. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретарь ГЭК – кандидат химических наук, ассистент кафедры наноматериалов ФНМ Семенова Анна Александровна.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Горбунова Юлия Германовна (председатель)	член-корреспондент РАН, д.х.н, профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
2	Бойнович Людмила Борисовна	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
3	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, директор Инновационно-технологического центра РАН «Черноголовка», советник Генерального директора Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов
4	Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., доцент, факультет наук о материалах МГУ, заместитель декана химического факультета МГУ по программе развития МГУ и функционированию центров коллективного пользования
5	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганического материаловедения химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
6	Добровольский Юрий Анатольевич	д.х.н., профессор, руководитель группы специальных материалов, Институт проблем химической физики РАН
7	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
8	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
9	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой междисциплинарного материаловедения, факультет наук о материалах МГУ
10	Кнотько Александр Валерьевич	д.х.н., профессор, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по учебной работе

11	Колмаков Алексей Георгиевич	член-корреспондент РАН, д.т.н., заместитель директора Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по научной работе, профессор факультета наук о материалах МГУ
12	Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химии легких элементов и кластеров, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
13	Мешалкин Валерий Павлович	академик РАН, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой логистики и экономической информатики, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
14	Путляев Валерий Иванович	к.х.н., доцент, кафедра неорганической химии химического факультета МГУ, кафедра междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ
15	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
16	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией ядерных технологий Академического департамента ядерных технологий Школы естественных наук, Дальневосточный федеральный университет
17	Тарасов Алексей Борисович	к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ
18	Хейфец Людвиг Ишневич	д.ф.-м.н., профессор, в.н.с., кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
19	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
20	Шевельков Андрей Владимирович	д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
21	Ярополов Александр Иванович	д.х.н., профессор, заведующий лабораторией химической энзимологии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

21 мая (вторник)
Лабораторный корпус Б

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Синенко Ирина Леонидовна	Распределение химических форм Sc-44 в радиофармацевтических препаратах на его основе	к.х.н., зав.лаб., н.с. Ларенков Антон Алексеевич	Лаборатория технологии и методов контроля радиофармацевтических препаратов, отдел радиационных технологий медицинского назначения, Федеральный медицинский биофизический центр имени А.И. Бурназяна ФМБА России; Лаборатория радиофармацевтической химии, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., зав. лаб., профессор Научно-образовательного комплекса Герман Константин Эдуардович Лаборатория химии технеция, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
11:50 – 12:35	Ильясов Леонид Олегович	Связующие на основе интерполиэлектролитных комплексов с участием линейной и слабосшитой полиакриловой кислоты	к.х.н., с.н.с. Панова Ирина Геннадьевна	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Богданова Юлия Геннадиевна Кафедра коллоидной химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Графова Валерия Павловна	Синтез, структура и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdSe с различными стабилизаторами	к.х.н., доцент Васильев Роман Борисович	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ; Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Зайцев Владимир Борисович Кафедра общей физики и молекулярной электроники, физический факультет МГУ

13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Аревало Роча Карлос Даниэль	Синтез магнитных нанокompозитов на основе полиакрилата натрия и оксида железа(III)	к.х.н., ст. преп. Спиридонов Василий Владимирович	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	к.ф.-м.н., н.с. Макарова Людмила Александровна Лаборатория магнетизма, физический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Мусоев Шариф- джон Ахатович	Синтез и физико-химические свойства наночастиц диоксида церия, стабилизированных молекулами карбоксиметилцеллюлозы	к.х.н., ст. преп. Спиридонов Василий Владимирович	Лаборатория нанобиоструктур, кафедра высокомолекулярных соединений, химический факультет МГУ	к.т.н., с.н.с. Фомин Александр Сергеевич Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
15:20 – 16:05	Руднев Павел Олегович	Получение светопоглощающих плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом конверсии металлического свинца при реакции с растворами $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_x$	к.х.н., зав.лаб. Тарасов Алексей Борисович, асп. 2 г/о ФНМ, м.н.с. Белич Николай Андреевич	Лаборатория новых материалов для солнечной энергетики, факультет наук о материалах МГУ	д.х.н., член-корр. РАН, профессор Горбунова Юлия Германовна Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН

22 мая (среда)

Лабораторный корпус Б

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Муртазоев Алишер Фахриди- нович	Разработка методик синтеза селенит-галогенидов меди с низкоразмерными магнитными подсистемами	к.х.н., доцент Бердонос Петр Сер- геевич, д.х.н., профессор Долгих Ва- лерий Афа- насьевич	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Захаров Максим Александрович Кафедра общей химии, химический факультет МГУ
11:45 – 12:30	Соболь Александр Григорье- вич	Мезокристаллы диоксида титана, допированного ванадием	к.х.н., доцент Бойцова Ольга Вла- димировна	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ	к.х.н., с.н.с. Дрожжин Олег Андреевич Кафедра электрохимии, химический факультет МГУ

12:30 – 13:15	Жаренова Елена Александровна	Тонкие пленки иодида меди (I) для применения в перовскитных солнечных эле- ментах	к.х.н., зав.лаб. Тарасов Алексей Борисович, асп. 2 г/о ФНМ, м.н.с. Гришко Алексей Юрьевич	Лаборатория но- вых материалов для солнечной энергетики, фа- культет наук о материалах МГУ	к.х.н., зав.лаб. Баранчиков Алек- сандр Евгеньевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и пере- работки минераль- ного сырья, Инсти- тут общей и неорга- нической химии им. Н.С. Курнакова РАН
13:15 – 13:45	Перерыв				
13:45 – 14:30	Камилов Рустам Хуршедович	Аэрогели на ос- нове индивиду- альных и бинар- ных оксидов Eu, Gd, Yb	к.х.н, зав.лаб. Баранчиков Александр Евгеньевич, асп. 4 г/о ФНМ Ёров Хурсанд Эльмуродович	Лаборатория син- теза функцио- нальных материа- лов и переработки минерального сы- рья, Институт общей и неорга- нической химии им. Н.С. Курнако- ва РАН	к.х.н, с.н.с. Покров- ский Олег Игоревич Лаборатория сверх- критических флюид- ных технологий, Ин- ститут общей и не- органической химии им. Н.С. Курнакова РАН
14:30 – 15:15	Федотов Илья Константинович	Витлокитопод- обные ванада- ты кальция-РЗЭ с магнием, мар- ганцем, цинком	д.ф.-м.н., профессор Стефанович Сергей Юрьевич	Лаборатория тех- нологии функ- циональных мате- риалов, кафедра химической тех- нологии и новых материалов, хи- мический факуль- тет МГУ	к.х.н., доцент Мазо Галина Николаевна Лаборатория химии и физики полупро- водниковых и сен- сорных материалов, кафедра неорганиче- ской химии, химиче- ский факультет МГУ
15:15 – 16:00	Умедов Шодруз Турабекович	Новые материа- лы на основе сложных иодидов CsI – SnI ₄ – MI ₃ (M= Ga, In, Sb) для солнечной энергетики	к.х.н., доцент Григорьева Анастасия Вадимовна	Кафедра наноматериалов, факуль- тет наук о мате- риалах МГУ	к.х.н., зав.лаб. Баранчиков Алек- сандр Евгеньевич Лаборатория синтеза функциональных материалов и пере- работки минераль- ного сырья, Инсти- тут общей и неорга- нической химии им. Н.С. Курнакова РАН

23 мая (четверг)
Лабораторный корпус Б

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Алиева Шахнозобону Раджабековна	Синтез высокодисперсных катализаторов окислительного дегидрирования $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$	к.х.н., доцент Григорьева Анастасия Вадимовна	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Маслаков Константин Игоревич Кафедра физической химии, химический факультет МГУ
11:45 – 12:30	Полубояринов Антон Сергеевич	Микроструктура и механические свойства сферических частиц диоксида титана	к.х.н., доцент Гаршев Алексей Викторович	Кафедра наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ	д.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
12:30 – 13:15	Тошев Отабек Улугбекович	Керамические композиты на основе фосфатов кальция, полученные с использованием 3D - печати из высококонцентрированных суспензий управляемого твердения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Фадеева Инна Вилоровна Лаборатория №20, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
13:15 – 13:45	Перерыв				
13:45 – 14:30	Ванеев Александр Николаевич	Получение и характеристика наночастиц на основе комплексов и конъюгатов супероксиддисмутазы с полиэлектролитами для лечения воспалительных заболеваний глаза	д.х.н., профессор Клячко Наталья Львовна, к.ф.-м.н. Горелкин Петр Владимирович	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, химический факультет МГУ; ООО "Медицинские нанотехнологии"	к.х.н., м.н.с. Ямансаров Эмиль Юлаевич Лаборатория биологически активных соединений, кафедра органической химии, химический факультет МГУ

14:30 – 15:15	Ванзаракшаева Сарюна Чингисовна	Получение, характеристика и изучение поведения в переменном магнитном поле наночастиц оксида железа различной анизотропии	д.х.н., профессор Клячко Наталья Львовна, м.н.с. Власова Ксения Юрьевна	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, химический факультет МГУ	к.б.н., асс., инж. Семкина Алевтина Сергеевна Кафедра медицинских нанобиотехнологий, Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова; Лаборатория биомедицинских наноматериалов, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
15:15 – 16:00	Колмогоров Василий Сергеевич	Изучение локальных механических свойств клеток под воздействием терапевтических препаратов методом сканирующей ион-проводящей микроскопии	д.х.н., профессор Клячко Наталья Львовна, к.ф.-м.н., эксперт Ерофеев Александр Сергеевич	Лаборатория «Химический дизайн бионаноматериалов», кафедра химической энзимологии, химический факультет МГУ; Лаборатория «Биомедицинские наноматериалы», Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»	к.б.н., ассистент Аллова Анна Владимировна Кафедра биофизики, биологический факультет МГУ

24 мая (пятница)
Лабораторный корпус Б

Время	ФИО магистранта	Название работы	Руководитель	Место выполнения работы	Рецензент
11:00 – 11:45	Исмагилов Камиль Ильшатович	Получение пленок Ti-содержащих высокотемпературных сверхпроводников на подложках с кубической текстурой	д.х.н., профессор Кауль Андрей Рафаилович	Лаборатория химии координационных соединений, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., в.н.с. Куценко Илья Борисович Лаборатория химической термодинамики, кафедра физической химии, химический факультет МГУ

11:45 – 12:30	Кузина Мария Алексеевна	Гидрофильно- гидрофобные скаффолды на основе полиак- рилатов для тка- невой инжене- рии с использо- ванием 3D- печати	к.х.н., доцент Путляев Валерий Иванович, Dr. Prof. Pavel A. Levkin	Лаборатория не- органического материаловеде- ния, кафедра не- органической хи- мии, химический факультет МГУ; Levkin Research Group of Biofunctional Mate- rials, Institute of Toxicology and Genetics, Karlsruhe Institute of Tech- nology	к.х.н., доцент Спиридонов Васи- лий Владимирович Кафедра высокомо- лекулярных соеди- нений, химический факультет МГУ
12:30 – 13:15	Коротков Роман Федорович	Тампонажные материалы на основе гелей мо- дифицированно- го полиакрила- мида с неорга- ническими сши- вающими агентами	к.х.н., доцент Коваленко Никита Андреевич	Лаборатория хи- мической термо- динамики, кафед- ра физической химии, химиче- ский факультет МГУ	к.х.н., доцент Литманович Екате- рина Аркадьевна Кафедра высокомо- лекулярных соеди- нений, химический факультет МГУ
13:15 – 13:45	Перерыв				
13:45 – 14:30	Сулимов Артём Витальевич	Получение и свойства гид- рогелей на ос- нове полиакри- ламида с орга- ническими сшивающими агентами	к.х.н., доцент Коваленко Никита Андреевич	Лаборатория хими- ческой термодина- мики, кафедра фи- зической химии, химический фа- культет МГУ	к.х.н., доцент Жирнов Артём Евгеньевич Кафедра высокомо- лекулярных соеди- нений, химический факультет МГУ
14:30 – 15:15	Мазин Владислав Альберто- вич	Отвердители эпоксидных смолов на основе модифициро- ванных амино- фенолов, со- держащих фта- лонитрильные группы	к.х.н., с.н.с. Калугин Денис Иванович	Лаборатория угле- родных материа- лов, кафедра хими- ческой технологии и новых материа- лов, химический факультет МГУ	к.х.н., доцент Жирнов Артём Евгеньевич Кафедра высокомо- лекулярных соеди- нений, химический факультет МГУ
15:30 – 16:00	Подведение итогов. Фотографирование				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Распределение химических форм Sc-44 в радиофармацевтических препаратах на его основе

Синенко И.Л.

Руководитель: к.х.н., зав.лаб. Ларенков А.А.

Радионуклидная диагностика методом позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ) позволяет выявлять и визуализировать патологические процессы в организме в режиме реального времени благодаря отслеживанию *in vivo* распределения радиофармацевтических препаратов (РФП), меченных позитрон-излучающими радионуклидами. Несмотря на тот факт, что наиболее распространенные РФП (например, [¹⁸F]-фтордезоксиглюкоза) содержат в своей основе короткоживущие радионуклиды неметаллов, необходимость визуализации процессов с более медленной кинетикой в организме подразумевает разработку и применение РФП на основе радионуклидов с более подходящими ядерно-физическими свойствами. С этой точки зрения радионуклид ⁴⁴Sc ($T_{1/2}({}^{44}\text{Sc})=3,97$ ч) является весьма привлекательным. Для исследовательских центров удобно получать ⁴⁴Sc генераторным методом из материнского ⁴⁴Ti ($T_{1/2}({}^{44}\text{Ti})=60$ лет). Однако задача разделения генетической пары ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc остается нетривиальной.

Таким образом, целью работы стал поиск систем для разделения ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc, а также исследование распределения химических форм скандия при комплексообразовании с тетрафосфонатным лигандом.

Для разделения ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc было предложено использовать различные хроматографические системы. Ввиду ограниченного набора литературных данных, описывающих поведение исследуемых радионуклидов, были впервые оценены возможности применения следующих сорбентов для разделения ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc: модифицированный силикагель, Chromafix HR-XC, Strata X-CW, Strata SCX.

Результаты экспериментов показали, что оптимальными условиями для разделения ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc является использование хроматографической смолы Chromafix HR-XC в NH₄⁺ форме и последовательной смены элюентов: раствор 0,25М винной кислоты с добавлением перекиси водорода для элюирования ⁴⁴Ti и раствор 0,5М ацетата аммония для элюирования ⁴⁴Sc.

Для дальнейшего использования полученного радионуклида ⁴⁴Sc в качестве РФП необходим хелатор, обладающий сродством к целевой ткани в организме и отвечающий за адресную доставку РФП. В данной работе в качестве такого хелатора был предложен тетрафосфонатный лиганд – оксабис(этиленнитрило)тетраметиленфосфоновая кислота (EDOTMP; коммерческое название – «Оксабифор»). Этот хелатор характеризуется высоким сродством к костной ткани; кроме того, существующие РФП на его основе успешно применяются для диагностики методом остеосцинтиграфии (^{99m}Tc-оксабифор) и для паллиативной терапии костных метастаз (¹⁵³Sm-оксабифор).

В первую очередь, были определены константы протонирования и распределение химических форм лиганда методом потенциометрического титрования и константы устойчивости комплекса ⁴⁴Sc-EDOTMP $K_{\text{Sc-EDOTMP}}$ при различных значениях pH. Полученные данные свидетельствуют об образовании комплекса Sc-EDOTMP в стехиометрии 1:1. Образование комплекса также было подтверждено методом тонкослойной хроматографии.

Таким образом, были исследованы хроматографические системы разделения пары радионуклидов $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ в аспекте создания радионуклидного генератора медицинского назначения, и полученный в системе Chromafix HR-XC (NH_4^+) – 0,25M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}_2$, 0,5M NH_4OAc ^{44}Sc был использован для связывания с тетрафосфонатным лигандом «Оксабифор».

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

1. Ostapenko V., Sinenko I., Arefyeva E., Lapshina E., Ermolaev S., Zhuikov B., Kalmykov S. Sorption of protactinium(V) on extraction chromatographic resins from nitric and hydrochloric solutions // **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2016, 306, №3, P. 707-711, DOI: 10.1007/s10967-016-499
2. Ларенков А.А., Синенко И.Л., Арефьева Е.С., Макичян А.Г. Оценка пригодности силикагелевых сорбентов для создания генератора $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ медицинского назначения // **ФИЗИКОХИМИЯ – 2018: XIII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Сборник тезисов докладов**, М.: ИФХЭ РАН, 2018, С. 238-239
3. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами // **Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы разработки, производства и применения радиофармацевтических препаратов»**, М.: ФГБУ ГНЦ ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2017, С. 37
4. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, [Электронный ресурс], М.: Макс-пресс, 2017
5. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ и комплексообразование Bi^{3+} аминокарбоксилатными лигандами // **X Международная конференция молодых ученых по химии «МЕНДЕЛЕЕВ-2017»**. Сборник тезисов докладов, СПб.: СПбГУ, 2017, С. 548
6. Синенко И.Л., Остапенко В.С. Экстракционно-хроматографическое поведение Ac(III) , La(III) , Ce(III) и Pa(V) // **Седьмая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Тезисы докладов**, РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2016, С. 86
7. Арефьева Е.С., Синенко И.Л., Остапенко В.С. Экстракционно-хроматографическое поведение протактиния в минеральных кислотах // **Седьмая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям. Тезисы докладов**, РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2016, С. 21
8. Синенко И.Л. Определение коэффициентов распределения Ac , La и Ce на сорбентах TRU, LN и DGA Resin // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов**, СамГТУ, 2016, С. 55
9. Остапенко В.С., Синенко И.Л. Выделение ^{230}Pa из облученной ториевой мишени // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
10. Арефьева Е.С., Синенко И.Л., Остапенко В.С. Выделение ^{64}Cu из облученной Zn мишени // **Материалы XXIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2016, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2016/data/section_11_8609.htm
11. Остапенко В.С., Синенко И.Л. Выделение ^{230}Pa из облученной ториевой мишени // **VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015»: Тезисы докладов**, 2015, С. 465

12. Синенко И.Л. *Определение коэффициентов распределения As, La, Ce и Pa на сорбентах TRU, LN и DGA Resin // VIII Всероссийская конференция по радиохимии «Радиохимия-2015»: Тезисы докладов*, 2015, С. 123
13. Синенко И.Л. *Экстракционно-хроматографическое поведение As, La и Ce // Материалы XXII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»*, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2015, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2015/data/section_32_7116.htm
14. Синенко И.Л. *Создание молибденовых оболочек для ториевой мишени. Совместное растворение Mo и Th // Материалы XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»*, [Электронный ресурс], М: Макс-пресс, 2014, https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/section_30_2745.htm

Distribution of Sc-44 chemical species in radiopharmaceuticals based on it

Sinenko I.L.

Supervisor: PhD, Head Leader Larenkov A.A.

Radionuclide diagnostics with the use of positron emission tomography allows real time identification and visualisation of pathological processes in the body by the tracking of *in vivo* radiopharmaceuticals labelled with positron-emitting radionuclides distribution. Despite the most common radiopharmaceuticals (for instance, [¹⁸F]-fluorodeoxyglucose) contain short-lived non-metal radionuclides, the need of kinetically slower processes visualisation implies the development and application of radiopharmaceuticals based on radionuclides with more appropriate nuclear physical properties. From this standpoint, ⁴⁴Sc ($T_{1/2}({}^{44}\text{Sc}) = 3.97 \text{ h}$) radionuclide is very attractive. For research centres, it is convenient to obtain ⁴⁴Sc by generator method from ⁴⁴Ti ($T_{1/2}({}^{44}\text{Ti}) = 60 \text{ y}$). However, the task of ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc pair separation remains challenging.

Thus, the search for ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc separation systems was the aim of the work, as well as the study scandium chemical forms distribution during its complexation with a tetraphosphonate chelator.

Various chromatographic systems were proposed for ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc separation. Due to the limited availability of literature data describing studied radionuclides behaviour, the possibility of using the following sorbents for ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc separation was evaluated for the first time: modified silica gel, Chromafix HR-XC, Strata X-CW, Strata SCX.

The obtained results revealed that the optimal conditions for ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc separation is reached with the the use of Chromafix HR-XC chromatographic resin in its NH₄⁺ form, accompanied by successive eluents replacement: 0.25M tartaric acid solution with the addition of hydrogen peroxide for ⁴⁴Ti elution and 0.5M ammonium acetate solution for ⁴⁴Sc elution.

For the further use of obtained ⁴⁴Sc radionuclide as a radiopharmaceutical, a chelator with high affinity to the target tissue and which would be responsible for the radiopharmaceutical target delivery is needed. In this work, tetraphosphonate ligand, an oxabis(ethylenitrile)tetramethylene phosphonic acid (EDOTMP; commercially available as “Oxabiphor”), was proposed as such chelator. The chelator is characterised by high affinity to bone tissue; in addition, it already serves as a basis for the existing radiopharmaceuticals for bone scintigraphy diagnostics (^{99m}Tc-oxabiphor) and for bone metastases palliative therapy (¹⁵³Sm-oxabiphor).

First, the protonation constants and the chelator chemical forms distribution were determined by means of potentiometric titration. Then, ^{44}Sc -EDOTMP complex stability constants $K_{\text{Sc-EDOTMP}}$ at different pH values were also obtained. The data indicate Sc-EDOTMP complex formation in 1:1 stoichiometry. The formation of the complex was also confirmed by thin layer chromatography.

Thus, the chromatographic systems for $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ separation for the purposes of medical radionuclide generator design were studied. ^{44}Sc obtained in Chromafix HR-XC (NH_4^+) - 0.25M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}_2$, 0.5M NH_4OAc system was used for binding with EDOTMP tetraphosphate ligand.

Связующие на основе интерполиэлектролитных комплексов с участием линейной и слабосшитой полиакриловой кислоты

Ильясов Л.О.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Панова И.Г.

В настоящее время перед человечеством стоит немало глобальных экологических проблем. Среди них можно выделить следующие. 1) Истощение в мире пригодных к использованию водных ресурсов и деградация вследствие загрязнений водных источников. 2) Сокращение пахотных почв вследствие воздушной и водной эрозии, в процессе которых ежегодно теряется порядка 10 миллионов сельскохозяйственных угодий. Одним из наиболее эффективных и быстрых подходов к решению задач очистки воды от коллоидных загрязнений и защиты почв от эрозии является использование полимеров, в том числе полиэлектролитов (ПЭ). В силу своей высокой молекулярной массы, заряда и способности к многоточечным взаимодействиям такие макромолекулы способны эффективно склеивать мелкодисперсные частицы. Целью данной работы являлось сопоставление эффективности использования линейной и слабосшитой полиакриловой кислоты (ПАК) и анионных интерполиэлектролитных комплексов (АНИПЭК) на их основе в качестве связующих дисперсных частиц.

