

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

Студенческая научная конференция

Научно-исследовательская
работа студентов
в 7 семестре

22-23 января 2018 года
Тезисы докладов. Фоторепортаж.

Москва, 2018

Mag = 5.00 K X

2µm

ENT = 20.00 kV
WD = 9 mm

Signal A = QBSD
Photo No. = 5386

Date : 18 May 2018
Time : 14:50:47

**Научно-исследовательская работа студентов в 7 семестре.
Тезисы докладов на студенческой научной конференции**

ФНМ МГУ, Москва, 22-23 января 2018 года

Тезисы предоставлены студентами 4-го курса ФНМ МГУ (ФНМ-2014¹).

Тексты тезисов согласованы с научными руководителями студентов 4-го курса ФНМ МГУ (ФНМ - 2014).

Настоящий сборник тезисов представляет собой отчет о конференции и содержит тезисы докладов и фоторепортаж о конференции.

Сборник подготовила Сафронова Т.В., к.т.н., с.н.с., куратор 4-го курса ФНМ (ФНМ-2014)
Фотографии – Мухин Е.А.

На обложке микрофотография скола композиционной керамики, фазовый состав которой представлен $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, после обжига при 1100°C в течение 4 часов. Образец керамики был получен студентом 4-го курса ФНМ МГУ Мухиным Е.А. (научный руководитель Сафронова Т.В.). Микрофотография сделана к.х.н., сотрудником Института механики МГУ Филипповым Я.Ю. на электронном микроскопе LEO SUPRA (Carl Zeiss, Германия).

Сафонова Т.В.
ФНМ МГУ
Январь-Май, 2018 г.
МГУ, Ленинские горы, д.1.
Москва, Российская Федерация

¹ год поступления 2014

Научные конференции студентов на факультете наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ) – являются многолетней традицией. В соответствии с учебным планом (специальность 020300 - «Химия, физика и механика материалов») студенты с первого курса выполняют исследовательскую работу в действующих научных группах. Необходимым качеством для ученого является умение кратко изложить суть своей работы, умение обосновать целесообразность исследования и ярко и убедительно представить полученные данные.

Настоящий сборник содержит тезисы докладов зимней научной студенческой конференции студентов 4-го курса ФНМ-2014, которая состоялась 22-23 января 2018 года. В научной сессии приняли участие 26 студентов группы ФНМ-2014. Настоящий сборник тезисов – своеобразный отчет студентов группы ФНМ-2014 о научно-исследовательской работе, выполненной в 7-м семестре.

Зимняя конференция в 7 семестре может быть рассмотрена, как контрольная точка для студентов, неотрывно от учебного процесса выполняющих квалификационную работу бакалавра. Студенты 4 курса ФНМ будут защищать свою квалификационную работу на соискание степени бакалавра в июне 2018 года.

Комиссия оценивала работу студентов и их доклады по следующим критериям: оформление доклада и тезисов; содержательность доклада и тезисов; краткость и информативность ответов на вопросы; очевидность перспективы успешной защиты в июне 2018 г. Комиссия, заслушавшая доклады студентов, признала актуальность представленных исследований.

По результатам конференции все выступившие студенты получили зачет по предмету, название которого в ведомости и зачетной книжке студентов записано как «Учебная научно-исследовательская практика»

http://www.fnm.msu.ru/images/files/documents/bacalavr/Stud1_bac_4year_2016.pdf

Желаю всем начинающим ученым (студентам ФНМ МГУ) систематической, плодотворной, творческой работы, которая и обеспечит незыблемую устойчивость отечественной науки высоких достижений под присмотром и чутким руководством доброжелательных наставников!

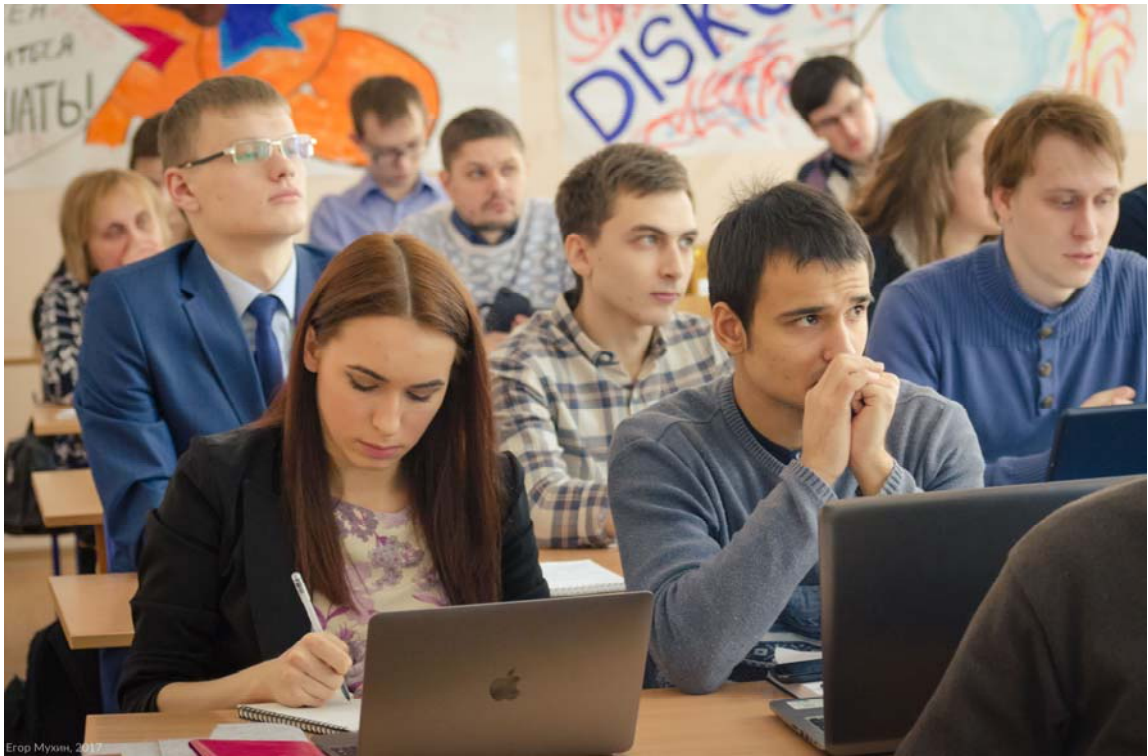
Сафронова Татьяна Викторовна
к.т.н., доц., с.н.с.,
куратор 4-го курса ФНМ
МГУ имени М.В.Ломоносова

Зимняя научная конференция студентов 4 курса ФНМ МГУ
День 22 января 2018 г.

№	Время	ФИО	Название работы
1	11:00	Колодяжная Юлия Владимировна	Разработка синтетического подхода к новым гетероциклическим соединениям с флуоресцентными свойствами и биологической активностью на основе пиридин N-оксида
2	11:15	Гордеева Елена Олеговна	Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах
3	11:30	Ярчук Анна Романовна	Покрывание частиц феррофосфата лития проводящим полимером и свойства катодного материала на их основе
4	11:45	Тишкина Анна Андреевна	Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива
5	12:00	Архипин Анатолий Сергеевич	Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат
6	12:15	Кузовчиков Семён Валерьевич	Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $H_2O - LiCl - Li_2SO_4$
7	12:30	Нестеров Александр Владимирович	Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима
<i>перерыв 30 минут</i>			
8	13:15	Садиков Илья Сергеевич	Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость
9	13:30	Мухин Егор Алексеевич	Низкотемпературная резорбируемая керамика в системе $CaO - P_2O_5 - Na_2O$, полученная с использованием формования из высококонцентрированных суспензий
10	13:45	Асландуков Андрей Николаевич	Комплексы тербия и европия с замещенными бензойными кислотами и их применение в органических светодиодах
11	14:00	Кошелёв Даниил Сергеевич	Синтез и люминесцентные свойства координационных соединений лантанидов с некоторыми гетероароматическими карбоновыми кислотами
12	14:15	Кузенкова Анастасия Сергеевна	Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов
13	14:30	Колесников Ефим Андреевич	Синтез и оптические свойства твердых растворов в тройной системе $CsI - CuI - AgI$

**Зимняя научная конференция студентов 4 курса ФНМ МГУ
День 23 января 2018 г.**

№	Время	ФИО	Название работы на русском языке
1	11:00	Акуленко Алёна Алексеевна	Мессбауэровское исследование силикатов и фосфатов с пространственно-модулированными магнитными структурами
2	11:15	Кузнецова Анастасия Андреевна	Легирование полупроводниковых полимеров высшими фторидами фуллерена C ₆₀
3	11:30	Сотничук Степан Владимирович	Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур
4	11:45	Старостин Леонид Юрьевич	Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами N,N'O,O'-типа методами ЯМР и ИК
5	12:00	Игнатъев Иван Алексеевич	Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с клатратоподобными структурами
6	12:15	Гурьянов Константин Евгеньевич	Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам
7	12:30	Милькин Павел Алексеевич	Керамические биоккомпозиты в системе Ca ₃ (PO ₄) ₂ – CaNaPO ₄ – CaKPO ₄
<i>перерыв 30 минут</i>			
8	13:15	Берсенёва Анна Александровна	Сложные оксиды РЗЭ со структурой PbSb ₂ O ₆
9	13:30	Чайкун Ксения Викторовна	Исследование комплексов лантанидов с ди-о-галогенанилидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Получение новых люминесцентных материалов
10	13:45	Хворостинин Евгений Юрьевич	Сопоставление свойств 3- и 4-замещенных N-этил анилидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты как новых материалов для экстракционного разделения f-элементов
11	14:00	Санин Алексей Олегович	Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ и Li _{1,5} Al _{0,5} Ge _{1,5} (PO ₄) ₃
12	14:15	Пахотина Маргарита Сергеевна	Уточнение границ существования фаз LiXV ₂ O ₅ при электрохимическом внедрении лития в V ₂ O ₅
13	14:30	Иголина Елена Дмитриевна	Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO ₂ для применения в косметике









Состав жюри зимней научной конференция студентов 4 курса ФНМ МГУ

День 22 января 2018 г.

1. Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова
2. Иткис Даниил Михайлович, к.х.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова
3. Шляхтин Олег Александрович, к.х.н., в.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова
4. Брылев Олег Александрович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова
5. Чернявский Андрей Станиславович, к.т.н., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова
6. Фадеева Инна Вилоровна, к.х.н., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова
7. Фомин Александр Сергеевич, к.т.н., с.н.с., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова

День 23 января 2018 г.

1. Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова
2. Иткис Даниил Михайлович, к.х.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова
3. Чаркин Дмитрий Олегович, к.х.н., МГУ имени М.В.Ломоносова
4. Брылев Олег Александрович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова
5. Чернявский Андрей Станиславович, к.т.н., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова
6. Луконина Наталья Сергеевна, к.х.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова
7. Поляков Александр Юрьевич, специалист, МГУ имени М.В.Ломоносова



Путляев Валерий Иванович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова



Брылев Олег Александрович, к.х.н., доц., МГУ имени М.В.Ломоносова



Егор Мухомин, 2017

Иткис Даниил Михайлович, к.х.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова



Егор Мухомин, 2017

Шляхтин Олег Александрович, к.х.н., в.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова



Фадеева Инна Вилоровна, к.х.н., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова



Чаркин Дмитрий Олегович, к.х.н., МГУ имени М.В.Ломоносова



Луконина Наталья Сергеевна, к.х.н., с.н.с., МГУ имени М.В.Ломоносова



Фомин Александр Сергеевич, к.т.н., с.н.с., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова



Чернявский Андрей Станиславович, к.т.н., ИМЕТ РАН имени А.А.Байкова



Поляков Александр Юрьевич, специалист, МГУ имени М.В.Ломоносова

Колодяжная Юлия Владимировна



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

Разработка синтетических подходов к новым
гетероциклическим соединениям с флуоресцентными
свойствами и биологической активностью на основе
пиримидин *N*-оксида

Студентка IV курса ФНМ
Колодяжная Юлия

Руководитель:
к.х.н. с.н.с. Седенкова К.Н.

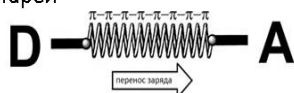
Химический факультет. Кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза.
Лаборатория органического синтеза

Свойства и практическое применение пиримидинов

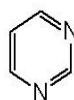
Создание структур с переносом заряда

Используется для создания^[1]:

- супрамолекулярных структур
- сенсоров
- жидких кристаллов
- сенсibilizаторов для солнечных батарей



- Более сильный акцептор электронной плотности
- Более активно проявляются нелинейно-оптические эффекты второго порядка

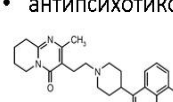


- π-дефицитный гетероцикл
- протонирование
- образование водородных связей
- хелатирование

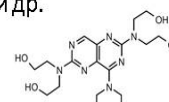
Разработка лекарственных препаратов

Используется для создания препаратов^[2]:

- противораковых
- противовирусных и терапии ВИЧ
- антибиотиков
- антипсихотиков и др.

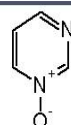


Ризоперидон
(антипсихотик)



Мопидамол
(противораковое)

- Низкая синтетическая доступность
- Мало изучены



[1] S. Achelle, N. Plé. Pyrimidine Ring as Building Block for the Synthesis of Functionalized π-Conjugated Materials. *Current Organic Synthesis*, 2012, 9, 163-187
 [2] K. S. Jain et al. Biological and medicinal significance of pyrimidines. *Current Science*, 2006, 6, 793-803



к.х.н., с.н.с. Седенкова Ксения Николаевна

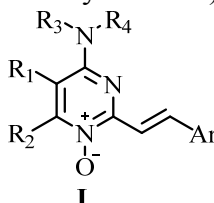
Разработка синтетических подходов к новым гетероциклическим соединениям с флуоресцентными свойствами и биологической активностью на основе пириимидин *N*-оксида

Колодяжная Ю.В.

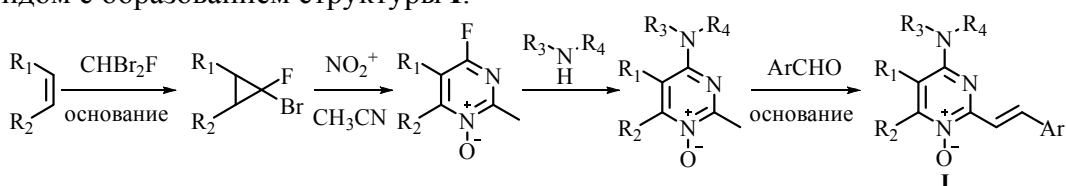
Руководитель: к.х.н., с.н.с. Седенкова К.Н.

Производные пириимидина играют исключительно важную роль в живой природе и, в первую очередь, за счет структурной близости к природным азотистым основаниям обладают широким спектром биологической активности. Кроме того пириимидиновый фрагмент, проявляющий выраженные свойства π -акцептора, используется для создания структур с внутримолекулярным переносом заряда, нашедших применение в различных областях науки и техники. Пириимидин *N*-оксид представляет собой еще более электронодефицитную гетероциклическую систему, что делает его производные перспективными объектами для исследования. Однако в настоящий момент информация о производных пириимидин *N*-оксидов ограничена в связи с низкой синтетической доступностью этих соединений.

В связи с этим **целью** данной работы является разработка синтетического подхода к ранее неизвестным производным пириимидин *N*-оксида, обладающим практически значимыми биологической активностью и флуорофорными свойствами. Основной **задачей** является синтез серии структур типа **I**, изучение их фотофизических свойств и биологической (противовирусной и противоопухолевой) активности.

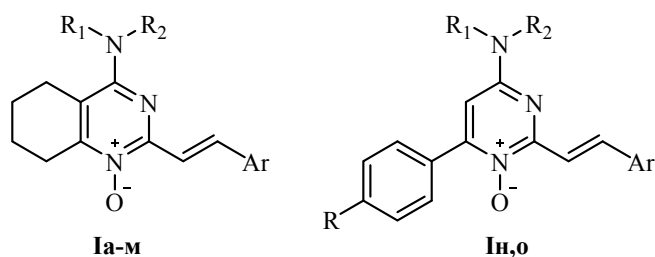


Для достижения поставленной цели был разработан препаративный метод синтеза стирилпириимидин *N*-оксидов типа **I**. Ключевыми стадиями синтеза были 1) гетероциклизация 1,1-дигалоциклопропана; 2) ароматическое нуклеофильное замещение в пириимидиновом кольце и 3) конденсация 2-метилпириимидин *N*-оксида с ароматическим альдегидом с образованием структуры **I**.



Для доказательства структуры целевых соединений и изучения их свойств были использованы следующие методы: ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием 2D-методик, HRMS, рентгеноструктурный анализ, УФ- и флуоресцентная спектроскопии, МТТ-тест на клеточных линиях HCT116 и MCF7.

В результате данной работы была получена серия не описанных ранее производных пириимидин *N*-оксида **Ia-o**. Их строение и состав были однозначно доказаны методами ЯМР-спектроскопии, а также HRMS и PCA.



Ia-м

In,o

Ar = фенил (**а**), (**л**), (**м**); 2,5-диметилфенил (**б**); 4-метоксифенил (**в**); 4-этоксифенил (**г**); 3,4,5-триметоксифенил (**д**); 4-формилфенил (**е**); -CH=CH-Ph (**ж**); 4-(2-фенилвинил)фенил (**з**); нафтил (**и**); 2-тиенил (**к**)

NHR₁R₂ = морфолин (**а**)-(**к**); анилин (**л**); (4-метокси)анилин (**м**)

Ar = фенил, NHR₁R₂ = морфолин, R = H (**и**); Br (**о**)

Было показано, что полученные соединения обладают флуоресцентными свойствами, изучены их фотофизические характеристики (зарегистрированы спектры поглощения и испускания, измерены квантовые выходы и коэффициенты поглощения) и найдены основные зависимости характеристик от структуры флуорофора. Для соединения **Ie**, содержащего карбонильную группу в *para*-положении фенильного фрагмента, максимум люминесценции был наиболее смещен в длинноволновую область ($\lambda_{em} = 600$ нм) и приближен к терапевтическому окну прозрачности тканей. Для ряда полученных пиридин *N*-оксидов, содержащих объемные заместители в положении 2 была обнаружена антипролиферативная активность по отношению к клеточным линиям HCT116 и MCF7.

Таким образом, в ходе дипломной работы был разработан метод синтеза ранее неизвестных стирилпиридин *N*-оксидов, получена серия новых гетероциклических соединений, обладающих флуорофорными свойствами (λ_{em}^{max} лежит в диапазоне 520–600 нм, квантовый выход – 1–30%) и проявляющих антипролиферативную активность, и найдены качественные зависимости между структурой гетероцикла и изучаемыми свойствами.

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



Гордеева Елена Олеговна

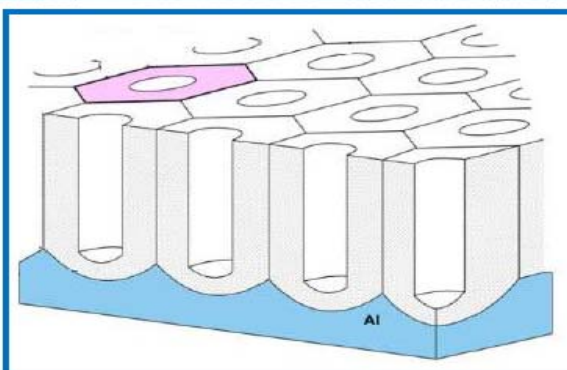


МГУ им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

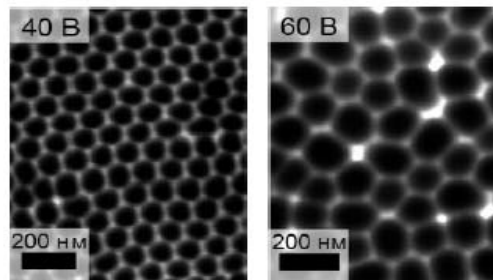
**Закономерности формирования
анодного оксида алюминия в
порообразующих электролитах**

Гордеева Елена Олеговна
Научные руководители:
к.х.н., м.н.с. Росляков И.В.,
к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Москва, 2018



0,3M H₂C₂O₄



➤ **Образование упорядоченных структур наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента, подобранных эмпирически**

Электролит	Напряжение, В	
0,3M H ₂ SO ₄	25	Nielsch, K. et al., NanoLetters, 2002, 2,677
0,3M (COOH) ₂	40	
0,1M H ₃ PO ₄	195	
0,3M (COOH) ₂	120-150	Lee, W. et al., Nature Materials, 2006, 5, 741



к.х.н., м.н.с. Росляков Илья Владимирович

Закономерности формирования анодного оксида алюминия в порообразующих электролитах

Гордеева Е.О.

Руководители: к.х.н., м.н.с. Росляков И.В.; к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.

Анодный оксид алюминия (АОА) – пористый материал, структуру которого можно представить в виде системы непересекающихся цилиндрических каналов нанометрового размера, которые располагаются по нормали к подложке, а в плоскости образца формируют двумерный гексагональный массив. Необходимо отметить, что вышеуказанная морфология наблюдается лишь для пористых пленок с определенными параметрами структуры (расстояние между порами – D_{int} , диаметр пор, пористость), формируемых в узком интервале условий анодного окисления. Это значительно ограничивает практическое использование АОА, в частности, в качестве мембран для газоразделения и жидкостной фильтрации, а также при создании одномерных фотонных кристаллов.

Целью настоящей работы является поиск закономерностей формирования АОА в порообразующих электролитах для разработки воспроизводимого способа контроля морфологии материала и формирования упорядоченных пористых структур в широком интервале условий анодного окисления.

В первой части работы методом линейной вольтамперометрии изучена природа лимитирующей стадии анодного окисления алюминия на примере 0,3 М раствора щавелевой кислоты. На зависимости плотности тока (j) от напряжения анодирования (U) при малых напряжениях наблюдается плато (скорость анодного окисления ограничивается химическими/электрохимическими процессами на границе раздела металл/оксид – режим I) с последующим резким ростом, проходом через максимум и выходом на стационарное значение (скорость анодного окисления ограничивается массопереносом в каналах АОА – режим II). Согласно данным растровой электронной микроскопии анодирование в указанных режимах характеризуется планарным фронтом роста системы пор, что является необходимым условием для формирования пористой структуры с малым количеством ветвящихся каналов и их гексагональной упаковкой в плоскости образца. Оксидные пленки, выращенные в смешанном режиме, обладают разупорядоченной пористой структурой из-за различной скорости роста прямых и разветвленных в верхней части каналов.

Во второй части работы найденные закономерности были использованы для целенаправленного выбора диапазона напряжений анодирования на основании данных линейной вольтамперометрии для формирования упорядоченных пористых структур в растворах серной и селеновой кислот:

- Для 0,3 М серной кислоты в дополнении к известным условиям упорядочения ($U = 25$ В, $D_{int} = 65$ нм – режим I) показано формирование гексагональной упаковки каналов в диапазоне напряжений от 40 до 60 В с $D_{int} = 75 \div 110$ нм (режим II).
- Для 2 М серной кислоты показана возможность формирования упорядоченных пористых структур с $D_{int} = 50 \div 60$ нм в диапазоне напряжений от 20 до 22 В (режим I), а также с $D_{int} = 70 \div 110$ нм в диапазоне напряжений от 40 до 60 В (режим II).
- Для 0,3 М селеновой кислоты упорядочение системы пор наблюдается при напряжениях около 50 В, $D_{int} \sim 105$ нм (режим I), а также в диапазоне напряжений от 60 до 100 В, $D_{int} = 115 \div 170$ нм (режим II).

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

Ярчук Анна Романовна



*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
Химический факультет
Кафедра высокомолекулярных соединений
Лаборатория биополимеров и полиэлектролитов*

Покрытие частиц феррофосфата лития проводящим полимером и свойства катодного материала на их основе



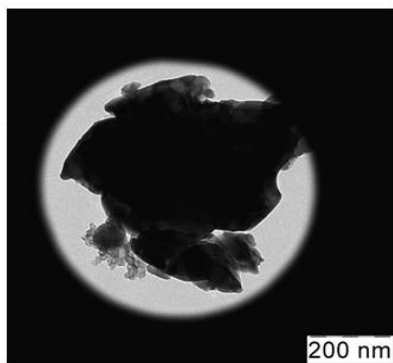
*Выполнила студентка 4-го курса ФНМ Ярчук А. Р.
Научный руководитель
к.ф.-м.н. Карлушкин Е. А.*

Москва, 2018

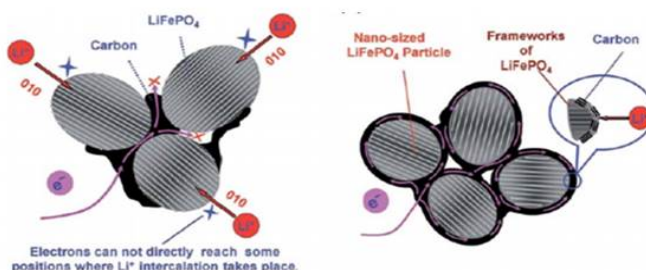
Актуальная проблема: низкая электронная и ионная проводимость материала

Пути решения:

1. Контроль микроморфологии частиц
2. Покрывание частиц углеродом



ПЭМ изображение коммерческого LiFePO_4/C (Dian Shi Industries Ltd)



RSC Adv., 2014, 4, 7795

Необходимо обеспечить равномерный слой углерода на поверхности!

