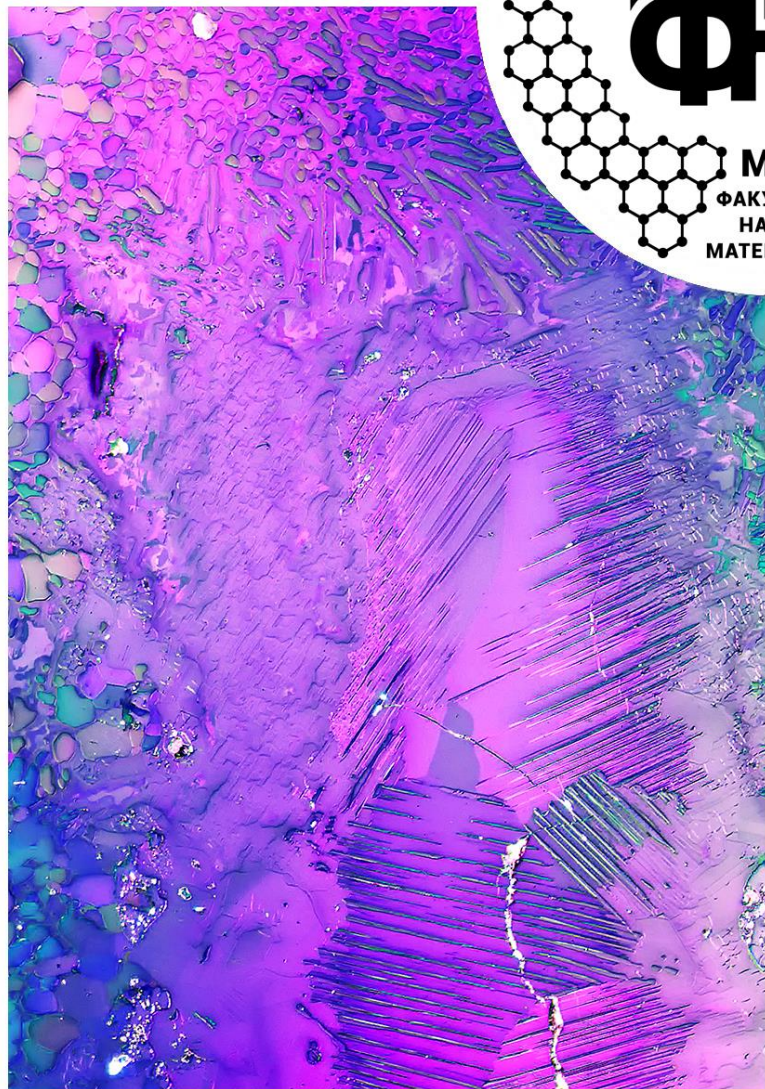
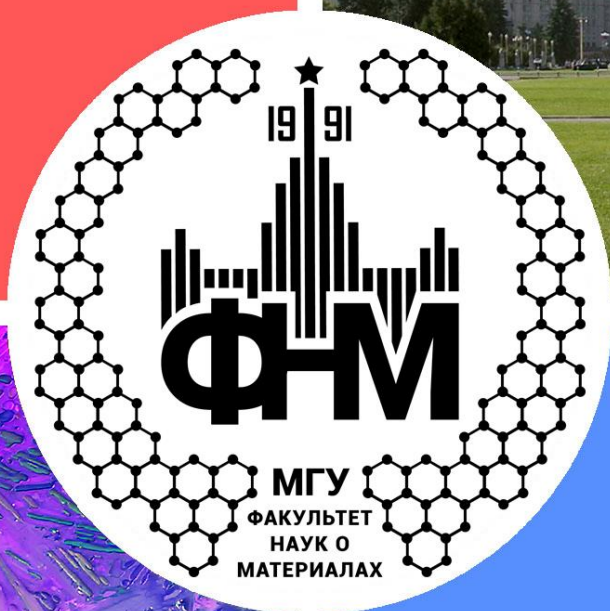