Микрогель (МкГ) получали методом эмульсионной полимеризации с использованием мономеров, акриловой кислоты и N-изопропилакриламида. Агент сшивки - N',N''-метиленабисакриламид. Для характеристики полимеров использовали методы динамического и статического светорассеяния. Взаимодействие линейной и сшитой ПАК с поликатионом, поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом) (ПДАДМАХ) изучали методами лазерного микроэлектрофореза и турбидиметрии. Скорость коагуляции амидиновых латексов регистрировали с помощью счетчика Коултера. Оценку механической прочности полимер-почвенных композитов проводили пенетрационным методом с использованием конического пластометра Ребиндера.

В ходе работы, получен водорастворимый анионный МкГ со средним диаметром частиц 400 нм (рН 7). Получены устойчивые к агрегации водные дисперсии АНИПЭК на основе ПАК и МкГ с поли(диаллилдиметиламмоний хлоридом), характеризующиеся трехкратным избытком карбоксильных групп по отношению к аммонийным. Показано, что коагуляция катионных латексов под действием сшитой ПАК происходит в 2.5 раза быстрее, чем по действием линейной ПАК. Использование комплекса МкГ-ПДАДМАХ позволяет еще на порядок увеличить скорость коагуляции коллоидных частиц.

Показано, что при нанесении 1% водных дисперсий ПЭ на поверхность супесчаной почвы формируются композиционные полимер-почвенные покрытия, корки, (ППК) предотвращающие унос почвы при скорости ветра 12 м/с. Прочность ППК, отражающая эффективность скрепления почвы полимерами, составила 2,3/33,8/1,2/72 кг/см² для ППК с ПАК/МкГ/ПАК-ПДАДМАХ/МкГ-ПДАДМАХ, соответственно. Показано, что

обработка чернозема МкГ, в отличие от ПАК, позволяет улучшить структуру воздушно-сухой суглинистой почвы. ПАК и МкГ увеличивают содержание в черноземе водостойких агрегатов диаметра 1-10 мм и уменьшают содержание агрегатов меньшего диаметра. Показано, что обработка чернозема ПАК не оказывает существенного влияния на противозерозионную стойкость почвы, в то время как обработка комплексом ПАК-ПДАДМАХ повышает ее устойчивость в 3,5 раза. Обработка МкГ и его комплексом снижают интенсивность смыва чернозема в 5 раз.

Таким образом, впервые продемонстрировано, что МкГ и анионный комплекс на его основе являются более эффективными коагулянтами латексных частиц и более эффективными структурообразователями супесчаной и суглинистой почвы, чем линейная ПАК и комплекс того же состава на ее основе.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/illeo98/>):

1. Ильясов Л.О., *Коагуляция катионных латексов под действием полианионов различной архитектуры и интерполиэлектролитных комплексов на их основе* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»**, 8-12 апреля 2019, Москва, Россия, Тезисы
2. Ильясов Л.О., *Коагуляция катионных латексов под действием полианионов различной архитектуры и интерполиэлектролитных комплексов на их основе* // **ИНЭОС OPEN CUP 2018**, 19-21 ноября 2018, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 224-225
3. Панова И.Г., Сыбачин А.В., Спиридонов В.В., Дробязко А.Д., Ильясов Л.О., *Нестехиометрические интерполиэлектролитные комплексы: перспективные средства защиты почв* // **Выставка инновационных проектов Химического факультета «НАВСТРЕЧУ 88-ЛЕТИЮ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА»**, 6-7 декабря 2017, Москва, Россия, Сборник тезисов
4. Ильясов Л.О., *Создание флуоресцентного полимерного нанокompозита* // **VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017»**, 13-17 июня 2017, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 644-645
5. Ильясов Л.О., *Включение квантовых точек в полимерную матрицу с контролируемыми свойствами* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017»**, 10-14 апреля 2017, Москва, Россия, Тезисы
6. Ильясов Л.О., *Влияние состава полимерной матрицы на свойства нанокompозита на основе квантовых точек CdSe* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых**, 17-23 апреля 2016, Самара, Россия, Сборник тезисов, С. 62
7. Ильясов Л.О., *Создание наноструктурированных органических стекол на основе ПММА* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016»**, 11-15 апреля 2016, Москва, Россия, Тезисы
8. Ильясов Л.О., *Зависимость свойств нанокompозита на основе квантовых точек CdSe от состава полимерной матрицы полиметилметакрилат-полипропиленоксид* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2015»**, 13-17 апреля 2015, Москва, Россия, Тезисы
9. Ильясов Л.О., Жирнов А.Е., Луковкин Г.М., *Зависимость свойств нанокompозита на основе квантовых точек CdSe от состава полимерной матрицы ПММА-ППО* // **VI Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов"**, 10-13 ноября 2015, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 651-652

Binders based on interpolyelectrolyte complexes of linear and sparsely cross-linked polyacrylic acid

Ilyasov L.O.

Supervisor: Ph.D., Senior Scientist Panova I.G.

Modern human society faces a variety of global ecological problems. Some of them that deserve special attention are following: 1) Depletion of usable water resources and their degradation due to contamination of the water sources; 2) Decrease of cropland quality due to the air and water erosion, which result in a loss of about 10 million hectares of agricultural land. One of the most effective and quick-acting approaches to purification of water from colloidal impurities and to protection of soils against erosion is the use of polymers, including polyelectrolytes (PE). Such macromolecules, because of their high molecular weight, charge and multi-point interaction ability, are able to bind finely dispersed particles effectively. The goal of this work is to compare the efficiency of use of linear and sparsely cross-linked polyacrylic acid (PAA) and their anionic interpolyelectrolyte complexes (AnIPEC) as binders of dispersed particles.

Microgel (McG) was obtained with an emulsion polymerization method, using acrylic acid and N-isopropylacrylamide as monomers. N',N''-methylenebisacrylamide served as a crosslinking agent. Dynamic and static light scattering were used for polymer characterization. The interaction of linear and cross-linked PAA with the poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) polycation was studied by using electrophoretic light scattering and turbidimetric method. The rate of coagulation of amidine latex was measured using the Coulter counter. The estimation of the mechanical strength of soil-polymer composites was conducted with the penetration method, using the conical Rebinder plastomer.

In the course of experiments, a water-soluble anionic McG with an average particle diameter of about 400 nm (pH 7) was obtained. Aqueous dispersions of AnIPEC, that are stable against aggregation, based on PAA and McG with PDADMAC with a three-time excess of carboxylic groups compared to ammonium groups, were obtained. It was shown that the coagulation of cationic latexes induced by cross-linked PAA is 2.5 times faster than coagulation, induced by linear PAA. The use of McG-PDADMAC complex increases the rate of coagulation of colloidal particles by another order of magnitude.

It was shown that application of 1% PE aqueous dispersion on the sub-sand soil forms composite polymer-soil coatings, crusts (PSC), and prevents soil loss under wind streams of 12 m/s. The strength of PSC, reflecting the efficiency of soil binding with polymers, was 2.3/33.8/1.2/72 kg/cm² for PSC with PAA/McG/PAA-PDADMAC/McG-PDADMAC respectively. It was shown that treatment of chernozem soils with McG, unlike PAA, allows to enhance the structure of loamy air-dry soil. PAA and McG increase the content of water-stable aggregates of 1-10 mm diameter in chernozem soil and decrease the content of aggregates of smaller diameter. It was shown that treatment of chernozem soil with PAA does not influence the anti-erosion stability of soil significantly, while treatment with PAA complex increases the stability by 3.5 times. Treatment with McG and its complex decreases the intensity of soil loss by 5 times.

In conclusion, it was demonstrated for the first time that McG and its anionic complex are more effective coagulants of latex particles and more effective amendments to sub-sand and loamy soils than linear PAA and its complex of same composition.

Синтез, структура и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdSe с различными стабилизаторами

Графова В.П.

Руководитель: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

Квазидвумерные коллоидные нанопластинки (nanoplatelets, NP) CdSe являются перспективными материалами для применения в оптоэлектронике благодаря их высокой квантовой эффективности, узким и точно контролируемым цветам излучения. Важную роль в свойствах коллоидных NP играют лиганды, что делает исследование взаимодействий лиганд-нанопластинка очень важным для практического применения. В связи с тем, что значительная часть атомов квазидвумерных NP находится вблизи или на поверхности частиц, лиганды также оказывают большое влияние на их физические свойства, особенно оптические, и определяют конечные характеристики NP.

Таким образом, целью данной работы было изучение обмена лигандов на поверхности квазидвумерных наночастиц CdSe и его влияния на структуру и оптические свойства. В настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- синтез квазидвумерных CdSe NP и модификация их поверхности лигандами с различными функциональными группами;
- анализ фазового и элементного состава, структуры и размеров NP;
- исследование связи между составом поверхности и оптическими свойствами NP;
- исследование стабильности некоторых модифицированных наночастиц в H₂O;
- иммобилизация белков (БСА и трипсин) на поверхности модифицированного CdSe NP.

Синтез квазидвумерных NP проводился коллоидным методом, октадецен использовался как высококипящий растворитель, олеиновая кислота как стабилизатор. Формирование двумерной морфологии промотировалось присутствием ацетата кадмия. Температуры роста были подобраны в диапазоне 210-220 °С. Затем проводился обмен лигандов. Спектры оптического поглощения регистрировали с использованием спектрометра Varian Cary 50. Измерения фотолюминесценции проводились на спектрометре Ocean Optics USB4000. Исследование кристаллической структуры наночастиц методом рентгенофазового анализа, морфологии методом просвечивающей электронной микроскопии. Анализ состава стабилизаторов и их поверхности с использованием инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR).

В результате экспериментов получены нанопластинки с кристаллической структурой цинковой обманки. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что латеральный размер частиц составил 100 нм. Спектральное положение пиков для олеиновой кислоты было 463 нм, смещение экситонных пиков спектра поглощения перемещалось за счет лигандов в направлении более низких энергий до 50 нм. Благодаря иммобилизации белков удалось достичь стабильности NP в H₂O в течении 10 дней.

Таким образом, синтезированы коллоидные наночастицы CdSe с модификаторами на основе длинноцепочечных и короткоцепочечных соединений, которые имеют различные функциональные группы и размеры. Проведен анализ кристаллической структуры, морфологии, размеров и оптических свойств полученных нанопластинок. Показана возможность контроля оптических свойств при замене лиганда.

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

1. Графова В.П. Обмен лигандов для квазидвумерных наночастиц CdSe // **Материалы XXVI Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019»**, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019г.
2. Луничкина В.П. Рост наночастиц ZnO высокотемпературным коллоидным методом // **Материалы XXV Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018г.
3. Луничкина В.П., Подбельникова Е.С., Карлова Е.В., Либерман Е.Ю., Белова И.А. Наноструктурированное каталитически активное покрытие на основе соединений РЗМ на высокопористых ячеистых материалах // **Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы адсорбции и катализа»**, Плещ, 2016, с. 360-363.
4. Луничкина В.П., Подбельникова Е.С., Либерман Е.Ю., Белова И.А. Катализаторы M-Ce-Pr-O/ γ -Al₂O₃/ВПЯМ, где M-Gd, Y, для очистки газовых выбросов // **Российско-Швейцарский семинар «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей»**, Москва, 2016, с. 59-60.
5. Луничкина В.П., Подбельникова Е.С., Либерман Е.Ю., Белова И.А. Каталитически активное покрытие на основе РЗМ для окисления CO // **XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика»**, Туапсе, 2016, с.280.
6. Луничкина В.П., Подбельникова Е.С., Карлова Е.В., Либерман Е.Ю., Белова И.А. Каталитически активное покрытие M-Ce-Pr-O/ γ -Al₂O₃/ВПЯМ, где M-Gd, Y, для окисления монооксида углерода // **Успехи в химии и химической технологии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева"**, г. Москва, 2016, том 30, № 3, с. 77-79.
7. Дьяконов В.А., Луничкина В.П., Нефедова Н.В. Исследования неорганических фосфатных связующих, работоспособных при высоких температурах // **Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева**, Москва, 2017, том 31, тезисы, с. 79-81.
8. Карлова Е.В., Подбельникова Е.С., Луничкина В.П., Конькова Т.В. Пористые наноматериалы на основе SiO₂-Al₂O₃ для очистки водных растворов от красителей // **Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева**, Москва, 2016, том 30, с. 72-74.

Synthesis, structure and optical properties of quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles with different ligands

Grafova V.P.

Supervisor: Ph.D., Associate Prof. Vasiliev R.B.

Quasi-two-dimensional colloidal nanoplatelets (NP) CdSe are promising materials for optoelectronic applications due to their high quantum efficiencies, narrow and precisely controllable emission colors. Ligands play a crucial role in all the stages of the colloidal NP lifecycle thus making studies of ligand–NP interactions highly important for practical applications. Significant portion of quasi-two-dimensional NP atoms reside near or on the particle surface, so the ligands effect on their physical properties, most notably optical properties, and determine the NP performance in various practical applications.

Thus, the purpose of this work is to study the influence of ligands exchange on the properties of quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles and its effect on the structure and optical properties. The tasks of this work:

- synthesis of quasi-two-dimensional CdSe NP and modification of their surface by ligands with different functional groups;
- analysis of the phase and elemental composition, structure and size of the NP;
- investigation of the relationship between surface composition and optical properties of the NP;
- investigation of the stability of some modified nanoparticles in H₂O.
- immobilization of proteins (BSA, trypsin) on the surface of modified CdSe NP.

Synthesis of quasi-two-dimensional NP conductor by the colloid method, octadecene was used as a high-boiling solvent, oleic acid as a stabilizer. The formation of a two-dimensional morphology was promoted by the presence of cadmium acetate. A growth temperature was selected in the range of 210-220 °C. Then the ligands were exchanged. Optical absorption spectra were recorded using a Varian Cary 50 spectrometer. Photoluminescence measurements were carried out with a Ocean Optics USB4000 spectrometer. Investigation of the crystal structure of nanoparticles using XRD, morphology using of transmission electron microscopy. . Analysis of the composition of stabilizers and nanoplatelets surface was performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).

As a result of the experiments, nanoplatelets with a crystal structure of zinc blende were obtained. Transmission electron microscopy showed that the lateral particle size was 100 nm. The spectral position of the peaks for oleic acid was 463 nm, and the shift of the excitonic peaks of the absorption spectrum moved due to the ligands in the direction of lower energies to 50 nm. Due to the immobilization of proteins, it was possible to achieve the stability of NP in H₂O for 10 days.

Thus, we synthesized colloidal CdSe nanoparticles with modifiers of long-chain and short-chain compounds, which have different functional groups and contact sizes. We carried out an analysis of the crystal structure, morphology, size and optical properties of the obtained solutions. We found out that it is possible to control optical properties by ligands exchange.

Синтез магнитных нанокompозитов на основе полиакрилата натрия и оксида железа(III)

Аревало Роча К.Д.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Спиридонов В.В.

Наночастицы магнитных металлов и их оксидов находят широкое применение в различных областях науки и технологии. Магнитные наночастицы используют для комплексной терапии, в качестве контрастирующего агента для МРТ. Магнитные наночастицы находят применение в системах записи и хранения информации, а также для создания высокоэффективных катализаторов.

Одной из ключевых проблем при создании композиционных материалов является стабилизация нанодисперсной фазы от агломерации. Существует ряд подходов, позволяющих предотвратить агрегацию наночастиц, использующих стабилизацию их поверхности молекулами низкомолекулярных ПАВ или включение наночастиц в различные матрицы, например, на основе силикатов. Одним из путей решения этой проблемы является использование полимеров, содержащих различные функциональные группы, например, полиэлектролиты. Использование полиэлектролитов позволяет получать полифункциональные нанокompозиционные материалы.

Для стабилизации магнитных наночастиц в настоящей работе использовали макромолекулы натриевой соли полиакриловой кислоты различных молекулярных масс. Синтез наночастиц проводили восстановлением соли Мора гипофосфитом натрия в присутствии ПАК. Показано, что для образования нанокompозитов необходимо использовать макромолекулы ПА-На с молекулярной массой не менее 140.000. Более короткие цепи полиакрилатов не способны к стабилизации наночастиц от агрегации.

Варированием соотношения органической и неорганической компонент были получены композиционные материалы с различным содержанием наночастиц. Использование метода УФ-спектрофотометрии позволило определить количественное содержание неорганической фазы в нанокompозитах. Полученные нанокompозиты были охарактеризованы методом ТЕМ, ИК-спектроскопии, магнитометрии, мёссбауровской спектроскопии, рентгенофазового анализа, а также методом рассеяния лазерного излучения.

Показано, что морфология наночастиц зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси. Исследование нанокompозитов методом РФА позволило установить тип кристаллической решётки наночастиц. Обнаруженный тип кристаллической решётки полученных наночастиц соответствует решётке α -FeO(OH). Установлено, что эффективный гидродинамический размер полученных нанокompозитов растёт по мере увеличения длины цепи используемых полиакрилатов. Показано, что в стабилизации неорганических наночастиц существенную роль играют карбоксильные группы, входящие в состав полиэлектролита.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/profile/carlos7111992/>):

Arevalo-Rocha C., Tejada-Cruz J.(2016), Design and construction of accessories for the calibration of linear pumps type A-P for the Bosch EPS-815 test bench. // Faculty of Automotive Engineering. Department of Energy and Mechanical Sciences. University of the Armed Forces ESPE <http://repositorio.espe.edu.ec/handle/21000/12419>.

Synthesis, physical and chemical properties of composites based on sodium polyacrylates and magnetic iron(III)-containing nanoparticles

Arevalo-Rocha C.D.

Supervisor: PhD, Associated professor Spiridonov V.V.

Nanoparticles of magnetic metals and their oxides are widely used in various fields of science and technology. Magnetic nanoparticles are used for complex therapy and as a contrast agent for magnetic resonance therapy. As well as magnetic nanoparticles can be used for recording and storing information and for creating of highly efficient catalysts.

Stabilization of the nano-dispersed phase from agglomeration is one of the main problems in the process of nanoparticle synthesis. There are a number of approaches for preventing the aggregation of nanoparticles. These techniques based on the stabilization of nanoparticles surface by molecules of low-molecular surfactants or the by inclusion of nanoparticles in various matrices, for example, based on silicates. Polymers containing various functional groups, for example, polyelectrolytes are used for preventing of nanoparticles agglomeration. Moreover, applying of the polyelectrolytes allows to obtain polyfunctional nanocomposite materials.

In present work, macromolecules of polyacrylic acid (sodium salt) of various molecular weights were used to stabilize magnetic nanoparticles. Synthesis of nanoparticles was performed by the reduction of the Mohr's salt with sodium hypophosphite in the presence of so-

dium polyacrylates. It was shown that for the formation of nanocomposites it is necessary to use macromolecules of sodium polyacrylate with a molecular weight at least of 140.000 Da. The shorter polyacrylate chains are not capable for stabilizing the nanoparticles from aggregation.

Varying the ratio of the organic and inorganic components composite materials with different content of nanoparticles were obtained. Using the technique of UV-spectrophotometry allowed to determine the quantitative content of the inorganic phase in nanocomposites. The obtained nanocomposites were characterized by means of TEM, IR-spectroscopy, magnetometry, Mössbauer spectroscopy, XRD analysis, and dynamic light scattering.

It was shown the morphology of nanoparticles depends on the ratio of components in the reaction mixture. The results obtained by XRD method allowed to determine the type of crystal lattice of nanoparticles. The detected type of crystal lattice of the nanoparticles corresponds to the α -FeO(OH) lattice. It is established that the effective hydrodynamic size of the obtained nanocomposites increases with increasing chain length of the polyacrylates used. It has been shown that carboxyl groups included in the polyelectrolyte play an important role in the stabilization of inorganic nanoparticles.

Синтез и физико-химические свойства наночастиц диоксида церия, стабилизированных молекулами карбоксиметилцеллюлозы

Мусоев Ш.А.

Руководитель: к.х.н., ст. препод. Спиридонов В. В.

В настоящее время церий-содержащие наночастицы получили широкое применение в нанотехнологии в качестве антиоксидантов в биологических системах, катализаторов и сенсоров.

Одной из ключевых проблем в процессе получения наночастиц церия является их агрегация. Для предотвращения агрегации наночастиц используют различные подходы: создание защитных поверхностей из ПАВ, а также инкапсулирование в неорганические матрицы, например, на основе диоксида кремния. Для стабилизации наночастиц используют также макромолекулы.

Наиболее эффективно способны стабилизировать наночастицы макромолекулы, содержащие ионогенные группы – полиэлектролиты. Эффективность предотвращения агрегации наночастиц в данном случае достигается благодаря способности заряженных групп в основной цепи к электростатическому взаимодействию с поверхностью наночастиц. Кроме того, использование полиэлектролитов природного происхождения в качестве стабилизаторов наночастиц позволяет получать биосовместимые наноконпозиционные материалы. Одним из таких полиэлектролитов является натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ).

Целью настоящей работы является получение, исследование физико-химических и гидродинамических свойств биосовместимых нетоксичных функциональных макромолекул на основе КМЦ и церийсодержащих наночастиц. Для реализации поставленной задачи был предложен оригинальный способ синтеза наноконпозиита на основе КМЦ и наночастиц оксида церия. Было показано, что полученные наноконпозииты обладают высокой растворимостью и агрегативной стабильностью как в воде, так и в растворах низкомолекулярных электролитов, моделирующих физиологические условия.

Синтез наночастиц проводили восстановлением комплексной соли церия (4+) $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ боргидридом натрия в присутствии КМЦ при комнатной температуре

в аэробных условиях. Варьированием соотношения органической и неорганической компонент были получены нанокompозиты с различным содержанием неорганической фазы. В полученных нанокompозитах содержание неорганической компоненты определяли методом УФ-спектрофотометрии. Также нанокompозиты были охарактеризованы методами ПЭМ, рассеяния света, РФА, ИК-спектроскопии. Установлено, что размер наночастиц в составе композитов не зависит от соотношения компонентов в реакционной смеси и составляет $2,3 \pm 0,8$ нм. Показано, что тип кристаллической решётки наночастиц, соответствует структуре CeO_2 . Обнаружено существенное уменьшение размеров макромолекул, содержащих наночастицы CeO_2 , по сравнению с исходными макромолекулами КМЦ, а также измерены значения электрофоретической подвижности нанокompозитов. Показано, что в стабилизации наночастиц играют роль как карбоксильные, так и гидроксильные группы, входящие в состав КМЦ.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/91849631/>):

1. Мусоев Ш. А. *Получение композиционных материалов карбоксиметилцеллюлоза – наночастицы оксида церия* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018.
2. Тошев О.У., Мусоев Ш.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., *Порошки для получения керамики на основе фосфатов кальция, синтезированные при различном соотношении Ca/P в присутствии щавелевой кислоты* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, 2017, с.22-23.

Synthesis and physico-chemical properties of cerium oxide nanoparticles stabilized by carboxymethylcellulose molecules

Musoev Sh.A.

Supervisor: PhD, Associated professor Spiridonov V.V.

Currently, cerium-containing nanoparticles are widely used in nanotechnology as an antioxidant in biological systems, catalysts and sensors.