3

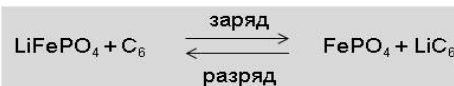
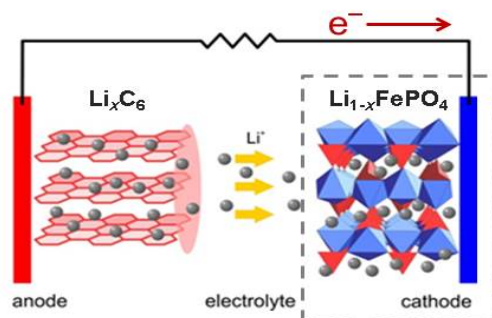
Литий-ионные аккумуляторы



- + Низкая стоимость
- + Хорошая циклируемость
- + Высокое напряжение разряда (3.2 В)
- + Экологическая безопасность
- + Высокая теоретическая емкость (170 мА·ч/г)



- Низкая электронная проводимость (10^{-9} См/см)
- Низкая ионная проводимость (10^{-10} - 10^{-11} См/см)



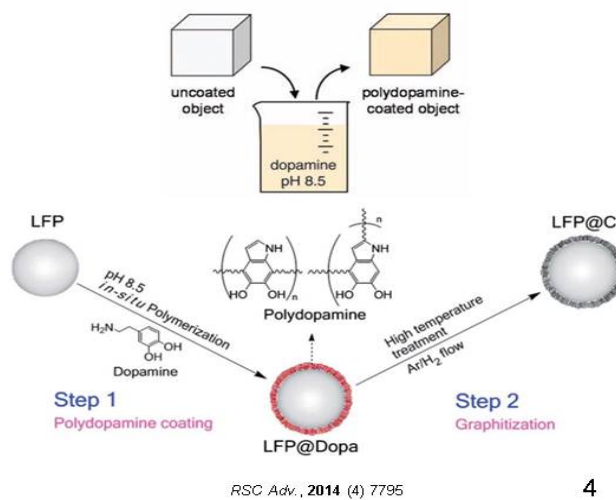
2

Использование полимеров в качестве источника углерода



Science, 2007 (318) 426

Полидопамин образует прочное покрытие на различных поверхностях



4



Егор Мушин, 2017

к.ф.-м.н., с.н.с. Карпушкин Евгений Александрович

Покрытие частиц феррофосфата лития проводящим полимером и свойства катодного материала на их основе

Ярчук А. Р.

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

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующее положение на рынке автономных источников питания. Они широко применяются в военной технике, медицине, измерительных и вычислительных приборах, а также бытовых и промышленных электронных устройствах. Несмотря на большой объем производства литий-ионных аккумуляторов, проблема повышения их эффективности и удешевления до сих пор остается весьма актуальной, о чем свидетельствует большое количество публикаций и конференций по данной тематике. При этом особое внимание уделяется материалам положительного электрода (анода); в промышленном производстве литий-ионных аккумуляторов в основном используется весьма дорогостоящий и токсичный LiCoO_2 . В связи с этим актуальна задача поиска материалов, способных его заменить. Наиболее перспективной альтернативой на сегодняшний день является LiFePO_4 . Обладая высоким напряжением разряда (3,45 В) и высокой теоретической удельной емкостью (170 мА·ч/г), катодные материалы на основе LiFePO_4 отличаются относительно низкой стоимостью, экологической безопасностью и термической устойчивостью в полностью заряженном состоянии. В то же время низкая электронная проводимость таких материалов (10^{-9} См/см) не позволяет достичь теоретически рассчитанной удельной емкости. Перспективными способами решения этой проблемы считаются модификация поверхности, создание углеродсодержащих композитов, катионное и анионное допирование, а также контроль размера и морфологии частиц LiFePO_4 .

Таким образом, целью данной работы является создание равномерного углеродного покрытия на поверхности частиц феррофосфата лития, позволяющего обеспечить высокую электропроводность катодного материала, которая, в свою очередь, будет способствовать увеличению удельной емкости LiFePO_4 .

Изучение структуры коммерческого феррофосфата лития методом ПЭМ показало, что распространенный метод спекания частиц LiFePO_4 с сажей или органическими прекурсорами не позволяет достичь необходимого результата. Альтернативным решением является использование полимеров в качестве источника углерода. Известно, что поликонденсация допамина в присутствии различных материалов приводит к образованию на их поверхности равномерной пленки полидопамина, толщину которой можно контролировать путем изменения концентрации допамина в растворе и времени обработки.

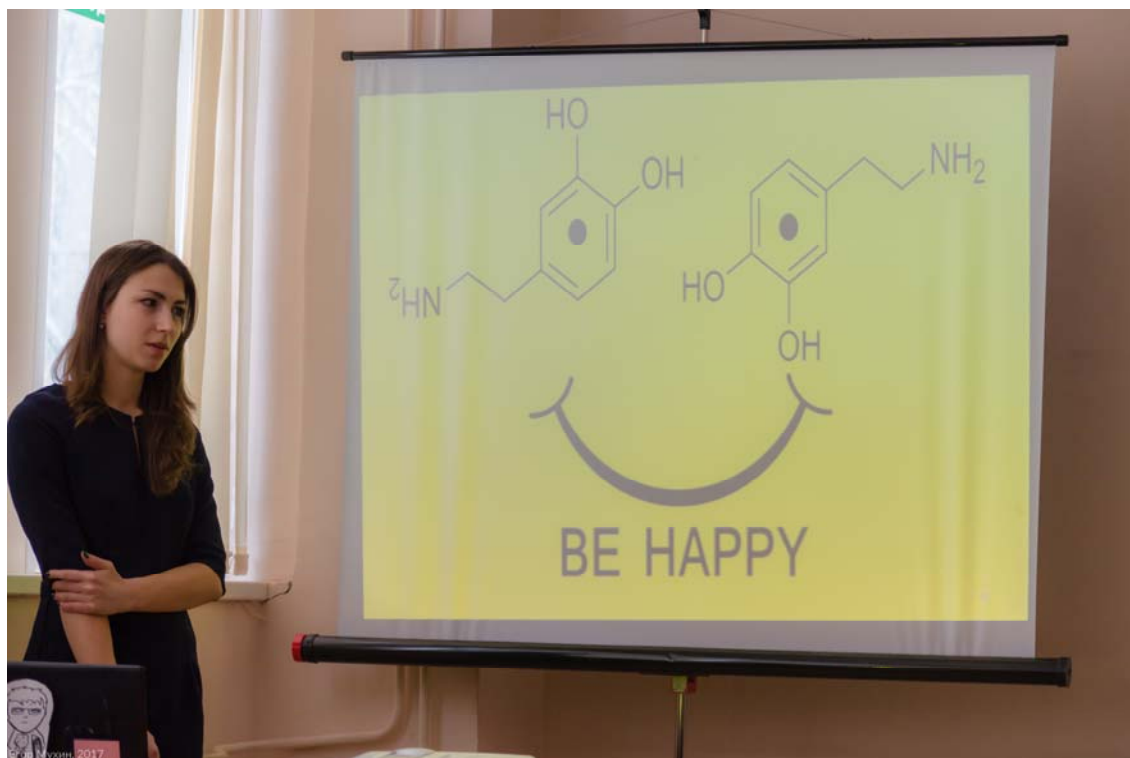
В данной работе были изучены условия, влияющие на поликонденсацию допамина (рН, время модификации, наличие посторонних ионов), а также отработана методика модификации катодных материалов полидопамином с использованием частиц LiFePO_4 , полученных гидротермальным методом. При массовом соотношении допамина к феррофосфату лития 1:10 были получены частицы, покрытые слоем полидопамина толщиной около 10 нм. Стабилизация полученных пленок была осуществлена путем высокотемпературного отжига. Аналогичным образом полидопамином был покрыт изоструктурный феррофосфат лития $\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$. Изучение электрохимических свойств полученных материалов показало, что модифицированные частицы обладают удельной емкостью 140 мА·ч/г.

Таким образом, покрытие частиц феррофосфата лития полидопамином позволяет достичь удельной емкости, близкой к теоретической.

Так как скорость полимеризации оказывает значительное влияние на качество образующихся на поверхности частиц пленок полидопамина, мы предположили, что при

уменьшении скорости полимеризации возможно создание менее дефектного углеродного покрытия, что способно положительно отразиться на удельной емкости материала. Простым методом замедления полимеризации является использование водно-метанольной смеси в качестве растворителя вместо воды. Получение таких образцов и исследование их свойств является планом моей дальнейшей работы.

Публикации студентки https://istina.msu.ru/profile/Anna_Iarchuk/



Тишкина Анна Андреевна



Кафедра радиохимии

МГУ имени М.В.Ломоносова

**Матрицы для иммобилизации
отходов пирохимической
переработки отработанного
ядерного топлива**

студентка 4 курса ФНМ
Тишкина Анна Андреевна

Научный руководитель:
к.х.н., доцент **Петров Владимир
Геннадиевич**

Москва
2018



Представитель научного руководителя
и кафедры радиохимии Плахова Татьяна Вячеславовна

Матрицы для иммобилизации отходов пирохимической переработки отработанного ядерного топлива

Тишкина А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Петров В.Г.

Развитие пирохимических технологий переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) как нового метода замыкания ядерного топливного цикла является актуальным направлением для исследования. В отличие от технологических процессов в водно-органических системах, процессы в хлоридных расплавах обладают следующими преимуществами: высокая радиационная устойчивость жидкой фазы, внутренняя безопасность процессов, возможность многократной регенерации ОЯТ, а также минимальное количество радиоактивных отходов. Для захоронения технологических отходов применяют минералоподобные матрицы, стеклообразующие системы, цементы, оксиды. Однако перечисленные матрицы не подходят для кондиционирования отходов, представляющих собой смесь хлоридов щелочных металлов.

Целью данной работы является исследование способа иммобилизации отходов пирохимической переработки в матрицах на основе бентонитовой глины. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: синтез образцов керамики различного состава на основе бентонитовой глины в разных условиях термообработки; выбор оптимальных условий термообработки на основании фазового анализа образцов керамики; синтез образцов цемента различного состава с содержанием ^{137}Cs ; изучение устойчивости образцов керамики и цемента к выщелачиванию

На первом этапе работы были синтезированы образцы керамики различного состава, содержание по массе эвтектической смеси LiCl-KCl составило 5%, 10%, 20%, 30%, 50%. Синтез проведён при отжиге в течение 24 часов при температурах ниже температуры спекания чистого бентонита, в диапазоне температур 600-900°C. Структура полученной керамики исследована методом рентгенофазового анализа, согласно которому керамики представляют собой многофазные образцы. Было показано, что увеличение содержания хлоридов снижает спекаемость керамики, и при содержании выше 30% получение устойчивых образцов возможно только для температур выше 700°C. Ниже этой температуры хлориды присутствуют в виде отдельной фазы, тогда как выше данной температуры происходит встраивание катионов в структуру глины, о чем свидетельствует появление новой фазы ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$). Исходя из данных рентгенофазового анализа, для синтеза исследуемых образцов была выбрана температура 900°C как наиболее оптимальная.

Для дальнейшего исследования были синтезированы образцы керамики с содержанием CsCl ($m[\text{CsCl}] : m[\text{KCl}, \text{LiCl} \text{эвт}] = 1:100$). Массовое содержание смеси хлоридов составило 5%, 10%, 20%, 30%. Образцы керамики были подвергнуты выщелачиванию в деионизированной воде в течение 1,2,3,7,10,14,21,28 суток. Полученные растворы были проанализированы методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. Определено, что зависимости концентраций металлов в растворах от времени выщелачивания имеют одинаковый характер. Выщелачивание Cs^+ не превышает $4,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки), $2,1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сутки), $3,3 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сутки), $6,4 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки) для образцов с содержанием хлоридов 5%, 10%, 20%, 30% соответственно. Таким образом, было определено, что керамика на основе бентонита обладает высокой устойчивостью к выщелачиванию при значительном содержании щелочных ионов.

Для проведения исследования по иммобилизации ^{137}Cs в матрице на основе портландцемента были синтезированы образцы кубической формы с одинаковым исходным содержанием Cs^+ и различным содержанием цемента и воды. После 28 суток сушки при комнатной температуре образцы были подвергнуты выщелачиванию. Метод

сцинтилляционной спектрометрии позволил определить, что устойчивость к выщелачиванию повышается с уменьшением содержания цемента в образцах. Однако даже для состава $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{cement}) = 0,7$ выщелачивание ^{137}Cs после 28 суток составляет $3,3 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сутки). Таким образом, было показано, что цемент в чистом виде не может быть использован в качестве матрицы, и для получения образцов с приемлемой устойчивостью к выщелачиванию были синтезированы образцы с 5% массовым содержанием бентонита. Для образцов, содержащих бентонит, наблюдается резкое снижение выщелачивания до допустимых значений (с $4,2 \cdot 10^{-3}$ до $9,1 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сутки) для состава $m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{cement}) = 0,5$).

В планах дальнейшей работы: проведение экспериментов по выщелачиванию ^{90}Sr ; проверка применимости матриц полученного состава для вмещения α -излучающих радионуклидов. На данный момент синтезированы образцы с матрицей из глины другого состава, а также образцы более крупных размеров. На основании экспериментов по определению устойчивости к выщелачиванию новых образцов керамики предполагается провести сравнение их свойств с керамикой на основе бентонита. Все матрицы, пригодные для иммобилизации пирохимических отходов, предполагается подвергнуть облучению для изучения изменения их механических свойств и выщелачивания.

По результатам работы сделаны следующие выводы: определен фазовый состав керамики при различных условиях термообработки. Все образцы являются многофазными, спекаемость керамики снижается с повышением содержания хлоридов. Измерено выщелачивание Li^+ и Cs^+ ; показано, что бентонитовая глина является подходящим материалом для изготовления матриц для иммобилизации пирохимических отходов. Измерено выщелачивание ^{137}Cs для образцов с цементной матрицей; исследовано влияние добавки бентонита на выщелачивание. Определено, что цемент различного состава удовлетворяет требованиям по выщелачиванию исключительно при добавлении бентонитовой глины.

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

Архипин Анатолий Сергеевич



ЛАБОРАТОРИЯ
ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕРМОДИНАМИКИ

МОСКОВСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ
имени П.В. ЛОТОНОСОВА



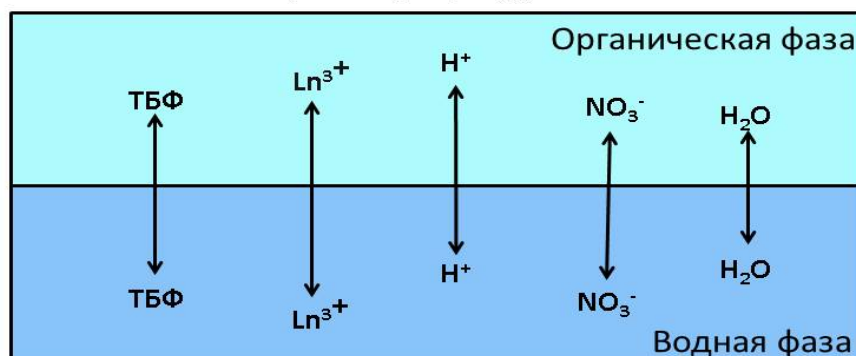
Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат

Студент 4 курса ФНМ
Архипин Анатолий Сергеевич
Научный руководитель:
к.х.н., доцент Коваленко Никита Андреевич

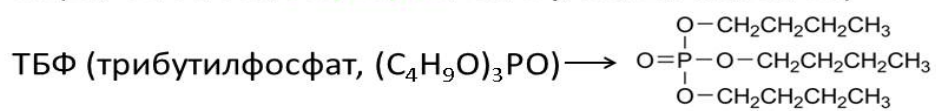
Разделение редкоземельных элементов (РЗЭ)

Жидкофазная экстракция

$H_2O, HNO_3, Ln(NO_3)_3, TBФ$



Ln (La, Ce, Pr, Nd, **Sm, Eu, Gd**, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)



2



к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич

Фазовые равновесия в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат

Архипин А.С.

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

Редкоземельные элементы (РЗЭ) обладают схожими физико-химическими свойствами, поэтому их разделение и получение соединений индивидуальных элементов является сложной задачей. В настоящее время основным способом разделения РЗЭ является жидкофазная экстракция в многокомпонентной системе, которая может содержать воду, азотную кислоту, нитраты РЗЭ и органический экстрагент. В настоящей работе в качестве экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ, $(C_4H_9O)_3PO$), преимуществами которого являются его низкая стоимость, большая емкость и химическая инертность. Поиск решения проблемы обычно заключается в огромной по объему экспериментальной работе, включающей в себя перебор условий экстракции и составов многокомпонентной системы. Другим вариантом решения поставленной задачи является построение термодинамической модели многокомпонентного раствора. Данный подход позволяет значительно сократить временные и материальные затраты исследователя. Построение термодинамической модели заключается в последовательной (начиная с систем меньшей размерности) обработке экспериментальных сведений о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз. Данные, представленные в литературе, дают весьма ограниченные знания о коэффициентах распределения в многокомпонентной системе и не содержат информации о полном составе равновесных фаз. Этих данных недостаточно для построения термодинамической модели многокомпонентного раствора.

Целью настоящей работы является изучение жидкофазных равновесий в системе вода – азотная кислота – нитрат самария – нитрат европия – нитрат гадолиния – трибутилфосфат. В качестве объектов исследования были выбраны следующие подсистемы 1) $H_2O - HNO_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$; 2) $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$; 3) $H_2O - HNO_3 - Eu(NO_3)_3 - Gd(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$ и 4) $H_2O - HNO_3 - Sm(NO_3)_3 - Eu(NO_3)_3 - Gd(NO_3)_3 - (C_4H_9O)_3PO$.

Суть эксперимента заключалась в проведении экстракционных опытов и последующем определении состава исходной и равновесных фаз. На первом этапе в делительных воронках смешивали водный азотнокислый раствор нитратов РЗЭ с трибутилфосфатом, после чего смесь перемешивалась и термостатировалась при $25^\circ C$ в течение 12 часов. После этого верхний слой (органический) отбирали шприцом, нижний (водный) сливали из делительной воронки. Для приготовления исходных водных азотнокислых растворов использовали дистиллированную воду, раствор азотной кислоты заданной концентрации и кристаллогидраты нитратов редкоземельных элементов. Для системы с одним РЗЭ (Eu) исследовали 17 составов, с двумя РЗЭ (Sm+Eu и Eu+Gd) – по 21 составу. На втором этапе работы проводили определение составов исходных и равновесных фаз. Для определения содержания РЗЭ (Sm, Eu, Gd) в водных растворах использовали атомно-эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Этот метод основан на изучении спектров испускания свободных атомов и ионов в газовой фазе. Определение содержания РЗЭ в органических растворах напрямую затруднительно, поэтому было предложено провести многоступенчатую реэкстракцию соли в водный раствор с последующим использованием ИСП-АЭС метода. Данные исследования проводились на Воскресенском заводе минеральных удобрений. Содержание азотной кислоты в исследуемых растворах определяли с помощью потенциометрического кислотно-основного титрования с раствором NaOH. Для

предотвращения расслаивания органические фазы титровали в растворе этилового спирта. В системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ также были измерены плотности всех исходных, водных и органических фаз. Данные о плотностях необходимы для перехода между различными концентрационными шкалами.

В результате экспериментальной работы были проведены экстракционные опыты в трех подсистемах исследуемой системы, а также определено содержание РЗЭ (Sm, Eu, Gd) и азотной кислоты в образованных фазах после экстракции. Жидкофазные равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Sm}(\text{NO}_3)_3 - \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 - \text{Gd}(\text{NO}_3)_3 - (\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ будут изучаться в следующем семестре.

Таким образом, были изучены жидкофазные равновесия в исследуемых подсистемах. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы в дальнейшем для построения термодинамических моделей, представляющих интерес с точки зрения разделения РЗЭ.

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



Кузовчиков Семён Валерьевич

ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА



Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системах, содержащих LiCl , Li_2SO_4 , H_2O

Студент 4 курса ФНМ МГУ,
Кузовчиков Семен
Научные руководители:
д.х.н., профессор Успенская И. А.
асп. 4 г.о., м.н.с. Максимов А.И.



Цели и задачи



Цель:

Описание термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Задачи:

- Критический обзор имеющихся экспериментальных данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$
- Выбор термодинамической модели для описания свойств растворов
- Определение параметров выбранной модели
- Определение параметров стабильности твердых фаз

2

м.н.с. Максимов Алексей Игоревич



Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Кузовчиков С.В.

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

Соединения лития широко применяются при производстве химических источников тока, керамики, стёкол, некоторых видов лубрикантов, лёгких сплавов. Существенная доля в потреблении соединений лития приходится на выплавку алюминия, спрос на соединения Li растёт в связи с развитием рынка электроприборов и электромобилей, для которых требуются литий-ионные аккумуляторы. Извлечение чистых солей лития из рапы (воды соляных озёр) экономически целесообразнее, чем вскрытие руды, поэтому многие производители обращают внимание на водно-солевые растворы как потенциальный источник литиевого сырья. Традиционный эмпирический подход к разработке схемы извлечения подразумевает подбор условий для каждого конкретного сырья и необходимость получения большого количества экспериментальных данных, что очень трудозатратно. Альтернативой эксперименту является построение термодинамических моделей изучаемых систем. Термодинамическая модель – это аналитическая зависимость энергии Гиббса системы от температуры, давления и состава. Термодинамическое моделирование позволит оптимизировать условия максимального извлечения лития из сырья с любым исходным составом, а также даст возможность оценить перспективность разработки новых технологий выделения лития из морской воды и воды соляных озёр.

Целью данной работы является моделирование термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ во всей области существования растворов. Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Критический обзор имеющихся экспериментальных данных, определение областей устойчивости твёрдых фаз, существующих в исследуемой системе.
- 2) Анализ термодинамических моделей солевых систем, представленных в литературе.
- 3) Определение параметров выбранной термодинамической модели систем $\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{SO}_4$ в широком концентрационном интервале (вплоть до насыщения).
- 4) Определение параметров тройного взаимодействия.

Расчётная часть работы была выполнена в программной среде MATLAB. Определение параметров модели производилось минимизацией суммы квадратов отклонений расчётных и экспериментальных данных. Для параметров были рассчитаны 95 % доверительные интервалы, использованы только статистически значимые параметры. Основными результатами этой работы по изучению и моделированию термодинамических свойств и фазовых равновесий в системе $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ являются:

- 1) Определение параметров модели Питцера системы $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.
- 2) Определение параметров стабильности для твёрдых фаз, существующих в системе $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.

В следующем семестре планируется построить термодинамическую модель систем $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты могут быть использованы при моделировании процесса извлечения соединений лития из морской воды и рапы из солёных озёр. Термодинамические свойства индивидуальных фаз, изо- и политермические сечения фазовых диаграмм являются фундаментальными физико-химическими характеристиками и представляют интерес для фундаментальной науки как справочные данные.

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

Нестеров Александр Владимирович



ЛАБОРАТОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

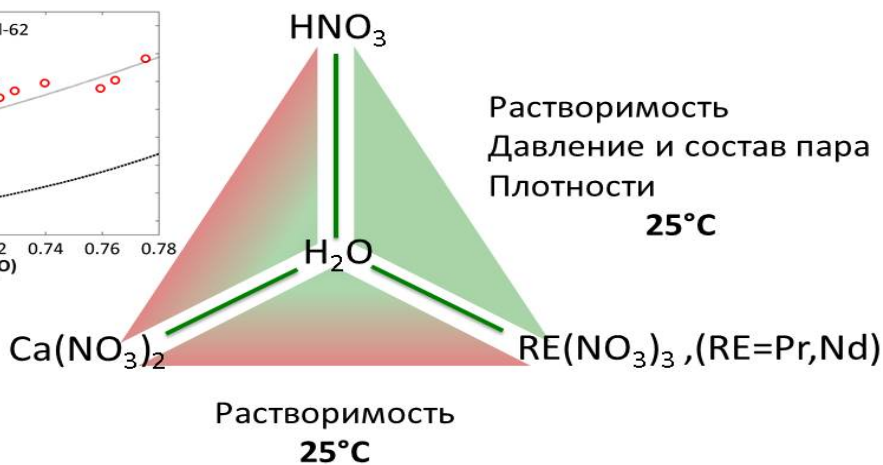
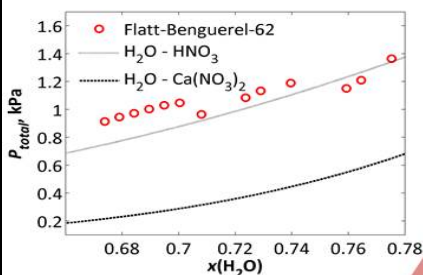


Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима

Нестеров А.В.
студент 4 курса

Научные руководители:
к.х.н., доцент Коваленко Н. А.
м.н.с. Дзубан А.В.

Обзор литературы

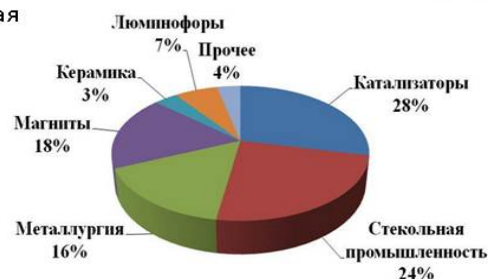


Flatt R., Benguerel F., Helv. Chim. Acta, 1962, 45, (6), 1772–1776.