Материалы к
защитам
магистерских
выпускных
квалификационных
работ

2024

часть 2



Факультет
наук о
материалах
МГУ

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

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на Факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной экзаменационной комиссии № 2	6
Расписание защит магистерских квалификационных работ	7
29 мая (среда).....	7
30 мая (четверг)	8
31 мая (пятница)	8
Аннотации магистерских квалификационных работ	13
Киреев В.Е.....	13
Абдулвалиева Э.	16
Кадакина А.В.	18
Бадулина А.О.	21
Львов Л.О.	23
Поташников А.А.....	26
Рубцов И.Д.	28
Раджабзода П.А.	30
Абдулоев Р.Б.....	32
Гирфанова А.Г.	34
Чепиков А.Н.....	36
Муродова Ш.Ш.....	38
Ефимова А.С.	40
Чжан Цзяцзе	42
Чжан Ци.....	44
Олейниченко К.Н.	46
Чжао Ч.	48
Чикинёва Т.Ю.	50

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

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

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

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

Магистранты-выпускники 2024 года проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, ФИЦ Кольский научный центр РАН, НИЦ «Курчатовский институт», ЦНИИ КМ «Прометей», НИТУ МИСИС, Университет ИТМО, АО «Спектроскопические системы», АО «ВНИИХТ», ООО «К-плюс», ООО «Бентонит Хакасии», ООО «Технологические системы защитных покрытий», ООО НПЦ «Лазеры и аппаратура ТМ» и др. Зарубежную стажировку студенты-выпускники проходили в Нанкинском университете (Китай), Научно-технологическом университете имени короля Абдаллы (Саудовская Аравия), Евразийском национальном университете им. Л.Н. Гумилева (Казахстан).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2013-2023 годы представлено в таблице ниже. В 2024 году магистерские квалификационные работы будут защищать 37 выпускников магистратуры ФНМ МГУ. Общее число публикаций выпускников составляет 200, из них 47 статей и 1 патент.

	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Число студентов, защищавших диплом	23	18	19	12	22	22	23	22	21	22	35
Число работ, выполненных в институтах РАН	1	0	3	0	1	2	1	1	4	1	5
Число студентов, имеющих публикации	21	16	19	11	21	20	23	20	18	18	26
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	247 54 0 0	132 29 1 0	196 32 7 3	85 16 3 0	236 40 7 0	270 60 1 2	151 18 2 0	223 50 0 4	182 45 0 2	145 26 0 0	252 58 0 3
Число оценок «отлично»	20	14	17	11	19	15	22	22	17	18	32
«хорошо»	1	3	2	1	3	6	1	0	3	4	3
«удовл.»	2	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
«неудовл.»	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Число работ, отмеченных ГЭК	5	5	5	4	5	8	7	5	9	9	14
Число дипломов с отличием	15	7	7	5	10	15	15	17	12	10	25
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	10	11	12	10	10	12	9	14	7	6	16

Магистерские работы выполнялись на кафедрах неорганической химии, физической химии, электрохимии, радиохимии, высокомолекулярных соединений, химической технологии и новых материалов, аналитической химии, медицинской химии и тонкого органического синтеза, межкафедральной лаборатории интеллектуального химического дизайна химического факультета МГУ, в лаборатории новых материалов для солнечной энергетики и на кафедрах наноматериалов и междисциплинарного материаловедения факультета наук о материалах МГУ, в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Сколковском институте науки и технологий.

Оценивать работы будут две высококвалифицированные и объективные комиссии, возглавляемые доктором химических наук, профессором РАН Кискиным Михаилом Александровичем и доктором химических наук Барановской Василисой Борисовной. В состав Комиссий, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители университетов и Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН. Секретари ГЭК – кандидат химических наук Семенова Анна Александровна и кандидат химических наук Харченко Андрей Васильевич.

Настоящий сборник включает две части, каждая из которых объединяет материалы к защитам выпускных квалификационных работ магистрантами ФНМ на одной из комиссий.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ЭКЗАМЕНАЦИОННОЙ КОМИССИИ № 2