Aggregation is the one of main problem for synthesis of cerium-containing nanoparticles. Various approaches are used for preventing of aggregation of nanoparticles. One of them is the creation of protective surfaces from surfactants, as well as encapsulation in inorganic matrices, for example, based on silicon dioxide. Macromolecules are also used for nanoparticles stabilization.

Most effective nanoparticles stabilization can be achieve using macromolecules which contain the ionic groups. These macromolecules called polyelectrolytes and. The effectiveness of preventing the aggregation of nanoparticles in this case can be realize due to the ability of charged groups in the main chain to electrostatically interact with the surface of the nanoparticles. In addition, using the polyelectrolytes of natural origin as nanoparticles stabilizers allows to obtain the biocompatible nanocomposite materials. One of the such polyelectrolytes is sodium carboxymethylcellulose (CMC).

The aims of this work are the synthesis of biocompatible non-toxic functional macromolecules based on CMC and cerium-containing nanoparticles and the study of the physico-chemical and hydrodynamic properties of these composites. In this work an original approach for synthesis of nanocomposite based on CMC and cerium oxide nanoparticles was proposed. It was shown that obtained nanocomposites are highly soluble and aggregately stable both in

water and in solutions of low-molecular-mass electrolytes, which simulate the physiological conditions.

Synthesis of nanoparticles was performed by reducing the complex salt of cerium (4+) $((\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ with sodium borohydride in the presence of CMC at room temperature under aerobic conditions. Varying the ratio of the organic and inorganic components the nanocomposites with different content of inorganic phase were obtained. By means of UV-spectrophotometry the content of inorganic phase. Also, nanocomposites were characterized by means TEM, light scattering, X-ray diffraction, and IR spectroscopy. It was established that size of nanoparticles in the composition of the composites does not depend on the ratio of components in the reaction mixture and is 2.3 ± 0.8 nm. It is shown that the type of crystal lattice of nanoparticles corresponds to the structure of CeO_2 . Significant decrease of the size of macromolecules containing CeO_2 nanoparticles compared with the original CMC macromolecules was found, and the electrophoretic mobility of nanocomposites was measured. It was shown that both carboxyl and hydroxyl groups of CMC play a role in the stabilization of nanoparticles.

Получение светопоглощающих плёнок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом конверсии металлического свинца при реакции с растворами $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_x$

Руднев П.О.

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

Гибридные галогениды свинца со структурой перовскита с общей формулой ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) зарекомендовали себя как многообещающие материалы светопоглощающих слоёв солнечных элементов нового поколения. Существующие методы формирования плёнок галогенидов основаны на использовании токсичных солей свинца, растворяемых в апротонных растворителях, что затрудняет их внедрение в промышленное производство и не позволяет кристаллизовать бездефектные плёнки на больших площадях. Актуальным является поиск новых масштабируемых подходов, позволяющих получать равномерные плёнки. Ранее была продемонстрирована возможность одностадийной конверсии тонких плёнок металлического свинца в слои перовскита при реакции с реакционными полииодидными расплавами (РПР) состава AI_n ($n = 3-4$), что позволяет масштабировать получение плёнок перовскита. Однако, существует ряд технологических сложностей в равномерном распределении РПР по поверхности Pb и контролю стехиометрии реакции.

Целью данной работы является разработка масштабируемой методики получения плёнок гибридных перовскитоподобных галогенидов с улучшенными морфологией и оптоэлектронными свойствами методом прямой конверсии металлического свинца при реакции с реакционными полииодидными расплавами для применения в перовскитных солнечных элементах. Для достижения поставленной цели необходимо подобрать условия синтеза плёнок гибридных перовскитов, исследовать их микроструктурные, оптические и оптоэлектронные свойства, а также провести сборку и измерение эффективности солнечных элементов на основе получаемых светопоглощающих слоёв.

В настоящей работе для равномерного нанесения реакционного полииодиного расплава на поверхность металлического свинца использовали метод спин-коатинга раствора РПР в изопропиловом спирте. Сформированные плёнки исследовали методами РФА, РЭМ, РСМА, люминесцентной и времязрешённой люминесцентной спектроскопии. На основе полученных плёнок проводили сборку солнечных элементов с

последующим определением вольтамперных характеристик устройств, их эффективности и стабильности.

В ходе работы исследовано фазообразование в процессе конверсии плёнок металлического свинца в перовскит при нанесении реакционных расплавов полииодидов разных составов. Методом РФА установлено, что при использовании стехиометрического состава MAI_3 получить однофазные плёнки перовскита без примесей металлического свинца и MAI не удаётся, в то же время использование избыточных (MAI_4) и недостаточных по йоду (MAI_x , $x < 3$) составов с последующей их пост-обработкой при контролируемых температуре и составе газовой атмосферы приводит к образованию однофазных сплошных плёнок перовскита с латеральным размером частиц 200-500 нм и толщиной ~500 нм. Времена жизни носителей заряда по данным времязрешённой люминесцентной спектроскопии составили ~60 нс. Продемонстрирована возможность формирования плёнок смешанного состава $\text{MA}_x\text{FA}_{1-x}\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$, на основе которых проведена сборка солнечных элементов и исследованы их вольтамперные характеристики.

Таким образом, нами была разработана методика формирования плёнок гибридных галогенидов различных составов методом прямой конверсии металлического свинца при реакции с реакционными полииодидными расплавами. Эффективность солнечных элементов на основе полученных плёнок достигла значений более 15%.

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

1. Руднев П.О. *Синтез гибридных органо-неорганических перовскитов состава APbI_3 ($A = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) методом конверсии металлического свинца при реакции с растворами AI и I_2* // **Материалы XXV Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, г. Москва, Россия, 9-13 апреля 2018г, с.118.
https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2018/data/section_38_13314.htm
2. Egorysheva, A.V., Gajtko, O.M., Rudnev, P.O., Ellert, O.G. and Ivanov, V.K. *Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with visible-light photocatalytic activity* // **Eur. J. Inorg. Chem.**, 2016, V. 2016, Issue 13-14, Pages 2193–2199, DOI:10.1002/ejic.201501159.
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.201501159/supinfo>
3. Кувшинова Т.Б., Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Баранчиков А.Е., Дудкина Т.Д. *Синтез нанокристаллического тройного оксида висмута, железа, сурьмы со структурой пирохлора* // **ЖНХ**, 2015, Том 60, №10, стр. 1294-1298.
4. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Кувшинова Т.Б., Япрынцева А.Д. *Кристаллизация в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ при гидротермально-микроволновом воздействии* // **ЖНХ**, 2015, Том 60, №11, стр. 1425-1431.
5. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Руднев П.О., Веселова В.О., Иванов В.К. *Синтез высокодисперсных сложных оксидов висмута со структурой мюллита для сцинтилляционных приложений* // **Тезисы докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии**. г. Екатеринбург, Россия, 26–30 сентября 2016г, Т. 2а, стр. 277.
<http://istina.msu.ru/conferences/presentations/56929998/>
6. Егорышева А.В., Дудкина Т.Д., Гайтко О.М., Руднев П.О. *Синтез фотокатализатора видимого диапазона на основе сложного оксида висмута* // **Сборник научных трудов V международной конференции по фотонике и информационной оптике**, г. Москва, Россия, 3-5 февраля 2016г, стр. 305-306.
<http://elibrary.ru/item.asp?id=25890545>
7. Руднев П.О. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллических сложных оксидов висмута* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов**, Самара, Россия, 17-23 апреля 2016г, с.22.

- <http://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680575/>
8. Руднев П.О. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллических сложных оксидов висмута* // **Сборник тезисов VI Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**, г. Москва, Россия, 12-15 апреля 2016г. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/6_konferentciya_molodih_uchenih_tezisi_2016.pdf
 9. Егорышева А.В., Гайтко О.М., Эллерт О.Г., Руднев П.О. *Кристаллизация в системе $\text{NaOH}-\text{Bi}(\text{NO}_3)_3-\text{Fe}(\text{NO}_3)_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ при гидротермально-микроволновом воздействии* // **Сб. тез. XXVII симпозиума «Современная химическая физика»**, г. Туапсе, 25 сентября – 1 октября, 2015, С.65. <https://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680279/>
 10. Egorysheva A.V., Gajtko O.M., Kuvshinova T.B., Rudnev P.O., Ellert O.G., *Synthesis of Bi-Fe-Sb-O pyrochlore nanoparticles with the visible-light photoactivity* // **Book of abstracts 3d Int. Conf. on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials, ACIN 2015**, Belgium, Namur, 13-17 July 2015, P.56. <http://istina.msu.ru/conferences/presentations/41680511/>
 11. Руднев П.О. *Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора* // **XXV Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов**, г. Томск, Россия, 19-25 апреля 2015г, с. 20. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/TEISIS-pdf.pdf
 12. Гайтко О.М., Кувшинова Т.Б., Руднев П.О., Егорышева А.В. *Низкотемпературный синтез нанокристаллического $\text{Bi}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора* // **Сборник тезисов Третьей Международной конференции стран СНГ «Зольгель 2014»**, г. Суздаль, Россия, 8-12 сентября 2014 г., стр. 167. <http://www.isc-ras.ru/sites/default/files/conferencesite/1110/sol-gel-abstracts-2014.pdf>
 13. Руднев П.О. *Синтез новых магнитных пирохлоров на основе сложных оксидов висмута* // **Материалы XXI Международной молодежной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2014»**, г. Москва, Россия, 7-11 апреля 2014г, с.93. https://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2014/2737/2737.pdf
 14. Руднев П.О. *Синтез твердых растворов $\text{Bi}_{1.8}\text{Fe}_{(1.2-x)}\text{Ga}_x\text{SbO}_7$ со структурой пирохлора* // **Сборник тезисов IV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии**, г. Москва, Россия, 15-18 апреля 2014г. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_2014.pdf

Preparation of light-absorbing $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ films by the conversion of metallic lead with reacting $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}_x$ solutions

Rudnev P.O.

Supervisors: Ph.D., Head of Lab. Tarasov A.B., Jun. Res. Belich N.A.

Hybrid halide perovskites with a general formula ABX_3 ($\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) are considered to be highly promising materials for the light-absorbing layers of next-generation solar cells. The main synthesis approaches are based on the use of toxic lead salts dissolved in polar aprotic solvents such as DMF, DMSO and GBL that makes them unsuitable for industrially scalable perovskite solar cells production. Thus, new techniques to form perovskite layers with high uniformity are required. It is important also that such new methods should be applicable to form the perovskite layers at a large scale. Earlier the opportunity of one-step conversion of metallic lead into perovskite with reactive polyiodide melts

(RPM) AI_n ($n=3-4$) was demonstrated. In theory, such approach allows to obtain large-scale perovskite films. However, there are number of technological difficulties in uniform RPM distribution and control of reaction stoichiometry.

The main purpose of the work is to develop the technique of hybrid halide perovskite films obtained with improved morphology and optoelectronic properties by the conversion of metallic lead with reactive polyiodide melts for scalable perovskite solar cells production. To achieve the goal we need to find conditions for perovskite films synthesis, investigate their microstructural, optical and optoelectronic properties and to fabricate solar cells to prove their power conversion efficiency.

Here, we use spin coating of RPM solution in isopropyl alcohol for uniform deposition of reactive polyiodide melt onto metallic lead surface. The perovskite films are investigated by XRD, SEM, EDX, TRPL, luminescence spectroscopy. Solar cells based on obtained films are fabricated, their IV-characteristics, power conversion efficiency and stability are determined.

We have studied phase formation during the conversion of metallic lead into perovskite with different composition of RPM solution. According to the XRD data, the use of stoichiometric composition MAI_3 does not lead to single-phase perovskite formation without residue of MAI and metallic lead, whereas the use of enriched by I_2 (MAI_4) and iodine deficient (MAI_x , $x < 3$) composition, with subsequent post-treatment under particular temperature and gaseous environment, allows to obtain single-phase compact films with a thickness of ~ 500 nm and perovskite crystallites 200-500 nm in size. According to time-resolved photoluminescence data, estimated lifetimes of charge carriers are ~ 60 ns. The opportunity of the $MA_xFA_{1-x}I_{3-x}Br_x$ films formation has been demonstrated. Moreover we have fabricated solar cells based on obtained films and measured their IV-characteristics.

Thus, the technique of hybrid halide perovskite films of different composition obtained by the conversion of metallic lead with reactive polyiodide melts has been developed. The solar cells with power conversion efficiency more than 15% have been demonstrated.

Разработка методик синтеза селенит-галогенидов меди с низкоразмерными магнитными подсистемами

Муртазоев А.Ф.

Supervisors: к.х.н., доц. Бердоносков П. С., д.х.н., проф. Долгих В. А.

Соединения с магнитной структурой пониженной размерности являются в настоящее время объектами интенсивного изучения. В структурах этих соединений ионы, обладающие магнитным моментом, формируют отдельные группировки, цепочки, лестницы или слои. Такие системы способны проявлять необычные магнитные свойства, принципиально отличающиеся от свойств трёхмерных магнетиков. Вероятность благоприятного распределения в кристаллической решетке ионов переходных металлов для возникновения низкоразмерного магнетизма велика в структурах, содержащих каналы, слои, кюветы. Образование подобного типа структур типично для семейства селенитов и селенит галогенидов, что обусловлено стереохимическим эффектом неподеленной электронной пары $Se(IV)$, усиливаемым спейсер эффектом концевых галогенид ионов. Предполагается, что если в такую структуру ввести магнитные катионы $3d$ металла, можно ожидать образование магнитной подрешетки с пониженной размерностью. С точки зрения теоретических представлений, наиболее подходящим $3d$ катионом является Cu^{2+} ($3d^9$ $S = 1/2$). В литературе описано заметное число сложных селенит галогенидных минералов, что дает возможность выявить среди них структуры, перспективные с рассматриваемых позиций и, тем самым, определить составы искомым соединений.

Целью нашей работы является разработка методик синтеза соединений со структурами известных минералов и изучение их магнитных характеристик. В качестве объектов исследования нами были выбраны: $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ минерал саррабусит, $\text{KCdCu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_9$ – бурнсит, $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ – георгбокеит, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ – никсоболевит, $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ – хлороминит и возможные их бромидные аналоги.

Для получения перечисленных соединений использовали методы твердофазного, гидротермального и газотранспортного синтеза. Идентификацию конечных продуктов синтеза проводили методами РФА, РСА, РСМА, ИК – спектроскопии. С помощью измерения магнитной восприимчивости, теплоёмкости, намагничённости от температуры и мюонной спектроскопии охарактеризовали магнитные свойства синтезированных образцов.

Нами получены соединения: $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$, $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$, $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$, фазы $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ и ранее неопищенное соединение в системе $\text{CdCl}_2 - \text{SeO}_2 - \text{CuO}$.

Разработана методика твердофазного синтеза $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ и оптимизирована методика газотранспортного получения. Найдены твердые растворы $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x=0-4$). Методом химического транспорта получено $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ было получено ($P2_1/c$, $a = 6.0461(23) \text{ \AA}$, $b = 13.797(6) \text{ \AA}$, $c = 5.570(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.86(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.1)

Впервые твердофазным методом получены соединения $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (I), $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ (II) и новое соединение предполагаемого состава $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$ (III). Методом рентгеновской дифракции получены параметры их элементарных ячеек: C2/c: $a=24.924(3) \text{ \AA}$, $b=5.4035(4) \text{ \AA}$, $c=13.843(1) \text{ \AA}$, $\beta=100.519(2)^\circ$ GOF = 5.12 Rp = 11.53 (I); $P2_1/c$, $a = 10.967(4) \text{ \AA}$, $b = 14.495(5) \text{ \AA}$, $c = 10.498(5) \text{ \AA}$, $\beta = 113.76(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.3 (II); $P2/m$, $a = 7.824(3) \text{ \AA}$, $b = 9.633(4) \text{ \AA}$, $c = 10.822(4) \text{ \AA}$, $\beta = 102.413(3)^\circ$, FOM F(30) = 14 (III)

Магнитная диагностика $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ и $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ выявила наличие низкоразмерного магнетизма в этих фазах.

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

1. Муртазоев А. Ф. *Разработка методик синтеза селенит-галогенидов меди с низкоразмерной магнитной подсистемой*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019»**, 2019, Материалы 26 научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: Неорганическая химия, студенты».
2. Муртазоев А. Ф. *Разработка методик синтеза селенитов со структурами минералов, в которых возможно образование низкоразмерной магнитной подсистемы*// **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018»**, 2018, Материалы 25 научной конференции молодых ученых «Инновации в химии: Неорганическая химия, студенты».

Development of preparation techniques for copper selenite-halides, compounds with low dimensional magnetic subsystems

Murtazoev A.F.

Supervisors: Ph.D. Berdonosov P.S., Prof. Dolgikh V.A.

Compounds with low-dimensional magnetic structures are currently being intensively studied. In the structures of these compounds, ions with a magnetic moment form separate

groups, chains, ladders, or layers. Such systems are able to exhibit unusual magnetic properties. It is known that the probability to find the low dimensional magnetic systems is higher if crystal structure itself contains layer, channels or other low dimensional fragments. Selenite group SeO_3^{2-} has the stereochemically active pair of electrons that tend to combine with each other, that leads to the formation of cavities, channels or layers in the crystal structure. Inclusion of 3d magnetic ions into such structures may provoke low dimensional magnetic system formation. The most appropriate 3d ion for such synthesis concept is Cu^{2+} ion ($3d^9 S = 1/2$). There are a lot of nature occurred copper selenite halide minerals described in the literature but magnetic description for these objects is absent.

The aim of our work is to develop methods for the synthesis of compounds with the structures of known minerals and obtaining of their magnetic characteristics. As objects of research we chose compounds $\text{PbCu}_6(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_5$, $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (known as mineral sarrabusit), $\text{KCdCu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_9$ (burnsite) and the group of copper oxoselenite chlorides $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_3$ (mineral georgbokiite) $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ (nicksobolevite) and $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ (chloromorinite). Also attempts to prepare possible bromide analogs for some of listed compounds have been planned.

To obtain these compounds the methods of solid-state synthesis, hydrothermal and gas-transport synthesis were used. Identification of the final products of the synthesis was carried out by wide range of methods including powder X-ray diffraction, single crystal X-ray diffraction, EDS analyzing and IR spectroscopy. Magnetic properties of obtained substances were studied by measuring the magnetic susceptibility, heat capacity, magnetization and the muon spectroscopy.

As the result, the methods of preparation of XRD phase pure compounds or single crystals were developed. We have obtained the compounds: $\text{Pb}_2\text{Cu}_{10}(\text{SeO}_3)_4\text{O}_4\text{Cl}_7$, $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ (C2/c: $a=24.924(3)\text{\AA}$, $b=5.4035(4)\text{\AA}$, $c=13.843(1)\text{\AA}$, $\beta=100.519(2)^\circ$ GOF = 5.12 Rp = 11.53), $\text{Cu}_5(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ (P2₁/c, $a = 6.0461(23)\text{\AA}$, $b = 13.797(6)\text{\AA}$, $c = 5.570(3)\text{\AA}$, $\beta = 95.86(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.1), $\text{Cu}_7(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ (P2₁/c, $a = 10.967(4)\text{\AA}$, $b = 14.495(5)\text{\AA}$, $c = 10.498(5)\text{\AA}$, $\beta = 113.76(3)^\circ$, FOM F(30) = 19.3) and $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$. The solid solution with composition $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x < 4$) was found and studied by powder XRD. The new compound with suppose chemical composition $\text{CdCu}_2(\text{SeO}_3)_2\text{Cl}_2$. For this compound the cell constants of monoclinic system have been proposed (P2/m, $a = 7.824(3)\text{\AA}$, $b = 9.633(4)\text{\AA}$, $c = 10.822(4)\text{\AA}$, $\beta = 102.413(3)^\circ$, FOM F(30) = 14).

Magnetic studies of $\text{Cu}_9(\text{SeO}_3)_4\text{O}_2\text{Cl}_6$ and $\text{Pb}_5\text{Cu}(\text{SeO}_3)_4\text{Cl}_4$ indicate that the compounds possess behavior attributed to complex low-dimensional magnetic systems.

Мезокристаллы диоксида титана, допированного ванадием

Соболь А.Г.

Руководитель: к.х.н., доц. Бойцова О.В.

Создание ориентированных структур позволяет усиливать различные функциональные свойства материалов, такие как магнитные, механические, оптические и пр. Упорядоченные материалы на основе соединений из системы $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$, обладающие уникальной электронной структурой, интересны с точки зрения применения в фотокатализе, электротехнике и оптоэлектронике. Система $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ подробно изучена в виде тонких пленок, однако технологии синтеза пленок подразумевают точный контроль давления кислорода и использование качественных подложек. Технологически более простым способом получения подобных структур может быть использование мезокристаллов анатаза – ансамблей ориентированных наночастиц TiO_2 , получаемых самосборкой в растворе с участием, например, полимерной матрицы.

Целью данной работы является изучение возможности получения мезокристаллов $Ti_{1-x}V_xO_2$, исследование их микроструктуры, состава и функциональных свойств. Предлагаемый способ синтеза является технологически простым и не затратным.

Синтез мезокристаллов $Ti_{1-x}V_xO_2$ проводили в две стадии. Сперва получали прекурсор NH_4TiOF_3 . Для этого в водном растворе смешивали $(NH_4)_2TiF_6$ и H_3BO_3 в мольном соотношении 1:2. В качестве стабилизирующего ориентированное присоединение вещества добавляли ПЭГ с массовым числом 2000. На второй стадии механическую смесь NH_4TiOF_3 и NH_4VO_3 с варьируемым соотношением реагентов подвергали термической обработке при $450\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч в атмосфере воздуха. Полученные порошки были охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов: РФА, РЭМ, РСМА, ПЭМ ВР, РФЭС, КР-спектроскопии. Были исследованы фотокаталитические свойства образцов, ионный транспорт, а также влияние допирования на температуру фазового перехода анатаз-рутил в мезокристаллах.

Впервые показана возможность получения указанным методом мезокристаллов твердого раствора $Ti_{1-x}V_xO_2$ с x до 0,25. Согласно данным РФА и КР-спектроскопии полученные частицы имеют структуру анатаза. При увеличении содержания ванадия в смеси прекурсоров после отжига образуется фаза V_2O_5 , при этом замещение титана ванадием приводит к изменению параметра c кристаллической решетки анатаза до предельного значения. По данным РЭМ, ПЭМ ВР и картинам электронной дифракции мезокристаллы имеют форму октогональных призм с диаметром основания 3-4 мкм и толщиной 1-2 мкм и состоят из ориентированных прямоугольных нанопластин размером 30-120 нм. Допирование ванадием в малом количестве позволяет улучшить фотокаталитические свойства мезокристаллов. Наибольшая фотоактивность ($k \cdot 10^3 = 3,05\text{ мин}^{-1}$) наблюдалась в образце $Ti_{0,999}V_{0,001}O_2$, что выше значения для недопированных частиц диоксида титана более чем в два раза. Введение ванадия в структуру мезокристалла понижает температуру фазового перехода анатаз-рутил с $1200\text{ }^\circ\text{C}$ до $800\text{ }^\circ\text{C}$.