Применение РЗЭ



- Радиоэлектроника, приборостроение, атомная техника, машиностроение, химической промышленности, металлургия и т.д.
- Производство пигментов, лаков и красок
- Катализаторы (в нефтяной промышленности)
- Лазерные и других оптически активные и нелинейные элементы в оптоэлектронике
- Создание постоянных магнитов огромной мощности



Жидкофазная экстракция

Экстрагент	
Органическая фаза	NO ₃ ⁻ , H ₂ O, NO ₃ ⁻ , Sm ³⁺ , H ₂ O, Y ³⁺ , Ce ³⁺
	H ₂ O, Gd ³⁺ , Yb ³⁺ , Dy ³⁺ , Nd ³⁺ , NO ₃ ⁻ , H ⁺ , NO ₃ ⁻ , Eu ³⁺
Водная фаза	

+

Дробная кристаллизация

Проблемы:

- Эмпирический подбор условий проведения процесса
- Разрозненность, оценочность или внутренняя несогласованность термодинамических свойств фаз в рассматриваемых системах

Модель Питцера-Симонсона-Клегга

$$\begin{aligned} \ln(a_1) &= \ln(x_1) + 2A_x I_x^{3/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - \\ &\quad x_M x_X B_{MX}^1 \exp(-\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) + x_I^2 (W_{1,MX} + (x_I - x_1) U_{1,MX}) + 4x_1 x_M x_X (2 - 3x_1) V_{1,MX} \\ \ln(\gamma_M^s) &= -z_M^2 A_x [(2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_M^2) / (1 + \rho I_x^{1/2})] + x_X B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - \\ &\quad x_M x_X B_{MX} [z_M^2 g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_M^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2})] + x_X B_{MX}^1 g(\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) - \\ &\quad x_M x_X B_{MX}^1 [z_M^2 g(\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_M^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2})] + x_1 ((z_M + z_X) / (2z_X) - x_1) W_{1,MX} + \\ &\quad x_1 x_I ((z_M + z_X) / z_X - 2x_I) U_{1,MX} + 4x_1^2 x_X (1 - 3x_M) V_{1,MX} - (1/2) [(z_M + z_X) / z_X] W_{1,MX} \\ \ln(\gamma_X^s) &= -z_X^2 A_x [(2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_X^2) / (1 + \rho I_x^{1/2})] + x_M B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - \\ &\quad x_M x_X B_{MX} [z_X^2 g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_X^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2})] + x_M B_{MX}^1 g(\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) - \\ &\quad x_M x_X B_{MX}^1 [z_X^2 g(\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_X^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX}^1 I_x^{1/2})] + x_1 ((z_M + z_X) / (2z_M) - x_1) W_{1,MX} + \\ &\quad x_1 x_I ((z_M + z_X) / z_X - 2x_I) U_{1,MX} + 4x_1^2 x_X (1 - 3x_M) V_{1,MX} - (1/2) [(z_M + z_X) / z_X] W_{1,MX} \end{aligned}$$

$A_x = 2.917$ (при 298.15 К), I_x – ионная сила раствора, $\rho=13$; z_M и z_X – заряд частиц катиона и аниона соотв.

Clegg, S.L.; Pitzer, K.S. // J. Phys. Chem. 1992, 96, 3513–3520.

Clegg, S.L.; Pitzer, K.S.; Brimblecombe, P. // J. Phys. Chem. 1992, 96, 9470–9479



к.х.н., доц. Коваленко Никита Андреевич



м.н.с. Дzubан Александр Владимирович

Фазовые равновесия в тройных водных системах с азотной кислотой и нитратами кальция, празеодима, неодима

Нестеров А.В

Руководители: к.х.н., доцент Коваленко Н.А., м.н.с. Дzubан А.В.

В настоящее время для получения РЗЭ высокой чистоты используют, чаще всего, технологии жидкофазной экстракции из водно-органических кислых растворов и дробной кристаллизации. Несмотря на длительное (не менее полувека) их использование, условия проведения процессов подбираются, как правило, экспериментально, строгой физико-химической модели процессов не существует, термодинамические свойства фаз, представленные в литературе, разрозненны и внутренне не согласованы. Для оптимизации условий разделения и выделения солей РЗЭ необходимо построить термодинамическую модель многокомпонентной (от 4-х и более компонентов) водно-органической солевой системы. В общем случае для этого необходимо обладать информацией о физико-химических свойствах как минимум в двойных и тройных подсистемах. Среди всех РЗЭ, соли празеодима и неодима являются, как правило, наиболее преобладающими в исходных маточных растворах. Также в смесях достаточно присутствует высаливатель, как правило, нитрат щелочноземельного металла. В качестве объекта исследования в данной работе мы выбрали азотнокислые растворы нитратов кальция, празеодима и неодима.

Целью настоящей работы стало описание фазовых равновесий жидкость-пар и жидкость-твёрдое в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$. Для достижения поставленной цели в ходе работы были сформулированы следующие задачи: критический анализ имеющихся литературных данных, измерение давления пара и измерение плотности растворов в тройных подсистемах $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, выбор термодинамической модели для описания свойств фаз и оптимизация её параметров.

Одним из наиболее удобных способов определения термодинамических свойств компонентов в системах с летучими компонентами является измерение давления пара. В литературе описано большое количество методов исследования равновесия жидкость – пар. Для водных растворов солей, не содержащих азотную кислоту, то есть с одним летучим компонентом – водой, мы остановили свой выбор на статическом методе, который заключается в непосредственном измерении давления насыщенного пара над жидкостью при постоянной температуре. Он прост в реализации и не требует больших объемов веществ. Азотнокислые растворы изучали методом переноса: при пропускании тока инертного газа над исследуемым раствором поток насыщается парами летучих веществ. Анализируя количества веществ, переносимых определённым объёмом газа, можно рассчитать их парциальные давления.

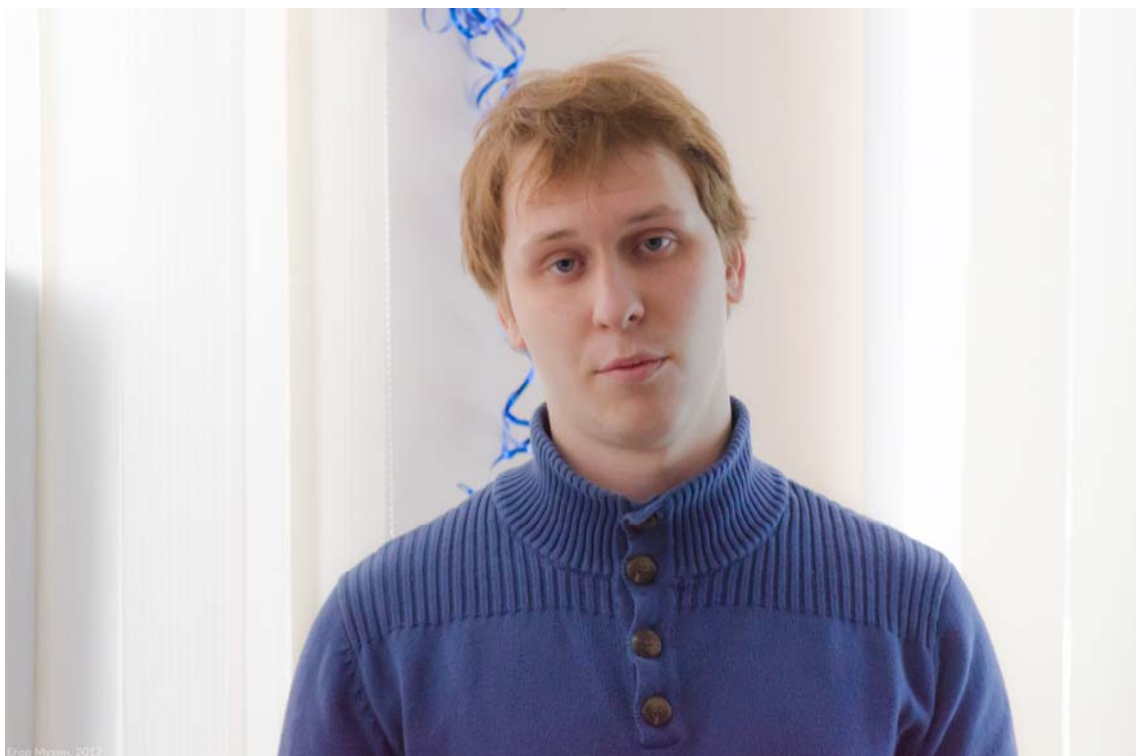
В результате было измерено давление паров при 15, 25 и 35°C над 12 водными растворами в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ с точностью не хуже 0.5% статическим методом и определено парциальное давление воды и азотной кислоты над 6 азотнокислыми растворами нитрата кальция при 25°C с точностью не хуже 1% методом переноса. Для обеспечения возможности представления и работы с результатами измерений в различных концентрационных шкалах для всех растворов после измерений давления пара была также определена плотность.

Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в изучаемых системах проводили при помощи моделей Питцера и Питцера-Симонсона-Клегга. На основе модели Питцера для бинарных подсистем с добавлением параметра тройного взаимодействия удалось описать свойства растворов тройных систем. Модель Питцера-Симонсона-Клегга оказалась более универсальной, поскольку помимо парожидкостных равновесий (без потери точности) позволила рассчитать также и растворимости солей.

Публикации студента <https://istina.msu.ru/profile/alexnest87/>:



Садиллов Илья Сергеевич



Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость

Студент 4-го курса ФНМ
Садиллов Илья

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

Москва 2018

Актуальность работы



На данный момент актуальной является проблема разделения углеводородов из смеси природного газа

Besser B. et al ACS Applied Materials Interfaces 2016, 8, 26938–26947

D. Stoltenberg, A. Seidel-Morgenstern Microporous and Mesoporous Materials 154 (2012) 148–152

2



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

Влияние модификации мембран анодного оксида алюминия привитыми поверхностными соединениями на их газопроницаемость

Садилов И.С.

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

В настоящее время нанопористые мембраны с диаметром пор 5-100 нм активно используются в мембранной технологии для проведения процессов ультра- и микрофльтрации, первапорации, подготовки попутного нефтяного газа и в качестве подложек при создании асимметричных мембран. Для разделения углеводородов из смесей попутного нефтяного газов используются полимерные мембраны, которые обладают высокой селективностью и низкой проницаемостью, но пластификация и деградация приводят к уменьшению селективности. Нанопористые мембраны обладают высокой проницаемостью, но низкой селективностью, для увеличения селективности существует способ модификации керамических мембран алкилфосфоновыми кислотами за счет наличия на поверхности мембраны гидроксильных групп.

Основной целью данной работы является увеличение селективности мембран анодного оксида алюминия по отношению к тяжелым углеводородам за счет изменения механизма диффузии путем модификации мембраны привитыми поверхностными соединениями. Для достижения данной цели были синтезированы и модифицированы мембраны анодного оксида алюминия. Полученные мембраны были изучены методами ИК и КР спектроскопии, а также методами газопроницаемости и газоселективности.

Анодное окисление алюминия проводили в 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при различных напряжениях. Непроанодированный алюминий стравливали в смеси 5 % HCl и 0.25 М CuCl_2 . После этого проводили удаление барьерного слоя в 25 масс. % растворе H_3PO_4 . Полученные мембраны модифицировали путем продавливания 0,1 масс.% раствора октадецилфосфоновой кислоты в этаноле. Также мембраны модифицировали путем продавливания 5 об. % раствора ПДМС в толуоле после их модификации октадецилфосфоновой кислотой. В ИК- и КР- спектрах модифицированных мембран наблюдали колебания C-H , в спектрах исходных мембран такие колебания отсутствуют.

Была измерена газопроницаемость мембран, модифицированных алкилфосфоновыми кислотами с диаметром каналов 40, 65, 80 нм. По результатам измерений установлено, что наблюдается дополнительный вклад в проницаемость, который может быть связан с поверхностной диффузией. Однако такие мембраны не являются селективными для тяжелых углеводородов, поскольку преобладающим механизмом массопереноса является диффузия Кнудсена. В случае мембран с диаметром пор в селективном слое 10 нм после модификации происходит уменьшение проницаемости в 3,58 раз для бутана и 190 раз для метана, а селективность таких мембран для пар $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ возрастает до 9,04 и 4,35 соответственно. При этом происходит увеличение селективности по отношению к тяжелым углеводородам, относительно других газов, что свидетельствует об изменении механизма диффузии, за счет перекрывания канала алкильными группами.

Для мембран, модифицированных ПДМС, основным механизмом массопереноса является механизм растворения-диффузии, который является селективным по отношению к тяжелым углеводородам. Однако, проницаемость таких мембран уменьшается со временем в результате старения полимера. Селективность полученных мембран для пар газов $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ и $i\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{CH}_4$ составила 12,63 и 6,86 соответственно.

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

Мухин Егор Алексеевич



МГУ имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

Низкотемпературная резорбируемая керамика
в системе $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$, полученная
с использованием формования
из высококонцентрированных суспензий

Егор Мухин

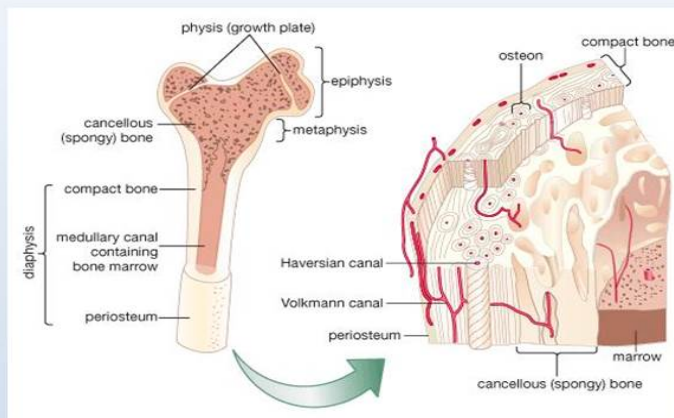
Научные руководители:

к.т.н, с.н.с. Татьяна Викторовна Сафронова,
инженер Константин Викторович Малютин

1

Материалы для костных имплантатов

Состав костной ткани



Свойства биоматериалов

Биосовместимость
с организмом

Биоактивность
Вызывают образование новой костной ткани

Остеокондуктивность
Служат опорой для образования кости

Биорезорбируемость
Имплантат постепенно растворяется в организме

Основной неорганический компонент —
гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

2



к.т.н, с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна

Низкотемпературная резорбируемая керамика в системе CaO – P₂O₅ – Na₂O, полученная с использованием формования из высококонцентрированных суспензий

Мухин Е.А.

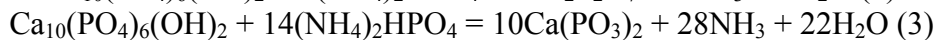
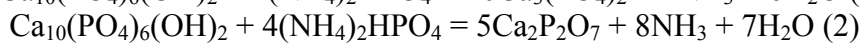
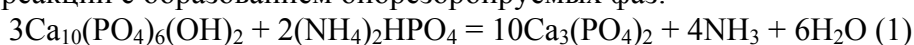
Руководители: к.т.н, с.н.с. Сафронова Т.В., инж. Малютин К.В.

Создание неорганических материалов для искусственных костных имплантатов — одно из важнейших направлений развития современного медицинского материаловедения. Одним из перспективных является регенеративный подход лечения костной ткани с применением биорезорбируемых керамических материалов. Данный подход предполагает постепенное замещение материала имплантата растущей костной тканью. При этом сам материал — опора и источник элементов фосфора, кальция и магния для восстановления утраченной ткани. Разработка новых видов керамики на основе фосфатов кальция с мольным соотношением Ca/P ≤ 1,5 расширит основу для продвижения регенеративного метода лечения. Снижение соотношения Ca/P позволит повысить растворимость материалов на основе фосфатов кальция.

Цель данной работы — получение керамических материалов в системе CaO – P₂O₅ – Na₂O, содержащих фазы пирофосфата кальция Ca₂P₂O₇ и ортофосфата кальция Ca₃(PO₄)₂. В рамках достижения заданной цели предполагается достичь следующих задач:

- подготовка порошков, обеспечивающих заданный фазовый состав керамики;
- выбор добавки, обеспечивающей низкотемпературное жидкофазное спекание;
- определение состава высококонцентрированной смеси для формования.

На первом этапе были получены пористые порошковые полуфабрикаты в двухкомпонентной системе CaO – P₂O₅. Порошковые полуфабрикаты получали с использованием 3D-печати из высококонцентрированных суспензий (ВКС), а также вручную при помощи шприцов. В качестве дисперсионной среды использовали раствор сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁, суспензии изготавливали с использованием вибрации. В качестве прекурсоров целевых фаз использовали смеси компонентов: гидроксипатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и гидроортофосфата аммония (NH₄)₂HPO₄. Исследования модельных суспензий показали, что оптимальная концентрация сахарозы для успешного формования — 0,5 М, а оптимальное соотношение ГАП/раствор сахарозы — 0,8 г/мл. Предполагаем, что в зависимости от соотношения компонентов при термической обработке протекают следующие реакции с образованием биорезорбируемых фаз:



Объёмные образцы, полученные формованием, подвергали обжигу. В зависимости от целевой фазы температура обжига составляла 900 °С или 1100 °С (таблица 1).

Таблица 1. Получение образцов керамики

Целевая фаза	Отношение Ca/P	Температура обжига	Температуры фазовых переходов
β-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,5	1100 °С	1120 °С (β → α)
β-Ca ₂ P ₂ O ₇	1,0	1100 °С	700 – 750 °С (γ → β) 1140 °С (β → α)
β-Ca(PO ₃) ₂	0,5	900 °С	450 – 500 °С (γ → β) 970 °С (β → α)

После обжига образцы исследовали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА).

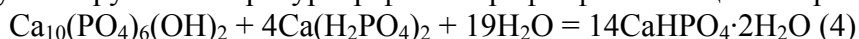
Фазовый состав керамики, полученной из ГАП, раствора сахарозы и варьируемого количества гидроортофосфата аммония, представлен в таблице 2.

Таблица 2. Фазовый состав полученной керамики

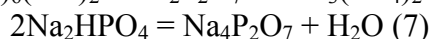
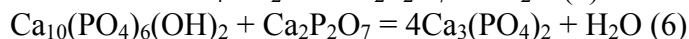
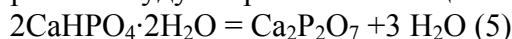
Температура обжига	Фазовый состав
1100 °С	β -Ca ₃ (PO ₄) ₂
1100 °С	β -Ca ₂ P ₂ O ₇ , β -Ca ₃ (PO ₄) ₂
900 °С	β -Ca(PO ₃) ₂

Таким образом, формование из ВКС позволяет получить пористые образцы керамики, содержащие фазы трикальциевого фосфата Ca₃(PO₄)₂ и пирофосфата кальция Ca₂P₂O₇. Конечный фазовый состав зависит от соотношения исходных компонентов на стадии подготовки порошковых полуфабрикатов.

На втором этапе работы планируется аналогичным способом получить керамику, содержащую фазы пирофосфата кальция и ортофосфата кальция, а также фазу пирофосфата натрия Na₄P₂O₇, обеспечивающую протекание жидкофазного спекания. Препараторы целевых фаз — ГАП, монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) CaHPO₄·2H₂O и дигидрофосфат натрия Na₂HPO₄. При формовании смесей из ГАП и МКФМ образуется брушит — прекурсор фазы пирофосфата кальция в керамике:



При термической обработке будут образовываться целевые фазы:



Ожидается формирование расплава и/или двойных фосфатов натрия/кальция в результате взаимодействия трикальцийфосфата и пирофосфата кальция с пирофосфатом натрия, который рассматривается в настоящей работе как спекающая добавка.

Планируемый состав керамических материалов представлен в таблице 3.

Таблица 3. Состав керамики в системе Na₄P₂O₇ – Ca₂P₂O₇ – Ca₃(PO₄)₂

Номер образца	Na ₄ P ₂ O ₇ , мол. %	Ca ₂ P ₂ O ₇ , мол. %	Ca ₃ (PO ₄) ₂ , мол. %
1	10,0	45,0	45,0
2	10,0	90,0	—
3	10,0	—	90,0

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

Асландуков Андрей Николаевич



Егор Мушин, 2017

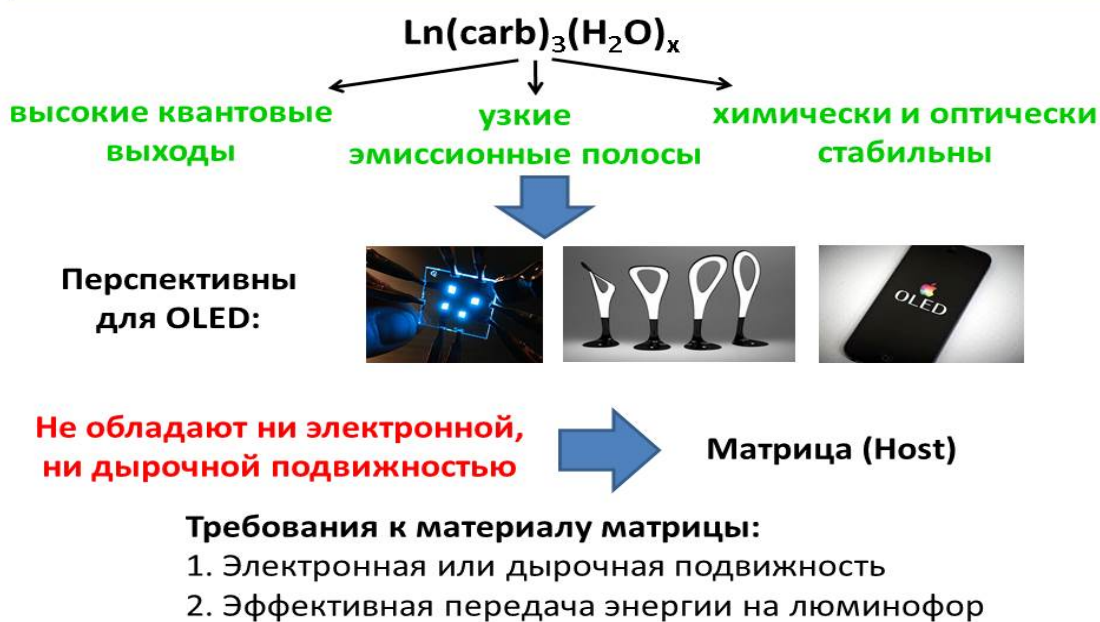
**Комплексы тербия и европия с
замещенными бензойными
кислотами и их применение в
органических светодиодах**



**Выполнил студент IV курса
Факультета наук о материалах
Асландуков Андрей**

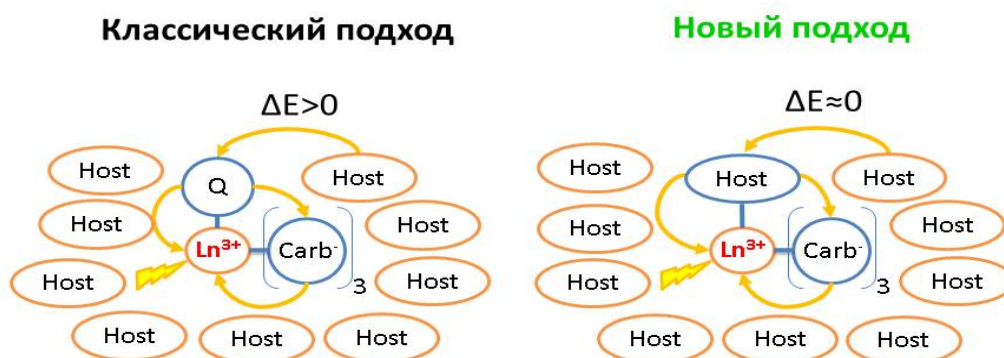
Научный руководитель: к.х.н. Уточникова В.В.

Ароматические карбоксилаты лантанидов



2

Новый подход к выбору материала матрицы



Требования к материалу матрицы:

1. Электронная или дырочная подвижность
2. Способность координироваться к иону Ln^{3+}
3. Способность сенсibilизировать люминесценцию иона Ln^{3+}

3

Комплексы тербия и европия с замещенными бензойными кислотами и их применение в органических светодиодах

Асландуков А.Н.

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

В течение последних нескольких десятилетий координационные соединения (КС) лантанидов находят применение во многих областях исследований, в том числе в качестве эмиссионных слоев для органических светоизлучающих диодов (OLED). В качестве люминесцентных материалов среди множества классов КС лантанидов особый интерес заслуживают ароматические карбоксилаты, поскольку они обладают эффективной люминесценцией, высокой термической и УФ стабильностью. Однако их широкое использование в качестве эмиссионных слоев затруднено, так как они не обладают собственной подвижностью носителей заряда. Для улучшения транспортных свойств эмиссионного слоя эмиттер вводят в слой транспортного материала — матрицы, — однако в случае КС лантанидов стандартный подход к выбору матрицы приводит к низкой эффективности электролюминесценции. В данной работе был применен новый подход к выбору матрицы, а именно использование в её качестве транспортного материала, который может непосредственно координировать ион лантанида и сенсibilизировать его люминесценцию.

Целью данной работы является разработка и использование этого нового подхода к выбору материала матрицы для создания эффективных OLED на основе карбоксилатов тербия и европия. В качестве объектов исследования были выбраны разнолигандные комплексы 2,3,5,6-тетрафторбензоата (tfb^-) европия с молекулами матриц Q ($Q = \text{Phen}$, BPhen , Рис.1а) и 2-феноксibenзоата (pobz^-) тербия с молекулами матриц PO ($\text{PO} = \text{PO1-PO4}$, Рис.1б). Задачами являются: 1) синтез и определение состава данных комплексов, 2) изучение их фотолюминесцентных свойств, 3) тестирование полученных комплексов в OLED, 4) анализ полученных данных для определения перспективности предложенного подхода.

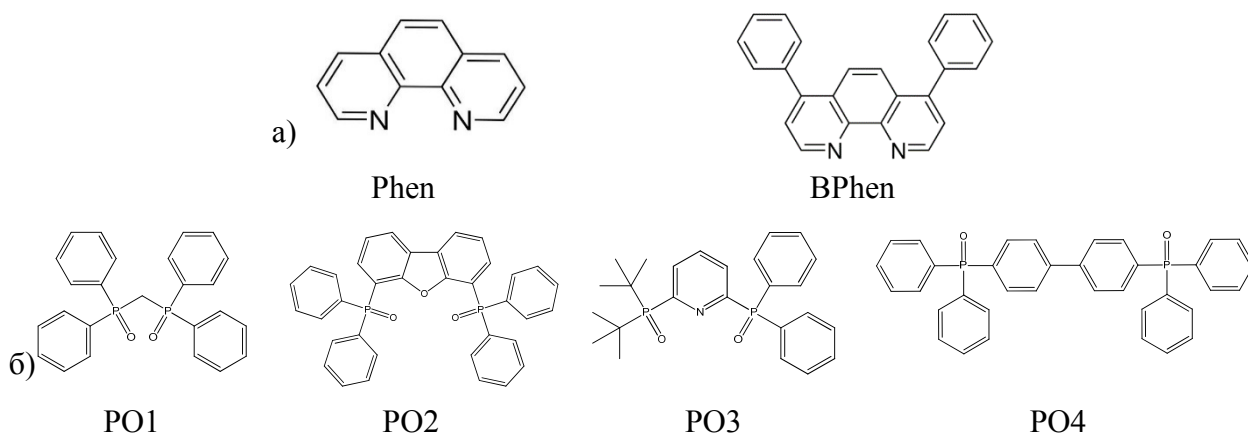


Рис.1 Молекулы материалов матриц для а) КС европия и б) КС тербия

Были синтезированы комплексы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ ($Q = \text{Phen}$, BPhen), $\text{TbCl}_3(\text{PO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{PO}) \cdot \text{Solv}$ ($\text{PO} = \text{PO1-PO4}$), состав которых устанавливали по совокупности данных термического анализа и ^1H ЯМР спектроскопии.