по направлению 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

1	Кискин Михаил Александрович (председатель)	профессор РАН, д.х.н., в.н.с., лаборатория химии координационных полиядерных соединений, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
2	Антипов Евгений Викторович	член-корреспондент РАН, член Европейской Академии наук, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой электрохимии, заведующий лабораторией неорганической кристаллохимии и заведующий лабораторией фундаментальных исследований проблем получения алюминия, химический факультет МГУ
3	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, д.х.н., гл.н.с. Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
4	Васильев Роман Борисович	д.х.н., профессор, факультет наук о материалах МГУ; профессор, заведующий лабораторией химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
5	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий лабораторией неорганического материаловедения кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, заведующий кафедрой наноматериалов и заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по инновационной деятельности
6	Еремин Вадим Владимирович	д.ф.-м.н., профессор, кафедра физической химии, химический факультет МГУ
7	Иванов Владимир Константинович	член-корреспондент РАН, д.х.н., директор Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
8	Колмаков Алексей Георгиевич	член-корреспондент РАН, д.т.н., заведующий лабораторией прочности и пластичности металлических и композиционных материалов и наноматериалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
9	Лукашин Алексей Викторович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заместитель декана факультета наук о материалах МГУ по научной работе
10	Румянцева Марина Николаевна	д.х.н., профессор, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
11	Тананаев Иван Гундарович	член-корреспондент РАН, заместитель генерального директора по научной и инновационной работе ФИЦ Кольский научный центр РАН
12	Хейфец Людвиг Ишневич	д.ф.-м.н., профессор, в.н.с., кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
13	Шевельков Андрей Владимирович	член-корреспондент РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и заведующий лабораторией направленного неорганического синтеза, химический факультет МГУ
14	Яшина Лада Валерьевна	д.х.н., в.н.с., кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
	Семенова Анна Александровна (секретарь)	к.х.н., ассистент кафедры наноматериалов, факультет наук о материалах МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

29 мая (среда)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Киреев Вадим Евгеньевич	Структурный дизайн, направленный синтез и комплексное исследование многокомпонентных оксогалогенидов свинца	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович	д.х.н., член-корр. РАН, декан, зав.каф. Еремин Николай Николаевич Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, геологический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Абдулвалиева Эрика	Синтез, строение и газовая чувствительность материалов в системах Ga ₂ O ₃ -SnO ₂ и Ga ₂ O ₃ -GeO ₂ , полученных из водно-пероксидных растворов	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ; Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе, ИОНХ РАН	к.х.н., с.н.с. Кривецкий Валерий Владимирович; д.х.н., зав.лаб. Приходченко Петр Валерьевич	к.х.н., доц. Бойцова Ольга Владимировна Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ
12:35 – 13:20	Кадакина Алена Валерьевна	Закономерности сорбции U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов	НИЛ дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Семенкова Анна Сергеевна; к.х.н., с.н.с. Романчук Анна Юрьевна	д.б.н., проф., зав. каф. Толпешта Инна Игоревна Кафедра химии почв, факультет почвоведения МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Бадулина Александра Олеговна	Стабильность ионогелей на основе диоксида кремния при контакте с водой	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., в.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич; асп. 3 г/о ФНМ, м.н.с. Котцов Сергей Юрьевич	к.х.н., н.с. Зиновьева Инна Владимировна Лаборатория теоретических основ химической технологии, ИОНХ РАН
14:35 – 15:20	Львов Леонид Олегович	Синтез сложных нитридов титана и алюминия, основанный на подходе окислительного конструирования	Лаборатория новых технологий керамических и металлических материалов №4, ИМЕТ РАН	д.т.н., в.н.с. Чернявский Андрей Станиславович; д.х.н., проф., чл.- корр. РАН Гудилин Евгений Алексеевич	д.х.н., проф. Кнотько Александр Валерьевич Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ
15:20 – 16:05	Поташников Александр Александрович	Досинтетическая оценка термодинамической стабильности кристаллических соединений методами машинного обучения	Межкафедральная лаборатория интеллектуального химического дизайна, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Митрофанов Артем Александрович	д.х.н., проф. Кнотько Александр Валерьевич Кафедра междисциплинарного материаловедения, ФНМ МГУ