В результате работы были впервые синтезированы мезокристаллы $Ti_{1-x}V_xO_2$ с содержанием ванадия до 25%, исследована их микроструктура и состав. Предлагаемый метод позволяет получать фотоактивные материалы с показателями, превышающими показатели мезокристаллов чистого анатаза.

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

1. Соболь А.Г., Бойцова О.В. *Синтез мезокристаллов диоксида титана, допированного ванадием* // **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019»**, 8-12 апреля 2019 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015
2. Петухов Д.И., Елисеев А.А., Бельтюков А.Н., Босак А., Соболь А.Г., Бойцова О.В. *Оптически активные материалы на основе мезокристаллов $V-TiO_2$* // **53-я Школа ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния**, Сборник тезисов и список участников, Санкт-Петербург 11-16 марта 2019 г., С. 81
3. Соболь А.Г., Бойцова О.В. *Стабилизация $V(+4)$ в ансамблях ориентированных наночастиц диоксида титана-ванадия* // **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 16-18 ноября 2019 г.
4. Соболь А.Г., Макаревич А.М. *Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл* // **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Сборник тезисов, Уфа 23-28 апреля 2017 г., С. 23

5. Соболь А.Г. *Роль рекристаллизации в процессе получения эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с резким переходом диэлектрик-металл* // **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2017»**, 10-14 апреля 2017 г. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017
6. Соболь А.Г., Садыков И.И., Макаревич А.М., Кауль А.Р. *Рекристаллизационный отжиг эпитаксиальных пленок диоксида ванадия с переходом диэлектрик-металл* // **XV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 18-20 ноября 2016 г., С. 113-114
7. Соболь А.Г. *Особенности рекристаллизационного отжига пленок диоксида ванадия, полученных методом MOCVD* // **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016 г. [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, С. 89
8. Соболь А.Г., Макаревич А.М. *Рекристаллизационный отжиг пленок диоксида ванадия, полученных методом MOCVD* // **XIV Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: перспективные методы синтеза веществ и материалов»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 13-15 ноября 2015 г., С. 213-214
9. Соболь А.Г., Макаревич А.М. *Химическое газофазное осаждение термохромных пленок диоксида ванадия* // **XXV Менделеевская конференция молодых ученых**, Сборник тезисов, Томск 19-25 апреля 2015г., С. 22
10. Соболь А.Г. *Химическое газофазное осаждение термохромных пленок диоксида ванадия* // **Материалы Международного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015»**, 13-17 апреля 2015 [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015, С. 89

Vanadium-doped titania mesocrystals

Sobol A.G.

Supervisor: PhD, Boytsova O.V.

Ordered materials possess enhanced properties e.g. magnetic, mechanical, electric and optical. Oriented particles of $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ compounds with unique electron structure could be applied to photocatalysts, electrode materials and optoelectronic materials. $\text{TiO}_2\text{-VO}_2$ thin films are well-known, but film fabrication is technologically complex due to precise control of oxygen partial pressure and necessity of qualitative substrats. Oriented attachment of nanoparticles in solution and formation of so-called mesocrystals in polymer presence is a much easier way to obtain ordered assemblies of desired material with controlled composition.

The goal of this work is to obtain $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ mesocrystals, study their structure, composition and properties. Synthesis method is rather simple and is based on nanoparticles self-assembly in solution.

Typically, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ and H_3BO_3 were dissolved in distilled water in the ratio 1:2, then PEG 2000 was added with continuous stirring. The mixture was placed in the drying cabinet for 20 h at 35 °C. The resultant precipitate was washed 3 times with water and 3 times with acetone. Obtained NH_4TiOF_3 precursor and NH_4VO_3 were annealed in proportion with V molar fraction ranging from 0.005 to 0.95. Heat treatment was carried out by increasing temperature from 25 °C to 450 °C with 5 °C/min ramping rate and heating at 450 °C for 2 h. Samples were characterized by XRD, SEM, HRTEM, EDX, XPS, ICP MS and raman spectroscopy. Photocatalytic activity measurements and electrochemical study were conducted. Anatase to rutile transformation was investigated.

Synthesis of $Ti_{1-x}V_xO_2$ mesocrystals (V content from 0.1% to 25%) is first reported. Samples have anatase crystal structure according to XRD and raman spectroscopy. Cell parameter c decreases linearly as dopant concentration in mesocrystals increases. Excessive amount of NH_4VO_3 in the precursor mixture (40% and more) leads to V_2O_5 formation as well as $Ti_{1-x}V_xO_2$ mesocrystals. All mesocrystals are octagonal particles with a diameter of 3-4 μm and a thickness of 1-2 μm and are built of oriented rectangular nanoparticles with typical size of 30-120 nm according to SEM and TEM. Doping anatase mesocrystals with small amount of vanadium leads to increased photoactivity. Maximum photoactivity was reached with $Ti_{0.999}V_{0.001}O_2$ composition with $k \cdot 10^3 = 3,05 \text{ min}^{-1}$ which is twice more than for pure anatase mesocrystals. Vanadium doping also decreases anatase to rutile transformation temperature from 1200 $^\circ C$ to 800 $^\circ C$.

$Ti_{1-x}V_xO_2$ mesocrystals were first synthesized (x up to 0.25). Microstructure and composition of all samples were studied. Suggested method allows to obtain vanadium-doped TiO_2 mesocrystals with enhanced photocatalytic activity regarding pure anatase samples. Vanadium presence also facilitates anatase to rutile phase transformation.

Тонкие пленки иодида меди (I) для применения в перовскитных солнечных элементах

Жаренова Е.А.

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

Солнечные элементы на основе гибридных органо-неорганических перовскитов-скитоподобных соединений сочетают в себе высокую эффективность и низкую стоимость производства. Неотъемлемыми компонентами данных элементов являются электрон- и дырочно-проводящие слои, с помощью которых происходит пространственное разделение электронов и дырок, образующихся в светопоглощающем слое.

В настоящее время рекордные КПД достигаются при использовании органических дырочно-проводящих материалов, которые, как правило, обладают низкой стабильностью и высокой стоимостью, тогда как неорганические компоненты стабильнее, дешевле и характеризуются более высокой проводимостью. Одним из таких материалов является иодид меди (I), который наносится обычно наносится из раствора ацетонитрила и дипропилсульфида. Однако при таком нанесении поверх слоя перовскита происходит его частичное растворение, что может приводить к взаимному легированию перовскита и CuI и отрицательно сказываться на функциональных свойствах слоев.

Целью работы является разработка новых подходов к получению гетероструктур, содержащих иодид меди и гибридный органо-неорганический перовскит.

В рамках данной работы решаются задачи по контролируемому осаждению слоев $CH_3NH_3PbI_3/CuI$ путем газофазной конверсии металлической меди, нанесенной на слой $CH_3NH_3PbI_3$ и б) гетероструктуры $CuI/CH_3NH_3PbI_3$ путем конверсии металлического свинца, нанесенного на слой CuI , реакционным полииодидным расплавом $CH_3NH_3I-I_2$.

В результате работы методом рентгенофазового анализа экспериментально подтверждено, что при нанесении перовскита из полярных растворителей (ДМФА/ДМСО) на тонкие пленки CuI происходит их полное растворение, при этом невозможно избежать частичного растворения слоя гибридного перовскита при нанесении CuI на перовскит растворными методами. Установлено, что, при конверсии тонких пленок металлической меди в CuI в парах йода образуется островковая пленка CuI , что, предположительно, связано с промежуточным формированием жидкой фазы полииодидных расплавов, ускоряющих диффузию всех компонентов по поверхности перовскита. Сплош-

ной слой CuI достигается при сравнительно больших толщинах CuI. Установлена принципиальная возможность получения гетероструктуры $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuI}$, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PTAA}/\text{CuI}$ путем конверсии металлического свинца реакционным расплавом полииодидов. Рекорды солнечных элементов, полученных с использованием предложенных методов, достигают 6,5%.

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

1. Жаренова Е.А., Тарасов А.Б., Шлёнская Н.Н. *Получение пленок гибридного перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ путем кристаллизации из полииодидного расплава*// **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов**, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.
2. Жаренова Е.А., Тарасов А.Б., Гришко А.Ю. *Тонкие пленки иодида меди (I) для применения в перовскитных солнечных элементах*// **XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов**, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019.

Copper (I) iodide thin films for application in perovskite solar cells

Zharenova E.A.

Supervisors: PhD, head of laboratory Alexey B. Tarasov and junior researcher, PhD student Aleksei Y. Grishko

Solar cells based on hybrid organo-inorganic perovskite combine high efficiency and low cost of fabrication. The integral components of these elements are electron - and hole-conducting layers, with which the spatial separation of electrons and holes formed in the light-absorbing layer. Electron- and hole-conducting layers that provide charge selective transport in perovskite solar cells ensure spatial charge separation within the device.

Currently, the highest efficiencies were achieved by the devices that incorporate organic hole-conducting materials, which are costly and demonstrate poor stability, while inorganic counterparts are more stable, cheaper and have higher electrical conductivity. Copper (I) iodide is a representative inorganic hole-transporting material, which is usually deposited from a solution of acetonitrile and dipropyl sulfide. However, when deposited on top of the perovskite layer, its partial dissolution is inevitable, which can lead to mutual doping of perovskite and CuI and adversely affect the functional properties of these layers.

The aim of the work is to develop new approaches to fabrication of heterostructures containing copper iodide and hybrid organo-inorganic perovskite.

Within the framework of this work, the following problems are addressed: fabrication of a) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuI}$ heterostructures by gas-phase conversion of metallic copper deposited on the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ layer and b) $\text{CuI}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ heterostructure by conversion of metallic lead deposited on the CuI layer by reactive polyiodide melt $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}-\text{I}_2$.

In the present work by means of the x-ray powder diffraction, it was experimentally confirmed, that the deposition of perovskite films from polar solvents (DMF/DMSO) on thin films of copper iodide results in their complete dissolution and it is impossible to avoid partial dissolution of the hybrid perovskite layer when depositing the CuI on top of perovskite by solution-based methods. It is established that upon the conversion of thin films of copper metal into CuI upon exposure to I_2 vapor the discontinuous film of CuI is formed that can be related to the formation of a liquid phase polyiodide melts that accelerate the diffusion of all the components on the surface of the perovskite. A continuous layer of CuI can be obtained only

at large thicknesses. The feasibility of obtaining of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{CuI}$ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{PTAA}/\text{CuI}$ heterostructures by means of conversion of metallic lead by the reactive polyiodide melt was demonstrated. The efficiency of solar cells obtained using the proposed methods reaches 6.5%.

Аэрогели на основе индивидуальных и бинарных оксидов Eu, Gd, Yb

Камилов Р.Х.

Руководители: к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е., аспирант Ёров Х.Э.

Аэрогели – уникальный класс пористых материалов, характеризующийся низкой плотностью, высокими пористостью и удельной поверхностью. Аэрогели получают золь-гель методом, заключающимся в том, что в ходе реакции из раствора получается золь, который затем превращается в гель. В качестве прекурсоров для синтеза аэрогелей на основе оксидов металлов в основном используют их алкоксиды, которые характеризуются крайне высокой склонностью к гидролизу и высокой стоимостью. В последнее время для синтеза металлооксидных аэрогелей стал применяться новый золь-гель подход, так называемый эпоксидный метод, в котором используется раствор неорганической соли металла и органического эпоксида в качестве гелирующего агента. Данный метод позволяет получить также аэрогели, которые трудно либо невозможно получить алкоксидным способом. Кроме того, работы по получению аэрогелей на основе оксидов редкоземельных металлов с применением эпоксидного метода в литературе фрагментарны.

Целью работы является разработка методики получения аэрогелей на основе индивидуальных и смешанных оксидов Eu, Gd и Yb, эпоксидным методом и сушкой в различных сверхкритических средах.

В ходе работы были получены следующие индивидуальные и бинарные (1:1) аэрогели: Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$. В качестве прекурсоров при получении лиогелей использовались нитраты Eu, Gd и Yb. Лиогели были высушены с применением в качестве сверхкритических сред следующих растворителей: CO_2 , изопропанола и метил-*трет*-бутилового эфира. Состав, микроструктура и свойства полученных аэрогелей охарактеризованы при помощи: рентгеноспектрального микроанализа, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, гелиевой пикнометрии, термического анализа и люминесцентной спектроскопии.

Таким образом, в ходе работы была разработана методика получения монолитных аэрогелей на основе оксидов редкоземельных элементов (Eu, Gd, Yb) и было показано, что необходимым компонентом, обеспечивающим формирование монолитных аэрогелей, является лимонная кислота, выступающая в роли стабилизатора золя. В качестве сверхкритических сред для сушки лиогелей помимо традиционно применяемого CO_2 , использовались новые растворители (изопропанол и метил-*трет*-бутиловый эфир). Аэрогели, полученные в ходе работы, характеризовались высокими значениями удельной площади поверхности (270–410 $\text{m}^2/\text{г}$) и пористости (~95%). Разработанный подход также позволяет получить бинарные аэрогели на основе РЗЭ с равномерным распределением элементов по всему объему аэрогельной матрицы. Было установлено, что природа сверхкритического флюида существенным образом влияет на состав, микроструктуру и термическое поведение аэрогелей на основе оксидов РЗЭ.

Разработанная методика получения монолитных аэрогелей была успешно применена для получения аэрогелей на основе оксидов Eu, Gd и Yb. .

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

1. Камилов Р.Х., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., *Оптимизация условий создания ГКР-активных подложек на основе серебра методом термического разложения аэрозоля // XX Международная Молодежная Научная Конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2013"*, 2013
2. Камилов Р.Х., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Аэрогели и криогели на основе Gd_2O_3 // VIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия*, 2018
3. Камилов Р.Х., Ёров Х.Э., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., *Синтез бинарных аэрогелей на основе оксидов редкоземельных элементов // XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»*, 2018.

Aerogels based on individual and binary oxides of Eu, Gd, Yb

Kamilov R.Kh.

Supervisors: PhD Baranchikov A.E., PhD student Yorov Kh. E.

Aerogels are a unique class of porous materials, which are characterized by low density, high porosity and specific surface. Aerogels are synthesized using sol-gel technique, which consists of formation of sol from the precursor solutions followed by sol-gel transition. Common precursors for oxide aerogel preparing are their alkoxides. However, metal alkoxides are very reactive in ambient condition and also expensive. Recently, a new sol-gel approach, the so-called epoxide-assisted approach, has been developed. In this synthesis a solution of inorganic metal salt is used as a precursor and organic epoxide is an initiator of gelation. Epoxide-assisted method allows obtaining aerogels, which are difficult or impossible to obtain using alkoxide approach. Furthermore, data on the preparation of rare earth metal oxide aerogels using epoxide-assisted approach are still quite scarce.

In the present work we focused our efforts on the synthesis of individual and mixed Eu, Gd and Yb oxide aerogels using epoxide-assisted approach as well as using novel supercritical fluids (alcohols and ethers).

The following individual and binary (1:1) aerogels were obtained during this work: Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , $Eu_2O_3-Gd_2O_3$, $Eu_2O_3-Yb_2O_3$, $Gd_2O_3-Yb_2O_3$. REE oxide gels were synthesized using nitrate(s) solution of corresponding RE metal(s) in 2-propanol. Drying of REE oxide gels were carried out under supercritical conditions using both conventional supercritical fluid (CO_2), and *i*-PrOH or methyl *tert*-butyl ether (MTBE) which were not previously used for this purpose. Composition, microstructure and properties of all samples were studied using FTIR, EDX, TGA-DTA, XRD, low temperature nitrogen adsorption/desorption measurements helium pycnometry, SEM and photoluminescence spectroscopy.

Summing up what has been said in this work, the approach of producing monolithic aerogels based on oxides rare-earth elements (Eu, Gd, Yb) was developed and it was shown that citric acid, which acts as a sol stabilizer, is a necessary component for the formation of monolithic aerogels. In addition to conventional supercritical solvent CO_2 , new solvents (isopropanol and methyl *tert*-butyl ether) were also used as supercritical media for drying the wet gels. The synthesized aerogels showed high specific surface area (270–410 m^2/g) and high porosity (~95%). The developed approach also allows obtaining binary aerogels based on rare-earth element oxides with a homogeneous distribution of the components throughout the

aerogel matrix. It was found that the nature of supercritical fluid affects significantly to the composition, microstructure and thermal behavior of aerogels.

The developed method of producing monolithic aerogels has been successfully applied to obtain aerogels based on Eu, Gd and Yb oxides.

Витлокитоподобные ванадаты кальция-РЗЭ с магнием, марганцем, цинком

Федотов И.К.

Руководитель: д.ф-м.н., проф. Стефанович С.Ю.

Ванадаты и фосфаты кальция $\text{Ca}_9\text{R}(\text{EO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{PЗЭ}, \text{Bi}, \text{Y}; \text{E} = \text{P}, \text{V}$) принадлежат к семейству минерала витлокита. Большинство представителей данной группы соединений демонстрируют достаточные люминесценцию, нелинейно-оптические, ион-проводящие и сегнетоэлектрические свойства для их практического применения. В частности, некоторые соединения фосфатов выдвигаются в качестве возможно материала для получения светодиодов, а также люминесцентных био-меток. Исследование ванадатов $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) представляет интерес, так как ванадаты, в сравнении с фосфатами, обладают большими значениями сигнала ГВГ, более интенсивной люминесценцией и присутствует возможность получения монокристаллов.

Целью магистерской работы являлось изучение зависимости физических свойств твердых растворов витлокитоподобных ванадатов состава $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) и $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_4)_7$, от концентрации катиона-заместителя. В задачи входило: получение твердых растворов и определение границ их существования, анализ свойств полученных растворов, установление зависимости свойств от концентрации катионов.

Образцы были получены методом твердофазного спекания. Для определения характеристик образцов использовались рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ДСК, метод ГВГ, исследование температурной зависимости диэлектрических свойств.

Были получены твердые растворы витлокитоподобных ванадатов с различной концентрацией ионов-заместителей, $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, 0,16 \leq x \leq 1,16$) и $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0,5 \leq x \leq 1,5$). Установлены границы существования для данных растворов.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/87063166/>):

1. Мазин В.А., Федотов И.К., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., *Керамические материалы в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ на основе порошков, синтезированных из карбоната кальция и смеси фосфорной и молочной кислот* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2017, с. 93-94
2. Мазин В.А., Федотов И.К., Калугин Д.И., Нечаусов С.С., *Экстрагенты редкоземельных элементов на основе алкоксифосфазенов* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2018, с. 74-75

Whitlockite-type calcium-REE vanadates with magnesium, manganese or zinc

Fedotov I.K.

Supervisor: Ph.D., Professor Stefanovich S.Y.

Vanadate and calcium phosphates $\text{Ca}_9\text{R}(\text{EO}_4)_7$ ($\text{R} = \text{REE}, \text{Bi}, \text{Y}; \text{E} = \text{P}, \text{V}$) belong to the family of mineral whitlockite. Most representatives of this group of compounds demonstrate sufficient luminescence, nonlinear optical, ion-conducting and ferroelectric properties for their practical application. In particular, some phosphate compounds are considered as a possible material for the production of LEDs, as well as fluorescent bio-probes. The study of vanadates $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Zn}$) has an interest, since vanadates, in comparison with phosphates, have larger values of the SHG signal, more intense luminescence and there is a possibility of obtaining single crystals.

The aim of the master's work was to study the dependence of the physical properties of solid solutions of whitlockite-like vanadates of $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) and $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_4)_7$ composition on the concentration of the substituent cation. The tasks included obtaining solid solutions and determining the boundaries of their existence, analyzing the properties of the obtained solutions, determining the dependence of the properties on the concentration of cations.

The samples were obtained by solid-phase sintering. To determine the characteristics of the samples used X-ray phase and structural analysis, DSC, SHG method, the study of temperature dependence of dielectric properties.

Solid solutions of whitlockite-like vanadates with different concentrations of substitute ions, $\text{Ca}_{9-x}\text{M}_x\text{La}(\text{VO}_4)_7$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, 0.16 \leq x \leq 1.16$) and $\text{Ca}_{9-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_4)_7$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) were obtained. The limits of existence for these solutions are established.

Новые материалы на основе сложных иодидов $\text{CsI} - \text{SnI}_4 - \text{MI}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$) для солнечной энергетики

Умедов Ш.Т.

Руководитель: к.х.н., доцент Григорьева А.В.

В последние годы активно развивается научное направление, связанное с разработкой новых материалов для солнечных элементов 3-го поколения экситонного типа. В качестве светопоглощающих материалов в таких системах выступают вещества с общей формулой ABX_3 и псевдо-перовскитной структурой (где A -катион щелочного металла или органический, B -катион двухвалентного металла и X галогенидный анион). Наиболее значимые достижения с точки зрения эффективности устройств получены для составов на основе фазы $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, в 2019 году их эффективность достигла значения 23,7%. Из-за токсичности свинца активно изучаются структурные аналоги этого соединения. Одним из перспективных составов считается иодостаннат(IV) цезия Cs_2SnI_6 , где олово находится преимущественно в степени окисления 4+. Чтобы улучшить транспортные свойства данного соединения, ранее было предложено частичное замещение Cs^+ и I , однако свойства материала изменялись незначительно.

Целью данной работы стало изучение фазовых равновесий и оптических свойств композиций в тройных системах $\text{CsI}-\text{SnI}_4-\text{MI}_3$ (где $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Sb}$). Синтез материалов осуществлялся твердофазным ампульным методом в связи с высокой летучестью компонентов системы. В качестве исходной шихты использовались трех- или четырехком-

понентные смеси, соответствующие стехиометрическим, катион-дефицитным и анион-дефицитным составам.

В ходе работы были оптимизированы условия получения однофазных образцов твердых растворов $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$. Получены твердые растворы на основе: $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Ga_{2x}I_{6+x}$ и $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$ ($M=Ga, In$; $x=0 - 1$), Синтезированы катион дефицитные образцы $Cs_2Sn_{1-x}M_xI_6$ ($M=Ga, In$ где $x=0 - 0,15$), образцы восстановления олова(IV) металлами $Cs_2Sn^{4+}_{1-5x}Sn^{2+}_{3x}M_{3+2x}I_{6-8x}$ ($M=Ga, In$ где $x=0 - 0,15$).

Методами рентгенофазового анализа и мессбауэровской спектроскопии экспериментально подтверждена возможность включения Sn(II) в структуру фазы Cs_2SnI_6 . Для образцов с различной степенью восстановления получены данные спектроскопии диффузного отражения, люминесцентной спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса.

Оценены диапазоны существования границ твердых растворов на основе фаз Cs_2SnI_6 , $CsInI_4$, $Cs_2Sb_2I_9$, $CsGaI_4$, $CsGa_2I_7$ в тройных системах $CsI-SnI_4-MI_3$ (где $M=Ga, In, Sb$). Оптимизированы условия синтеза однофазных образцов твердофазным ампульным методом. Для системы $Cs_2SnI_6 - CsInI_4$ область гомогенности вблизи состава Cs_2SnI_6 составила $\sim 15\%$, а для системы $Cs_2SnI_6 - CsGaI_4$ $\sim 10\%$. Проанализированы оптические свойства известных ранее соединений, практически значимых в роли ионных жидкостей: $CsGaI_4$, $CsInI_4$, $CsGa_2I_7$, экспериментальные значения величины оптической запрещенной зоны для этих соединений в твердом состоянии составляют $\sim 2,96$ эВ, $\sim 2,9$ эВ и $\sim 3,05$ эВ соответственно.

Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что трехвалентные металлы способны замещать атомы олова в структуре Cs_2SnI_6 , находящиеся в центрах октаэдров, предположительно, с увеличением концентрации электронов в материале. Такое замещение увеличивает коэффициент оптического поглощения материала, который является важным фактором для фотовольтаических материалов. Легирование сильно не влияет на оптическую ширину запрещенной зоны, однако эта величина и для исходной фазы Cs_2SnI_6 находится в оптимальных пределах для солнечных элементов.

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

1. Умедов Ш.Т., *Изучение твердофазных равновесий в системе $CsI - SnI_4 - GaI_3$* // XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018», 2018
2. Umedov Sh.T., Grigorieva A.V., *New materials in $CsI-SnI_4-GaI_3$ ternary system*, // 4th International Fall School on Organic Electronics "IFSOE 2018", Book of Abstracts, 2018, с. 123
3. Умедов Ш.Т., *Синтез и исследование новых материалов на основе сложных иодидов $CsI - SnI_4 - MI_3$ ($M= Ga, In$) для применения в солнечных батареях* // XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», 2019

New materials based on complex iodides $CsI - SnI_4 - MI_3$ ($M= Ga, In, Sb$) for solar energy

Umedov Sh.T.

Supervisor: Associate Professor, Dr. Grigorieva A.V.

Nowadays, the development of new materials for solar cells of the 3rd generation photovoltaics of exciton type is developing rapidly. In such systems, compounds with the

general formula ABX_3 and pseudo-perovskite structure (where A is a cation of an alkali metal or organic, B is a divalent metal cation, and X is a halide anion) act as light-harvesting materials. The most significant achievements in terms of efficiency were obtained for compositions based on the phase $CH_3NH_3PbI_3$, in 2019 their efficiency reached 23.7%. The toxicity of lead requires further research of lead-free structural analogues of this compound. One of the most promising compounds is cesium iodostannate (IV) Cs_2SnI_6 , where tin is in the stable 4+ oxidation state. In order to improve the transport properties of this material, a partial replacement of Cs^+ and I^- was previously proposed, but the properties of the material did not change a lot.

The aim of this work was to study the phase equilibria and properties of new compounds in the $CsI-SnI_4-MI_3$ ternary systems (where $M = Ga, In, Sb$). Synthesis of materials was carried out by the solid-phase ampoule method due to the high volatility of the system components. Three or four-component mixtures corresponding to stoichiometric, cation-deficient and anion-deficient compositions were used as the initial charge.

The conditions for obtaining single-phase samples of solid solutions $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$ were optimized. Substitution solid solutions were obtained according to equilibrium $Cs_{2-x}Sn_{1-x}Ga_{2x}I_{6+x}$ and $Cs_{2-x}Sn_{1-x}M_xI_{6-2x}$ ($M = Ga, In; x = 0-1$), cation-deficient samples $Cs_2Sn_{1-x}M_xI_6$ ($M = Ga, In$ where $x = 0-0.15$), and samples of the reduction of tin (IV) with the melted metals $Cs_2Sn^{4+}_{1-5x}Sn^{2+}_{3x}M^{3+}_{2x}I_{6-8x}$ ($M = Ga, In$ where $x = 0-0.15$).

X-ray phase analysis and Mössbauer spectroscopy experimentally confirmed the possibility of including of Sn (II) ions into the lattice of the Cs_2SnI_6 phase. For samples with different degrees of reduction, diffuse reflection spectroscopy, luminescence spectroscopy, and electron paramagnetic resonance data were described.

The boundaries of solid solutions based on $Cs_2SnI_6, CsInI_4, Cs_2Sb_2I_9, CsGaI_4, CsGa_2I_7$ were estimated, the conditions for the synthesis of single-phase samples were optimized by the solid-phase ampoule method. For the $Cs_2SnI_6 - CsInI_4$ system, the homogeneity region was $\sim 15\%$, and for the $Cs_2SnI_6 - CsGaI_4$ system of $\sim 10\%$. The optical properties of previously known compounds known as ionic liquids were analyzed, namely, $CsGaI_4, CsInI_4, CsGa_2I_7$, and their experimental optical band gap values were of ~ 2.96 eV; ~ 2.9 eV; and ~ 3.05 eV, respectively.

It was demonstrated that in the Cs_2SnI_6 structure trivalent metals replaced tin atoms located in octahedral positions, increasing electron concentration in the material. Such a substitution increased the optical absorption coefficient of the material that was an important factor for its transport characteristics. At the same time, heterovalent doping did not affect the optical bandgap of Cs_2SnI_6 significantly; however, the bandgap value for the pristine Cs_2SnI_6 phase was optimal for light-harvesting in solar cells.

Синтез высокодисперсных катализаторов окислительного дегидрирования $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$

Алиева Ш.Р.

Руководитель: к.х.н., доц. Григорьева А.В.

Оксиды ниобия, молибдена и ванадия ($NbMoVO$) относятся к важным типам катализаторов парциального окисления, которые демонстрируют высокую селективность по отношению к целевым продуктам при окислительном дегидрировании этана до этилена, частичном окислении этана до уксусной кислоты. В литературе продемонстрировано преимущество $NbMoVO$ над различными оксидами на основе $VMoO$ при каталитическом окислительном дегидрировании этана.

Целью данной работы является синтез высокодисперсных катализаторов общего состава $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$ (где $x \in [0,1]$), представляющих собой твердые растворы. Синтез $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$ проводили методом соосаждения, криохимическим, сольвотермальным и путем синтеза в высококипящих растворителях.

Методом соосаждения были синтезированы составы, с различным соотношением Nb:V. В качестве прекурсоров были выбраны растворимые соли NH_4VO_3 , $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, pH раствора около 4-6. Температура отжига образцов составляла 600-800°C. Микроструктура полученных образцов представлена кристаллами в форме вискероов. $S_{уд}$ образцов составила $<3 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным ТГ-МС для образцов, приготовленных криохимическим методом, температура 475°C была оптимальной для полного удаления как растворителя, так и органики. Для оптимизации процедуры синтеза криохимически высушенные прекурсоры отжигались при температуре 500-600°C в течение 2-48 часов и при 700°C в течение 2-4 часов. Удельная площадь образцов составляла около $3 \text{ м}^2/\text{г}$. Для сольвотермального синтеза в качестве растворителя использовали воду, этанол и пропанол-2. Были найдены оптимальные условия синтеза для получения однородного продукта: 140°C, 18 ч. С целью удаления растворителя и возможных органических примесей образцы прокаливали при $T=250-500^\circ\text{C}$ и времени 1 ч. Полученные образцы являются пористыми. С увеличением температуры отжига размер кристаллитов увеличивается, удельная площадь поверхности уменьшается. Синтез в высококипящих растворителях осуществлялся в пропанол-2 и N,N-диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксид (ДМСО) Смесь прекурсоров кипятили в 100 мл растворителей в течении 30 мин. В случае использования пропанола-2 продукт, полученный в высококипящих растворителях, отличается от продукта, образующегося в сольвотермальных условиях. В растворе ДМФА были синтезированы кристаллические образцы, соответствующие по цветовой окраске образцам, синтезированным в сольвотермальных условиях и твердофазным методом. Для всех образцов изучены микроструктура, фазовый состав.

Для метода соосаждения оптимизированы условия термической обработки образцов. Для образцов твердых растворов Nb_1 и Nb_{133} однофазные образцы образуются при 700°C. А для Nb_{167} и Nb_2 . однофазные образцы образуются при 800°C. Продукты, полученные сольвотермальным синтезом, являются поликристаллическими с удельной площадью 50-110 $\text{м}^2/\text{г}$. Образцы, полученные синтезом в высококипящих растворителях, являются высокодисперсными с $S_{уд}=240 \text{ м}^2/\text{г}$ и размером частиц $<100 \text{ нм}$.

Было синтезировано серия катализаторов общего состава $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$ (где $x \in [0,1]$) различными методами. Согласно данным микроскопии и БЭТ, полученные образцы являются высокодисперсными.

Публикации студента (https://istina.msu.ru/profile/sh_bonu_95/):

1. Martynova N.A., Svishchev V.N., Lepnev L.S., Alieva Sh.R., et al., *Electrochemical coprecipitation of zinc and aluminum in aqueous electrolytes for ZnO and AZO coverage deposition* // **International Journal of Photoenergy**, 2019, Article ID 6808347
2. Ратников Д.С., Алиева Ш.Р., Андреев М.Н., *Влияние состава стеклофазы на окраску свинцовых силикатных стекол с ионными красителями* // **XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018
3. Алиева Ш.Р., *Синтез высокодисперсных катализаторов $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$* // **XXV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2018»**, 2018
4. Алиева Ш.Р., Григорьева А.В., Шляхтин О.А., *Катализаторы $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$* // **VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И ВЫСОКОЧИСТЫЕ**

ВЕЩЕСТВА", серия ISBN 978-5-4465-1969-9, место издания ООО "Буки Веди" Москва, тезисы, с. 265-265

5. Алиева Ш.Р., *Растворные методы для получения высокодисперсных катализаторов $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$* // XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», 2019

Synthesis of highly dispersed catalysts of $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$ for oxidative dehydrogenation

Alieva Sh.R.

Supervisor: Associate Professor, Dr. Grigorieva A.V.

Niobium-molybdenum-vanadium oxides (NbMoVO) belong to important type of molybdenum-based catalysts which demonstrate high selectivity to target-products in ethane and propane oxidative dehydrogenation, partial oxidation to acetic and acrylic acids, respectively. Advantage of NbMoVO over different VMoO-based oxides is shown in the process of catalytic oxidative dehydrogenation of ethane. Coprecipitation with the following sintering is the only synthesis method described in the literature.

The purpose of this work is synthesis of highly dispersed catalysts of $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$ ($x \in [0;1]$) which could form substitution solid solutions. Synthesis of $Nb_{2-x}Mo_3V_xO_{14}$ was performed by co-precipitation, cryochemical, solvothermal methods and by synthesis in solvents with high boiling points.

A series of samples was obtained by co-precipitation followed by annealing at different temperatures. Catalysts were prepared using the following precursors: NH_4VO_3 , $NH_4[NbO(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, the pH of the solution was in the range 4.0-5.5. The optimized annealing temperature was of 500-800°C. SEM micrographs of the obtained samples are represented by rod-like crystals. Specific area of samples was S_{BET} 1-3 m^2/g . According to the TA-MS data for the samples prepared by cryochemical method a temperature of 475°C was the optimal to remove both solvent and organics completely. To optimize the synthesis procedure the cryochemically dried precursors were annealed at 500-600°C for 2-48 h and at 700°C for 2-4 h. Specific areas of samples were of about 2-3 m^2/g and Raman spectroscopy showed characteristic D and G modes of carbon.

A series of catalysts of general composition $Nb_{2-x}V_xMo_3O_{14}$ (where $x \in [0.1]$) was synthesized by wet chemistry methods to obtain highly dispersed materials.

The solvothermal synthesis was performed using water, ethanol and propanol-2 as solvents. Synthesis conditions were optimized to obtain a well-dispersed products. The samples obtained were porous with the S_{BET} of 200 m^2/g . With an increase in the annealing temperature, the crystallite size increases while the specific surface area decreases. Synthesis in high-boiling solvents was carried out in propanol-2, N,N-dimethylformamide and dimethylsulfoxide. The coprecipitated precursors were boiled in 100 ml of solvents for 30 min. In the case of using propanol-2, the product obtained in high-boiling solvents differed from the products formed in the solvothermal conditions in propanol-2. In a solution of N,N-dimethylformamide, crystalline samples were synthesized, corresponding in color to samples synthesized under solvothermal conditions and by a solid phase method. For all the samples microstructure, phase composition, and valent states of the elements were analyzed.

For the method of coprecipitation optimized conditions for treatment of samples. For samples of solid solutions Nb_1 and Nb_{133} , single-phase samples are formed at 700°C. For Nb_{167} and Nb_2 , single-phase samples are formed at 800°C. The products obtained by solvothermal synthesis are polycrystalline with a specific area of 50-110 m^2/g . Samples ob-

tained by synthesis in high-boiling solvents are highly dispersed with $S_{\text{ВЕТ}}=240 \text{ m}^2/\text{g}$ with a particle size of $<100 \text{ nm}$.

Микроструктура и механические свойства сферических частиц диоксида титана

Полубояринов А.С.

Руководитель: к.х.н., доц. Гаршев А.В.

Микросферы из диоксида титана находят применение в таких областях как хроматография, фотокатализ, фотоника, солнечная энергетика и косметика. Каждая из областей предъявляет свои требования к свойствам частиц и методу их синтеза, что обуславливает различия в фазовом составе и микроструктуре. Целостность микросфер является необходимым условием стабильной работы хроматографических колонок и фотонных устройств, поэтому характер деформации и разрушения отдельных частиц представляет первостепенный интерес.

Целью данной работы являлось сравнение микроструктуры и механических свойств микросфер диоксида титана, подверженных различным способам обработки. Поставленные задачи включали синтез образцов, характеризацию их состава и микроструктуры, отработку методики проведения механических испытаний и исследование механических характеристик микросфер.

Образцы микросфер диоксида титана были получены гидролизом *n*-бутилата титана в водно-этанольной смеси в присутствии щелочи. Полученные рентгеноаморфные частицы подвергались гидротермальной и/или термической обработке. Образцы были исследованы методами рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния, гелиевой пикнометрии, низкотемпературной сорбции азота, растровой и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Исследования механического поведения образцов было проведено методом *in situ* наноиндентирования в камере ПЭМ.

В процессе термической обработки происходит частичная кристаллизация рентгеноаморфного оксида титана, состоящего из первичных частиц размером около 4 нм, с образованием кристаллитов анатаза размером 30-80 нм в зависимости от температуры отжига. Увеличение скелетной плотности в ходе отжига сопровождается усадкой частиц и потерей объема до 50%, тогда как в случае гидротермальной обработки усадки не происходит при аналогичном увеличении скелетной плотности. По данным ПЭМ структура частиц однородна по всему объему, а в случае гидротермальной обработки отсутствует непосредственный контакт между кристаллитами.

Видеонаблюдение процесса индентирования дает возможность непосредственно наблюдать за эволюцией формы частиц и процессом их разрушения. Обработка видеоданных позволяет сопоставить заданное и наблюдаемое перемещение индентора, а также провести коррекцию дрейфа. Деформация поликристаллических микросфер носит в значительной степени пластический характер. Гидротермальная обработка приводит к падению предела упругости и прочности по сравнению с рентгеноаморфными частицами. Термическая обработка частиц приводит к повышению модуля упругости, и изменению характера разрушения с вязкого на хрупкий.

Результаты данной работы указывают на то, что увеличение степени кристалличности материалов из диоксида титана не является достаточным условием для улучшения механических свойств. Решающим фактором является микроструктура частиц, а именно пространственное распределение кристаллической и аморфной фаз.

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

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, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.05.010
2. Полубояринов А.С., Лебедев В.А., Челпанов В.И., Козлов Д.А., Хазова К.М., Филиппов Я.Ю., Сакаев Р.М., Тишин П.В., Хохлов А.В., Гаршев А.В. *Микро-структура и механические свойства микросфер диоксида титана* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2019»**, Москва, Россия, 8-12 апреля 2019
3. Lebedev V.A., Sakaev R.M., Poluboiarinov A.S., Kozlov D.A., Chelpanov V.I., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Khohlov A.V., Garshev A.V. *Extension of in-situ indentation results by (S)TEM graphical data processing* // **Nanobrücken 2019: Nanomechanical Testing Conference & Bruker Hysitron User Meeting**
4. Lebedev V.A., Poluboiarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.A., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Testing of titania microspheres mechanical properties by Hysitron PI-95* // **Nanobrücken 2019: Nanomechanical Testing Conference & Bruker Hysitron User Meeting**, Berlin, Germany, February 19-21, 2019
5. Sakaev R., Lebedev V., Poluboyarinov A., Chelpanov V., Kozlov D., Khazova K., Philippov Ya, Khokhlov A., Krasilin A., Garshev A. *Quantification of the (S)TEM graphical data of nanoindentation processes* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**, Moscow, Russia, October 17-19, 2018
6. Poluboyarinov A.S., Lebedev V.A., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.M., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *The crystallinity effect on the mechanical properties of titania microspheres* // **VI International Scientific Conference STRANN 2018**, Moscow, Russia, October 17-19, 2018
7. Lebedev V.A., Poluboiarinov A.S., Sakaev R.M., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.A., Philippov Ya Yu, Khokhlov A.V., Garshev A.V. *In-situ nanoindentation of titania microspheres with different crystallinity* // **International Conference Scanning Probe Microscopy (SPM-2018): Abstract book**, Ekaterinburg, Russia, August 26-29, 2018
8. Сакаев Р.М., Лебедев В.А., Полубояринов А.С., Хохлов А.В. *Математическое обеспечение процесса индентирования сферических микрочастиц оксида титана в просвечивающем электронном микроскопе* // **Ломоносовские чтения - 2018. Секция "Механика"**, Moscow, Russia, April 16-25, 2018
9. Полубояринов А.С., Челпанов В.И., Хазова К.М., Гаршев А.В., Колесник И.В. *Влияние добавок перхлоратов и щелочей на свойства микросфер диоксида титана, полученных в результате гидролиза $(TiO_nV_n)_4$* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018 г.)**, Москва, Россия, 10-13 апреля 2018
10. Колесник И.В., Полубояринов А.С., Козлов Д.А., Гаршев А.В. *Рост нанокристаллов брукита в гидротермальных условиях* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018 г.)**, Москва, Россия, 10-13 апреля 2018
11. Игонина Е.Д., Полубояринов А.С., Колесник И.В. *Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO_2 для применения в косметике* // **VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии (2018 г.)**, Москва, Россия, 10-13 апреля 2018

12. Lebedev V.A., Poluboyarinov A.S., Chelpanov V.I., Kozlov D.A., Khazova K.A., Philippov Ya Yu, Sakaev R.M., Tishin P., Khokhlov A.V., Garshev A.V. *Mechanical properties of titania microspheres: influence of crystallinity* // **Nanobrücken 2018 A Nanomechanical Testing Conference and Bruker Hysitron User Meeting**, Erlangen, Germany, February 20-22, 2018
13. Полубояринов А.С., Челпанов В.И. *Определение зависимости размеров сферических частиц диоксида титана от концентрации добавки в процессе синтеза* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017»**, Москва, Россия, 20 апреля 2017

Microstructure and mechanical properties of spherical titania particles

Poluboiarinov A.S.

Supervisor: PhD, Assoc. Prof. Garshev A.V.

Titania microspheres find their applications in such fields as chromatography, photocatalysis, photonics, solar cells and cosmetics. Each application has its own requirements for particle properties and method of synthesis, which determines differences in phase composition and microstructure. Particle integrity is necessary for stable work of chromatography columns and photonic devices, which is why deformation and fracture behavior of isolated particles is of paramount interest.

The aim of this study was to compare microstructure and mechanical properties of titania microspheres, subjected to different treatments. Objectives included synthesis of the samples, characterization of their composition and microstructure, trial and adjustment of mechanical testing and investigation of mechanical characteristics of the microspheres.

Titania samples were obtained by titanium butoxide hydrolysis in water-ethanol mixture in presence of alkali. Obtained amorphous particles were subjected to hydrothermal and/or thermal treatment. Samples were studied with X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, helium pycnometry, nitrogen sorption, scanning and transmission electron microscopy (TEM). Mechanical behavior of the samples was studied with *in situ* nanoindentation inside the TEM chamber.

Partial crystallization of amorphous titania, consisting of primary particles of about 4 nm, occurs during thermal treatment together with formation of anatase crystallites of 30-80 nm, depending on annealing temperature. Increase in skeletal density during annealing is accompanied by particle shrinkage and volume loss of up to 50%, whereas in case of hydrothermal treatment no shrinkage is observed with similar increase in skeletal density. According to TEM data particle structure is uniform throughout the whole volume, and in case of hydrothermal treatment no direct contact between crystallites is observed.

Video observation of the indentation process allows one to directly observe processes of particle shape evolution and fracture. Video processing enables comparison and matching of preset and observed displacement of the indenter tip, as well as perform drift correction. Deformation of polycrystalline microspheres is mostly plastic. Hydrothermal treatment leads to reduction of the elastic limit and tensile strength in comparison to amorphous particles. Thermal treatment leads to an increase in elastic modulus and change in fracture behavior from ductile to brittle.

Results of this work indicate that increase in crystallinity of titania materials is not sufficient for the improvement of mechanical properties. Microstructure is the decisive factor, namely spatial distribution of crystalline and amorphous phases.

Керамические композиты на основе фосфатов кальция, полученные с использованием 3D-печати из высококонцентрированных суспензий управляемого твердения

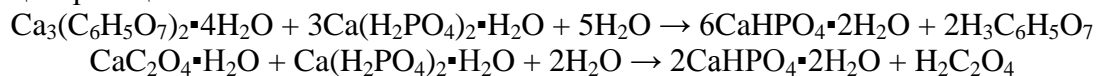
Тошев О.У.

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

Создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов - важнейшее направление развития современного медицинского материаловедения. Одним из перспективных является регенеративный подход лечения дефектов костной ткани с применением биорезорбируемых кальцийфосфатных керамических материалов. Резорбируемость материалов на основе фосфатов кальция повышается при понижении мольного отношения Ca/P. Керамические материалы на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Ca/P=1) и полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ (Ca/P=0,5) все чаще выбирают в качестве объектов исследования, поскольку они обладают большей резорбируемостью в тестах *in vitro* и *in vivo*, чем ортофосфаты кальция (гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Керамику на основе пирофосфата кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ обжигают при температурах выше 1000°C . Введение более низкоплавкой фазы полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ позволит снизить температуру обжига.

Целью данной работы являлось создание керамических материалов на основе пирофосфата $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и полифосфата кальция $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ термообработкой полуфабрикатов, сформованных из высококонцентрированных твердеющих суспензий (ВКТС). Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: подготовить ВКТС из монокальцийфосфата моногидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, цитрата кальция тетрагидрата $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и/или оксалата кальция моногидрата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; исследовать свойства ВКТС; изготовить пластическим формованием и с помощью экструзионной послойной печати прекерамические заготовки из ВКТС, представляющие собою цементный камень, и исследовать их свойства; получить серию керамических материалов в системе CaO-P₂O₅ из ВКТС; исследовать свойства полученных керамических материалов.