Все комплексы обладают интенсивной ионной люминесценцией. Квантовые выходы комплексов $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{Q})_2$ ($Q = \text{Phen}$, BPhen) составляют 45%, а квантовые выходы комплексов $\text{Tb}(\text{L})_3(\text{PO}) \cdot \text{Solv}$ ($\text{L} = \text{Cl}^-$, pobz^- ; $\text{PO} = \text{PO1-PO4}$) достигают 100%, что обусловлено эффективным переносом энергии $Q \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ и $\text{PO} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$, соответственно.

Электролюминесценцию полученных соединений тестировали в OLED с гетероструктурой ITO/PEDOT:PSS/PVK/EML/ETL/Al, где EML – эмиссионный слой, ETL – электрон-транспортный слой (TAZ, TPBi или BPhen). Оказалось, что в отсутствие матрицы $\text{Eu}(\text{tfb})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ и $\text{Tb}(\text{pobz})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ не обладают электролюминесценцией вплоть до пробы, что связано с чрезвычайно низкой подвижностью носителей заряда. Введение эмиттеров в матрицы приводит к возрастанию токов, в результате чего в спектре электролюминесценции появляются узкие эмиссионные полосы ионной люминесценции исследуемых комплексов (Рис. 2). Оптимизация гетероструктуры OLED позволяет достичь яркости 75 Кд/м^2 при 14В, что является рекордным значением для OLED на основе КС тербия, нанесенных из раствора.

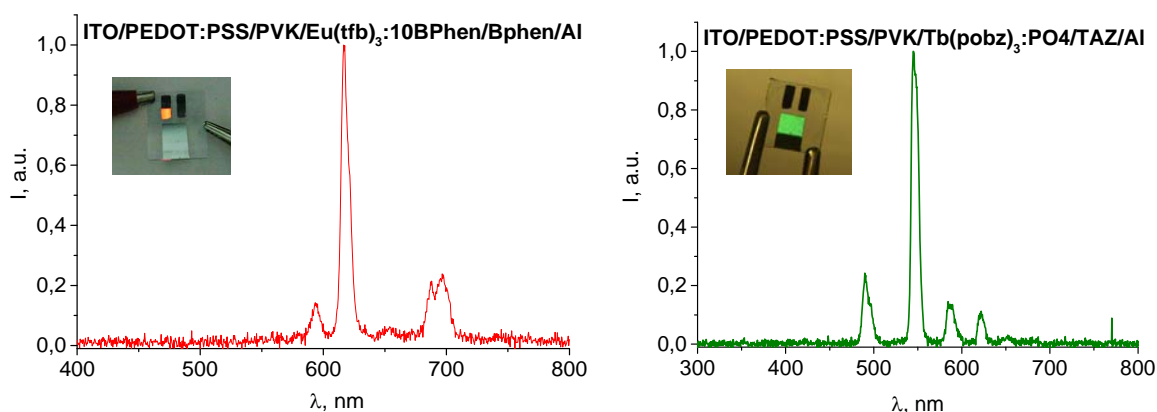


Рис.2 Спектры электролюминесценции OLED (во вкладках фотографии устройств)

Таким образом на примере выбранных систем было показано, что предложенный подход работает и позволяет получить OLED с узкими эмиссионными полосами интенсивной ионной люминесценции Eu^{3+} и Tb^{3+} .

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



к.х.н., с.н.с. Уточникова Валентина Владимировна

Кошелев Даниил Сергеевич



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



Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с некоторыми гетероароматическими кислотами

Выполнил:
ст. 4 г/о курса, Кошелев Д.С.

Научный руководитель:
к.х.н. Уточникова В.В.

Применения КС лантанидов



Особенности люминесценции лантанидов:

- Большие времена жизни возбужденного состояния
- Узкие эмиссионные полосы

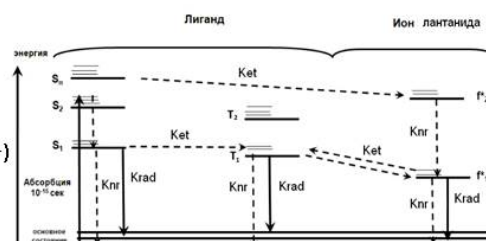
• Эмиссионные полосы покрывают весь оптический диапазон

Особенности поглощения органических лигандов:

- Высокие коэффициенты молярного поглощения (10^4 - 10^5 M⁻¹cm⁻¹)

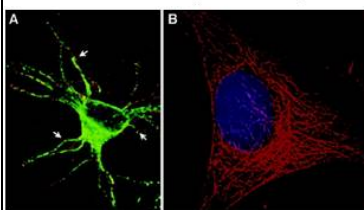


Хорошо люминесцирующие координационные соединения (КС) лантанидов



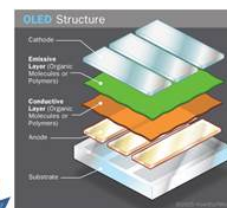
Перспективные области применения

Биовизуализация



- Высокое поглощение
- Растворимость
- Стабильность в растворе
- Нетоксичность

Органические светодиоды



Требуемые свойства люминесцентного материала

Высокие квантовые выходы

- Транспорт носителей заряда
- Растворимость (при нанесении из раствора)

2

Синтез и люминесцентные свойства комплексов лантанидов с некоторыми гетероароматическими кислотами

Кошелев Д.С.

Руководитель: к.х.н., Уточникова В.В.

Координационные соединения (далее КС) лантанидов перспективны для использования в качестве люминофоров в таких востребованных областях как биовизуализация и OLED (Organic Light-Emitting Diode) из-за своих уникальных люминесцентных свойств. Общим требованием к люминесцентному материалу является наличие высокого квантового выхода, однако существуют также специфические требования к физико-химическим свойствам вещества в зависимости от применения. Например, для биовизуализации необходима высокая растворимость, высокое поглощение органического лиганда и нетоксичность, а для OLED – высокая подвижность носителей заряда и растворимость, при растворном нанесении пленок.

Основными изучаемыми объектами для этих применений КС, по данным литературы, являются β-дикетонаты и ароматические карбоксилаты лантанидов. Так, β-дикетонаты обладают в числе прочих свойств хорошей растворимостью и летучестью, однако, из-за этого же нестабильны. Ароматические карбоксилаты лантанидов отличаются значительной стабильностью и, следовательно, очень плохой растворимостью. В данной работе для решения проблемы с растворимостью ароматических карбоксилатов лантанидов предлагается использовать анионы сопряженных гетероароматических кислот в качестве анионных лигандов для КС лантанидов, поскольку, исходя из анализа данных литературы, ожидается, что высокое сопряжения и наличие гетероатома приведет к росту поглощения, растворимости и стабильности КС в растворе, а также к появлению транспорта носителей заряда. В

качестве таких кислот были выбраны бензофуран-2-карбоновая (H(bfc)), бензоксазол-2-карбоновая (H(boz)), бензотиазол-2-карбоновая (H(btz)) и 1-нафтотиазол-2-карбоновая (H(ntz)) кислоты (Рис. 1), отличающиеся природой и количеством гетероатомов в своем составе, а также степенью сопряжения.

Таким образом, целью настоящей работы стал синтез КС с анионами вышеперечисленных кислот и их тестирование в качестве люминесцентных материалов. Задачами являются: 1) синтез гетероароматических кислот, 2) синтез КС с анионами полученных кислот, 3) изучение люминесцентных и физико-химических свойств полученных КС, 4) тестирование полученных КС как люминесцентных материалов.

Все кислоты были ранее описаны в литературе, но в нашей работе методики их синтеза были оптимизированы или разработаны заново. Поскольку кислоты H(boz) и H(btz) имеют склонность к декарбоксилированию в водном растворе, их выделяли в виде солей Na(boz) и K(btz). Соответственно, для получения КС лантанидов в растворе были использованы реакции нейтрализации (1) и обмена (2). Для второй реакции растворитель и щелочной металл (М) были выбраны таким образом, чтобы МСl выпадал в осадок, а $\text{Ln}(\text{carb})_3 \cdot \text{Solv}$ оставался в растворе и мог быть выделен последующим удалением растворителя на ротационном испарителе. Состав полученных соединений был подтвержден совокупностью методов ТГА, РФА и элементного анализа.

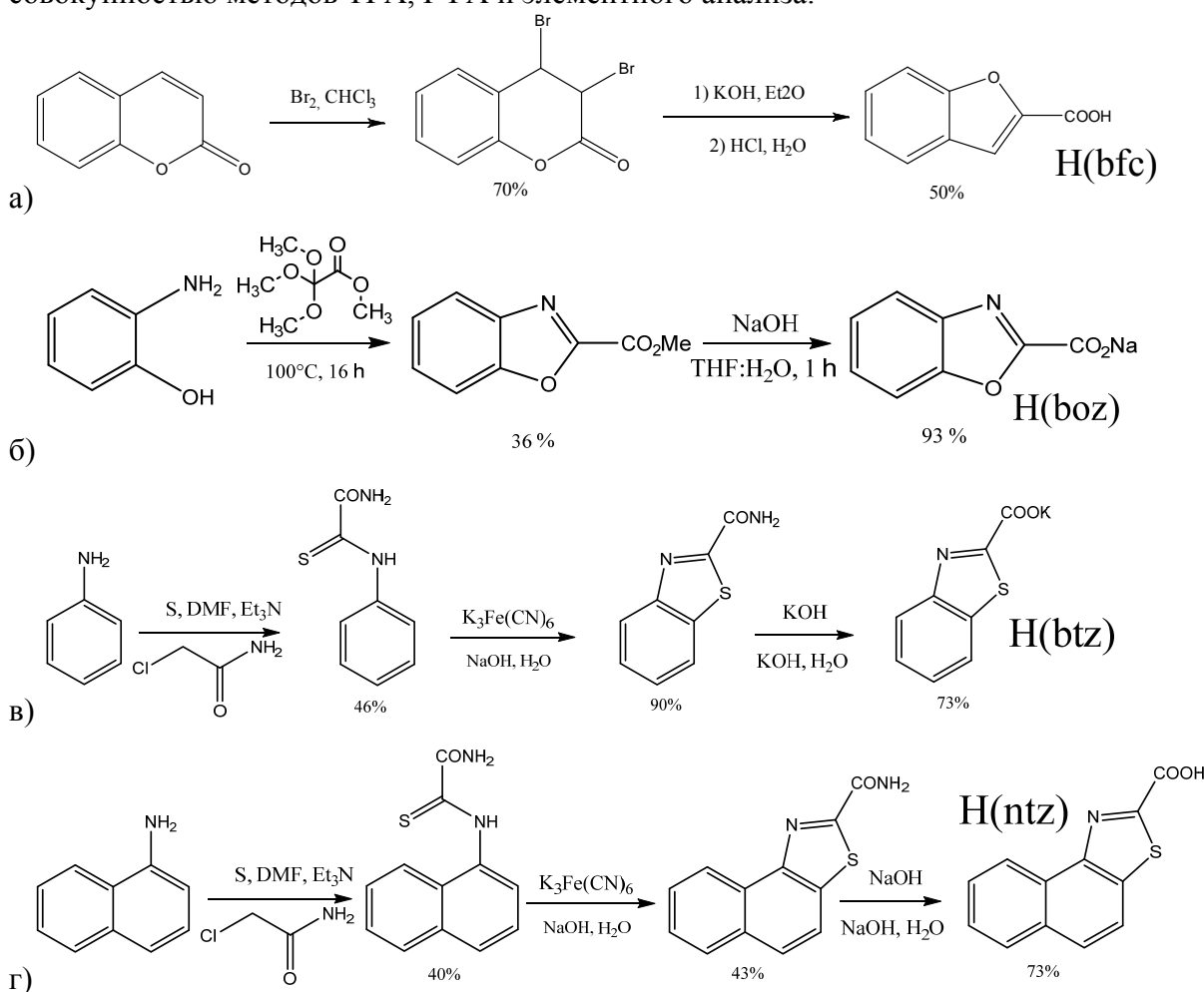
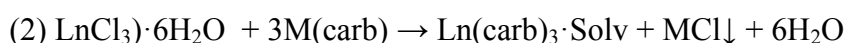
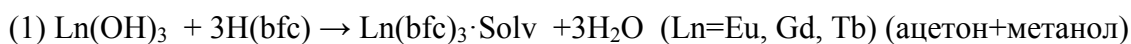


Рис. 1. Синтез и структурные формулы: а) бензофуран-2-карбоновой (H(bfc)), б) бензоксазол-2-карбоновой (H(boz)), в) бензотиазол-2-карбоновой (H(btz)) г) нафтотиазол-2-карбоновой (H(ntz)) кислоты



(carb = boz, btz; M=Na, K; Ln=Eu, Gd, Tb) (ацетон)

Все соединения оказались хорошо растворимы в органических растворителях и достаточно растворимы в воде (вплоть до 8,5 г/л). Все кислоты обладают высоким поглощением (до $\epsilon=15000$ л/(моль·см)), а их анионы эффективно сенсбилизируют люминесценцию европия, что связано с достаточной энергией триплетного возбужденного состояния лигандов ($E_t \approx 20\,400$ см⁻¹). Это позволило успешно применить КС европия в биовизуализации [1] и OLED. Проведенные исследования показали, что полученные КС не обладают токсичностью и обладают подвижностью носителей заряда.

Таким образом, можно заключить, что была подтверждена концепция направленного выбора лигандов – карбоксилат-анионов, с целью получения растворимых КС лантанидов для применения в биовизуализации и OLED.

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



Кузенкова Анастасия Сергеевна



Кафедра радиохимии

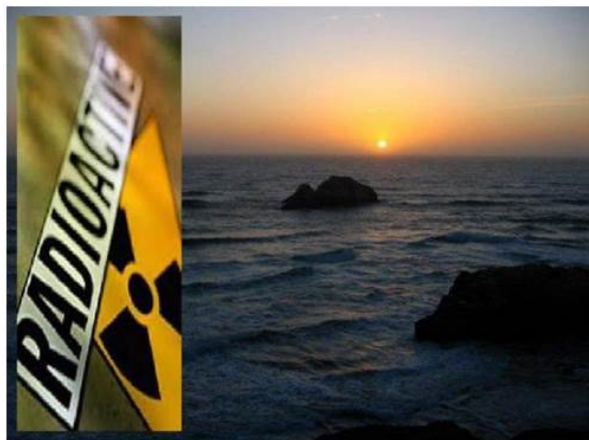
Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова

Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов

Подготовила студентка 4 курса ФНМ
Кузенкова А.С.

Научные руководители:
с.н.с., к.х.н. Романчук А.Ю.
член-корр. РАН, д.х.н. Калмыков С.Н.

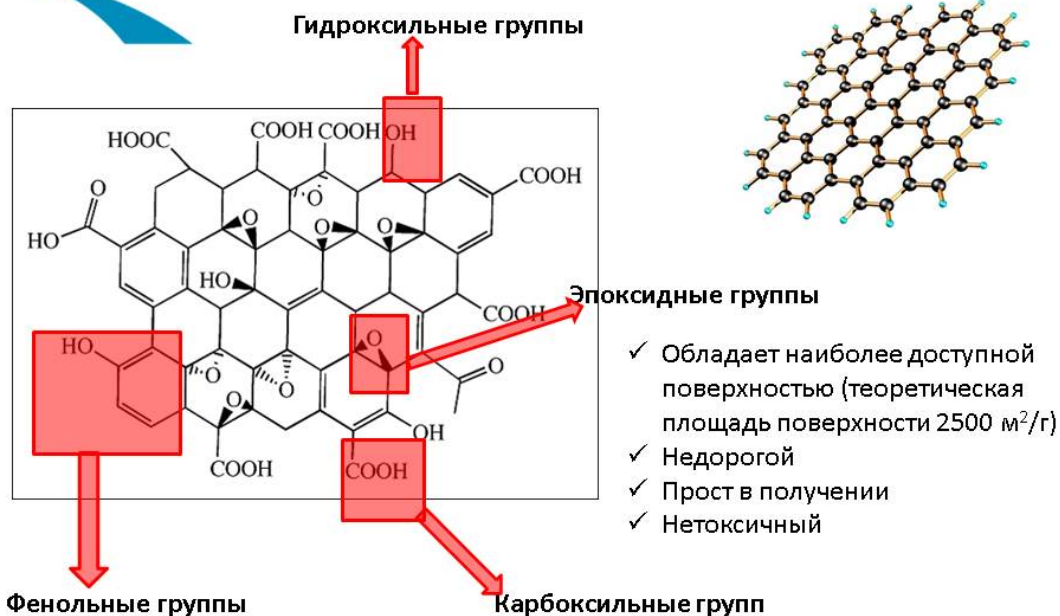
Сорбция радионуклидов на оксиде графена



- Обращение с радиоактивными отходами
- Реабилитация загрязнённых территорий

2

Структура оксида графена



3

Влияние свойств оксида графена на выделение радионуклидов из водных растворов

Кузенкова А.С.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Романчук А.Ю., д.х.н., чл.-корр. РАН Калмыков С.Н.

Одной из важнейших задач современной ядерной энергетики является разработка недорогих, простых, эффективных и экологичных методов обращения с РАО и реабилитация загрязненных радионуклидами территорий. В связи с этим в последнее время большое внимание уделяется перспективным углеродным наноматериалам. Среди них выделяется оксид графена, который обладает двумерной структурой и представляет из себя монослой углерода с различными функциональными кислородсодержащими группами (эпоксидные, гидроксильные, фенольные и др.). Благодаря своей структуре, а также большой площади удельной поверхности ($2500 \text{ м}^2/\text{г}$), дешевизне, простоте получения и нетоксичности, оксид графена нашёл применение в самых различных областях.

Целью данной работы является установление сорбционных свойств оксида графена (ОГ) по отношению к ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu , ^{241}Am , $^{232,233}\text{U}$. Для её достижения были поставлены следующие задачи: изучение механизмов сорбции радионуклидов на образцах оксида графена (ОГ), синтезированных методами Хаммерса (HGO), Броди (BGO) и Тура (TGO); исследование механизмов взаимодействия мембран на основе ОГ с радионуклидами; исследование возможных методов обращения с ОГ после сорбции.

Образцы ОГ были синтезированы следующие методами: метод Хаммерса (окисление графита KMnO_4 в среде H_2SO_4 и NaNO_3 с последующей промывкой), метод Тура (окисление графита KMnO_4 в среде H_2SO_4 и H_3PO_4 с последующей промывкой) и метод Броди (окисление графита HNO_3 в среде NaClO_3 с последующей промывкой). Из литературных данных известно, что в образцах HGO наблюдается высокая дефектность структуры и преобладание карбонильных и карбоксильных групп, а в случае образцов BGO – низкая дефектность структуры и преобладание гидроксильных групп. Кроме проведения сорбционных экспериментов, исследуемые образцы с сорбированными радионуклидами были охарактеризованы методами РФЭС, ИК-спектроскопии, ПЭМ, EXAFS.

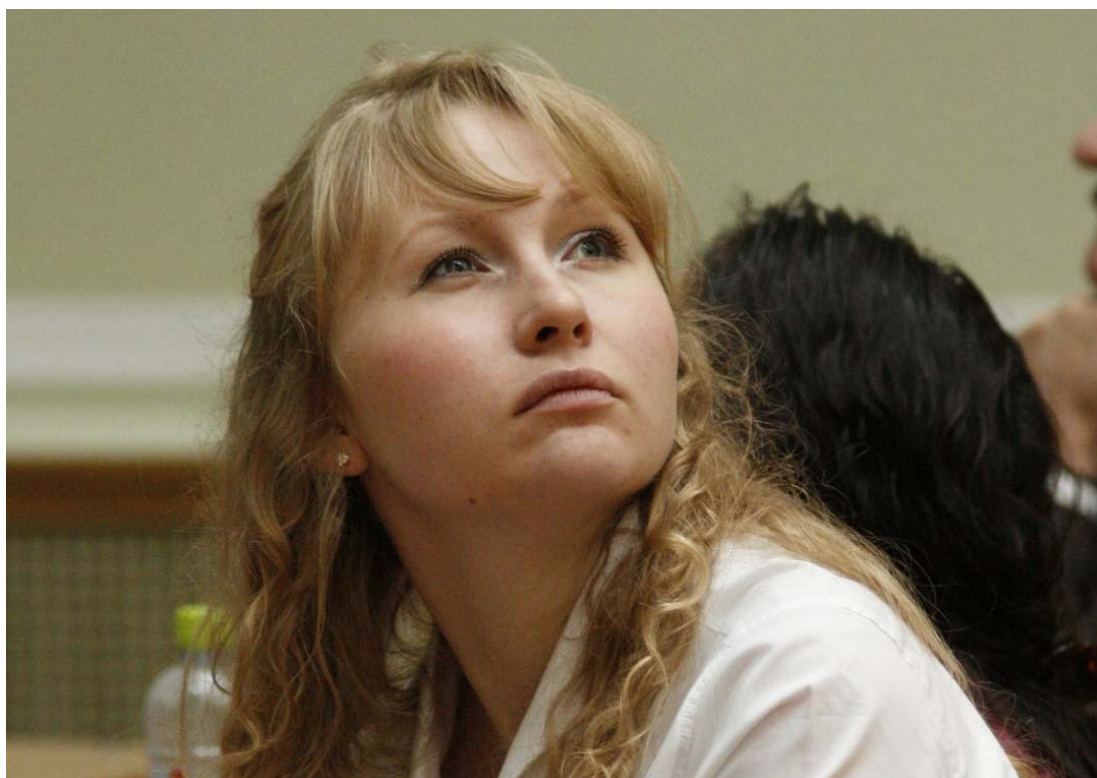
Данные РФЭС показали, что лучшая окисленность (-C-O-/C-C-) наблюдается в образце TGO, в образце HGO наблюдается высокое содержание примесей, в BGO наблюдается самая низкая окисленность. Сорбционные тесты (сорбция ^{241}Am в присутствии конкурирующего катиона Al(III)) показали, что лучшими сорбционными свойствами обладают HGO и TGO, что подтвердилось исследованием зависимости сорбции ^{241}Am и $^{232,233}\text{U}$ от pH. Было отмечено, что ^{137}Cs сорбируется на всех образцах ОГ значительно хуже и сорбция происходит по механизму ионного обмена.

Были проведены эксперименты по исследованию транспорта радионуклидов через мембраны на основе оксида графена, полученных из полиимида под действием лазера (LIG-мембраны). В зависимости от атмосферы синтеза, были получены гидрофильные (атмосфера кислорода) и гидрофобные (атмосфера аргона) мембраны. Смачиваемость поверхность мембран значительно повлияла на пропускную способность U(VI) , но не отразилась на пропускании трития.

В следующем семестре планируется продолжить работу с мембранами на основе ОГ и численно описать получившиеся результаты; завершить обработку результатов исследований образцов ОГ с сорбированным радионуклидом спектральными методами; провести эксперименты по десорбции Sr и Cs с поверхности ОГ.

Из проведённой работы можно сделать следующие выводы: высокая дефектность образца ОГ улучшает его сорбционные свойства; преобладание карбонильных и карбоксильных групп (HGO и TGO) улучшает сорбцию U(VI) и Am(III) на оксиде графена; Cs(I) сорбируется на ОГ заметно хуже по сравнению с Am(III) и U(VI), взаимодействие происходит по механизму ионного обмена; поверхность мембран (гидрофильная или гидрофобная) оказывает влияние на пропускание U(VI) и не влияет на пропускание T; отжиг ОГ с сорбированными катионами позволяет минимизировать объём образца, избавиться от углерода и перевести сорбат в форму соли.

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



к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна

Колесников Ефим Андреевич



Отчет по научной работе

Синтез и оптические свойства твердых растворов в тройной системе CsI-CuI-AgI

Научный отчёт студента 4 курса
ФНМ МГУ
Колесникова Ефима Андреевича

Научный руководитель:
к.х.н., доц. Григорьева А.В.

Москва
2018

Цель и задачи

Цель:

Изучение оптических и люминесцентных свойств соединений в тройной системе CsI-CuI-AgI

Задачи:

1. Синтез двойных иодидов в тройной системе CsI-CuI-AgI
2. Изучение фазовых равновесий и областей гомогенности в бинарной системе CsCu_2I_3 - CsAg_2I_3 методом твердофазного синтеза.
3. Анализ квазибинарности сечений $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$ - CsAg_2I_3 и CsCu_2I_3 - Cs_2AgI_3
4. Изучение спектров оптического поглощения и люминесцентных спектров составов в бинарной системе CsCu_2I_3 - CsAg_2I_3 .
5. Изучение времени жизни носителей заряда индивидуальных соединений и твердых растворов в системе CsI-CuI-AgI.

Методы анализа: РФА, СДО, ФЛС



к.х.н, доц., Григорьева Анастасия Вадимовна

Синтез и оптические свойства твердых растворов в тройной системе CsI-CuI-AgI

Колесников Е.А.

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

В настоящее время активно разрабатываются различные типы фотовольтаических устройств, в том числе перовскитные солнечные ячейки, в которых роль светопоглощающего компонента играют сложные иодиды. Однако существенным недостатком большинства составов является склонность к деградации при окислении, воздействии ультрафиолетового излучения и других факторов. Перспективным выглядит путь использования неорганических иодидов, обладающих большей стабильностью, чем органо-неорганические составы. Практический потенциал могут иметь соединения со структурой, отличной от перовскита, однако имеющие небольшие значения запрещенной зоны (1,2-1,8 эВ). Для этого объектом исследования была избрана тройная система CsI-CuI-AgI.