30 мая (четверг)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Рубцов Иван Дмитриевич	Поиск и исследование матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов	Межкафедральная лаборатория интеллектуального химического дизайна, химический факультет МГУ	к.х.н., с.н.с. Королев Вадим Викторович	д.х.н., член-корр. РАН, декан, зав.каф. Еремин Николай Николаевич Кафедра кристаллографии и кристаллохимии, геологический факультет МГУ
11:50 – 12:35	Раджабзода Парвиз Абдулло	Синтез магнитных наночастиц в присутствии гуминовых веществ для очистки загрязнённых вод	Лаборатория природных гуминовых систем, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, химический факультет МГУ	д.х.н., г.н.с., проф. Перминова Ирина Васильевна	к.х.н., с.н.с. Елисеев Артем Анатольевич Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Абдулоев Расул Бароталиевич	Синтез наночастиц серебра в присутствии природных гуминовых макролигандов	Лаборатория природных гуминовых систем, кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза, химический факультет МГУ	д.х.н., г.н.с., проф. Перминова Ирина Васильевна	к.х.н., ст.преп. Фурлетов Алексей Алексеевич Лаборатория концентрирования, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Гирфанова Алия Гусмановна	Особенности структуры и транспортных характеристик мембран на основе оксида графена при интеркаляции ионов	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич; асп. 4 г/о ФНМ Гурьянов Константин Евгеньевич	к.х.н., в.н.с. Капитанова Олеся Олеговна НИЛ кинетических методов анализа, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
14:35 – 15:20	Чепиков Антон Николаевич	Электродные материалы для селективной экстракции лития из рассолов	Лаборатория неорганического материаловедения, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Елисеев Андрей Анатольевич	к.х.н., с.н.с. Комкова Мария Андреевна НИЛ электрохимических методов, кафедра аналитической химии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Муродова Шохпари Шамсиддиновна	Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического оксида молибдена(VI) и молибдатов металлов	Лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	к.х.н., доц. Марикуца Артём Валерьевич	к.х.н., с.н.с. Михайлов Алексей Александрович Лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе, ИОНХ РАН

31 мая (пятница)

Время	Магистрант	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель/-и	Рецензент
11:00 – 11:05	Вступительное слово Председателя Государственной экзаменационной комиссии				
11:05 – 11:50	Ефимова Анастасия Сергеевна	Синтез, локальная и протяженная кристаллическая структура соединений на основе коллозита с ниобием и танталом как перспективных термоэлектрических материалов	Лаборатория направленного неорганического синтеза, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ	д.х.н., проф., чл.-корр. РАН Шевельков Андрей Владимирович; асп. 2 г/о, инж. Полевик Алексей Олегович	к.х.н., н.с. Дихтяр Юрий Юрьевич Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий
11:50 – 12:35	Чжан Цзяцзе	Мессбауэровское исследование окислительно-восстановительных процессов в катодных материалах на основе аналогов Берлинской лазури $A_2M[Fe(CN)_6]$ ($A = Na, K; M = Mn, Ni$)	Лаборатория ядерно-химического материаловедения, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ; Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий	к.х.н., доц. Соболев Алексей Валерьевич; преподаватель-исследователь Морозова Полина Александровна	к.х.н., доц. Барышникова Оксана Владимировна Лаборатория технологии функциональных материалов, кафедра химической технологии и новых материалов, химический факультет МГУ
12:35 – 13:20	Чжан Ци	Мессбауэровская диагностика металл-ионных катодных материалов $Na_{1-x}Ni_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O_2$ ($0 < x < 1, y = 0, 0.25$)	Лаборатория ядерно-химического материаловедения, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ; НИЛ материалов для электрохимических процессов, кафедра электрохимии, химический факультет МГУ	д.ф.-м.н., проф. Пресняков Игорь Александрович; асп. Шевченко Виталий Андреевич	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
13:20 – 13:50	Перерыв				
13:50 – 14:35	Олейниченко Константин Николаевич	Модифицированные бифункциональными хелаторами наночастицы Ag и Fe_3O_4 , меченные $^{64}Cu^{2+}$, $^{65}Zn^{2+}$, $^{44}Sc^{3+}$, $^{90}Y^{3+}$, для применения в ядерной медицине	НИЛ радиофармацевтической химии, кафедра радиохимии, химический факультет МГУ	к.х.н., н.с. Алёшин Глеб Юрьевич; асп. 3 г/о, м.н.с. Крайнова Мария Дмитриевна	к.х.н., с.н.с. Лапшина Елена Владимировна Лаборатория радиоизотопного комплекса, ИЯИ РАН
14:35 – 15:20	Чжао Чжиюань	Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксидов иттрия: роль анионного состава	Лаборатория синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья, ИОНХ РАН	к.х.н., с.н.с. Япрынцева Алексей Дмитриевич; к.х.н., асс. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., доц. Шаталова Татьяна Борисовна Кафедра неорганической химии, химический факультет МГУ
15:20 – 16:05	Чикинёва Татьяна Юрьевна	Глубокие эвтектические растворители на основе диалкилфосфиновых кислот в экстракции редкоземельных элементов	Лаборатория теоретических основ химической технологии, ИОНХ РАН	д.т.н., проф., зав.лаб., чл.-корр. РАН Вошкин Андрей Алексеевич; к.х.н., доц. Шаталова Татьяна Борисовна	к.х.н., с.н.с. Покровский Олег Игоревич Лаборатория ультразвуковой техники и технологии, ИОНХ РАН
16:05 – 16:30	Подведение итогов				