Количества исходных компонентов порошковых смесей рассчитывали по следующим реакциям:



ВКТС на основе цитрата кальция тетрагидрата $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и/или оксалата кальция моногидрата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ получали смешиванием этих солей с монокальцийфосфатом моногидратом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в таком соотношении, чтобы в керамическом материале фазы присутствовали в следующих соотношениях: $\text{CaP}_2\text{O}_6/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0/100; 5/95; 10/90$ и $20/80$. По данным РФА, фазовый состав образцов после формования был представлен брушитом $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, монетитом CaHPO_4 , монокальцийфосфатом моногидратом $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксалатом моногидратом $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, если тот был использован. Послойная экструзионная печать с использованием 3D-принтера стала возможна благодаря образованию лимонной кислоты $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, которая является замедлителем твердения брушитных цементов и снижает изменение пластической прочности ВКТС во времени. Присутствие избытка монокальцийфосфата моногидрата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и малорастворимого компонента оксалата моногидрата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также препятствовало быстрому изменению пластической прочности.

В результате были получены керамические материалы, доминирующей фазой в которых после обжига в интервале $800-1000^\circ\text{C}$ являлся β -пирофосфат кальция β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Геометрическая плотность материалов после обжига при 1000°C составила

1,0 – 1,7 г/см³, а прочность на изгиб 2,5 – 5 МПа. рН среды при погружении керамических материалов в дистиллированную воду составил 5,6 – 6,7.

Полученные керамические материалы могут быть рекомендованы для изготовления резорбируемых костных имплантатов для лечения дефектов костной ткани.

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

1. Тошев О.У., Казакова Г.К. *Керамика в системе $Ca_2P_2O_7$ - $Ca(PO_3)_2$, полученная обжигом цементного камня, включающего брусшит, монетит и монокальций-фосфат моногидрат // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», 2019.*
2. Тошев О.У., Сафронова Т.В., Лукина Ю.С., Путляев В.И., Крутько В.К., Филиппов Я.Ю., Малютин К.В., Шаталова Т.Б., Казакова Г.К. *Кальцийфосфатные керамические материалы, полученные из высококонцентрированных суспензий, на основе монокальцийфосфата и малорастворимых солей кальция – цитрата и оксалата // XVII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы», 2018, с.118-119.*
3. Киселёв А.С., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Гавлина О.Т., Тошев О.У. *Окрашенные углеродом порошки фосфатов кальция для стереолитографической печати, полученные из карбоната кальция и смеси пирофосфорной и молочной кислот // XVII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: низкоразмерные функциональные материалы», 2018, с.55.*
4. Тошев О.У., Мусоев Ш.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Филиппов Я.Ю., Шаталова Т.Б., *Порошки для получения керамики на основе фосфатов кальция, синтезированные при различном соотношении Ca/P в присутствии щавелевой кислоты // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине», 2017, с.22-23.*

Calcium phosphate ceramic composites, obtained via 3D-printing of highly loaded suspensions of controlled hardening

Toshev O.U.

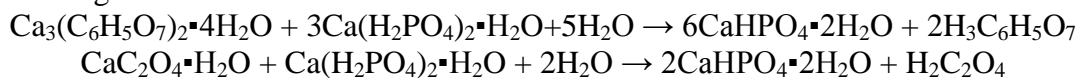
Supervisor: PhD, senior researcher Safronova T.V.

The creation of inorganic materials for artificial bone implants is the most important direction in the development of modern medical materials science. One of the most promising is the regenerative approach to the treatment of bone defects with the use of bioresorbable calcium phosphate ceramic materials. The resorbability of materials based on calcium phosphates increases as the Ca/P molar ratio decreases. Ceramic materials based on calcium pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ (Ca/P=1) and calcium polyphosphate $Ca(PO_3)_2$ (Ca/P=0,5) are increasingly selected as objects of study, because they have a higher resorbability in tests in vitro and in vivo than calcium orthophosphates (hydroxylapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ and tricalcium phosphate $Ca_3(PO_4)_2$). Ceramics based on calcium pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ are calcined at temperatures above 1000°C. The addition of calcium polyphosphate phase $Ca(PO_3)_2$ with lower melting point will allow to reduce the firing temperature.

The purpose of this work consisted in creation of ceramic materials based on calcium pyrophosphate $Ca_2P_2O_7$ and calcium polyphosphate $Ca(PO_3)_2$ by heat treatment of semi-finished items formed from highly concentrated hardening suspensions (HCHS). To achieve

this goal, it was necessary to solve the following tasks: prepare HCHS from monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, calcium citrate tetrahydrate $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and/or calcium oxalate monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; investigate the properties of HCHS; make pre-ceramic items, which are cement stones, from HCHS using plastic molding and extrusion layer-by-layer printing and investigate their properties; obtain series of ceramic materials in the $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ system from HCHS; investigate the properties of the obtained ceramic materials.

The quantity of initial components of the powder mixtures was calculated according to the following reactions:



HCHS based on calcium citrate tetrahydrate $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and/or calcium oxalate monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were obtained by mixing of these salts with monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in such a ratio that following phase composition were in the ceramic materials: $\text{CaP}_2\text{O}_6/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 0/100; 5/95; 10/90$ and $20/80$. According to XRD data the phase composition of the samples after molding was represented by brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monetite CaHPO_4 , monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and oxalate monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in case it was used. Layer-by-layer extrusion printing of pre-ceramic samples using a 3D printer was possible due to the formation of citric acid $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, which was a retarder of hardening of brushite cements and lower the changing of plastic strength of HCHS. The presence of excess of monocalcium phosphate monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and presence of insoluble calcium oxalate monohydrate $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ also prevented a rapid change in plastic strength.

As a result, ceramic materials with the β -calcium pyrophosphate as dominant phase were obtained after calcination in the range of $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. The geometric density of the materials after calcination at 1000°C was $1.0 - 1.7 \text{ g/cm}^3$, and the bending strength was $2.5\text{--}5 \text{ MPa}$. The pH of the medium during the immersion of ceramic materials in distilled water was $5.6 - 6.7$.

The obtained ceramic materials can be recommended for the manufacture of resorbable bone implants for the treatment of bone tissue defects.

Получение и характеристика наночастиц на основе комплексов и конъюгатов супероксиддисмутазы с полиэлектролитами для лечения воспалительных заболеваний глаза

Ванеев А.Н.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н. Л.; к.ф.-м. н. Горелкин П.В.

В настоящее время доставка лекарственных средств (ЛС) в определенные сегменты глаза остается одной из самых сложных задач в офтальмологии. Уникальная структура глаза ограничивает проникновение ЛС внутрь глаза. Значительные потери лекарственного препарата происходят при местном введении, что сильно ограничивает эффективность водных растворов ЛС. Поэтому важной задачей является создание систем доставки лекарств, которые, во-первых, позволили бы лучше удерживаться ЛС на поверхности роговицы глаза при местном введении, во-вторых, обеспечили бы проникновение лекарственного препарата во внутренние структуры глаза. Воспалительные заболевания глаз являются одними из самых распространенных офтальмологических патологий, уступая лишь катаракте и различным аномалиям рефракции. При этом большинство воспалительных заболеваний, сопровождается окислительным стрессом,

результатом которого может быть появление большого количества активных форм кислорода (АФК), и поэтому использование антиоксидантов при лечении данных заболеваний может оказаться эффективным.

Целью данной работы было получение полиэлектролитных наночастиц на основе антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы (СОД), а также оценка их эффективности при лечении воспалительных заболеваний глаз.

На первом этапе были получены наночастицы СОД на основе полиэлектролитных комплексов с полиионами. Для этого к раствору СОД добавляли раствор протамиона (поликатион), а затем раствор полианиона ПЭГ-ПП (сополимер метоксиполи(этиленгликоль)₁₁₃-блок-поли(L-глутаминовой кислоты натриевая соль)₅₀). Затем добавляли глутаровый альдегид (0,5% водный раствор) для сшивки аминогрупп СОД и полимеров. Побочные продукты и непрореагировавшие реагенты удаляли центрифугированием с использованием фильтрующих систем с пределом пропускания 100 кДа. Концентрацию белка определяли путем спектрофотометрического анализа. Активность наночастиц определяли с использованием реакции автоокисления пирогаллола. Также осуществляли дополнительную модификацию наночастиц с использованием хитозана с целью улучшения их мукоадгезивных свойств.

В результате проделанной работы были получены отрицательно заряженные наночастицы СОД диаметром от 80 до 150 нм. Продемонстрирована эффективность разрабатываемого ЛС в сравнении с раствором нативного фермента при лечении иммунного увеита. Также изучена стабильность полученных суспензий частиц по активности. Показано, что оптимальная температура хранения составляет 4°C, при этом активность в течение 6 месяцев сохраняется. Было получено, что наночастицы СОД гораздо лучше удерживаются на поверхности роговицы, по сравнению с нативным ферментом. Также было установлено, что наночастицы СОД способны проникать во внутренние структуры глаза в отличие от нативного фермента, что свидетельствует об их эффективности при лечении воспалительных заболеваний внутренних структур глаза.

Таким образом, в ходе работы были получены наночастицы СОД на основе полиэлектролитных комплексов, которые эффективны при лечении воспалительных глазных заболеваний. СОД внутри частиц прочно связана с полимерами, и, благодаря этому, увеличивается стабильность ее значений активности при хранении, увеличивается время удерживания на поверхности роговицы, при этом данные частицы способны проникать во внутренние структуры глаза.

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

1. Vaneev A.N., Alova A.V., Erofeev A.S., Gorelkin P.V., Aleksashkin A.D., Beznos O.V., Chesnokova N.B., Kost O.A., Majouga A.G., Korchev Y.E. & Klyachko N.L. *Detecting reactive oxygen species in biological fluids by platinum nanoelectrode applying amperometric method*//**Bulletin of Russian State Medical University**, 2018, 6, 144-149. doi: 10.24075/brsmu.2018.045
2. Горелкин П.В., Ерофеев А.С., Клячко Н.Л., Ванеев А.Н., Кост О.А., Чеснокова Н.Б., Безнос О.В., Еремеев Н.Л., Мажуга А.Г. *Способ получения водосодержащей суспензии частиц, состоящих из антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы, поликатиона и полианиона* **Патент РФ № 2019109057**, 28.03.2019
3. Горелкин П.В., Ерофеев А.С., Клячко Н.Л., Ванеев А.Н., Кост О.А., Чеснокова Н.Б., Безнос О.В., Еремеев Н.Л., Мажуга А.Г. *Композиция, снижающая окислительный стресс в глазу* **Патент РФ № 2019109061**, 28.03.2019
4. Vaneev A. N., Aleksashkin A. D., Abakumova T. O., Kost O. A., Chesnokova N. B., Beznos O. V., Gorelkin P. V., Erofeev A. S., Eremeev N. L., Kabanov A. V. and Klyachko N. L. *Chitosan coated superoxide dismutase nanoparticles for antiinflammatory ophthalmic applications.* // **9th International Conference "Bio-**

- materials and Nanobiomaterials: Recent Advances of Toxicology and Ecology Issues"**, Final Program/Abstract Book, 8-15 May, 2018, Heraclion, Crete, Greece, P. 50.
5. Vaneev A. N., Aleksashkin A. D., Abakumova T. O., Kost O. A., Kabanov A. V., and Klyachko N. L. *Superoxide dismutase based nanoparticles and their modification by chitosan for ophthalmic applications*. // **9th International Conference "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances of Toxicology and Ecology Issues"**, Final Program/Abstract Book, 8-15 May, 2018, Heraclion, Crete, Greece, P. 38.
 6. Aleksashkin, A. D., Vaneev, A. N., Abakumova, T. O., Kost, O. A., Ereemeev, N. L., Zaitseva, E. A., Kabanov, A. V., and Klyachko, N. L. *Synthesis of superoxide dismutase nanoparticles and their modification by chitosan for ophthalmic applications* // **11th International Conference "Biocatalysis: Fundamentals and Applications**, 27 June, 2017, Moscow, P. 124.
 7. Klyachko N. L., Aleksashkin A. D., Vaneev A. N., Zaitseva E. A., Ereemeev N. L., Nikol'skaya I. I., Binevsky P. V., Beznos O. V., Nukolova N. V., Belova A. B., Gorelkin P. V., Kabanov A. V., Chesnokova N. B., and Kost O. A. *Recombinant superoxide dismutase 1 incorporated into polymeric nanoparticles for ophthalmic application* // **8th International Conference "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances of Toxicology and Ecology Issues"**, Final Program/Abstract Book, 7-14 May, 2017, Heraclion, Crete, Greece, P. 14-15.
 8. Ванеев А.Н. *Двухслойные наночастицы супероксиддисмутазы, покрытые хитозаном, для применения в офтальмологии*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ- 2017»**, 10-14 апреля, 2017 года [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017
 9. Klyachko N.L., Zaitseva E.A., Aleksashkin A.D., Ereemeev N.L., Nikol'skaya I.I., Binevsky P.V., Chesnokova N.B., Beznos O.V., Manickam D., Nukolova N.V., Vaneev A.N., Majouga A.G., Belova A.B., Gorelkin P.V., Filatova L.Yu., Kabanov A.V., Kost O.A. *Superoxide dismutase 1 incorporated into polymeric nanoparticles as a prospective therapeutic agent for the treatment of eye inflammation* // **IX International Congress "Biotechnology: State of the Art and Perspectives"**, 20-22 February, 2017, Moscow, Russia, V.1, P.174
 10. Vaneev A., Aleksashkin A., Abakumova T., Kost O., Kabanov A., Klyachko N. *Synthesis of double-layer nanoparticles of superoxide dismutase covered by chitosan for ophthalmic applications*// **IX International Congress "Biotechnology: State of the Art and Perspectives"**, 20-22 February, 2017, Moscow, Russia, Vol 2., P.460
 11. Kost O.A., Zaitseva E.A., Aleksashkin A.D., Vaneev A., Manickam D., Nikol'skaya I.I., Chesnokova N.B., Binevsky P.V., Beznos O.V., Kabanov A.V., Klyachko N.L. *Superoxide dismutase 1-containing nanozyme for treatment of eye inflammation*// **7th International Conference "Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances of Toxicology and Ecology Issues"**, Final Program/Abstract Book, 8-15 May 2016, Heraclion, Crete, Greece, P. 50.
 12. Ванеев А.Н. *Оптимизация методики синтеза двухслойных наночастиц супероксиддисмутазы*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ- 2016»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016,
 13. Aleksashkin A.N., Vaneev A.N., Abakumova T.O., Nukolova N.V., Klyachko N.L., Kabanov A.V. *NanoZYME technique as applied to antioxidant enzyme, SOD, has high potential in the treatment of diseases related to oxidative stress*// **8th International Conference and Exhibition on "Pharmaceutics & Novel Drug Delivery Systems"** 07-09 March, 2016, Madrid, Spain, P.125

Preparation and characterization of nanoparticles based on SOD-polyelectrolytes complexes and conjugates for inflammatory eye diseases treatment

Vaneev A.N.

Supervisors: Dr. Sc., Prof. Klyahko N.L.; Ph.D. Gorelkin P.V.

Currently, drug delivery in certain segments of the eye remains one of the biggest challenges in ophthalmology. Entering of drugs inside the eye is limited by the unique structure of the eye. Significant losses of the drug occur with local administration. This fact greatly limits the efficiency of aqueous solutions of drugs. Therefore, an important task is to create drug delivery systems that, firstly, would allow the drug to be better kept on the surface of the cornea, and, secondly, would ensure the entering of the drug into the internal structures of the eye. Inflammatory eye diseases are among the most common ophthalmologic pathologies. Moreover, most inflammatory diseases are accompanied by oxidative stress. The result is a large number of reactive oxygen species (ROS), and therefore the use of antioxidants in the treatment of these diseases may be effective.

The goal of this work was to obtain polyelectrolyte nanoparticles based on the antioxidant enzyme superoxide dismutase (SOD), as well as their evaluation of its efficiency in the treatment of inflammatory eye diseases.

SOD nanoparticles based on polyelectrolyte complexes with polyions were obtained. Briefly, SOD nanoparticles were synthesized by mixing of SOD solution with protamine and PLE-PEG (methoxy-poly (ethylene glycol)₁₁₃-block-poly (L-glutamic acid-sodium salt)₅₀) copolymer) solutions sequentially after that glutaraldehyde solution was added for crosslinking the amino groups of SOD and polymers. Byproducts and unreacted reagents were removed by centrifugation using filter systems (MWCO 100 kDa). The protein concentration was determined by spectrophotometric analysis. The activity of nanoparticles was determined using pyrogallol auto-oxidation reaction. Additional modification of nanoparticles was also carried out using chitosan in order to improve their mucoadhesive properties.

As a result of this work, negatively charged SOD nanoparticles with a diameter of 80 to 150 nm were obtained. The efficiency of the developed drug is demonstrated in comparison with the solution of the native enzyme in the treatment of immunogenic uveitis. The stability of the particle suspensions by activity was also studied. It is shown that the optimal storage temperature is 4 °C, while the activity is maintained for 6 months. Also SOD nanoparticles are much better retained on the surface of the cornea, compared with the native enzyme. SOD nanoparticles are found to penetrate into the internal structures of the eye, in contrast to the native enzyme, which indicates their efficiency in treating inflammatory diseases of the eye internal structures.

Thus, during the work, SOD nanoparticles based on polyelectrolyte complexes, which are effective in the treatment of inflammatory eye diseases, were obtained. SOD inside the particles is strongly associated with polymers, and therefore its storage stability increases, the retention time on the surface of the cornea increases, and these particles are able to penetrate into the internal structures of the eye.

Получение, характеристика и изучение поведения в переменном магнитном поле наночастиц оксида железа различной анизотропии

Ванзаракшаева С.Ч.

Руководители: м.н.с. Власова К. Ю., д.х.н., проф. Клячко Н.Л.

Биосовместимые магнитные наночастицы (МНЧ) имеют большой потенциал в области фармацевтики и биомедицинских исследований. В частности, МНЧ применяются при разработке контейнеров для доставки лекарственных препаратов, позволяя решать актуальные проблемы такие, как инактивации и деградации лекарственного препарата в кровотоке.

Для решения данного вопроса исследуются различные наноконтейнеры. Одной из перспективных и хорошо изученных форм наноконтейнера являются липосомы. Преимущество данного типа контейнеров – возможность доставлять как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы разного размера, но при этом одним из значимых недостатков является медленное, а порой полное отсутствие высвобождения активных молекул. К настоящему времени предложен подход для упрощения и улучшения высвобождения препарата из липосомальных контейнеров, функционализированных МНЧ под действием низкочастотного переменного магнитного поля (НЧ ПМП). Подход основан на механическом вращении МНЧ в НЧ ПМП, приводящем к разупорядочиванию липидной мембраны наноконтейнера.

Целью работы было получение и исследование модели для высвобождения молекул из липосом с иммобилизованными МНЧ в форме сфер и стержней на их поверхности под действием НЧ ПМП.

В рамках данной работы решались следующие задачи: синтез МНЧ методом термического разложения ацетилацетоната железа (III) для сферических частиц и двухстадийный синтез (гидролиза и микроволнового излучения) для МНЧ в форме стержней; получение магнитных липосом путем гидратации липидной пленки; «пришивка» карбодииимидным методом МНЧ, стабилизированных нитродофамином, к карбоксильным группами, которые расположены на поверхности липосом; изучение проницаемости мембраны в условиях ПМП по кинетике подавления ферментативной реакции альфа-химотрипсина и методом ИК Фурье спектроскопии НПВО.

В результате работы синтезированы МНЧ оксида железа сферической формы и в форме стержней. Получены магнитные липосомы с размером 200 ± 15 нм, с узким окном полидисперсности. Под действием НЧ ПМП (110 Гц, 90 мТл) происходит высвобождение высокомолекулярного белка (Bowman Birk Inhibitor 6-8 кДа) из магнитных липосом с иммобилизованными сферическими МНЧ. В случае МНЧ в форме стержней не наблюдается статистически достоверный эффект действия ПМП, но имеется тенденция к улучшению высвобождения белка в сравнении с контрольными опытами без стимуляции полем. По данным ИК Фурье спектроскопии НПВО МНЧ, иммобилизованные на поверхности липосом, взаимодействуют в основном с фосфатами липидов и «шубой» от полиэтиленгликоля на поверхности мембраны. При этом не происходит разупорядочивания самой мембраны липосом под действием НЧ ПМП. Тем не менее наблюдаемый эффект, говорит о высвобождении белка из внешнего окружения мембраны липосом. Установлена принципиальная возможность высвобождения белка за счет магнито-механической активации МНЧ в НЧ ПМП.

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

1. Vlasova K.Yu., Vanzarakshaeva S., Le-Deygen I.M., Petrunin A.V., Golovin Y.I., Klyachko N.L., Kabanov A.V. *Magnetically responsive liposomes for delivery and remote-controlled release of high-molecular compounds* // **12-th International Conference on the scientific and Clinical Application of magnetic Carriers**, Copenhagen, Denmark, May 22-26, 2018
2. Ванзаракшаева С.Ч., Власова К.Ю., Ле-Дейген И.М., Усвалиев А.Д., Головин Ю.И., Кабанов А.В., Клячко Н.Л. *Разработка магнитных липосом на основе наночастиц оксида железа с различной анизометрией* // **Международный конгресс: Биотехнология: состояние и перспективы развития**, Москва, Россия, 25-27 февраля, 2019
3. Ванзаракшаева С.Ч., Власова К.Ю. *Разработка стимул-чувствительных липосом для высвобождения высокомолекулярных соединений* // **XXV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2018»**, Москва, Россия, 9-13 апреля 2018.

Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles with different anisometry, and its investigation under alternative magnetic field

Vanzarakshaeva S. Ch.

Supervisors: junior researcher Vlasova K. Yu., Dr.Sc., Prof. Klyachko N. L.

Biocompatible magnetic nanoparticles (MNPs) have a great potential in the field of pharmaceuticals and biomedical research. In particular, MNPs are used in the development of containers for drug delivery. Their application helps to solve the topical problems such as drug inactivation and degradation in the bloodstream.

Different types of nanocontainers are investigated to solve this issue. Liposomes are one of the promising and well-studied forms of nanocontainer. This type of containers delivers both hydrophilic and hydrophobic molecules of various sizes, but one of the significant drawback is the slow release or complete lack of the release of active molecules. To date, an approach to simplify and improve the release of the drug from liposomal containers, which are functionalized with MNPs under the action of low-frequency alternating magnetic field (LF AMF). The approach is based on the mechanical rotation of the MNPs in the LF AMF, leading to disordering of the lipid membrane of the nanocontainer.

The aim of the work was to obtain and study a model for the release of molecules from liposomes with immobilized MNPs of various shapes – "spheres" and "rods" - on their surface under the exposures to LF AMF.

Within the framework of this study, the following problems are considered: synthesis of MNPs by thermal decomposition for spherical particles and two-stage synthesis (hydrolysis and microwave radiation) for MNPs in the form of rods; preparation of magnetic liposomes by hydration of the lipid film; immobilization of MNPs, which are stabilized by nitrodopamine, to carboxyl groups, which are located on the surface of the liposomes, by carbodiimide method; study of membrane permeability under the LF AMF on the kinetics of suppression of the enzymatic reaction with alpha-chymotrypsin and the method of ATR-FTIR.