Целью работы было изучение оптических и люминесцентных свойств соединений в тройной системе CsI-CuI-AgI. В ее рамках решались задачи по синтезу двойных иодидов в тройной системе CsI-CuI-AgI, изучению фазовых равновесий и областей гомогенности в бинарной системе $CsCu_2I_3$ - $CsAg_2I_3$, полученных методом твердофазного синтеза, исследованию спектров оптического поглощения и люминесцентных спектров составов в бинарной системе $CsCu_2I_3$ - $CsAg_2I_3$, а также по нахождению значений времени жизни носителей заряда индивидуальных соединений и твердых растворов в системе CsI-CuI-AgI.

Для получения соединений тройной системы CsI-CuI-AgI использовался твердофазный метод синтеза в ампуле при пониженном давлении по реакции $(1+y)CsI+xCuI+(2-x)AgI \rightarrow Cs_{1+y}Cu_xAg_{2-x}I_{3+y}$. Анализ свойств полученных составов проводился с помощью методов рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения, фотолюминесцентной спектроскопии.

В результате были синтезированы образцы смешанных иодидов различных составов. Изучение их оптических и люминесцентных свойств показало значительно меньшее значение максимума фотолюминесценции по сравнению с оптической шириной запрещенной зоны, оцененной из данных СДО. Вероятной причиной этого является наличие глубоких примесных уровней, связанных с дефектностью. Также было показано, что в диапазоне составов от $CsCu_2I_3$ до $CsAg_2I_3$ возможно существование твердых растворов на всем диапазоне составов и были оценены значения оптической E_g для соединений, находящихся в системе CsI-CuI-AgI. Обнаружено наличие состава, оптические характеристики которого сильно отличаются от других в данной системе.

Изучение оптических характеристик полученных соединений показало, что значение E_g у большинства образцов составляет около 3 эВ, однако состав $CsCuAgI_3$ имеет ширину запрещенной зоны менее чем 2 эВ, что позволяет использовать его в фотовольтаике. Для дальнейшего изучения планируется провести измерения времени жизни носителей заряда, после чего можно будет сделать вывод о возможности использования составов системы CsI-CuI-AgI в качестве светопоглощающего компонента.

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

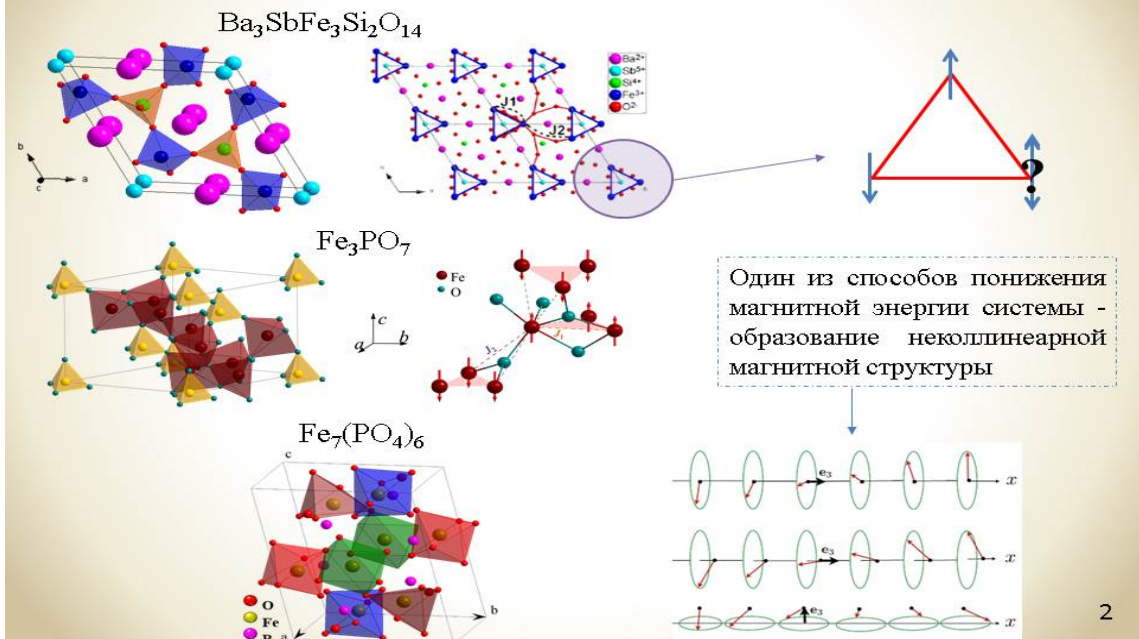
Акуленко Алёна Алексеевна



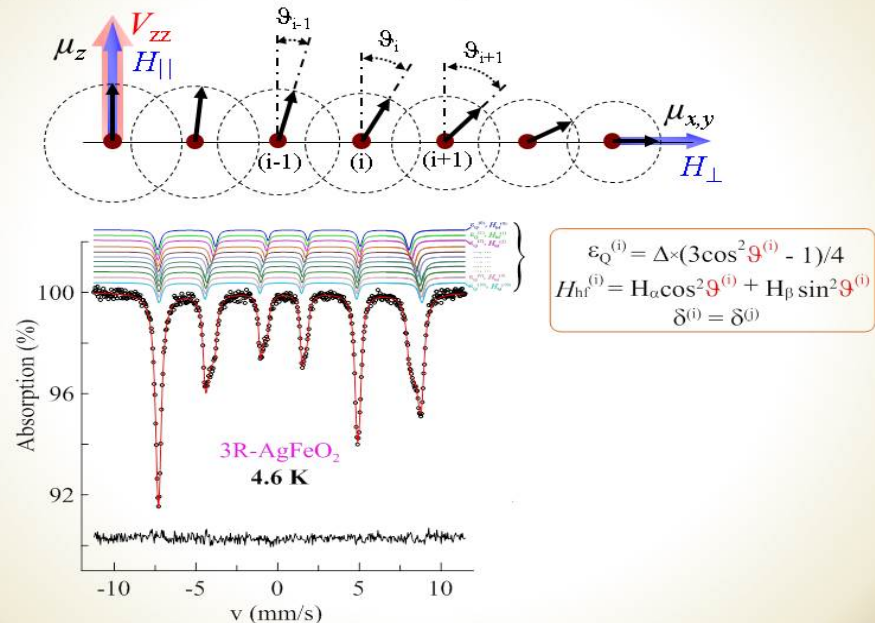
**Мессбауэровское исследование силикатов
и фосфатов с пространственно-
модулированными магнитными
структурами**

Акуленко Алёна Алексеевна
Студентка 4 курса Факультета Наук о Материалах
МГУ имени М. В. Ломоносова
НИЛ ядерно-химического материаловедения
Научный руководитель:
к.х.н., доцент Соболев А. В.

Пространственно-модулированные магнитные системы



Мессбауэровская спектроскопия для пространственно-модулированных неколлинеарных магнитных систем



⁵⁷Fe Mössbauer study of unusual magnetic structure of multiferroic $3R-AgFeO_2$ *Journal of Physics Condensed Matter*. - 2017. - Vol. 29. - P. 275803.



к.х.н., доц. Соболев Алексей Валерьевич

Мессбауэровское исследование силикатов и фосфатов с пространственно-модулированными магнитными структурами

Акуленко А.А.

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

Соединения переходных металлов с конкурирующими обменными взаимодействиями привлекают повышенный интерес ученых из-за широкого спектра проявляемых этими соединениями электрофизических свойств, которые позволяют рассматривать данные соединения как потенциальные функциональные материалы. В частности, некоторые железосодержащие фосфаты и силикаты с фрустрированными магнитными обменными взаимодействиями при переходе в магнитоупорядоченное состояние образуют пространственно-модулированные геликоидальные магнитные структуры. Такие необычные явления изучаются различными методами, среди которых мессбауэровская спектроскопия, как локальный резонансный метод может позволить получить дополнительную информацию об особенностях магнитной структуры таких соединений.

В связи с этим, основной целью работы была разработка обобщенного подхода к интерпретации и анализу мессбауэровских спектров таких сложных локально-неоднородных с точки зрения магнетизма магнитоупорядоченных соединений, поскольку в настоящее время такого подхода фактически не существует.

Для достижения поставленной цели в работе проводилось измерение мессбауэровских спектров ядер ^{57}Fe в таких соединениях, как Fe_3PO_7 , $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$, а также $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ в широком диапазоне температур, включающем точки магнитных фазовых переходов. Для интерпретации полученных спектров были использованы как различные варианты их обработки в рамках модельных и немодельных представлений, так и теоретическое полуэмпирическое и количественное (в рамках теории функционала

плотности) моделирование сверхтонких параметров ядер ^{57}Fe (изомерный сдвиг, параметры тензора градиента электрического поля (ГЭП), магнитное сверхтонкое поле).

В результате проведенного исследования для всех объектов исследования были впервые получены результаты, подтверждающие сложную пространственно-модулированную магнитную структуру. Полуэмпирические и количественные расчеты параметров тензора ГЭП позволили провести модельную обработку сложных спектров ниже температур магнитного упорядочения. На основании анализа сверхтонких магнитных полей в этой области на ядрах ^{57}Fe была выявлена и проанализирована анизотропия сверхтонкого магнитного поля, которая связана с дипольным магнитным вкладом в результирующее экспериментальное поле. Для соединения $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ был установлен и проанализирован существенный орбитальный вклад в экспериментально наблюдаемое сверхтонкое поле. Кроме того, выявлена степень ангармонизма пространственно-модулированной магнитной структуры в Fe_3PO_7 и $\text{Ba}_3\text{SbFe}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$.

В результате проделанного исследования был предложен общий подход к анализу сложных мессбауэровских спектров для неколлинеарных пространственно-модулированных магнитоупорядоченных соединений, в которых главная ось ГЭП не совпадает с направлением сверхтонкого магнитного поля, который в дальнейшем может быть применен другими исследователями.

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



Кузнецова Анастасия Андреевна



Легирование полупроводниковых полимеров высшими фторидами фуллерена C₆₀

Кузнецова Анастасия, 4 курс, Факультет Наук о материалах.

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. Луконина Н.С.

23.01.2018 г.

Полупроводниковые материалы

Неорганические полупроводники

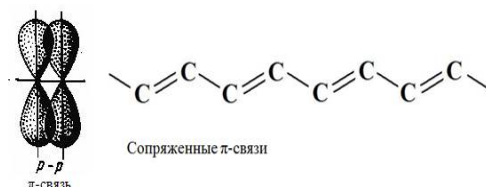
- + Распространенность
- + Высокие значения проводимости
- + Высокая стабильность
- Высокая цена
- Трудность производства устройств

Органические полупроводники

- + Большой выбор веществ
- Низкие значения проводимости
- Низкая стабильность
- + Низкая цена
- + Простота производства устройств

Органические полупроводники

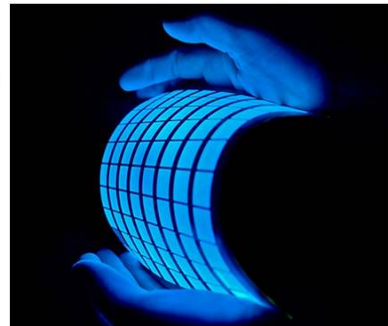
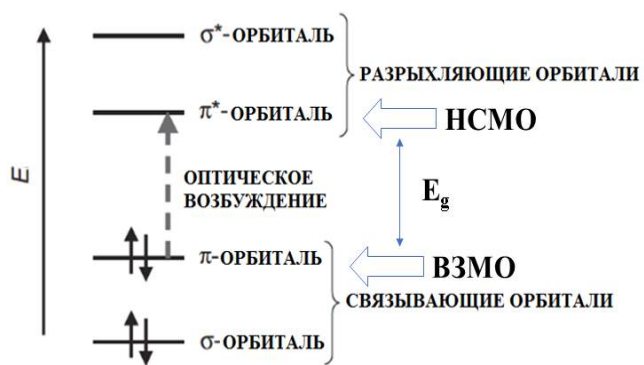
1. Низкомолекулярные вещества
2. π -Сопряженные полимеры



- Возможность растворного синтеза
- Возможность получения гибких пленок



π -Сопряженные полимеры



ОСД (OLED) – органический светодиод

W.Brütting, Organic Semiconductors, 2005



к.х.н., с.н.с. Луконина Наталья Сергеевна

Легирование полупроводниковых полимеров высшими фторидами фуллерена C₆₀

Кузнецова А.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Луконина Н.С.

Органическая электроника в настоящее время является активно развивающейся областью научного знания. Хотя большинство полупроводниковых приборов, используемых человечеством, построено на основе неорганических соединений, большое внимание сосредоточено на возможности замены неорганических соединений на органические. Это связано с рядом преимуществ органических полупроводников: (1) большое количество разнообразных органических соединений, среди которых можно найти материалы с требуемыми электронными характеристиками; (2) легкость и дешевизна технологии нанесения пленок органических соединений (в основном, растворные), возможность нанесения на гибкие подложки; (3) высокие коэффициенты поглощения материалов в видимом диапазоне, что позволяет делать очень тонкие пленки материалов; (4) малое число внутренних дефектов по сравнению с аморфными неорганическими полупроводниками. Транспортные характеристики основных носителей заряда играют ключевую роль при создании эффективных устройств, улучшение этих характеристик возможно контролируемым легированием.

Большинство органических сопряженных полимеров обладают дырочным типом проводимости, и поэтому для них рассматривают акцепторные примеси. Целью настоящей работы стало изучение возможности применения высокоакцепторных производных фуллеренов, высших фторидов C₆₀F₃₆ и C₆₀F₄₈, в качестве легирующей добавки к поли(3-гексилтиофен-2,5-диилу) (РЗНТ) и поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвиниленау] (МЕН-PPV).

Для обнаружения наличия взаимодействия между материалом полимерной матрицы и легирующей акцепторной примесью были использованы спектроскопия поглощения в УФ и видимом диапазоне и тушение флуоресценции. Исходные и конечные продукты были проанализированы методом масс-спектрометрии МАЛДИ. После этого планируется получить тонкие пленки полупроводника методом центрифугирования, а затем исследовать их морфологию методом АСМ. Эффективность акцепторного легирования фторированными фуллеренами предлагается продемонстрировать методом импеданс-спектрометрии и измерения дырочной подвижности в пленках легированного полупроводника методом тока, ограниченного пространственным зарядом.

Методом спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазоне было показано образование комплексов с переносом заряда между исследуемыми полимерами и высшими фторидами как в растворах, так и в пленках (в случае РЗНТ и C₆₀F₃₆). На примере РЗНТ и C₆₀F₄₈ было продемонстрировано тушение флуоресценции (при добавлении 7% акцептора квантовый выход снижается с 19 до 15%).

Таким образом, мы качественно подтвердили наличие взаимодействия в смесях МЕН-PPV и РЗНТ с высшими фторидами фуллерена C₆₀ в качестве акцепторов. Соответственно, возможно рассматривать эти соединения в качестве акцепторной примеси для π-сопряженных полимеров с дырочным типом проводимости. Поэтому, в дальнейшем, после получения тонких пленок всех комбинаций донора и акцептора, планируется количественный анализ этого взаимодействия и исследование свойств этих тонких полупроводниковых пленок.

Публикации студентки http://istina.msu.ru/profile/Anastasia_A_Kuznetsova/

Сотничук Степан Владимирович



Факультет наук о материалах

МГУ им. М.В. Ломоносова

Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур

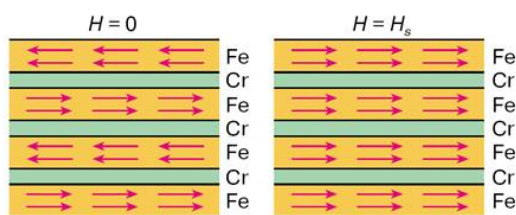
Сотничук Степан Владимирович

Научные руководители:

к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич
аспирант 3 г/о Гончарова Анна Сергеевна

Москва, 2018

Актуальность работы



1988 г. мультислойная структура
Fe/Cr: $\delta \sim 90\%$

Эффект ГМС $\delta_H = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)}$

Применение Сенсоры магнитного поля
Магнитоэлектроника

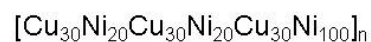
Объекты исследования

Проблема

Низкое сопротивление пленок

Затруднение измерения ГМС- эффекта

Сегментированные нанонити



■ Ni сегмент

■ Cu сегмент

■ Сегмент из сплава Гейслера

■ Cu сегмент

Baibich M.N., Broto J.M., Fert A. et al. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. P. 2472–2476.

2



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



асп. 3 г/о Гончарова Анна Сергеевна

Темплатное электроосаждение магнитных одномерных наноструктур

Сотничук С.В.

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

Среди магнитных материалов особое внимание привлекают многослойные наноструктуры, состоящие из чередующихся ферромагнитных и пара(диа-)магнитных слоев. В таких структурах становится возможным возникновение эффекта гигантского магнетосопротивления, который в настоящее время применяется в области магнито- и спин-электроники, например, в сенсорах магнитных полей. Однако, многослойные пленки обладают низким сопротивлением, вследствие чего измерение эффекта ГМС является затруднительным. Одним из решений этой проблемы может являться использование многослойных нитевидных наноструктур, сопротивление которых намного больше, что позволит измерять эффект ГМС с большей точностью. В данной работе объектами исследования являются нанонити двух типов, различающиеся составом магнитных сегментов, при этом в качестве немагнитного слоя используется Cu. В первом случае ферромагнитным слоем выступает Ni, нанонити имеют сложную структуру $[\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{100}]_n$. Во втором случае в качестве магнитного сегмента предлагается использовать материал более сложного состава – сплав Гейслера (CG).

Целью работы является разработка методики темплатного электроосаждения слоистых одномерных наноструктур, проявляющих эффект магнетосопротивления, с контролем толщин магнитных прослоек во всем массиве нанонитей. Достижение поставленной цели требует выполнения следующих задач: формирование нитевидных структур состава Cu/Ni и Cu/CG методом темплатного электроосаждения, исследование морфологии и состава полученных наноструктур, определение магнитных свойств этих наноструктур.

Сегментированные нанонити были получены методом темплатного электроосаждения. В качестве матриц использовали пористые плёнки анодного оксида алюминия (АОА), полученные методом двухстадийного анодирования алюминия в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при 40 В. Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) матрицы обладают высокоупорядоченной структурой пор, толщина пленок составляет 35 мкм, диаметр пор равняется 57 ± 4 нм. Электроосаждение меди и никеля проводили при комнатной температуре в трёхэлектродной ячейке из раствора электролита состава NiSO_4 (0,5 М), CuSO_4 (0,005 М), H_3BO_3 (0,6 М), поочередно меняя потенциалы осаждения. В качестве рабочего электрода использовали пористую пленку АОА, на одну сторону которой был напылён слой золота, вспомогательным электродом и электродом сравнения выступали свёрнутая кольцом платиновая проволока и насыщенный Ag/AgCl электрод, соответственно.

На основе данных циклической вольтамперометрии установлено, что рациональными потенциалами осаждения меди и никеля из используемого электролита являются $-0,4$ В и -1 В соответственно (отн. Ag/AgCl электрода). С целью определения особенностей электроосаждения нанонитей в импульсном режиме и истинного заряда, необходимого для роста металла определенной толщины, были получены нанонити состава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{100}$, $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{200}$ и $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{300}$. Из-за того, что Cu и Ni являются соседними элементами в периодической системе, фазовый контраст на микрофотографиях РЭМ обнаружить затруднительно. Решение этой проблемы планируется проводить с использованием рентгеноспектрального микроанализа в режиме ПЭМ ВР. Импульсный режим электроосаждения позволяет получать сегментированные нанонити с требуемой длиной сегментов и ровным фронтом роста металла на протяжении всей пленки. Подобранные условия электроосаждения позволяют получать сегментированные нанонити с высокими выходами металла по току, которые составляют 90 ± 5 %.

Полученные данные об электроосаждении Cu/Ni нанонитей позволяют формировать наноструктуры любой длины, с равномерным заполнением металла во всей матрице. Дальнейшими планами работы являются определение морфологии и состава Cu/Ni нанонитей, формирование сегментированных нанонитей сложной структуры $[\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_{30}\text{Ni}_{100}]_n$, формирование нанонитей со сплавом Гейслера в качестве магнитного сегмента и определение магниторезистивных свойств полученных нанонитей.

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



Старостин Леонид Юрьевич



Исследование строения люминесцирующих
комплексов лантаноидов с лигандами
N,N'O,O'- типа методами ЯМР и ИК

выполнил студент 4 курса
Старостин Леонид Юрьевич
научный руководитель
к.х.н., с.н.с. *Борисова Н.Е.*

Цели

- Получить данные о структуре комплексов в кристалле и жидкой среде.

Задачи

- Получить и сравнить ИК-спектры комплексов различных лантаноидов, найти зависимость структурных данных от заместителя.
- Получить и сравнить ЯМР-спектры комплексов различных лантаноидов, найти зависимость структурных данных от заместителя.

2



Исследование строения люминесцирующих комплексов лантаноидов с лигандами N,N',O,O'- типа методами ЯМР и ИК

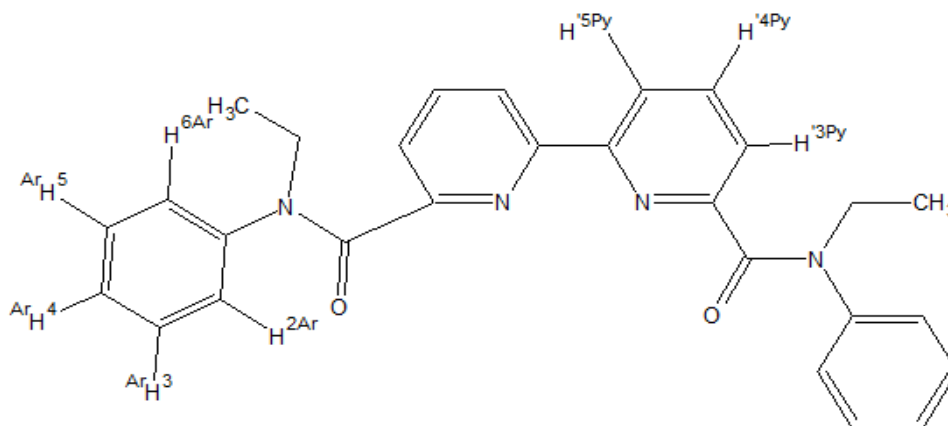
Старостин Л.Ю.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Борисова Н.Е.

Основной проблемой обращения с отработанным ядерным топливом и замыкания ядерного топливного цикла является образование долгоживущих высокорadioактивных отходов (ВАО). Для уменьшения уровня загрязнения требуется эффективное и селективное отделение минорных актиноидов и лантаноидов от ВАО. Для решения этой задачи были предложены новые экстрагенты - производные диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, способные образовывать комплексы с f-элементами.

Цель данной работы состояла в получении структурных данных кристаллических и экстрагируемых в органические среды комплексов. Для исследования кристаллических комплексов применялся метод ИК-спектроскопии, для исследования экстрагируемых комплексов была выбрана мультядерная ЯМР-спектроскопия.

Образцами для исследования послужили производные фенил-замещённых диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты строения **1**. Были измерены протонные, 2D COSY и NOESY-спектры. В качестве заместителей использовались метильная, этильная, метокси, фтор и NO₂ группы.

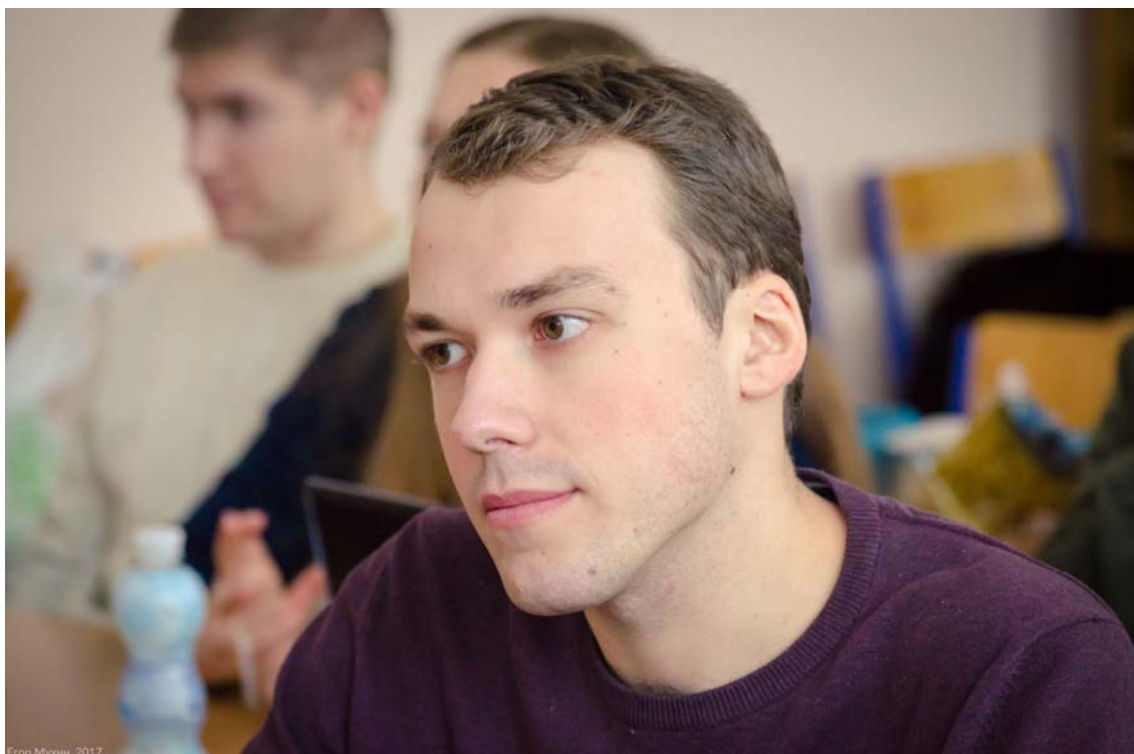


Для образцов сравнили химические сдвиги протонов пиридиновой, фенильной и этильной групп. У комплексов европия наблюдается парамагнитный сдвиг для протонов пиридиновой и этильной групп. Электроноакцепторные заместители сдвигают пики в сильное поле. При замещении в орто-положении мы можем наблюдать асимметрию для протонов этильной группы в случае самария и протонов этильной и ароматической групп в случае европия. Это объясняется одновременно затруднением вращения и выходом иона металла из плоскости пиридиновых групп.