АННОТАЦИИ МАГИСТЕРСКИХ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ

Структурный дизайн, направленный синтез и комплексное исследование многокомпонентных оксогалогенидов свинца

Киреев В.Е.

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

Оксогалогениды свинца формируют обширное семейство, широко представленное как природными минералами и шлаковыми фазами, так и продуктами коррозии и синтетическими материалами. Его исследования представляют интерес как с материаловедческой, так и с экологической и минералогической точек зрения. Тем не менее систематические исследования таких систем практически не проводились. Многие данные не надежны и требуют тщательной перепроверки.

Таким образом, целью настоящей работы стало исследование субсолидусных фазовых отношений в псевдобинарных системах $PbO - PbX_2$ ($X = Br, I$) в областях богатых PbO , идентификация новых соединений. Также выборочное исследование фазовых отношений в псевдотройных системах $PbO - PbX_2 - PbX'_2$ ($X \neq X': Cl, Br, I$) и $MX_n - PbO - PbX_2$ ($X = Cl, Br, I$), ($M =$ элемент 1 и 12 групп).

Основным методом синтеза для достижения поставленных целей был выбран твердофазный синтез и синтез из расплавов, который проводили в запаянных кварцевых ампулах. Для последующего комплексного изучения продуктов синтеза были выбраны следующие методы, а именно: РСТА, РФА, EDX, КР-спектроскопия.

В рамках изучения системы $PbO-PbI_2$ нами было обнаружен и идентифицирован не описанный ранее оксогалогенид свинца состава $Pb_8O_7I_2$ с уникальной кристаллической структурой. Доказано существование твердых растворов замещения: $Pb_8O_7(I_xBr_{1-x})_2$ с последующим продолжением в бром-хлоридную область $Pb_8O_7(Br_xCl_{1-x})_2$ и $Pb_8O_7(I_xCl_{1-x})_2$. В части составов удалось получить монокристалл пригодный для РСТА. Три новых смешанных оксогалогенида свинца подтверждают существование твердого раствора.

В рамках поиска новых оксогалогенидов свинца нами впервые были получены кристаллы нового оксогалогенида $CdPb_2O_2Br_2$, который расширяет известное ранее семейство, представленное изоструктурными соединениями $CdPb_2O_2Cl_2$, $HgPb_2O_2Cl_2$ и $HgPb_2O_2Br_2$. Структура построена из оксоцентрированных тетраэдров $[OPb_3Cd]^{6+}$, обобщающих вершины с образованием псевдослоев, которые, в свою очередь, «сшиваются» в трехмерный каркас октаэдрами $[CdO_4Br_2]^{8-}$.

Одним из уникальных соединений в оксобромидной системе, является состав $Pb_9O_4Br_{10}$, который не имеет аналогов в оксохлоридной или оксоиодидной системах, однако в литературе упоминается существование составов с крайне схожей структурой: $TlPb_8O_4Br_9$ и $RbPb_8O_4Cl_9$ за вычетом одного галоген аниона. Мы решили получить изоструктурные соединения путем перебора тяжелых щелочных металлов с галогенами. По итогу, мы получили серию изоструктурных соединений $MPb_8O_4X_9$ ($M = K, Rb, Cs$ и $X = Cl, Br$). Для $RbPb_8O_4Br_9$ удалось вырастить кристаллы. Он, как и предполагалось, изоструктурен упоминаемым в литературе составам.