As a result of the work, MNPs of iron oxide of spherical shape and in the form of rods were synthesized. Magnetic liposomes with the size of 200 ± 15 nm and low PDI were obtained. Under the action of LF AMF (110 Hz, 90 mT), the release of high molecular weight

protein (Bowman Birk Inhibitor 6-8 kDa) from magnetic liposomes with immobilized spherical MNPs were observed. In the case of MNPs in the form of rods, there is no statistically significant effect of AMF action, but there is a tendency to improve protein release in comparison to control experiments without field stimulation. According to ATR FTIR MNPs, which were immobilized on the surface of liposomes, interact mainly with lipid phosphates and polyethylene glycol "coat". In this case, there is no disordering of the lipid membrane under the action of LF AMF. Nevertheless, the observed effect indicates the release of protein from the surface of the liposomes membrane. The possibility of release of protein due to the magneto-mechanical activation of MNPs in the LF AMF was demonstrated.

Изучение локальных механических свойств клеток под воздействием терапевтических препаратов методом сканирующей ион-проводящей микроскопии

Колмогоров В.С.

Руководители: д.х.н., проф. Клячко Н.Л.; к.ф.-м.н., эксперт Ерофеев А.С.

Известно, что механические свойства клетки, а также способность клетки к механочувствительности и механотрансдукции играют одну из ключевых ролей в биологическом функционировании клетки. Так, отклонение от нативных механических свойств может приводит не только к нарушению физической целостности клетки, но их биологических функций, что может приводить к возникновению различных патологий, примерами которых являются опухолевые заболевания, остеопороз, остеоартроз, серповидная клеточная анемия и т.д. Таким образом, возникает необходимость в применении неинвазивного метода для измерения механических свойств клеток.

Однако, изучение механических свойств живых клеток затруднено их малыми размерами (десятки микрометров), необходимостью работы в среде приближенной к физиологической для поддержания их жизнедеятельности, с малыми значениями модуля Юнга (100 Па - 100 кПа), а также ввиду того, что компоненты клетки, определяющие механические свойства (клеточная мембрана, клеточное ядро, различные элементы цитоскелета), представляют собой многоуровневую и подвижную систему.

Так, для подобных измерений было разработано множество методов измерения жесткости живых клеток, среди которых в последнее время активно развивается метод сканирующей ион-проводящей микроскопии (SICM), который позволяет обеспечить неинвазивное исследование *in vitro* отдельной клетки в условиях приближенных к физиологическим. Принцип работы позволяет проводить сканирование поверхности образца в бесконтактном режиме, а также измерять локальную жесткость живой клетки, результаты измерения которого могут потенциально использоваться для количественного отражения состояния их структуры и состояния цитоскелета, что может найти свое применение в клинической диагностике и даже терапии определенных типов заболеваний. Целью данной работы является апробация метода сканирующей ион-проводящей микроскопии для локального измерения жесткости опухолевых клеток и изучение влияния препаратов, ингибирующих различные компартменты клеток, на локальные механические свойства. В качестве модельных объектов была выбрана клеточная линия РС-3 рака предстательной железы человека. Для ингибирования клеточных компартментов были использованы цитохалазин-д, таксол и нокодазол.

Проведено локальное измерение жесткости в области ядра и периферии контрольных клеток, результаты которого показывают разные значение жесткости (~1,3 кПа и ~0,8 кПа, соответственно). Воздействие таксола, вызывающего стабилизацию микротрубочек, значительно повысило жесткость клеток как в области ядра, так и в пе-

риферии клеток (~2,7 кПа и ~1,7 кПа, соответственно). Воздействие цитохалазина-д, вызывающего деполимеризацию актиновых филаментов, понизило жесткость клеток как в области ядра, так и в периферии клеток (1,2 кПа и 0,6 кПа, соответственно). Воздействие нокодазола, вызывающего деполимеризацию микротрубочек, повысило жесткость клеток как в области ядра, так и в периферии клеток (~1,7 кПа и ~0,9 кПа, соответственно).

По результатам работы можно сделать вывод о том, что в зависимости от механизма воздействия, данные препараты по-разному влияют на механические свойства клеток.

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

1. Nizamov T.R., Garanina A.S., Kolmogorov V.S., Savchenko A.G., Majouga A.G., *Doxorubicin loaded magnetite@pluronic F127 nanocarriers cytotoxicity on PC3 cells*// **International Baltic Conference on Magnetism 2015**, Svetlogorsk, Russia, August 30 – September 3, 2015, С.74.
2. Kolmogorov V.S., Nizamov T.R., Grebennikov I.S., Savchenko A.G., Majouga A.G., *Synthesis of biocompatible multiferroic $MFe_2O_4@BaTiO_3$ core-shell nanoparticles for biomedical applications* // **International Baltic Conference on Magnetism 2017**, Svetlogorsk, Russia, 20-25 August, 2017, С.54.
3. Kolmogorov V.S., Yudina A.S., Garanina A.S., Erofeev A.S., Gorelkin P.V., Klyachko N.L., Golovin Yu.I., Kireev I.I., Majouga A.S., Edwards C., Korchev Y.E., Novak P., *SICM-based cell stiffness analysis of drug-induced alterations in cell compartments* // **10th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues**, 2019.

Influence of the therapeutic agents on cells local mechanical properties studied by scanning ion-conductance microscopy

Kolmogorov V.S.

Supervisors: Dr., Prof. Klyachko N.L., PhD Erofeev A.S.

It is known that the mechanical properties cell, as well as the ability of cell to mechanosensitivity and mechanotransduction, play a key role in the cell biological functions. Thus, deviation from the native mechanical properties can lead not only to a violation of the physical integrity of the cell, but their biological functions, which can lead to the emergence of various pathologies, examples of which are tumor diseases, osteoporosis, osteoarthritis, sickle cell anemia, etc. It becomes necessary to use a non-invasive method of cell mechanical properties measurement.

However, the study of the mechanical properties of living cells is hampered by their small size (tens of micrometers), the need to work in physiological closed conditions to keep their vital activity, with low Young's modulus values (100 Pa - 100 kPa), and also because the cell components determining mechanical properties (cell membrane, cell nucleus, various components of the cytoskeleton), are a multi-layer and motile system.

Thus, various methods were developed for measuring the stiffness of living cells, among which the method of scanning ion-conductance microscopy (SICM) has recently been actively developed, which allows for non-invasive in vitro study of an individual cell in physiologically closed conditions. The principle of operation allows surface mapping in a non-contact mode, as well as measuring the local stiffness of a living cell, the measurement results of which can potentially be used to quantitatively reflect the state of their structure and sub-

stance of the cytoskeleton, which can be applied in diagnostics and therapy for certain types of diseases. The task of this work is optimizing of scanning ion-conductance microscopy for local stiffness measurement of tumor cells and to study the effect of cell compartments inhibition on local mechanical properties. The PC-3 cell line of human prostate cancer was chosen as model objects. Cytochalasin-d, taxol and nocodazole were used to inhibit cellular compartments.

A local measurement of stiffness was provided in area of nucleus and periphery of control cells, the results of which show different stiffness values (~ 1.3 kPa and ~ 0.8 kPa, respectively). The effect of taxol, which causes microtubule stabilization, significantly increased the cell stiffness both in the nucleus region and in periphery of cells (~ 2.7 kPa and ~ 1.7 kPa, respectively). The effect of cytochalasin-d, which causes the depolymerization of actin filaments, lowered the cell stiffness both in the nucleus region and in the periphery of the cells (1.2 kPa and 0.6 kPa, respectively). The effect of nocodazole, which causes microtubule depolymerization, increased the cell stiffness both in the nucleus region and in the periphery of the cells (~ 1.7 kPa and ~ 0.9 kPa, respectively).

According to the results of the work, it can be concluded that, depending on the mechanism of action, these drugs have different effects on the mechanical properties of the cells.

Получение пленок Тl-содержащих высокотемпературных сверхпроводников на подложках с кубической текстурой

Исмагилов К.И.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

ВТСП-провода второго поколения, представляющие собой многослойные гетероэпитаксиальные оксидные структуры на металлических лентах-подложках, занимают важное место в прикладной сверхпроводимости и все чаще применяются в разного рода устройствах: кабелях, токоограничителях, высокополевых магнитах и т.д. Совершенствование этих материалов идет преимущественно в направлении повышения устойчивости критической плотности тока (J_c) по отношению к внешнему магнитному полю путем введения искусственных центров пиннинга, а также в направлении наращивания критического тока за счет увеличения сечения слоя сверхпроводника. Во всех коммерчески доступных ВТСП-проводах 2-го поколения сверхпроводником являются фазы $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R123, R= Y, Sm, Gd) с критической температурой 89-92 К. В то же время, давно известные ВТСП с еще более высокими критическими температурами - таллиевые и ртутные купраты пока не нашли воплощения в технических материалах. На сегодняшний день уже известны успехи по получению таллиевых купратов, перспективных даже во внешних магнитных полях порядка 1 Тл. Интересным преимуществом таллиевых купратов, по сравнению с системами R123, является бóльшая допустимая толщина сверхпроводящего слоя и бóльшая температура перехода в сверхпроводящее состояние $\approx 100-110$ К. Большинство работы в данной области связаны с осаждением пленок на монокристаллы, однако для практического применения и создания проводов необходимо поэтапно разработать методы получения сверхпроводящих покрытий на длинных лентах-подложках в режиме перемотки.

Таким образом целью данной работы является разработка методов и изучение условий получения новых длинномерных ВТСП-материалов на основе купратов таллия на лентах-подложках с кубической текстурой (LaAlO_3 , LaMnO_3 , CeO_2) с критической температурой, превышающей 100К.

Для достижения цели необходимо наладить целую цепочку этапов, обязательных для формирования конечной пленки с нужными свойствами: для осуществления

МOCVD процесса необходимо произвести синтез недостающего прекурсора: $\text{Ca}(\text{thd})_2\text{meda}$; осуществить МOCVD процесс нанесения тонких пленок системы оксидов на монокристаллы и текстурированные ленты-подложки; разработать печь и устройство для насыщения пленок таллием посредством время отжига; подготовить источник таллия; разработать и изготовить для этого устройства датчик пара таллия, для контроля условий отжига. На всех этапах получения промежуточных веществ и материалов необходимо контролировать условия эксперимента и изучать доступными методами анализа.

В результате работы методом МOCVD получены промежуточные пленки смеси оксидов без таллия; разработана печь и устройство для отжига и насыщения пленок таллием; разработан и протестирован датчик пара таллия; посредством таллифицирующего отжига удалось получить пленки, содержащие фазы купратов таллия; определены необходимые условия для насыщения пленок таллием.

В рамках данной работы удалось определить основные необходимые условия и трудности насыщения таллием пленок на длинномерных лентах-подложках. Удалось показать возможность насыщения оксидных пленок таллием для образцов на лентах. Для датчика таллиевого пара получены некоторые фундаментальные характеристики о температурной зависимости проводимости таллия в таллиевом- β -глиноземе.

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

1. Исмагилов К.И. *МOCVD ВТСИ-слоев с искусственными центрами пиннинга для сверхпроводящих материалов второго поколения // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ- 2017»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2017
2. Исмагилов К.И. *Оптимизация процесса получения эпитаксиальных пленок YSZ // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ- 2015»*, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2015
3. Tymbarenko D., Martynova I., Kendin M., Gashugullin R., Zakirov A., Ismagilov K., Sharovarov D., Nygaard R., *Design of Compatible Metal - Organic Precursors for Chemical Deposition of Complex Oxide Thin Films // Всероссийский кластер конференций по неорганической химии «InorgChem 2018»*, 2018, с. 238

Obtaining of Tl-containing high-temperature superconductors in form of films on substrate with cubic texture

Ismagilov K.I.

Supervisor: Dr. Sc. in Chemistry, Prof. Kaul A.R.

Second-generation HTS wires, which are multilayer heteroepitaxial oxide structures on metallic substrates, are important in applied superconductivity and increasingly used in various devices: cables, current limiters, high-field magnets, etc. Improvement of these materials is mainly in the direction of increasing the stability of the critical current density (J_c) under conditions of the external magnetic field by introducing artificial pinning centers, and also in the direction of increasing the critical current by increasing the cross section of the superconductor layer. All commercially available 2-nd generation HTSC wires presented as $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ phases (R123, R = Y, Sm, Gd) with a critical temperature around 89-92 K. At the same time, HTSC with higher critical temperatures - thallium and mercury cuprates, have not yet been implemented into usable materials. Today already known the success in obtaining thallium cuprates, which are promising even in external magnetic fields around of 1 T. An

interesting advantage of thallium cuprates, as compared to R123 systems, is the greater possible thickness of the superconducting layer and the higher transition temperature to the superconducting state $T_C \approx 100-110$ K. Most of the work in this area is related to the deposition of films on single crystals, however, for practical application and the creation of wires, it is necessary to gradually develop methods for producing superconducting coatings on long substrate-tapes in rewind mode.

Thus, the purpose of this work is to develop methods and study the conditions for obtaining new HTSC materials based on thallium cuprates on substrate-tapes with a cubic texture (LaAlO_3 , LaMnO_3 , CeO_2) with a critical temperature above 100K.

To achieve the goal, it is necessary to set up a whole chain of steps required for the formation of the final film with the desired properties: to proceed the MOCVD process, it is necessary to synthesize the missing precursor: $\text{Ca}(\text{thd})_2$; proceed the MOCVD process of deposition of thin films of the oxide system on single crystals and textured substrate tapes; to develop a furnace and a device for saturating films with thallium through annealing; prepare the source of thallium vapor; design and construct a thallium vapor sensor for this device to control the annealing conditions. At all stages of work, it is necessary to control the conditions of the experiments and study the obtained intermediate substances and materials using available methods of analysis.

As a result of the MOCVD method, intermediate films of a mixture of oxides without thallium were obtained; a furnace and a device for annealing and saturating films with thallium were created; thallium vapor sensor developed and tested; by annealing with thallium source, it was possible to obtain films containing the phases of thallium cuprates; the necessary conditions for saturation of films with thallium were determined.

In the result of this work, it was possible to determine the basic necessary conditions and difficulties of saturating films with thallium on long tape-substrates. It was possible to show the possibility of saturating oxide films with thallium for tape-substrates. For the thallium vapor sensor, some fundamental characteristics of the temperature dependence of the conductivity of thallium in thallium- β -alumina were obtained.

Гидрофильно-гидрофобные скаффолды на основе полиакрилатов для тканевой инженерии с использованием 3D-печати

Кузина М.А.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., проф. Левкин П. А.

Создание композитов на основе гидро- и органогелей и неорганических соединений позволяет получать материалы с улучшенными механическими свойствами, в том числе пригодные для биомедицинских применений. Скаффолды, сочетающие в себе свойства фосфатов кальция и мягких полимеров, отличаются высокой клеточной адгезией и способствует пролиферации и дифференцировке клеток по сравнению с хорошо изученными неорганическими материалами. Одними из способов получения таких композитов являются методы аддитивной технологии, в частности, 3D-печати. Это быстрый и относительно простой метод, позволяющий создавать сложные структуры на основе широкого спектра полиакрилатов и акрилатов.

В ходе работы были получены гидрогели и органогели на основе акрилатов и метакрилатов. Двуслойные композиты гидрогель-органогель (бигели) были синтезированы путем полимеризации суспензии гидрогеля на органогеле. Были изучены процессы фотополимеризации гидрогелей и органогелей в зависимости от состава смеси, условий синтеза и растворителей. Полученные суспензии были использованы для создания

трехмерных структур на основе гидрогелей, органогелей и композитов методом проекционной стереолитографической печати. Состав фотосуспензий полимеров подтверждали с помощью ИК-спектроскопии, оптические свойства изучали методом спектроскопии поглощения. Также были исследованы параметры смачиваемости полимеров. Были разработаны прототипы скаффолдов для клеточных исследований, полученные методом 3D-печати на основе органогелей и композитов органогель-гидрогель. Скаффолды были подвержены клеточным тестам с целью изучения присоединения и роста раковых клеток человека HeLa.

Органогели, полученные методом фотополимеризации, проявили свойства набухания и сжатия в различных растворителях. Эффективность полимеризации выбранных составов была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии и реологических исследований. Повышенная биосовместимость органогелей была осуществлена с помощью использования олеиновой кислоты в качестве растворителя. Органогели на основе олеиновой кислоты продемонстрировали рН-чувствительность, а также амфифильное поведение и могут быть использованы в качестве селективных мембран. Полученные бигели демонстрируют контролируемое и обратимое набухание и сжатие в зависимости от полярности растворителя, механическую устойчивость межфазной границы и являются перспективными для создания многофункциональных актуаторов. В ходе работы были оптимизированы параметры 3D-печати использованных составов.

Таким образом, получены уникальные составы суспензий органогелей и композитов на их основе, пригодные для фотополимеризации и 3D-печати структурированных мягких гидрофобных полимеров.

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

1. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Орлов Н.К., Зуев Д.М., Кузина М.А., Милькин П.А. *Резорбируемые керамические композиты в системе $Ca_3(PO_4)_2$ - $CaNaPO_4$ - $CaKPO_4$* // **Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018)**, 8-12 октября 2018, Воронеж, Россия, Тезисы
2. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И., Климашина Е.С., Кнотько А.В., Гаршев А.В., Кукуева Е.В. *Синтез микрокристаллического трикальциевого фосфата для остеокондуктивной биокерамики* // **Всероссийское совещание "Биоматериалы в медицине"**, 18 декабря 2017, Москва, Россия, Тезисы
3. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Синтез порошков фосфатов кальция в неводных средах для изготовления остеокондуктивной резорбируемой биокерамики* // **Сборник материалов XXVII Менделеевского конкурса студентов-химиков**, 23-28 апреля 2017, Уфа, Россия, Тезисы
4. Путляев В.И., Ларионов Д.С., Кузина М.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В.. *Нанокристаллические порошки фосфатов кальция, синтезированные в неводных средах* // **Материалы VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи (НАНО 2016)**, 22-25 ноября 2016, Москва, Россия, Сборник тезисов, С.121-122
5. Kuzina M., Larionov D., Putlyaev V. *Microcrystalline calcium phosphate synthesis in non-aqueous medium* // **CHALLENGES AND PROSPECTS FOR SOLID STATE CHEMISTRY (CPSSC-2016)**, 9-10 сентября 2016, Севилья, Испания, Сборник тезисов, С. 17
6. Путляев В.И., Кузина М.А., Ларионов Д.С., Сафронова Т.В., Климашина Е.С., Зуев Д.М., Евдокимов П.В., Тихонов А.А. *Синтез порошков фосфата кальция в неводных средах* // **Физико-химические основы разработки новых материалов и инновационных технологий**, 21-23 апреля 2016, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 65-66

7. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Ильина А.А. *Синтез микрокристаллических фосфатов кальция с заданным составом в сольво- и ионотермальных условиях*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016»**, 11-15 апреля 2016, Москва, Россия, Тезисы
8. Kuzina M., Larionov D., Klimashina E., Safronova T., Putlyayev V. *Mixed-anionic calcium phosphate powders for bioresorbable ceramics*// **11th Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015**, 21-24 октября 2015, Нови Сад, Сербия, Сборник тезисов, С. 68
9. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Получение бифазной керамики на основе конденсированных фосфатов*// **Сборник материалов XXV Менделеевской конференции молодых ученых**, 19–25 апреля 2015, Томск, Россия, Сборник тезисов, С. 16
10. Кузина М.А., Ларионов Д.С., Путляев В.И. *Резорбируемая бифазная керамика на основе конденсированных фосфатов кальция*// **Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2015»**, 13–17 апреля 2015, Москва, Россия, Тезисы
11. Кузина М.А., Ларионов Д.С. *Синтез конденсированных фосфатов аммония как прекурсоров для получения бифазной керамики*// **Сборник материалов Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2014»**, 7–11 апреля 2014, Москва, Россия, Сборник тезисов, С. 59

3D-printed hydrophilic-hydrophobic polyacrylate-based scaffolds for tissue engineering

Kuzina M.A.

Supervisors: Assoc.Prof., Ph.D. Putlayev V., Prof. Dr. Levkin P. A.

Development of hydro- and organogel-based composites in combination with inorganic fillers provides an opportunity to obtain materials with enhanced mechanical properties, which can be suitable for biomedical applications. Scaffolds combining properties of calcium phosphates and soft polymers are characterized by high cell adhesion level in comparison with widely investigated inorganic materials. Additive technology techniques, such as 3D printing, are one of the methods for obtainment of these composites. 3D printing is a fast and relatively cheap approach, which allows to create complex structures based on a wide range of polyacrylates and acrylates.

In this work hydrogels and organogels based on acrylates and metacrylates were obtained. Bi-layered hydrogel-organogel composites (bigels) were synthesized by hydrogel polymerization on the organogel surface. Processes of hydrogel and organogel photopolymerization, as well as the influence of composition, conditions and solvents were investigated. Obtained suspensions were utilized for the creation of hydrogel-, organogel- or composite-based 3D structures by projection stereolithography. Polymer suspension composition was confirmed by IR-spectroscopy, optical properties were studied using UV-vis spectroscopy. Wettability of the polymers was investigated. Scaffold prototypes for cell tests were created by 3D printing of organogels and organogel-hydrogel composites. Scaffolds were tested for cell attachment and growth using human tumor cells HeLa.

Photopolymerized organogels show swelling-deswelling properties in various solvents. Polymerization efficiency was confirmed using IR-spectroscopy and rheological investigations. Improved biocompatibility of organogels was realized using oleic acid as a solvent. Oleic acid based organogels demonstrate pH-responsive behavior and reversible swelling-deswelling and can be utilized as a selective membrane. Synthesized bigels show controllable

and reversible swelling-deswelling behaviour depending on the polarity of the solvent, mechanical stability of the interphase and proved to be promising candidates for multifunctional actuator creation. In this work, 3D printing parameters for chosen compositions were optimized.

Thus, unique organogel and composite suspensions were obtained, which can be used for photopolymerization and 3D printing of structured soft hydrophobic-hydrophobic polymers.

Тампонажные материалы на основе гелей модифицированного полиакриламида с неорганическими сшивающими агентами

Коротков Р.Ф.

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

В современном мире все более остро встают вопросы об использовании тампонажных материалов в различных областях, таких как строительство, альтернативная энергетика, добыча полезных ископаемых. Они должны характеризоваться управляемым временем отверждения, низкой вязкостью исходного раствора, высокими механическими свойствами. В зависимости от применения тампонажных материалов требуемые свойства могут сильно отличаться. К примеру, в нефтедобывающей промышленности избыточное количество воды может быть причиной низкого уровня добычи, коррозии оборудования, загрязнения окружающей среды. Глушение воды представляет важную задачу, позволяющую увеличить прибыли и экологичность нефтедобывающих компаний.