В дальнейшем планируется расширить серию ЯМР-спектров и получить данные о структуре экстрагируемых в органические среды комплексов, с помощью исследования парамагнитных сдвигов.

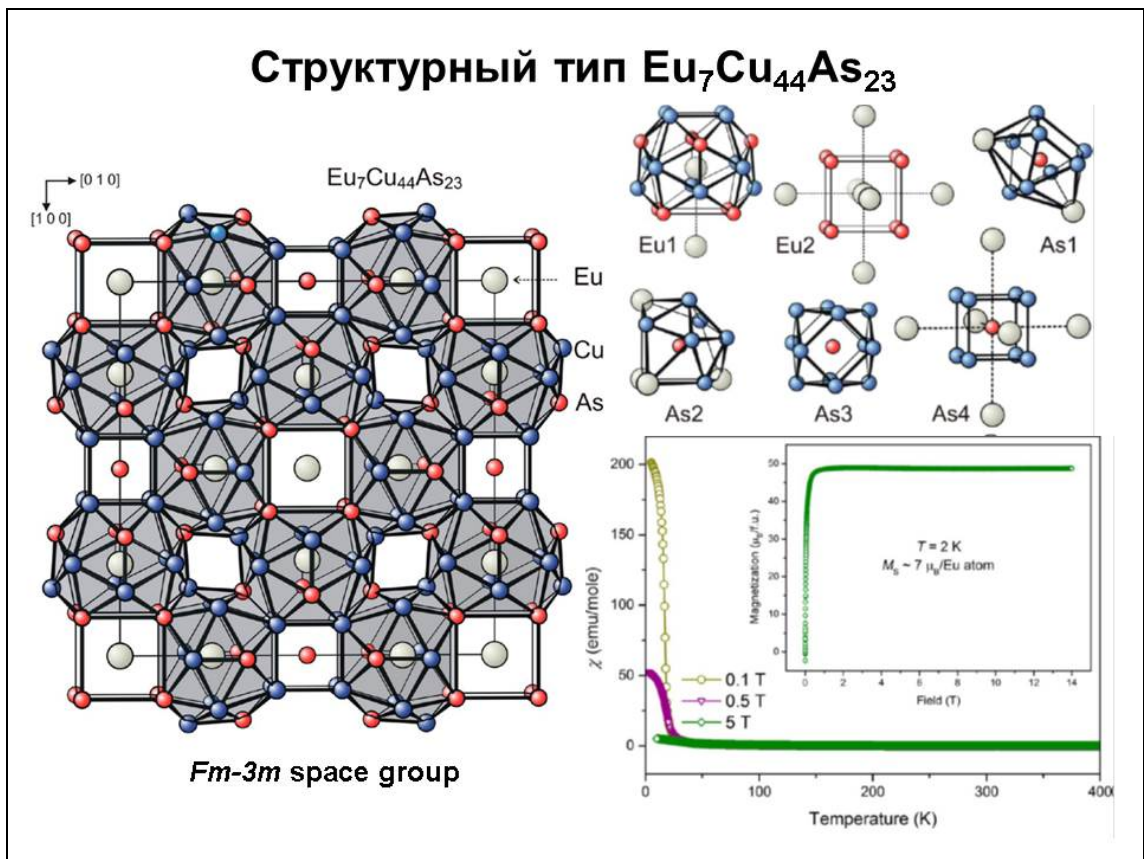
Публикации студента <http://istina.msu.ru/profile/StarLeon/>

Игнатьев Иван Алексеевич



Новые многокомпонентные пниктиды $\text{Eu}(\text{Sr})$ – переходных металлов с клатратоподобными структурами

Игнатьев Иван, IV курс ФНМ
Научный руководитель к.х.н., доцент Чаркин Д. О.



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



к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович

Новые многокомпонентные пниктиды Eu(Sr) – переходных металлов с клатратоподобными структурами

Игнатьев И.А.

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

Интерметаллические соединения с клатратоподобной структурой активно изучаются благодаря широкому спектру интересных для практического применения свойств. Типичным примером является найденный недавно новый структурный тип $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, который включает, кроме основоположника, только два изоструктурных аналога – $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ и $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$. В этих соединениях гостевые атомы Eu или Sr встраиваются в пустоты в кристаллической решетке. Интересно, что $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ подвергается ферромагнитному упорядочению при температуре ниже 17.3 К.

Цель работы было исследование твердых растворов на основе соединений, принадлежащих к структурному типу $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, чтобы выявить закономерности, влияющие на возможности замещения, а также понять, как легирование меняет магнитные свойства $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Для ее достижения были поставлены следующие задачи: синтез и определение границ твердых растворов замещения на основе соединений, принадлежащих к структурному типу $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$, изучение магнитной восприимчивости некоторых образцов, анализ полученных результатов.

Вещества были приготовлены методом твердофазного синтеза. В качестве прекурсоров использовались простые вещества. Образцы прессовались в таблетки, затем помещались в запаянные вакуумированные кварцевые ампулы. Для предотвращения реакции между кварцем и образцом ампулы изнутри покрывались тонким слоем пиролитического углерода. Синтез проходил в 3 отжига, в первом из которых использовался ступенчатый нагрев. Навешивания и промежуточные перетирания проводились в сухом аргоновом боксе.

Протяженные твердые растворы замещения образует лишь $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Eu и As могут полностью замещаться на Sr и Sb, соответственно, и до 45% Cu может замещаться на Ni (на Fe и Co – до 20%). Соответствующие им твердые растворы замещения на основе $\text{Sr}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$ оказываются приблизительно на порядок уже. Исследование замещения в позиции меди антимонида $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{Sb}_{23-\delta}$ показало, что на атомы других 3d-металлов можно заместить не более 3 атомов меди, что существенно меньше, чем в случае арсенида. Кроме того, протяженность твердых растворов указывает на противоположную тенденцию: никель практически не замещает медь, в то время как железо, марганец и хром встраиваются в кристаллическую решетку. Данные магнитных измерений показывают, что при введении никеля в структуру арсенида европия температура ферромагнитного перехода увеличивается. Так, для образца $\text{Eu}_7\text{Cu}_{42}\text{Ni}_2\text{As}_{23}$ температура Кюри составляет 20.85 К. При этом не заметно какого-либо магнитного вклада, обусловленного ионами европия. Другая картина наблюдается в образцах, легированных железом. Железо подавляет магнитное упорядочение в подрешетке европия и соединение ведет себя, как парамагнетик.

Итак, мы определили границы твердых растворов замещения меди на 3d металлы в структурном типе $\text{Eu}_7\text{Cu}_{44}\text{As}_{23}$. Наблюдаемые результаты можно объяснить в предположении, что катионы Eu^{2+} в антимониде европия точно соответствуют по размеру пустотам в медь-сурьмяном каркасе. В этом случае возможны только те варианты замещения, которые приводят к расширению каркаса и некоторому ослаблению напряжений, возникающих из-за несоответствия размеров «гостя» и «хозяина». Этим можно объяснить и отсутствие аналога антимонида с несколько более крупным катионом Sr^{2+} .

Гурьянов Константин Евгеньевич



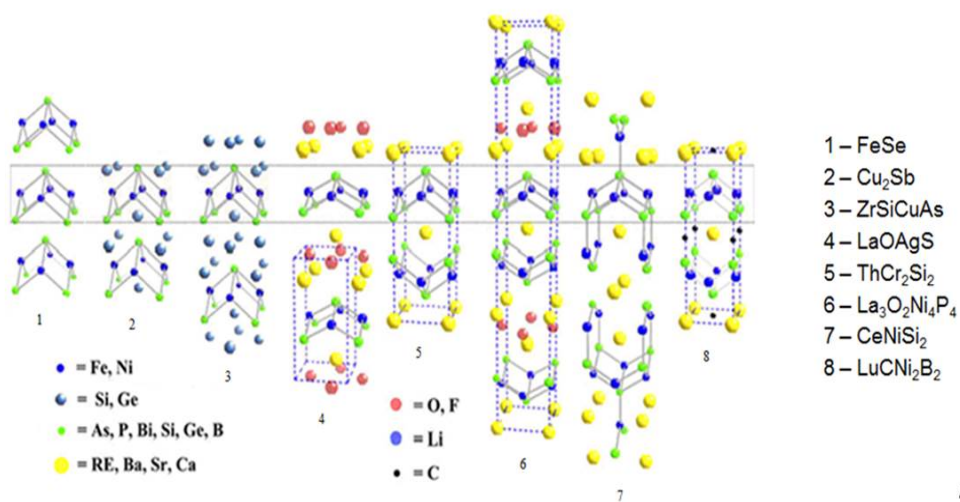
Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs- сверхпроводникам

Московский Государственный Университет Факультет Наук о Материалах

Работу выполнил студент 4 курса Гурьянов К.Е.

Научный руководитель Чаркин Д.О.

Известные кристаллические структуры содержащие слои типа $[\text{Fe}_2\text{As}_2]$



2



к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович

Синтез и свойства халькогенидов и пниктидов никеля со структурами, родственными FeAs-сверхпроводникам

Гурьянов К.Е.

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

Открытие среднетемпературной сверхпроводимости в слоистых арсенидах и пниктидах железа положило начало новой эпохе исследований сверхпроводимости. Хотя исторически первым представителем слоистых пниктидов, обладающих сверхпроводящими свойствами, был оксофосфид лантана-никеля, внимание исследователей было сосредоточено на соответствующих железосодержащих аналогах, поскольку их температура сверхпроводящего перехода значительно выше. Считается, что ответственные за сверхпроводимость элементы структуры представляют собой слои, построенные по типу маккинавита. В этих слоях атомы железа или никеля находятся в тетраэдрическом окружении из атомов 13, 14 или 15 группы элементов.

В настоящей работе мы исследовали 2 серии соединений структурно и химически родственных железоарсенидным сверхпроводникам: BaNi_2As_2 со структурой ThCr_2Si_2 и Ni_3Te_2 со структурой Cu_2Sb .

Было обнаружено, что твердые растворы замещения As на элементы 16-ой группы не образуются, что мы связываем с высокой стабильностью халькогенидов бария и сравнительно малой устойчивостью низших степеней окисления Fe и Ni в халькогенидных системах. Замещение As на Si, Ge, Sn и Sb для BaFe_2As_2 и BaNi_2As_2 приводят к различным результатам. В первом случае замещение практически не происходит – протяженность твердых растворов сильно ограничена. Во втором случае область твердых растворов замещения значительно больше, что мы связываем с образованием межслоевых связей, которые, в силу размеров атомов, становятся наиболее выраженными при замещении на Sn.

Для халькогенидов никеля были определены оптимальные условия получения однофазных образцов – отжиг при 560°C (580°C) в течение 110 часов. При таких условиях синтеза максимальное значение x не превышает 0.1, а уменьшение содержания Ni приводит к появлению примеси $\text{Ni}_{1.3}\text{Te}$. Введение кобальта или железа в структуру приводит к исчезновению сверхструктуры по отношению к Cu_2Sb , что мы связываем со стабилизацией более высокотемпературной формы Ni_3Te_2 . Замещение Te на Se приводит к аналогичным результатам. Замещение Ni на Co или Fe в соединении $\text{Ni}_{3-x}\text{SeTe}$ приводит к понижению симметрии до орторомбической с удвоенным параметром a элементарной ячейки.

Таким образом, в ходе настоящей работы впервые было проведено гетеровалентное замещение в анионной позиции BaMe_2As_2 ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}$); впервые была продемонстрирована возможность внедрения атомов Pb в структуру ThCr_2Si_2 – $\text{BaNi}_2\text{As}_{1.9}\text{Pb}_{0.1}$; были определены оптимальные условия получения однофазных образцов $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$, а также изучены твердые растворы замещения на их основе; замещение Ni или Te в $\text{Ni}_{3-x}\text{Te}_2$ приводит к исчезновению сверхструктуры по отношению к Cu_2Sb .

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

Милькин Павел Алексеевич



Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Кафедра междисциплинарного материаловедения Факультета наук о материалах
Кафедра неорганической химии Химического факультета

Керамические биоккомпозиты в системе

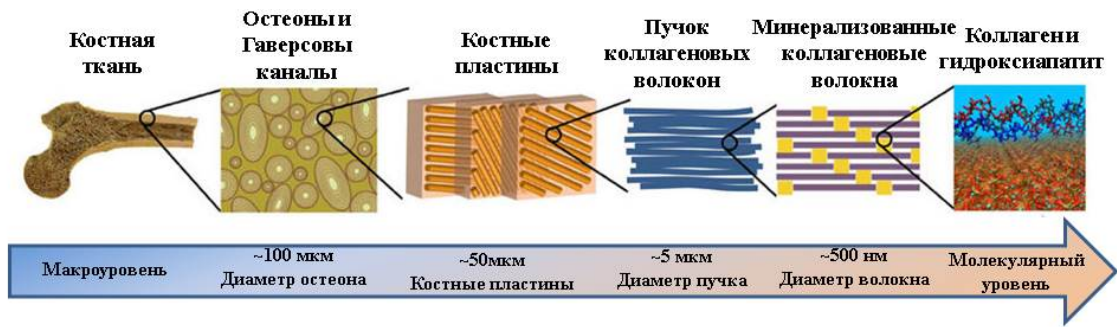


Ceramic biocomposites in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ system.

Выполнил:
Студент 4 курса
Милькин П.А.

Руководители:
доц., к.х.н. Путляев В.И.
аспирант 1 г/о Орлов Н.К.

Введение



Основные требования к материалу для костной имплантации:

- **Резорбируемость** (растворимость в среде организма);
- **Остеокондуктивность** (наличие связанной системы пор);
- **Остеоиндуктивность** (помощь в формировании новой костной ткани);
- **Высокие прочностные характеристики.**

2

Введение

Растворимость $S \leftrightarrow \Delta G_{\text{раств}} \leftrightarrow \Delta H_{\text{раств}} \sim U_{\text{реш}}$

$$U_{\text{реш}} = -\frac{AN_A z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{n}\right); \quad Z^+ \downarrow, r \uparrow \rightarrow S \uparrow$$

Ион	Ca ²⁺ (КЧ=6)	Na ⁺ (КЧ=6)	K ⁺ (КЧ=6)
Радиус, нм	0,100	0,102	0,138

Повышение уровня резорбции

Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ (ГАП) ΔG _{раств} = 123 кДж/моль	β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ (β-ТКФ) ΔG _{раств} = 112 кДж/моль	α-Ca ₃ (PO ₄) ₂ (α-ТКФ) ΔG _{раств} = 106 кДж/моль	α-CaMPO ₄ (M=Na, K) ???
---	--	--	---------------------------------------

$$\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_x(\text{PO}_4)_2$$

3



к.х.н., доц. Путляев Валерий Иванович



Аспирант 1 г/о Орлов Николай Константинович

Керамические биокompозиты в системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$

Милькин П.А.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., асп. 1 г/о Орлов Н.К.

Несмотря на все преимущества аутотрансплантатов как золотого стандарта в регенеративной медицине костной ткани, их большими недостатками являются большой период времени восстановления кости, ограниченная доступность и самое важное – необходимость повторного хирургического вмешательства. Перспективными материалами, решающие данные проблемы, являются синтетические костные трансплантаты, в частности керамические материалы на основе биосовместимых фосфатов кальция. В идеальном случае, такой материал должен обладать достаточной растворимостью для постепенной замены имплантата нативной костной тканью; способствовать её росту (проявлять остеиндуктивные свойства), выделяя при растворении необходимые неорганические компоненты; иметь высокие прочностные характеристики для временного выполнения опорно-двигательных функций кости. В настоящее время чаще используют керамику на основе гидроксиапатита (ГА, основной неорганический компонент кости) и трикальциевого фосфата (ТКФ). Однако ввиду низкой резорбции этих фаз, имплантат неспособен полностью заместиться, повышая в результате вероятность повторного повреждения. Поэтому современные методики лечения требуют материалы с большей способностью к резорбции. Одним из способов повысить уровень резорбции является уменьшение энергии кристаллической решётки фосфатов путём замещения части ионов кальция на ионы щелочных металлов. Ранее было показано, что избыточное содержание натрия серьезно разупрочняет керамику, а высокое содержание калия ведет к цитотоксичности. Понимание условий и границ замещения предполагает знание фазовой диаграммы тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$, составы которой позволяют найти компромисс необходимых свойств биокерамики, исключая недостатки каждого из компонентов.

Целью данной работы является разработка керамических материалов для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью по сравнению с ГА и β -ТКФ, на основе фосфатов кальция и щелочных металлов тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$.

Перед нами были поставлены следующие задачи:

1. Определение условий синтеза и получение тройных фосфатов кальция, натрия и калия общей формулой $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_{2x}(\text{PO}_4)_2$;
2. Установление фазовых отношений в тройной системе $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$;
3. Установление условий изготовления плотной модельной керамики на основе $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_{2x}(\text{PO}_4)_2$;
4. Определение прочностных характеристик керамических материалов на основе $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_{2x}(\text{PO}_4)_2$;
5. Оценка резорбируемости керамических материалов на основе $\text{Ca}_{3-x}(\text{K}_y\text{Na}_{1-y})_{2x}(\text{PO}_4)_2$

Методы исследования: Рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микроанализ, растровая электронная микроскопия, дифференциальный термический анализ, дилатометрия, прочностные испытания на изгиб и трещиностойкость, рН-статирование.

В ходе работы были получены следующие результаты:

1. С помощью метода РСМА построен эскиз изотермического сечения системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ при $T=1200^\circ\text{C}$, где обнаружено достаточно широкое поле твёрдых растворов на основе α - CaMPO_4 , а также двух- и трёхфазных

- полей, включающих плохо растворимую апатитную фазу X ($\text{Ca}_8\text{K}_2(\text{PO}_4)_6$) и высоко растворимый твердый раствор А ($\text{Ca}_5\text{Na}_2(\text{PO}_4)_2$);
2. Проведены dilatометрические измерения усадки керамических образцов состава $\text{CaK}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{PO}_4$ в режимах одностадийного, двухстадийного, многостадийного и быстрого спекания, которые показали значительный вклад рекристаллизационных явлений в процесс спекания.
 3. Оценена резорбция керамических гранул $\text{CaK}_y\text{Na}_{1-y}\text{PO}_4$ в модельной среде лимонной кислоты при постоянном рН, где при рН=5 большую скорость растворения имеют двухфазные образцы, а при рН=6 большей скоростью растворения на начальном этапе обладают образцы с большим содержанием калия.

Выводы по проделанной работе:

1. При получении керамики при температуре 1200°C можно получать резорбируемую керамику на основе высоко растворимых фаз $\alpha\text{-CaMPO}_4$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$), «X» и «А», варьируя химический состав и получая нужный фазовый состав композита.
2. При высоких температурах скорость роста зерен значительно превышает скорость удаления пор, что приводит к отделению границ зёрен от иммобильных пор и невозможности их удаления путём быстрой зернограничной диффузии. Поэтому для получения более плотной керамики актуальной является задача разработки многостадийных режимов спекания, включающих стадии быстрого нагрева;
3. Значительную усадку за короткий промежуток времени показал режим быстрого спекания, который необходимо оптимизировать в следующих направлениях: увеличить скорость нагрева и температуру спекания для более эффективного удаления внутренних пор и уменьшения размера кристаллитов, а также при охлаждении подходить к температурам фазовых переходов более плавно для уменьшения влияния объёмного эффекта перехода на микроструктуру образца;
4. При рН=5 большую растворимость имеют двухфазные образцы ввиду большего вклада границ зёрен. Однако при рН=6 на первых этапах закономерно быстрее растворяются образцы с большим содержанием калиевого ренанита с последующим замедлением процесса ввиду блокировки поверхности осадившимся гидроксиапатитом, что создаёт проблему «открытости» поверхности, которая может накладывать некоторые ограничения на применимость имплантатов на основе ренанитов.

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



Берсенёва Анна Александровна



Российская академия наук
Институт общей и неорганической
химии им. Н.С.Курнакова
Лаборатория синтеза функциональных материалов и
переработки минерального сырья.



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

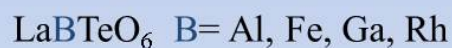
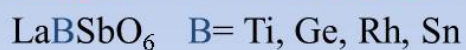
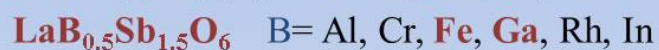
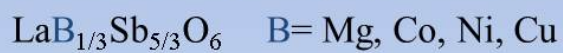
Сложные оксиды РЗЭ со структурой $PbSb_2O_6$

Студентка IV курса:
Берсенева А.А.

Руководители:
в.н.с, д.х.н. Егорышева А.В.,
зав. лаб., к.х.н. Баранчиков Е.А.

PbSb_2O_6 (пр.гр.Р-31m)

Ранее* было показано существование фаз:



* – Blasse G., De Paun A.D.M. // *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1970. V. 32. P. 2533-2537.

2



Егор Мушин, 2017

д.х.н., в.н.с. Егорышева Анна Владимировна

Сложные оксиды РЗЭ со структурой PbSb_2O_6

Берсенева А.А.

Руководители: д.х.н., в.н.с, Егорышева А.В., к.х.н., зав. лаб. Баранчиков А.Е.

Функциональные материалы на основе сложных оксидов РЗЭ находят применение в различных отраслях науки и техники, возрастающие потребности которых требуют, как усовершенствования уже известных материалов, так и поиска новых. В 1970 году Blasse изучал возможности гетеровалентного изоморфного замещения в структурном типе PbSb_2O_6 и показал существование значительного числа тройных оксидов, в том числе с редкоземельными катионами. Изучение этих соединений ограничилось расчетом параметров кристаллической решетки и регистрацией оптических спектров поглощения. Существует несколько работ по изучению структуры и магнитных свойств теллуридов LnCrTeO_6 и LnFeTeO_6 . Антимонаты с тех пор исследованы не были. Кристаллографические базы данных также не содержат сведений об этих соединениях.

Целью нашей работы является поиск, разработка методов синтеза, первичная характеристика сложных оксидов РЗЭ со структурой PbSb_2O_6 в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{/Ga}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$, где $\text{Ln} = \text{La--Gd}$. Это позволит более полно охарактеризовать данный структурный тип и в будущем создать новые функциональные материалы на их основе. Для достижения поставленной цели следует разработать методики синтеза $\text{Ln}(\text{Fe/Ga})_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, где $\text{Ln}=\text{La--Gd}$, и провести исследования структуры данных соединений, их магнитных, каталитических и люминесцентных свойств.

Проблемы твердофазного синтеза данных антимонатов связаны с летучестью оксида сурьмы и тугоплавкостью оксидов РЗЭ, что предъявляет противоположные требования к продолжительности и температуре синтеза. Добавление избытка летучего компонента не всегда приводит к желаемому результату. Использование методов синтеза в расплаве солей и соосаждения с последующим отжигом позволило снизить температуру и продолжительность процесса формирования однофазных образцов $\text{Ln}(\text{Fe/Ga})_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, а также получить порошки с различной морфологией.

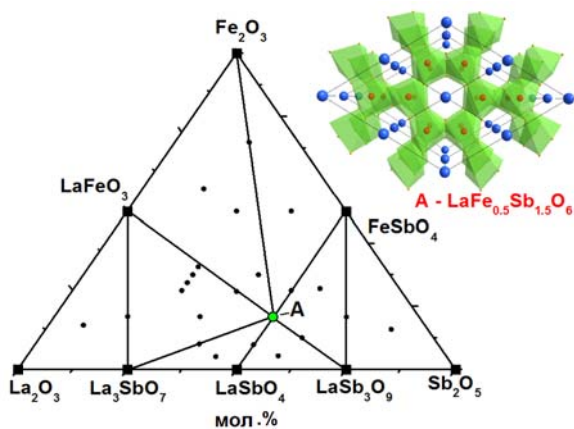


Рис.1.

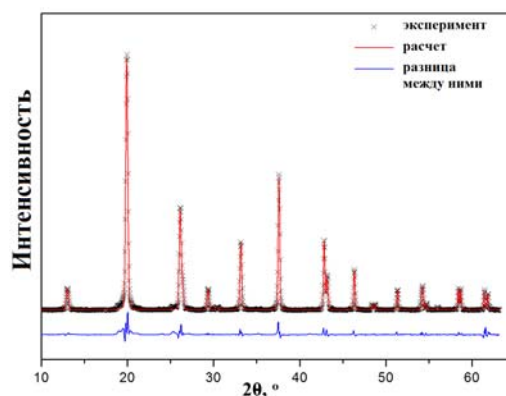


Рис.2.

Впервые методом перекрещивающихся сечений построено изотермическое сечение системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--Sb}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области при 900°C (Рис.1). Показано, что в системе реализуется единственный тройной оксид $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Расчет структуры по методу Ритвельда ($R_{\text{wp}}=3.71$) показал (Рис.2), что соединение относится к структурному типу PbSb_2O_6 (пр. гр. $P-31m$) и имеет параметры кристаллической решетки $a=b=5.2446(3)$, $c=5.1930(3)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Структура представляет собой чередующиеся слои, состоящие из шестичленных колец, образованных связанными по ребру октаэдрами FeO_6

и SbO_6 (Рис.1). Атомы La заполняют октаэдрические полости между слоями октаэдров железа и сурьмы, таким образом, что лантан-кислородные полиэдры не имеют общих вершин. Такая структура может представлять интерес с точки зрения создания новых люминофорных материалов. Показано влияние метода синтеза на морфологию частиц $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$. Образцы, синтезированные твердофазным методом (Рис.3а) и методом соосаждения (Рис.3б), состояли из агрегированных квазисферических частиц, в то время как синтез в расплаве солей ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$) привел к образованию тонких гексагональных пластин с толщиной 40 нм и поперечным размером 4–6 мкм (Рис.3в).

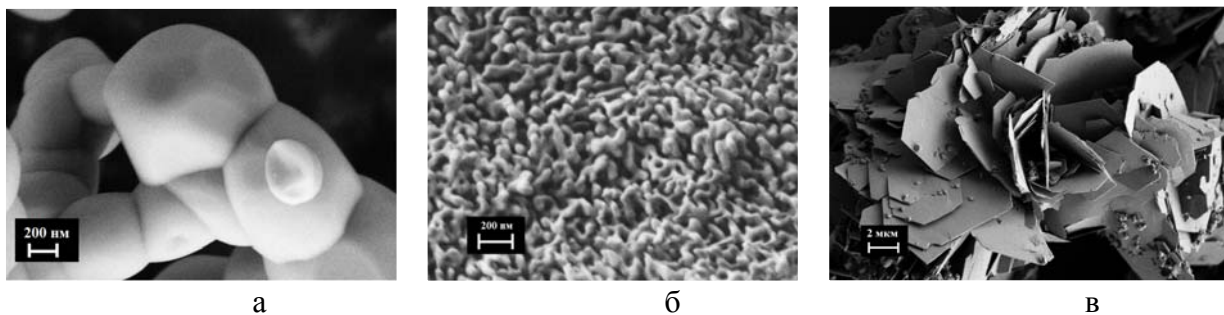


Рис.3

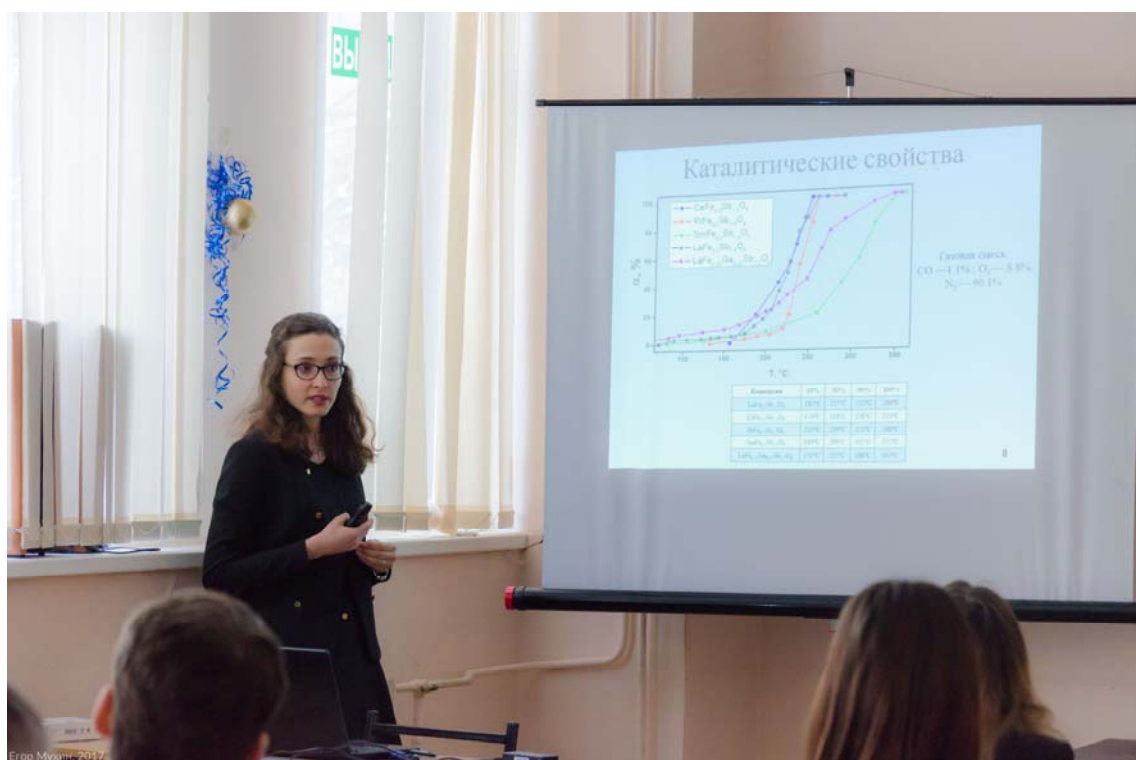
Методом перекрещивающихся сечений построено изотермическое сечение системы $\text{Ce}_2\text{O}_x\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_y$ и показано, что в данной системе реализуется соединение $\text{CeFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 . Методом XAFS установлено, что церий находится в степени окисления +3. Дальнейшее исследование показало, что в соединениях $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ со структурой PbSb_2O_6 реализуются в широком ряду $\text{Ln}=\text{La-Sm}$. Параметры решеток этих соединений, определенные методом полнопрофильного анализа, монотонно уменьшаются с уменьшением ионного радиуса РЗ иона. Магнитные измерения показали, что все синтезированные соединения парамагнитны. Поскольку сложные оксиды РЗЭ с железом продемонстрировали перспективность их использования в качестве катализаторов окисления CO, нами были проведены первичные каталитические тесты. Они показали, что все соединения ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ имеют высокую эффективность в реакции окисления CO. Наилучшие результаты продемонстрировали Ce-, La- и Pr-содержащие образцы. Полное окисление CO наблюдалось при 250, 260 и 260°C, соответственно. При многократном использовании La-содержащего катализатора наблюдается хорошая повторяемость результатов, что указывает на его стабильность. Частичная замена железа галлием в этом соединении привела к значительному повышению температуры 100% конверсии CO, что указывает на возможную связь активных центров катализатора с ионами железа.

Изучение галлийсодержащих соединений $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ показало, что они реализуются в более широком ряду РЗЭ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$). В отличие от железосодержащих аналогов в данном ряду присутствуют соединения с европием и гадолинием. Синтез проводили методом соосаждения с последующим отжигом, учитывая особенности химии галлия. Параметры кристаллических решеток этих соединений незначительно меньше железосодержащих аналогов, и монотонно уменьшаются при увеличении порядкового номера РЗЭ. Для изучения возможности использования данного структурного типа в качестве матрицы люминофора нами был синтезирован ряд твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($x=0-0.15$). Форма спектра люминесценции синтезированных образцов полностью соответствовал люминесценции иона Pr^{3+} в октаэдрическом окружении.

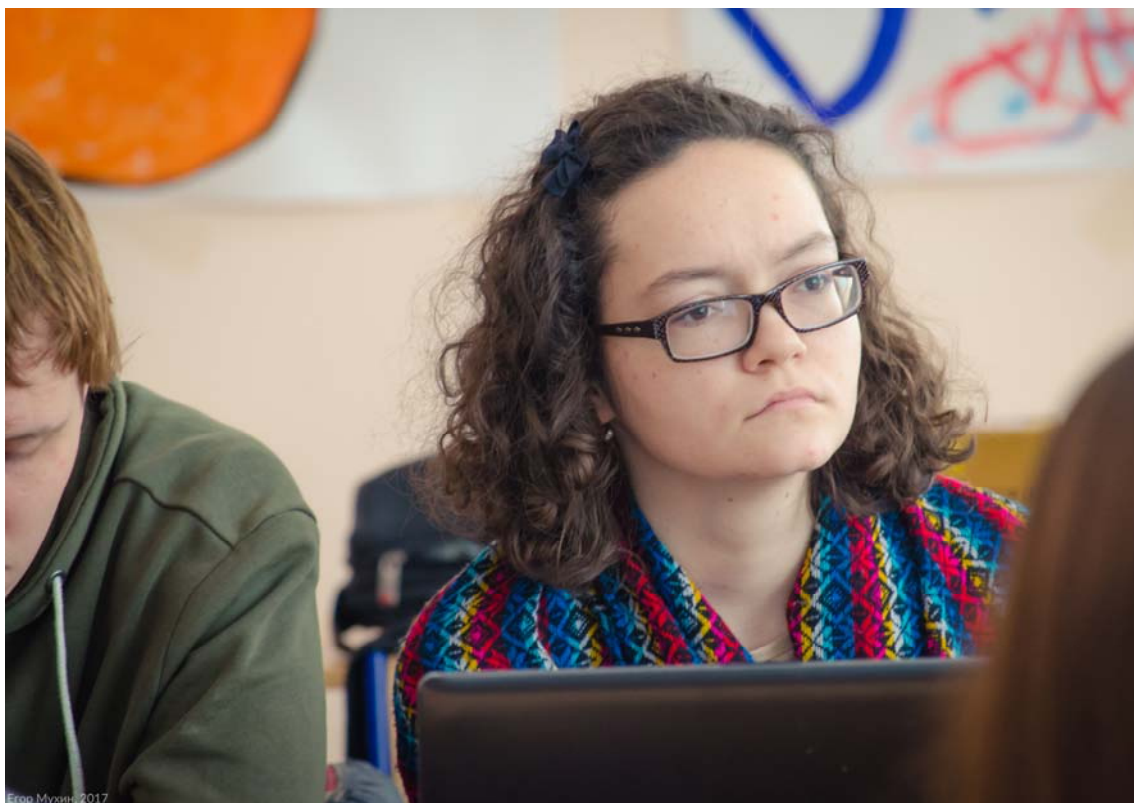
Таким образом, было показано существование двух новых рядов сложных оксидов $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La-Sm}$) и $\text{LnGa}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ ($\text{Ln}=\text{La-Gd}$) со структурой PbSb_2O_6 . Разработаны методики синтеза данных соединений с различной морфологией. Рассчитана

структура $\text{LaFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$, и определены параметры кристаллической решетки синтезированных соединений. Показана высокая каталитическая эффективность соединений ряда $\text{LnFe}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ в реакции окисления CO. На примере твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ga}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{O}_6$ продемонстрировано перспективность их дальнейшего изучения в качестве матрицы люминофора.

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



Чайкун Ксения Викторовна



Егор Мушин, 2017

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах
Химический факультет, лаборатория физико-химических методов
анализа строения вещества

Исследование комплексов лантанидов с ди-о-галогенанилидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Получение новых люминесцентных материалов.

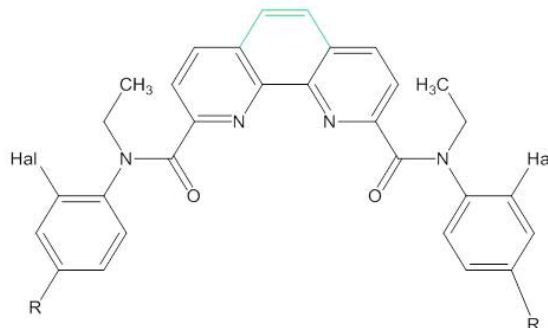
Чайкун К.В.
Руководитель:
К.х.н., ст.преп. Иванов А.В.

Лиганды бипиридинового ряда

Цель: получение лигандов, содержащих атомы галогенов в своей структуре, на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, изучение люминесцентных свойств комплексов на основе таких лигандов.

- R: 1) H
2) Et
3) n-Hex
4) cycloHex

Hal= Br, I



Задачи:

- получить o-галогензамещенные анилины
- провести ацилирование анилинов хлорангидридами кислот бипиридинового ряда
- синтезировать комплексы f-элементов на основе полученных лигандов
- изучить фотофизических свойства полученных комплексов

2



к.х.н., ст.преп. Иванов Алексей Владимирович

Исследование комплексов лантанидов с ди-*o*-галогенанилидами 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты

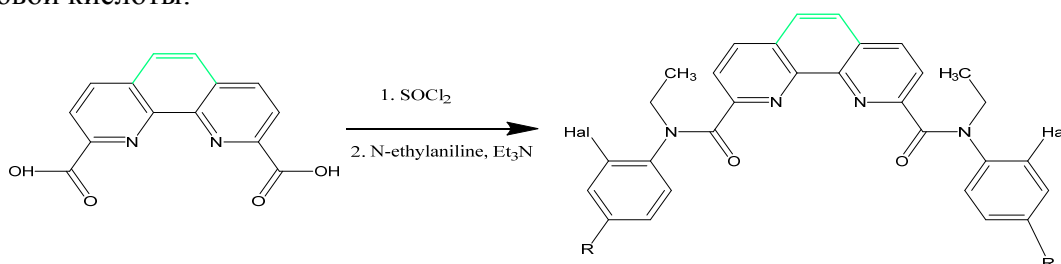
Чайкун К.В.

Руководитель: к.х.н., ст. преп. Иванов А.В.

В последнее время широко исследуются лиганды O,N,N,O-типа для связывания f-элементов, в частности диамиды 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты. Их комплексы с лантанидами представляют собой перспективные люминесцентные материалы. Известно, что введение тяжелых атомов в структуру лиганда улучшает люминесцентные свойства комплексов [1]. Поэтому представляет интерес исследование новых лигандов, содержащих в структуре атомы галогенов.

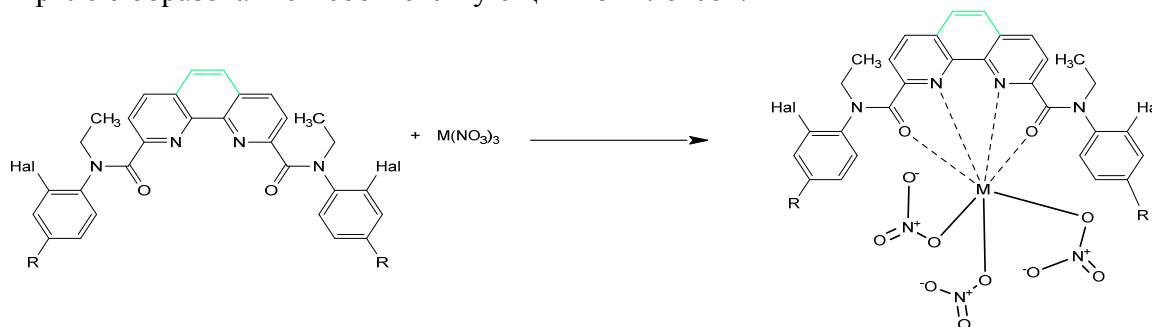
Целью данной работы является получение лигандов, содержащих атомы галогенов в своей структуре, на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты, а также изучение люминесцентных свойств комплексов на основе таких лигандов. Для этого были поставлены следующие задачи: получить *o*-галогензамещенные анилины, провести ацилирование анилинов хлорангидридами кислот бипиридинового ряда, синтезировать комплексы f-элементов на основе полученных лигандов, изучить фотофизических свойства комплексов.

Ранее нами был предложен способ синтеза *o*-броманилина. Для получения *o*-иоданилинов проводилось взаимодействие иода с анилинов в среде метилен/вода/водный раствор NaHCO₃. На основе 2-бром-N-этиланилина, 4-алкил-2-бром-N-этиланилинов, 4-алкил-2-иод-N-этиланилинов нами синтезирован ряд диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты:



R= H, Et, n-Hex, cycloHex, Hal= Br, I.

Полученные лиганды взаимодействуют с нитратами редкоземельных элементов в ацетонитриле с образованием соответствующих комплексов:



M= Sm, Eu, Gd, Tb, Dy

Состав и структура синтезированных соединений подтверждены различными физико-химическими методами (спектроскопия ЯМР, масс-спектрометрия, РСА).

Исследование фотофизических свойств, ранее полученных бромсодержащих комплексов, показало увеличение времени жизни люминесценции по сравнению с аналогичными соединениями, не содержащими в своей структуре атомов брома.

В планах дальнейшей работы: продолжить синтез лигандов и комплексов, а также изучить люминесценцию иодсодержащих комплексов и сравнить квантовые выходы,

время жизни возбуждённого состояния и положения триплетного уровня лиганда с бромсодержащими и безгалогенными комплексами.

Таким образом, в ходе работы получены комплексы f-элементов с галогенсодержащими лигандами на основе 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты и фенантролина, а также изучены люминесцентные свойства бромсодержащих комплексов.

[1] R. V. Deun, P. Fias, K. Driesen, K. Binnemans, Ch. Görrler-Walrand //Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5, 2754-2757.

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



Хворостинин Евгений Юрьевич



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

Сопоставление свойств 3- и 4-замещенных N-этил анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'- дикарбоновой кислоты как новых материалов для экстракционного разделения f-элементов.

Хворостинин Е.Ю.

Руководитель:
к.х.н. с.н.с. Борисова Н.Е.

Кафедра радиохимии
Лаборатория радиофармацевтических препаратов

Цели и задачи

- **Цель:**
 - Изучение влияния заместителей в анилидах 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты на экстракционные свойства
- **Задачи:**
 - Синтез анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты
 - Определение констант равновесия реакции комплексообразования
 - Экстракционные исследования



Сопоставление свойств 3- и 4-замещенных N-этил анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты как новых материалов для экстракционного разделения f-элементов.

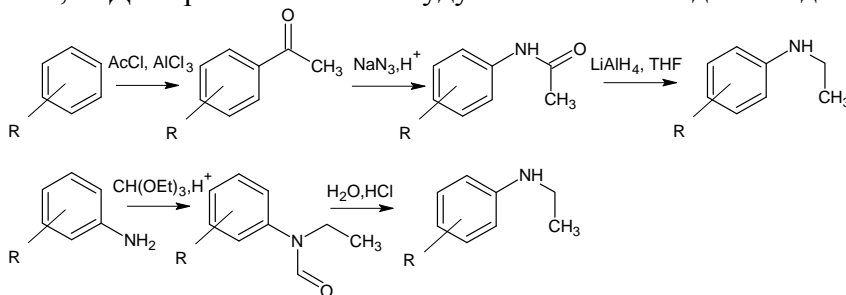
Хворостинин Е.Ю.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Борисова Н.Е.

Одно из наиболее важных применений экстракционных методов в химии лантанидов и актинидов - переработка отработавшего ядерного топлива(оят) и высокоактивных отходов(вао). В связи с темпами развития ядерной энергетики, проблема переработки становится все более актуальной с каждым днем. К сожалению, лиганды, применяемые в экстракционных технологиях (purex, unpex, truex) обладают рядом существенных недостатков: недостаточной радиационной и химической стойкостью, низкой селективностью или эффективностью. Многие из применяемых экстрактантов после окончания циклов экстракции и переработки оставляют твердые радиоактивные остатки (вао, фосфор или серу содержащие соединения), которые трудно хранить. На данный момент существует концепция лигандов O-N-N-O типа, которые не оставляют твердых остатков. К такому концепту лигандов относятся анилиды 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты.

Целью данной работы является изучение экстракционных свойств 3- и 4-замещенных анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты. Задачами данной работы является получение 3- и 4-замещенных анилидов 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты и их комплексов с f-элементами, изучение влияния заместителей на константы равновесия реакции комплексообразования и экстракционные свойства.

Синтез анилидов осуществлялся двумя способами, приведенными на схеме. В дальнейшем, анилиды вводи в реакцию с хлорангидридом 2,2'-бипиридин 6,6'-дикарбоновой кислоты. Строение всех полученных соединений установлено на основании данных физико-химических методов анализа, а состав подтвержден данными элементного анализа. На данный момент получены 3-R и 4-R замещенные лиганды, где R=Me, Et, OMe, OEt, F. Для сравнения также будут использованы данные для 2-замещенных соединений.



Состав комплексов в растворе для исследуемых лигандов с нитратами металлов 4f ряда был определен с помощью метода изомолярных серий (метод кривых Жоба) и спектрофотометрического титрования. Состав комплексов 1:1. Константы равновесия реакций комплексообразования были вычислены на основании данных спектрофотометрического титрования. В дальнейшем планируются экстракционные исследование по разделению пары металлов Eu/Am.

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

Санин Алексей Олегович



Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Кафедра неорганической химии
Лаборатория неорганического материаловедения

**Композитные катодные материалы
для твердотельных литий-ионных
аккумуляторов на основе
 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$**

Санин Алексей Олегович

**Научные руководители:
к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М.
Визгалов В.А.**

Системы с жидким электролитом

Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы:

- + Высокая удельная ёмкость и мощность

Использование жидкого электролита или полимерного геля позволяет достичь высоких значений тока и низкого сопротивления на границе раздела электрод-электролит

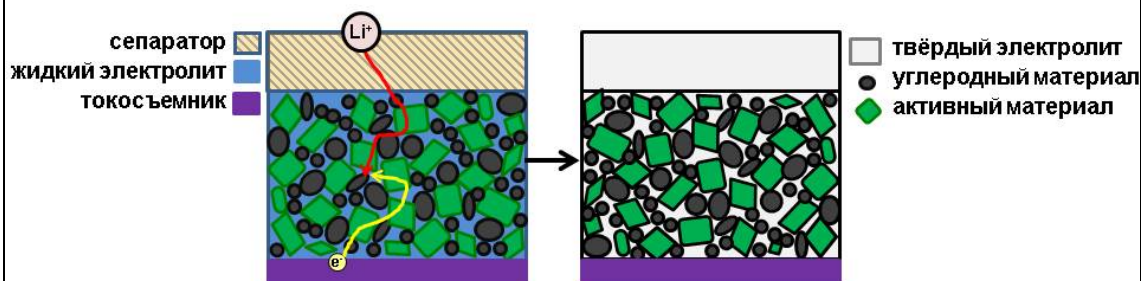


- Узкий интервал рабочих температур
- Узкое окно рабочих потенциалов
- Возможность утечки электролита и воспламенения



2

Твердотельные системы



- + Высокая удельная ёмкость и мощность
- + Использование твёрдого электролита
- + Возможность использования лития в качестве анода
- + Широкий интервал рабочих температур
- + Широкое окно рабочих потенциалов
- + Безопасность
- + Высокая циклируемость



3

Материал электролита

Критерии для выбора электролита:

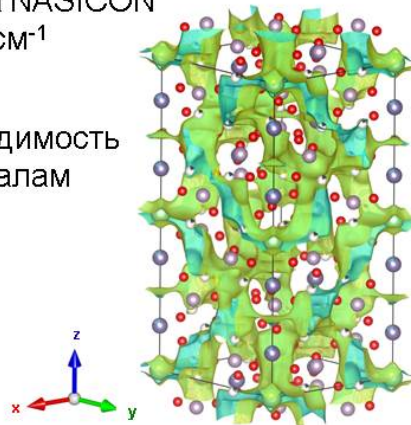
- Высокая ионная проводимость
- Стабильность при контакте с металлическим литием
- Стабильность при контакте с воздухом

$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP):

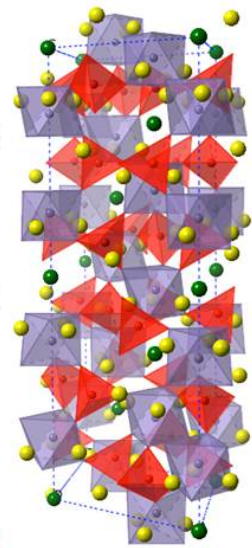
Структура типа NASICON

$$\sigma_{\text{Li}^+} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

Ионная проводимость
по 3D-каналам



- Li1
- Li3
- Ge, Al
- P



4

Материал катода

Критерии для выбора катода:

- Высокая электронная проводимость
- Высокая ионная проводимость
- Высокая удельная ёмкость
- Высокое рабочее напряжение
- Структурное сходство с электролитом

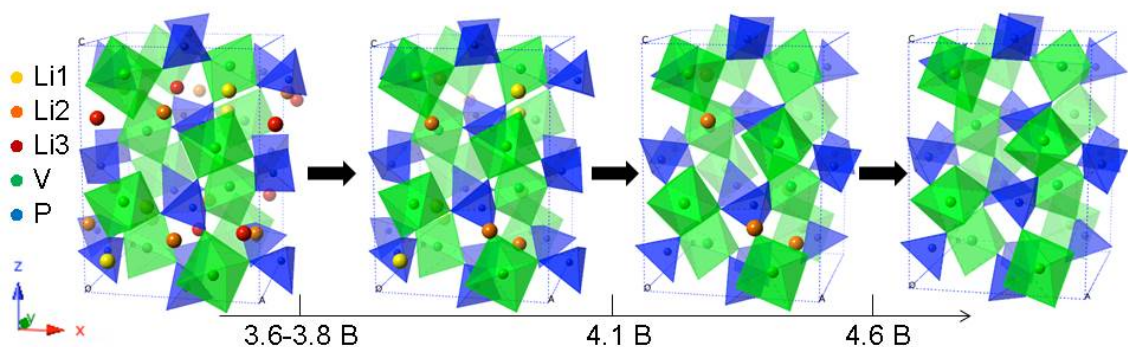
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP):

Структура типа оливина

$$\sigma_e \approx 2 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$$

Рабочее напряжение до 4.8 В

Ёмкость до 197 мАч·г⁻¹



5



Егор Мукин, 2017

м.н.с. Визгалов Виктор Анатольевич

Композитные катодные материалы для твердотельных литий-ионных аккумуляторов на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Санин А.О.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., Визгалов В.А.

Приоритетной задачей в развитии литиевых аккумуляторов является улучшение электрохимических характеристик и повышение безопасности при эксплуатации. Перспективным вариантом решения этих задач являются твердотельные литий-ионные аккумуляторы. Эти аккумуляторы представляют собой системы, при дизайне которых полностью отказываются от использования жидких электролитов, что в свою очередь требует новых подходов к созданию каждого из компонентов аккумулятора: анода, катода и разделяющего их электролита. В электродных материалах необходимо обеспечить хороший электронный, а также ионный транспорт, поэтому катод должен представлять собой композит из ионного проводника и высоковольтного интеркалирующего материала. Литий-ванадиевый фосфат $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP) в качестве такого интеркалирующего материала и литий-алюминий-германиевый фосфат $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) в качестве суперионного проводника являются перспективными кандидатами для создания композитного катодного материала. Благодаря схожим кристаллическим структурам у выбранных компонентов композита, можно рассчитывать на хорошее их спекание при создании катодного материала для твердотельных литий-ионных аккумуляторов, что должно положительно сказаться на его характеристиках.

Целью данной работы является разработка твердотельной ячейки литий-ионного аккумулятора с использованием композитного катодного материала на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$. Задачами данной работы являются получение интеркаляционной компоненты на основе $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, получение ион-проводящей компоненты на основе

$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, разработка композитных катодных материалов, оптимизация состава и условий синтеза композита, а также исследования фазового состава, микроморфологии и электрохимических свойств отдельных компонент и композитного катодного материала.

Для синтеза LAGP использовался метод кристаллизации стекла. Полученный материал по данным рентгенофазового анализа преимущественно представляет собой фазу LAGP. Для получения керамических мембран использовалась технология пленочного литья.