Гидрогели модифицированного полиакриламида являются одним из наиболее эффективных средств для глушения воды в нефтегазовых резервуарах ввиду высокого водопоглощения, управляемого времени гелирования и низкой токсичности. Кросслинкером для полиакриламида могут быть как органические сшивающие агенты, так и ионы металлов. Ионы поливалентных металлов более эффективны в резервуарах с низкими температурами (до 50 °С). Сшивка разных цепей гидролизованного полиакриламида образуется за счет образования карбоксильных комплексов введенных в тампонажный материал ионов поливалентных металлов. На данный момент наиболее используемым кросслинкером является ацетат хрома (III). Основным трендом является разработка систем с управляемым временем гелирования, устойчивостью к агрессивным средам и хорошими механическими свойствами гидрогелей.

Таким образом, целью данной работы стало изучение влияния ионов Cr^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} и лигандов-ингибиторов на процесс гелирования тампонажных жидкостей на основе модифицированного полиакриламида и на свойства получаемых гелей. Особое внимание было обращено на ингибирование процесса сшивки за счет анионных лигандов, которые образуют комплексы с ионами металлов (ацетаты, ацетилацетонаты, лактаты), что позволяет варьировать скорость гелирования потенциального тампонажного материала.

Предварительные выводы о времени гелирования образцов делали, основываясь на данных бутылочного теста. Кинетику сшивки исследовали по зависимости модуля сдвига от времени. Температурная устойчивость комплексов была определена методами ДСК и ТГА. Недостающие данные по константам устойчивости комплексов (кросслинкеров) были определены методом рН-метрического титрования.

Использование лигандов позволяет избежать синерезиса гелей. Максимальная скорость гелирования наблюдалась для смесей с использованием лактата и ацетата

хрома (III), а также лактата алюминия в качестве сшивающих агентов. При понижении pH время гелирования возрастает, что также наблюдается при снижении молекулярной массы полимера. При уменьшении соотношения $Me^{n+}:COO^-$ ухудшаются механические свойства образца после полного отверждения получаемого геля и увеличивается время гелирования.

По результатам работы были предложены тампонажные жидкости с временами гелирования от 5 минут до 17 дней. Также было проведено сопоставление времен жизни отверждаемых смесей с константами устойчивости комплексов ионов металлов с лигандами и была изучена термическая устойчивость полученных тампонажных материалов.

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

1. R.F. Korotkov, A.E. Baranchikov, O.V. Boytsova et al, *Selective hydrothermal microwave synthesis of various manganese dioxide polymorphs* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2016, 61, №2, p. 129–134, doi: 10.1134/s0036023616020091.
2. P.B. Dzhevakov, R.F. Korotkov, B.A. Bulgakov et al, *Synthesis and polymerization of disiloxane si–o–si-linked phthalonitrile monomer* // **Mendeleev Communications**, 2016, 26, p. 527–529, doi: 10.1016/j.mencom.2016.11.023.
3. R.F. Korotkov, A.E. Baranchikov, O.V. Boitsova, V.K. Ivanov, *Synthesis of nanocrystalline birnessite and cryptomelane by hydrothermal microwave method* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2015, 60, №11, p. 1299–1303, doi: 10.1134/S0036023615110108.
4. Коротков Р.Ф., Джеваков П.Б., Кепман А.В., *Синтез и полимеризация легкоплавких фталонитрильных мономеров, содержащих Si-O-Si фрагменты* // **VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры 2017**, МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 2017.
5. Коротков Р.Ф., Джеваков П.Б., *Синтез и полимеризация легкоплавких фталонитрильных мономеров содержащих гибкий дисилоксановый фрагмент* // **XXIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2017, секция "Инновации в химии: достижения и перспективы"**, Москва, 2017.
6. Коротков Р.Ф., А.В. Сулимов, П.Б. Джеваков и др., *Новая термостабильная матрица: получение и свойства* // **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции**, ИФХЭ РАН Москва, 2016, С. 65.
7. Коротков Р.Ф., *Получение 1,3-бис(4-(3,4-динитрилфенилокси)фенил)-1,1,3,3-тетраметилдисилоксана* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых : сборник тезисов**, Самарский государственный технический университет, Самара, 2016.
8. Коротков Р.Ф., *Получение низкоплавких фталонитрильных связующих, содержащих линкер дисилоксанового мостика* // **Ломоносов-2016: XXIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых**, Москва, МГУ имени М.В. Ломоносова, 2016.

Plugging materials based on modified polyacrylamide gels crosslinked with inorganic agents

Korotkov R.F.

Supervisor: PhD, professor assistant Kovalenko N.A.

Nowadays, more and more acute questions arise about the use of plugging materials in various fields, such as construction, alternative energy, mining. Plugging materials should possess such properties as controlled curing time, low viscosity of the initial solution, high mechanical properties. Depending on the use the required properties could differ. For example, in the oil industry excess water may cause low production, corrosion of equipment, environmental pollution. Water shut off can increase profits and reduce costs, as well as improve the environmental friendliness of oil producers.

Modified polyacrylamide hydrogels are one of the most effective tool for water shut off in oil tanks due to high water absorption, controlled gelation time and low toxicity. There are two types of cross-linking agents for polyacrylamide hydrogels: organic agents and polyvalent metal ions. Metal ions are more effective in tanks with low temperatures (up to 50 °C). Cross-linking of different chains of hydrolyzed polyacrylamide is formed by the formation of carboxylic complexes. By now, the most studied cross-linker is chromium (III) acetate. The main researches are focused on the development of plugging liquids with controlled gelation time, resistance to aggressive media and mechanical properties.

In this context, the aim of this work is to study the effect of Cr^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} ions and inhibitor ligands on the gelling process of plugging liquids based on hydrolyzed polyacrylamide, and on the properties of obtained gels. Particular attention was paid to the inhibition of the crosslinking process due to anions-ligands (acetates, acetylacetonates, lactates) forming complexes with metal ions, which allows to vary the gelling rate of the potential plugging material.

Gelation time of the samples was studied by the Sydansk's bottle test. The kinetics of gelling process was studied by the dependence of the shear modulus on time. The temperature stability of the complexes was determined by DSC and TGA. The missing data on complex stability constants were determined by pH-metric titration.

The use of the ligands allows to avoid syneresis of gels. The maximum gelling rate was observed for compositions such cross-linking agents as chromium (III) lactate and acetate, as well as aluminum lactate. As the pH decreases, the gelation time increases, which is also observed with a decrease in the molecular weight of the polymer. Decrease of the ratio of $\text{Me}^{n+}:\text{COO}^-$ causes increase of gelling time and also deterioration of mechanical properties after complete gelation.

By results of the work, plugging liquids with gelation times from 5 minutes to 17 days were developed. The gelation times of the mixtures were also compared with the stability constants of metal ion complexes with ligands. Thermal stability of the obtained plugging materials was studied.

Получение и свойства гидрогелей на основе полиакриламида с органическими сшивающими агентами

Сулимов А.В.

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

В настоящее время в различных отраслях промышленности (медицина, нефтедобыча и др.) большое значение имеет разработка полимерных материалов с заданными свойствами. В таких областях, как строительство и нефтедобыча основными требованиями к тампонажным материалам являются: высокое влагопоглощение, прочность, контролируемая вязкость смеси, минимальное воздействие на окружающую среду. Подобным сочетанием свойств обладают гидрогели на основе полиакриламида (ПАА) и органических кросс-линкеров. Гидрогели – это материалы с полимерной основой, отличающиеся способностью поглощать и удерживать большое количество воды за счет трехмерной сшитой структуры. Образование сшитой структуры возможно при использовании как органических сшивающих агентов, таких как формальдегид и его производные, так и неорганических солей поливалентных металлов.

Таким образом, целью данной работы стало исследование сшивки полиакриламида с использованием формальдегида и его производных в качестве сшивающих агентов, с дальнейшим исследованием кинетики отверждения, реологических и механических свойств получаемых гидрогелей. Были поставлены следующие задачи: исследование кинетики сшивки ПАА на основе изменения модуля сдвига от времени, изучение влияния концентрации ПАА и соотношения ПАА:сшивающий агент на время гелеобразования и свойства получаемого гидрогеля, а также механических испытаний.

Для проведения сшивки ПАА было предложено использование диметилолмочевины и формальдегида в качестве сшивающих агентов. В ходе работы использовались частично гидролизованной ПАА производства ООО «АКРИПОЛ», диметилолмочевина производства «Wuhan Kemi-Works Chemical Co., Ltd» и водный раствор формальдегида, стабилизированный метанолом. Изучение сшивки производили методом определения модуля накопления материала в процессе гелеобразования на реометре Anton Paar в режиме осцилляции. Механические свойства полученных материалов определялись по стандарту ASTM D412 на разрывной машине Tinius Olsen.

В результате была показана возможность и эффективность применения диметилолмочевины в качестве сшивающего агента для ПАА, изучено изменение реологических свойств от времени, и определены кинетические параметры реакции сшивки. Кроме того, были изучены механические характеристики полученных гидрогелей. Проведено сопоставление результатов системы ПАА-диметилолмочевина с системой ПАА – формальдегид.

Таким образом, применение органических сшивающих агентов перспективно для получения полимерных гидрогелей на основе ПАА с предсказуемыми реологическими и механическими свойствами. Дальнейшее изучение процесса гелеобразования может позволить получить полноценную модель, с возможностью предсказывания конечных свойств материала на основе исходных соотношений компонентов.

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

1. Guseva D. V., Rudyak V. Y., Komarov P. V., Sulimov A.V. et.al., *Crosslinking mechanisms, structure and glass transition in phthalonitrile resins: Insight from computer multiscale simulations and experiments* // **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 2018, Vol. 58, no. 5., P. 362–374

2. Bulgakov B. A., Sulimov A. V., Babkin A. V. et al., *Dual-curing thermosetting monomer containing both propargyl ether and phthalonitrile groups* // **Journal of Applied Polymer Science**, 2017, Vol. 133, P. 44786.
3. Bulgakov B. A., Sulimov A. V., Babkin A. V. et al., *Flame-retardant carbon fiber reinforced phthalonitrile composite for high-temperature applications obtained by resin transfer molding* // **Mendeleev Communications**, 2017, Vol. 27, no. 3, P. 257–259.
4. Belsky K. S., Sulimov A. V., Bulgakov B. A. et al., *Hydrolysis rate constants and activation parameters for phosphate and phosphonate-bridged phthalonitrile monomers under acid, neutral and alkali conditions* // **Data in Brief**, 2017, Vol. 13, P. 10–17.
5. Babkin A. V., Sulimov A. V., Bulgakov B. A., Kepman A. V., *Phosphorus-containing phthalonitrile resin for vimp and rtm processing* // **SAMPE Conference Proceedings. United States**, United States, 2017, P. 713–724.
6. Bulgakov B., Sulimov A., Babkin A. et al., *Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process* // **Journal of Composite Materials**, 2017.
7. Bulgakov B. A., Babkin A. V., Dzhevakov P. B., Bogolyubov A.A., Sulimov A.V. et al., *Low-melting phthalonitrile thermosetting monomers with siloxane and phosphate bridges* // **European Polymer Journal**, 2016, no. 84, P. 205–217.
8. Бабкин А., Сулимов А., Булгаков Б., *Высокотермостойкие фталонитрильные матрицы и полимерные композиционные материалы на их основе* // **VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры – 2017. Тезисы докладов**, 2017, С. 29.
9. Сулимов А. В., Булгаков Б. А., *Легкоплавкие фосфорсодержащие фталонитрильные мономеры и полимерные матрицы на их основе* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2017 / Отв. ред. А.И. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. [Электронный ресурс], Т. 1 из ISBN 978-5-317-05504-2., МАКС Пресс Москва, 2017**
10. Сулимов А. В., Булгаков Б. А., Бабкин А. В., *Полимерные матрицы на основе легкоплавких фосфорсодержащих фталонитрильных мономеров* // **VII Всероссийская Каргинская конференция Полимеры – 2017. Тезисы докладов**, 2017, С. 190
11. Сулимов А., Булгаков Б., *Получение углепластиков на основе фталонитрильных матриц по препреговым технологиям и методом вакуумной инфузии* // **XXVII Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Уфа, 2017, ISBN 978-5-94524-178-7, Издательство "Диалог", 2017, С. 115.**
12. Сулимов А. В., Булгаков Б. А., *Высокотемпературный углепластик на основе фталонитрильного связующего, полученный методом вакуумной инфузии* // **XXVI Менделеевская конференция молодых ученых: сборник тезисов, Самарский государственный технический университет, Самара, 2016, С. 110.**
13. Коротков Р. Ф., Сулимов А. В., Джеваков П. Б. и др., *Новая термостабильная матрица: получение и свойства* // **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции, ИФХЭ РАН, Москва, 2016, С. 65.**
14. Сулимов А. В., Солопченко А. В., *Получение композиционного материала методом вакуумной инфузии на основе высокотемпературного связующего* // **Материалы Международного молодежного научного форума ЛОМОНОСОВ-2016 / Под ред. И. А. Алешковский. — Т. 1 из [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2016, Москва.**
15. Сулимов А. В., Булгаков Б. А. *Формование углепластика на основе фталонитрильного связующего методом вакуумной инфузии* // **Структура и динамика молекулярных систем: сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции, ИФХЭ РАН, Москва, 2016, С. 126.**

Preparation and properties of hydrogels based on polyacrylamide with organic crosslinking agents

Sulimov A.V.

Supervisor: PhD, ass. professor Kovalenko N.A.

Nowadays, in various industries (such as medicine, oil production, etc.) the development of polymeric materials with desired properties is one of the most important problems. In such areas as oil production and construction, the main requirements for plugging materials are: high moisture absorption, mechanical strength, ability to control viscosity of the mixture, minimal environmental impact. Hydrogels based on polyacrylamide (PAA) with organic cross-linkers have similar combination of properties. Hydrogels are materials with polymer base, characterized by the ability to absorb and retain a large amount of water due to the three-dimensional cross-linked structure. Formation of three-dimensional cross-linked structure is possible by using of cross-linking agent – organical, such as formaldehyde or its derivatives, or inorganic salts of polyvalent metals.

The aim of this work is to study the cross-linking of polyacrylamide by using formaldehyde and its derivatives as cross-linking agents, with further study of the kinetics of gelation, and rheological and mechanical properties of the obtained hydrogels. To achieve the goal, the tasks of studying the kinetics of the PAA crosslinking process based on the change of the storage modulus from the time, studying the effect of the PAA concentration and the PAA:cross-linking agent ratio on the time of gel formation and the properties of the obtained hydrogels, and also determination of mechanical properties were set.

In the course of the work, the using of dimethylolurea and formaldehyde as cross-linking agents was proposed. Partially hydrolyzed PAA produced by LLC "AKRIPOL", dimethylolurea produced by "Wuhan Kemi-Works Chemical Co. Ltd" and the solution of formaldehyde, stabilized by methanol were used "as is". Cross-linking process was studied by the measuring the change of storage modulus from time of gelation on the Anton Paar rheometer in the oscillation mode. The mechanical properties of the obtained materials were measured according to ASTM D412 on the Tinius Olsen universal testing machine.

As the result of this work, the possibility and effectiveness of using dimethylolurea as a crosslinking agent for PAA was shown, the changes in rheological properties from time were studied and kinetic parameters of cross-linking reaction were determined. Also, mechanical characteristics of obtained hydrogels were studied. Comparison of the results of PAA-dimethylolurea system to the PAA-formaldehyde system was made.

Thus, the using of organic crosslinking agents may be promising for the production of polymer hydrogels based on PAA with predictable rheological and mechanical properties for various industries. Further study of the gelation process can provide a complete kinetic model based on the initial component ratios, with the ability to predict the properties of the material.

Отвердители эпоксидных смол на основе модифицированных аминофенолов, содержащих фталонитрильные группы

Мазин В.А.

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

Композиционные материалы становятся все более важными для аэрокосмической промышленности. На сегодняшний день на детали из армированных волокном пластмасс приходится более 50% массы современного самолета. Использование компо-

зитных материалов вместо металлов уменьшает вес самолета и, таким образом, сокращает количество требуемого топлива. Необходимо, чтобы на фоне легкости материал удовлетворял прочностным характеристикам и имел возможность функционировать при повышенных температурах. Фталонитрильные матрицы обладают достаточно высокой термической стабильностью среди зарегистрированных матриц полимерных композиционных материалов. К недостаткам можно отнести плохую обрабатываемость, которая вызвана высокой температурой плавления и длительным сроком отверждением, а также, высокую хрупкость фталонитрильного полимера. Проблема хрупкости и избыточной вязкости может быть решена введением в состав фталонитрильных матриц подвижных алифатических фрагментов.

Целью нашей работы было получение новых полимерных матриц и полимерных композиционных материалов на их основе для создания высокопрочных полимерных композиционных материалов с высокими физико-механическими свойствами с широкой областью применения в высокотемпературных условиях.

Для реализации поставленной цели необходимо было выполнить ряд следующих задач: получить модифицированные аминифенолы, содержащие фталонитрильные фрагменты; провести синтез замозащивающегося мономера, включающего пропаргильные и фталонитрильные группы; получить полимерные композиционные материалы на основе пропаргил/фталонитрильной матрицы; получить полимерные композиционные материалы, в качестве матрицы которого будет выступать отвержденная модифицированным фталонитрильными фрагментами аминифенолом, эпоксидная смола особого назначения УП-643.

В ходе выполнения данной работы были впервые синтезированы новые пропаргил/фталонитрильные бифункциональные мономеры, проведено их отверждение и исследованы их механические и термические свойства. Получено связующее на основе эпоксидной смолы особого назначения УП-643 и аминифенола, модифицированного фталонитрильными группами. На основе полученной полимерной матрицы изготовлены полимерные композиционные материалы и исследованы их механические свойства. Показано преимущество полимерных композиционных материалов, с полимерной матрицей, включающей фталонитрильные фрагменты.

Разработанные новые фталонитрильные связующие с уникальным комплексом свойств позволили изготовить высокотемпературные полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон. Полученные образцы обладают высокой прочностью при различных характерах нагружения, сохраняющейся в широком диапазоне температур до 400°C. Разработанные полимерные матрицы позволяют расширить область применения полимерных композиционных материалов в высокотемпературных условиях.

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/87063165/>):

1. Мазин В.А., Федотов И.К., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., *Керамические материалы в системе CaO-P₂O₅ на основе порошков, синтезированных из карбоната кальция и смеси фосфорной и молочной кислот* // **XVI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2017, с. 93-94
2. Мазин В.А., Федотов И.К., Калугин Д.И., Нечаусов С.С., *Экстрагенты редкоземельных элементов на основе алкоксифосфазенов* // **XVII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям»**, 2018, с. 74-75
3. Мазин В.А., Сафронова Т.В., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., *Порошки, синтезированные из карбоната кальция и смеси фосфорной и молочной кислот, для*

Epoxy resins hardeners based on modified aminophenols containing phthalonitrile groups

Mazin V.A.

Supervisor: Ph.D., Senior Scientist Kalugin D.I.

Composite materials are becoming increasingly important to the aerospace industry. To date, parts made of fiber-reinforced plastics account for more than 50% of the mass of modern aircraft. The use of composite materials instead of metals reduces the weight of the aircraft and, thus, reduces the amount of fuel required. It is necessary that, against the background of lightness, the material should satisfy the strength characteristics and be able to function at elevated temperatures. Phthalonitrile matrices have a sufficiently high thermal stability among the registered matrices. The disadvantages include poor workability, which is caused by a high melting point and long curing time, as well as high brittleness of phthalonitrile polymer. The problem of brittleness and excessive viscosity can be solved by introducing mobile aliphatic fragments into the composition of phthalonitrile matrices.

The aim of our work was to obtain new polymer matrices and polymer composites based on them to create high-strength polymer composites with high physicomechanical properties with wide spreading in high-temperature conditions.

To accomplish this goal it was necessary to perform a number of the following tasks: to obtain modified aminophenols containing phthalonitrile fragments; to synthesize a freezing monomer comprising propargyl and phthalonitrile groups; get polymer composite materials based on the propargyl / phthalonitrile matrix; to obtain polymer composite materials, the matrix of which will be UP-643 epoxy resin, cured with modified phthalonitrile fragments aminophenol, as a matrix.

In the course of this work, new propargyl/phthalonitrile bifunctional monomers were synthesized for the first time, they were cured and their mechanical and thermal properties were investigated. The obtained binder based on epoxy resin special purpose UP-643 and aminophenol, modified phthalonitrile group. Based on the obtained polymer matrix, polymer composite materials were manufactured and mechanical properties were investigated. The advantage of polymer composites with a polymer matrix including phthalonitrile fragments is shown.

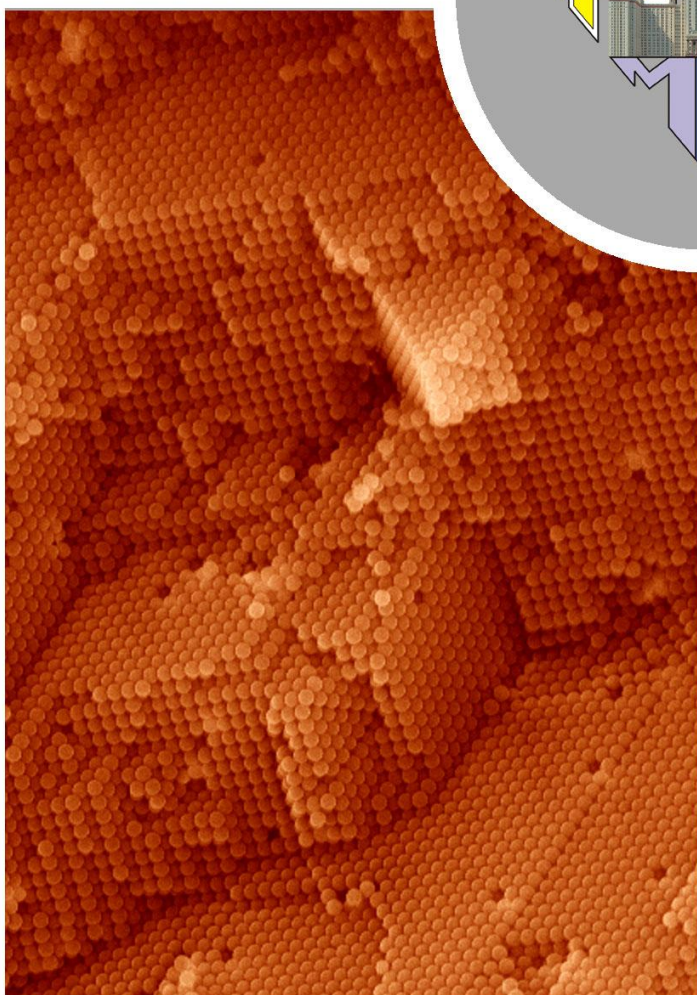
Developed new phthalonitrile binders with a unique set of properties made it possible to manufacture high-temperature polymer composite materials based on carbon fibers. The obtained samples have high strength with in a wide range of temperatures up to 400°C. The developed polymer matrices make it possible to fundamentally expand the scope of application of polymer composite materials in high-temperature conditions.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

A series of horizontal dotted lines for taking notes.



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