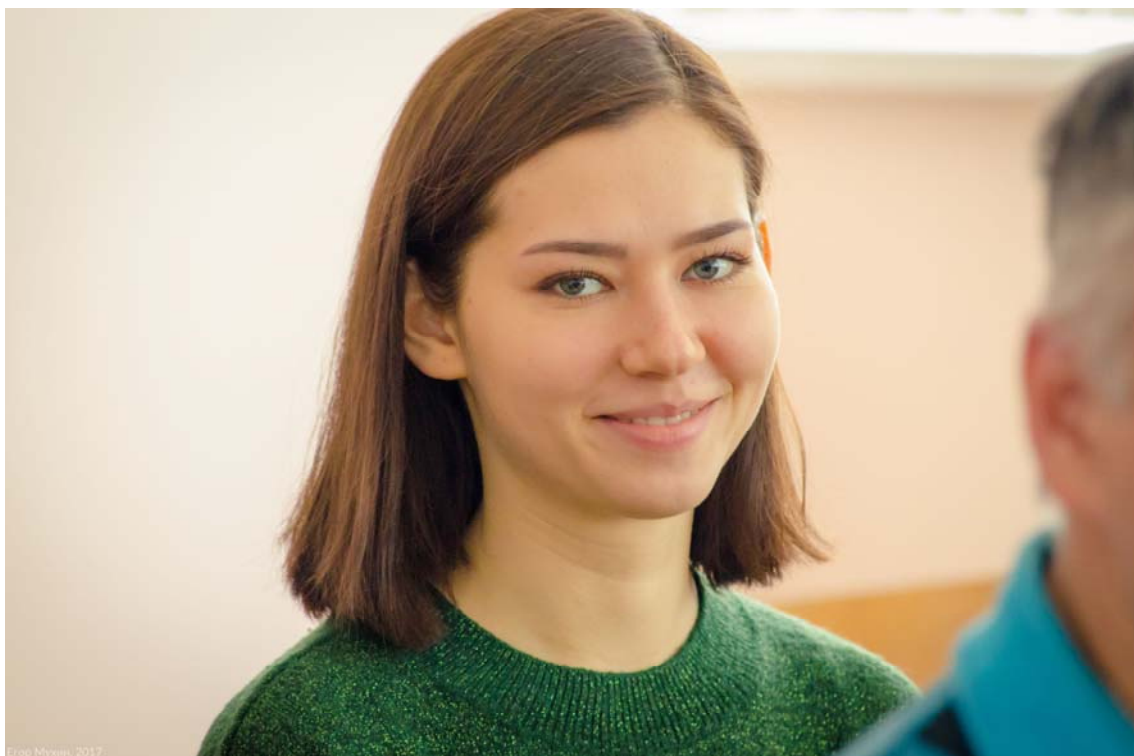
В данной работе синтез LVP проводился с помощью гидротермального метода, поскольку он позволяет проводить тонкую настройку параметров системы. При этом литий-ванадиевый фосфат образуется в мицеллах на основе цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), которые в процессе термообработки в инертной атмосфере карбонизируются, становясь источником углерода. По данным рентгенофазового анализа полученный материал преимущественно является LVP со структурой оливина, частицы которой по данным микроскопии покрыты углеродом. Сажа и углеродные нанотрубки были добавлены в композит для улучшения электронного транспорта. Материал композитного катода наносили на мембрану LAGP или алюминиевую фольгу при помощи аэрографа.

Была сделана попытка создания твердотельной литиево-ионной батареи. Полимерные пленки PVdF-HFP с LiTFSI были использованы в качестве сепаратора. Твердотельные ячейки Li/LAGP/LAGP-LVP-C демонстрируют низкое сопротивление, соответствующее ионной проводимости $1 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная ёмкость ячейки на основе LVP/LAGP составляет $24 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при значениях тока 200 нА. При тестировании ячейки с сепаратором, смоченным жидким электролитом, удельная ёмкость увеличивалась до $82 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе 25 мкА. В обоих случаях ёмкость уменьшается при циклировании, при этом форма кривых одинакова. Также было обнаружено, что ёмкость LVP при циклировании со временем уменьшается, поэтому проводилась оптимизация его синтеза. Микроморфология частиц катодного материала зависит от концентрации СТАВ: при низких концентрациях получаются частицы произвольной формы малого размера, при увеличении концентрации получаются полые сферические частицы большего размера.

В дальнейшем планируется дальнейшая оптимизация и отработка методики синтеза LVP и LAGP, получение композитных электродов с варьированием соотношения компонентов и микроструктуры композита.

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

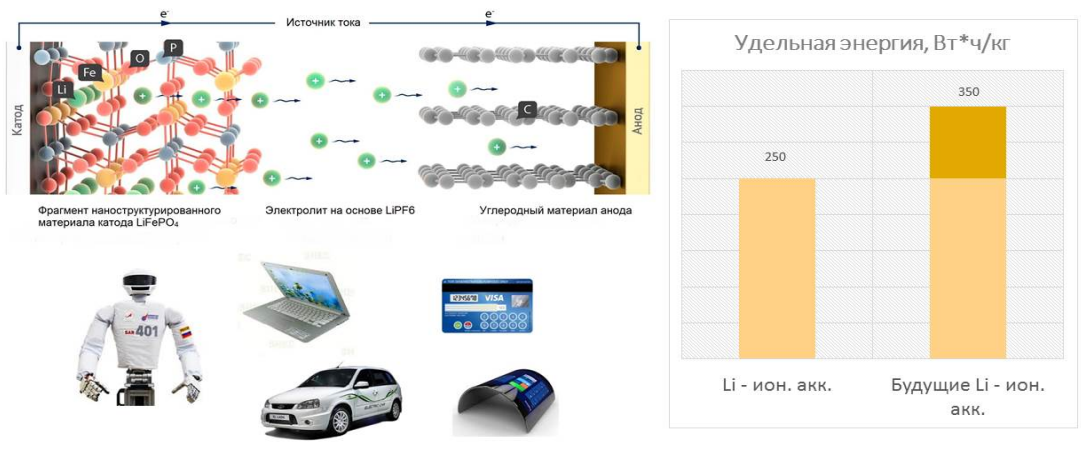
Пахотина Маргарита Сергеевна



Уточнение границ существования фаз
 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при электрохимическом
внедрении лития в V_2O_5

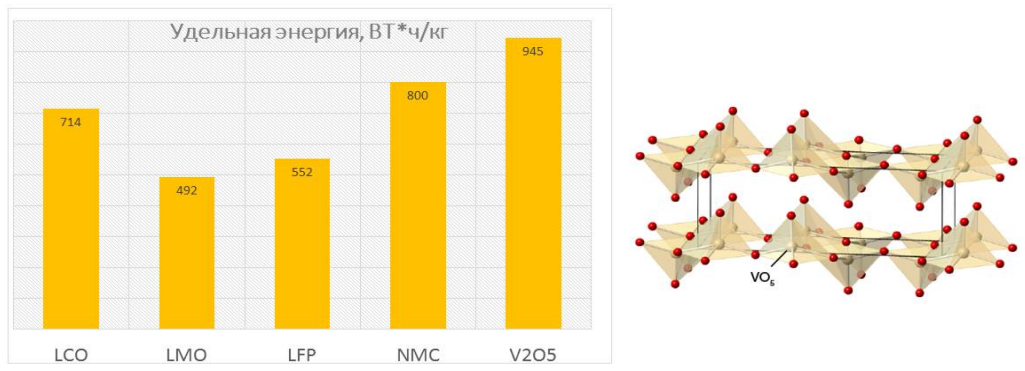
Выполнила студентка 4 г/о Пахотина М.С.
Научный руководитель Кривченко В.А., к.ф.-м.н.

Li – ионные аккумуляторы

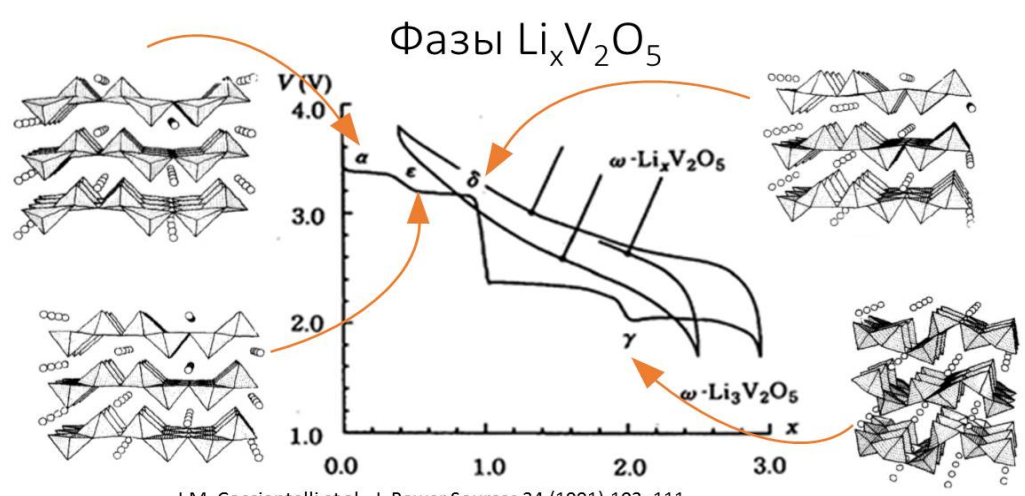


2

V_2O_5 перспективный катодный материал



3



J.M. Cocciantelli et al., J. Power Sources 34 (1991) 103–111.

4

Уточнение границ существования фаз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при электрохимическом внедрении лития в V_2O_5

Пахотина М.С.

Руководитель: к.ф.-м.н., с.н.с. Кривченко В.А.

Благодаря сравнительно высокой удельной энергии литий-ионные аккумуляторы являются наиболее часто используемыми электрохимическими накопителями энергии в современных электронных устройствах. Лучшие коммерчески доступные образцы таких аккумуляторов сегодня способны обеспечить удельную энергию до 240 – 250 Вт·ч/кг при удельной мощности 200 – 500 Вт/кг. Однако развитие высоких технологий привело к тому, что ряд приложений требует достижения еще более высоких характеристик, т.к. недостаток энергоёмкости приводит к уменьшению периода работы устройств между моментами подзарядки батареи. Проблема увеличения энергоэффективности современных накопителей энергии прежде всего связана с разработкой и исследованием новых активных электродных материалов. Среди наиболее перспективных катодных материалов можно выделить пентаоксид ванадия (V_2O_5), удельная емкость которого в разы превышает соответствующие значения (<200 мАч/г) для традиционных материалов положительного электрода (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4). Наиболее значимым недостатком данного материала является деградация ёмкости вследствие необратимых структурных фазовых переходов в процессе литирования, которые связывают с образованием ω -фазы, соответствующей структуре $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (где $x > 2$). При этом считается, что материал со структурой $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ может обратимо циклироваться в диапазоне $0 < x < 1,8$. Оксид ванадия (V), как и традиционные катодные материалы, обладает низкой электронной проводимостью. Поэтому при формировании положительного электрода необходимо использовать проводящую добавку, которая обеспечивала бы кинетику переноса ионов литий в процессе интеркаляции/деинтеркаляции. Как правило, в работах по исследованию электрохимических характеристик пентаоксида ванадия в качестве такой добавки использовались различные углеродные сажи. При этом удельная емкость материала не превышала 260 мАч/г. Однако публикации последних лет указывают на то, что при использовании в качестве проводящих добавок графена или его производных обратимая удельная емкость катодного материала на основе V_2O_5 может превышать 350 мАч/г, при этом без образования ω -фазы. Это не соответствует традиционному представлению о фазово-структурных изменениях V_2O_5 в процессе глубокого литирования.

В связи с этим, основной целью данной работы является уточнение границ существования фаз $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ при электрохимическом внедрении ионов лития. Кроме того, было исследовано влияние типа проводящей добавки на удельные характеристики электродов на основе $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$. В ходе проведенной работы решались следующие задачи: синтез и исследование структурных свойств проводящих добавок на основе производных графена; формирование электродов на основе V_2O_5 и различных проводящих добавок, а также исследование их электрохимических характеристик; исследование влияния типа/количества проводящей добавки (коммерческая сажа, восстановленный оксид графена (ВОГ), углеродные нанотрубки) на удельные характеристики электродов; исследование фазового состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в процессе литирования/делитирования методом рентгенофазового анализа.

ВОГ был получен путем гидротермального восстановления оксида графена ($T=180^\circ\text{C}$, время – 4 часа), синтезированного методом Хаммерса. Структура и свойства проводящих добавок исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Электронная проводимость добавок оценивалась с помощью четырех-зондового метода. Элементный состав проводящих добавок устанавливали РФЭ-спектроскопией. Положительные электроды получали посредством нанесения на алюминиевую фольгу

пасты на основе V_2O_5 , проводящей добавки и полимерного связующего (PVDF). В качестве растворителя использовался N-метил-2-пирролидон. Морфология электродов исследовалась с помощью РЭМ. Электрохимические измерения проводились в кнопочных элементах питания формата 2032. В качестве противоиэлектрода использовали металлический литий, либо электрод на основе $Li_7Ti_5O_{12}$. В качестве электролита использовался 1М раствор $LiClO_4$ в ЭК/ДМК, либо в ПК/ДМЭ. Состав фаз $Li_xV_2O_5$ исследовали методом *insitu* рентгенофазового анализа. Для этого электрохимическую ячейку разряжали на токе 20 мкА до 2,1 В и проводили *insitu* съёмку дифрактограмм.

В работе было показано, что использование ВОГ в качестве проводящей добавки позволяет достичь удельной емкости катодного материала на основе V_2O_5 более 300 мАч/г, что значительно превышает ёмкость электродов на основе коммерческой сажи. Такое поведение материала может быть связано с более однородным распределением частиц графена по объёму катодного покрытия и с большей площадью контакта с частицами активного вещества, в отличие от сферических частиц сажи, обеспечивая тем самым лучший электронный транспорт в катодном материале. Данная особенность микроструктуры электрода позволяет проводить более однородное и глубокое литирование частиц V_2O_5 . Предположение о более однородном распределении ВОГ подтверждают данные РЭМ, согласно которым в композите с сажой наблюдается множество агломератов V_2O_5 , которые не контактируют с углеродной добавкой, в то время, как чешуйки ВОГ равномерно покрывают кристаллы активного материала.

Данные рентгенофазового анализа согласуются с ранее описанными в литературе фазовыми превращениями и подтверждают предположение о более глубоком литировании материала: существовании обратимых форм $Li_xV_2O_5$, где $x > 2$. Тем не менее на протяжении всего процесса разряда наблюдается присутствие нелитированных или слабо литированных фаз, что говорит о не полном использовании активного материала в работе ячейки. Эти данные подтверждают необходимость оптимизации микроструктуры катодного покрытия.

В дальнейшей работе планируется решить следующие задачи: будет проведено исследование электрохимических характеристик электродов, где в качестве проводящей добавки будут использоваться химически модифицированные одностенные углеродные нанотрубки, а также восстановленный оксид графена, допированным азотом; будет проведено исследование ресурсных испытаний электродов с различной микроструктурой в широком диапазоне токов заряда/разряда ячейки; методом рентгенофазового анализа будет исследована эволюция фазового состава $Li_xV_2O_5$ в процессе длительного циклирования; методом ИСП-МС будет определено количественное содержание лития в структуре $Li_xV_2O_5$ после различной глубины разряда ячейки; с целью демонстрации практической применимости полученных в ходе работы результатов будет создан прототип литий-ионного аккумулятора с наиболее оптимальной микроструктурой положительного электрода на основе V_2O_5 .

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



Иголина Елена Дмитриевна



«Синтез и свойства сферических
микрочастиц TiO_2 для
применения в косметике»

Студентка 4 курса ФНМ
Иголина Елена Дмитриевна

Научный руководитель:
к.х.н., асс. Колесник И.В.

Москва, 2018



Синтез и свойства сферических микрочастиц TiO_2 для применения в косметике

Игонина Е.Д.

Руководитель: к.х.н., асс. Колесник И.В.

Диоксид титана используется при производстве косметических средств уже более 40 лет. Он применяется в качестве пигмента белого цвета, а также, как физический фильтр ультрафиолетового излучения. Косметический пигмент на основе диоксида титана представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета с характерным размером частиц 100-300 нм, который обладает высоким солнцезащитным фактором, что позволяет применять его в производстве солнцезащитной продукции. Однако, как известно из литературных данных, наночастицы оксида титана могут вызывать повреждение живых клеток или клеточных структур вследствие протекания фотокаталитических реакций и образования активных форм кислорода под действием света, что, в свою очередь, может приводить к окислительному стрессу клеток кожи и преждевременному старению. Одним из возможных путей решения этой проблемы может быть использование частиц аморфного оксида титана, не обладающего фотокаталитической активностью. Кроме того, современные косметические пигменты на основе диоксида титана не позволяют в полной мере маскировать морщины и другие недостатки кожи из-за низкой прозрачности и низкого коэффициента пропускания видимого света, которые, в свою очередь, можно оптимизировать путем изменения морфологии и размеров частиц.

В связи с этим, целью данной работы является получение сферических частиц TiO_2 и установление зависимости оптических свойств и потенциальной токсичности пигментов на основе данных частиц от их морфологии, дисперсности и кристаллической структуры. Для достижения цели были поставлены сформулированы следующие задачи: синтез аморфных и кристаллических сферических частиц, а также определение их фазового состава с помощью методов РФА и КР-спектроскопии, размера и морфологии с помощью получения изображений на растровом электронном микроскопе; изучение функциональных оптических свойств (солнцезащитный фактор SPF, коэффициент общего пропускания, коэффициент «мягкого» фокуса, укрывистость) пигментов на основе полученных микрочастиц и их сравнение с промышленными пигментами, определение токсичности пигментов путем измерения фотокаталитической активности и контроля образования свободных радикалов методом ЭПР.

В ходе данной работы нами были получены как аморфные, так и кристаллические микрочастицы TiO_2 с диаметрами от 0,8 мкм. Аморфные сферические частицы были получены методом гидролиза алкоксида $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ в присутствии ионов Na^+ . Кристаллические частицы были получены с помощью гидротермального синтеза из водного раствора H_2TiCl_6 с добавлением H_2O_2 и NH_4F для обеспечения образования сферических частиц и добавлением NaCl для того, чтобы уменьшить степень агрегации частиц. Фазовый состав микросфер был установлен с помощью методов рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния. Кристаллические микрочастицы, полученные гидротермальным методом синтеза, состоят из фазы анатаза. Морфология и размер частиц были изучены с помощью метода растровой электронной микроскопии.

Согласно серии измерений солнцезащитного фактора пигментов на основе полученных фаз TiO_2 с помощью метода спектроскопии в УФ-области спектра в режиме пропускания и сравнению их с коммерчески доступными пигментами, солнцезащитный фактор зависит от фазового состава сферических частиц. Так, солнцезащитный фактор для сферических частиц анатаза составил 2,5, в то время как для аморфных частиц – 1,7. Более того, было установлено, что широко используемый косметический пигмент на основе SiO_2 обладает низким показателем SPF по сравнению с синтезированными в данной работе

микрочастицами TiO_2 , что еще раз подтверждает то, что микрочастицы TiO_2 являются отличными претендентами для изготовления многофункциональных пигментов для изготовления косметической продукции. Безусловно, коммерчески доступные частицы TiO_2 обладают наибольшим показателем SPF, однако в связи с их малыми размерами они могут обладать высокой токсичностью.

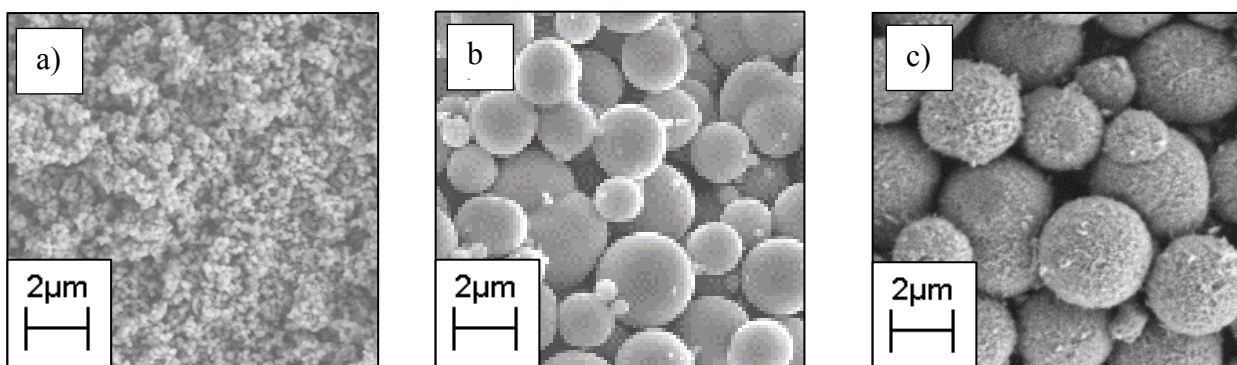


Рис. 1. а) Коммерческий пигмент (100-300 нм); б) Аморфные микросферы TiO_2 (0,8 – 2 мкм); в) Кристаллические микросферы TiO_2 (анатаз, 0,8 – 3 мкм).

Для изготовления косметической продукции важны такие оптические показатели пигментов, как коэффициент общего пропускания, коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость, которые были также измерены и для коммерческих пигментов, и для синтезированных в ходе работы микросфер TiO_2 . Таким образом, было установлено, что коэффициент «мягкого» фокуса и укрывистость как кристаллических, так и аморфных частиц TiO_2 удовлетворяют требованиям, предъявляемым к косметическим пигментам, в отличие от коммерчески доступных пигментов TiO_2 . Так, полученные нами частицы обладают коэффициентом «мягкого» фокуса около 15% и укрывистостью 15% при высоком коэффициенте пропускания 98 %, что приводит к выводу о том, что сферические частицы TiO_2 обладают ярко выраженным эффектом «мягкого» фокуса, в результате чего отражение света будет происходить равномерно, тем самым создавая естественный тон кожи и делая морщины и другие дефекты кожи менее заметными.

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



Размышление и заинтересованность



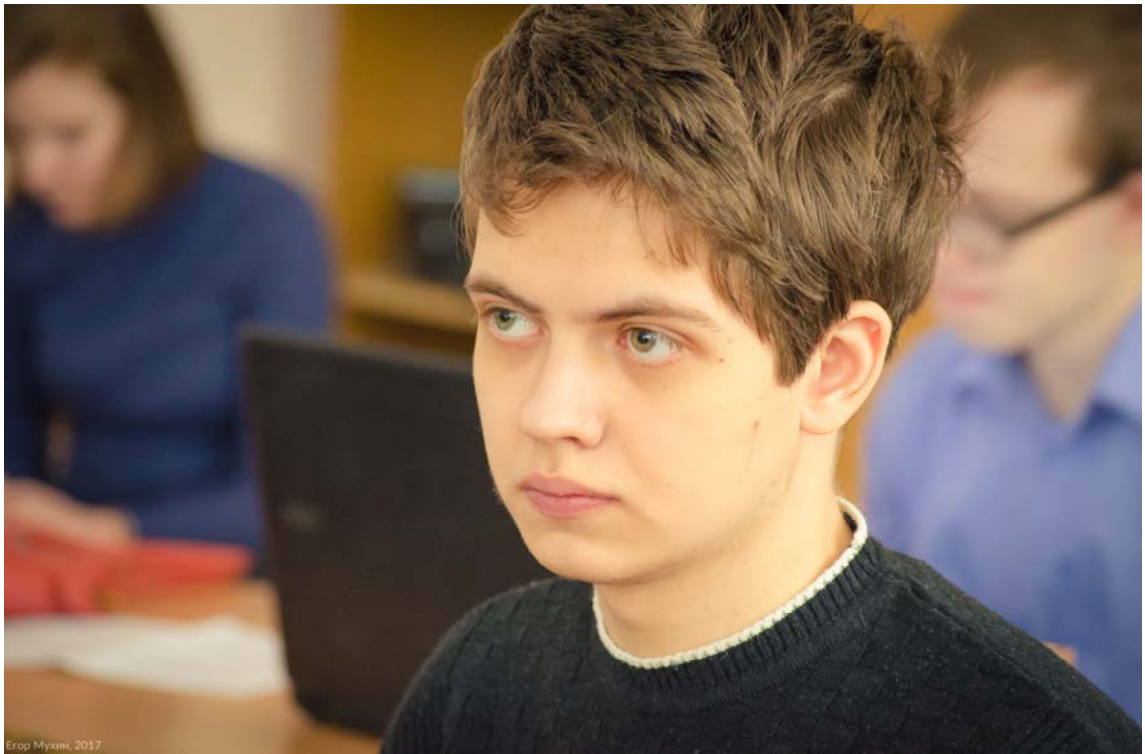




















Егор Мухин, 2017



Егор Мухин, 2017







Рейтинг по итогам научной конференции

	студент	рейтинг
1	Асландуков Андрей Николаевич	97,50
2	Колодяжная Юлия Владимировна	95,00
3	Гордеева Елена Олеговна	93,33
4	Берсенёва Анна Александровна	93,33
5	Пахотина Маргарита Сергеевна	93,28
6	Милькин Павел Алексеевич	93,06
7	Санин Алексей Олегович	93,06
8	Хворостинин Евгений Юрьевич	92,22
9	Игонина Елена Дмитриевна	91,94
10	Акуленко Алёна Алексеевна	91,67
11	Кошелёв Даниил Сергеевич	91,43
12	Кузенкова Анастасия Сергеевна	88,10
13	Сотничук Степан Владимирович	85,83
14	Садиллов Илья Сергеевич	85,71
15	Колесников Ефим Андреевич	85,05
16	Чайкун Ксения Викторовна	84,44
17	Мухин Егор Алексеевич	82,50
18	Ярчук Анна Романовна	79,52
19	Гурьянов Константин Евгеньевич	78,57
20	Кузнецова Анастасия Андреевна	78,33
21	Нестеров Александр Владимирович	77,22
22	<i>Кузовчиков Семён Валерьевич</i>	76,39
23	<i>Архипин Анатолий Сергеевич</i>	75,00
24	<i>Игнатъев Иван Алексеевич</i>	71,67
25	<i>Тишкина Анна Андреевна</i>	63,10
26	<i>Старостин Леонид Юрьевич</i>	54,72