В рамках получения йодидных аналогов вместо предполагаемой структуры мы получили первый оксосиликат йодид свинца $Pb_{10}Si_4O_{15}I_6$. Источником кремния выступал материал ампулы. Щелочной металл в структуру не вошел.

Подводя итоги, было установлено существование нескольких новых соединений в бинарных системах $PbO - PbX_2$, а также получены новые оксогалогениды свинца более сложного состава.

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

1. Charkin D.O., Borisov A.S., Kireev V.E., Kuznetsov A.N., Umedov S., Nazarchuk E.V., Bocharov V.N., Siidra O.I., *Highly transparent $Pb_8O_7I_2$, a novel lead oxyiodide* // **Journal of Solid State Chemistry**, 2022, 312, 123277
2. Charkin D.O., Banaru A.M., Ivanov S.A., Kireev V.E., Dmitriev D.N., Aksenov S.M., *Synthesis, crystal structure, and spectroscopic characterization of aminoguanidinium thiosulfate, $(CN_4H_7)_2S_2O_3$* // **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, 2023, 649, e202300184
3. Charkin D.O., Banaru A.M., Dmitriev D.N., Gosteva A.N., Kireev V.E., Deyneko D.V. Aksenov S.M., *$(C_2N_2H_{10})[Co(HPHO_3)_2Cl_2]$: the first phosphite analog of layered hydrogen selenites* // **Structural Chemistry**, 2024, 35, 39–46
4. Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Y.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S., Savchenko Y.E., Bubnova R.S., *Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderellite and veatchite families* // **Solid State Sciences**, 2024, 148, 107414
5. Charkin D.O., Kireev V.E., Siidra O.I., Zaloga A.N., Plokhikh I.V. *New structural analogies among layered nitrates and halides: synthesis and structure of a new Sillen-derived fluoride nitrate, $BaPb_2F_5NO_3$* // **XIX International Meeting on Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals**, book of abstracts. Apatity, Russia, July 2-5, 2019, p. 153.
6. Киреев В.Е., Чаркин Д.О. *Синтез серии твердых растворов $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$* // **XXI Всероссийская конференция "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов"**. 11-13 ноября 2022, Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия. Сборник тезисов, с. 206.
7. Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Дейнеко Д.В., Аksenov С.М. *Синтез новых твердых растворов на основе оксогалогенидов свинца и висмута, допированные ионами Ln^{3+}* // **XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 3-9 апреля 2023, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия. Сборник тезисов, с. 195.
8. Киреев В.Е. *Синтез и исследование серии твердых растворов $Pb_8O_7I_{2-x}Br_x$* // **XXX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2023" Секция "Химия"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, р. 388.
9. Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Сидра О.И. *Фазовые отношения в системе $PbO - PbF_2 - Pb(NO_3)_2$ при 450 °C* // **X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов»**, 25-28 сентября 2023, Санкт Петербург, Россия, сборник тезисов.
10. Николаевич Г.В., Чаркин Д.О., Киреев В.Е., Сийдра О.И., Назарчук Е.В., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллическая структура $Cs_8Cu_{21}(SO_4)_{20}O_5$ – нового медного оксосульфата цезия* // **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»**, 10-12 ноября 2023. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, сборник тезисов, с. 250.
11. Дмитриев Д.Н., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аksenov С.М. *Синтез и кристаллические структуры новых двойных сульфатов $(C_5H_{14}N_2)[M(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot H_2O$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd$)* // **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы**

- неорганической химии: энергия+»,** 10-12 ноября 2023. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, сборник тезисов, с. 172.
12. Иванов С.А., Чаркин Д.О., Банару А.М., Киреев В.Е., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллическая структура $(CN_4H_7)_2S_2O_3$* // **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»,** 10-12 ноября 2023. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, сборник тезисов, с. 174.
 13. Киреев В.Е., Волков С.Н., Чаркин Д.О., Аксёнов С.М. *Новый представитель семейства гексаборатов: $Ag_3V_6O_{10}Br$* // **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»,** 10-12 ноября 2023. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, сборник тезисов, с. 233.
 14. Чегодин С.В., Чаркин Д.О., Аксёнов С.М., Киреев В.Е. *Синтез новых теллуригалогеидов празеодима* // **XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»,** 10-12 ноября 2023. Дом отдыха «Красновидово» (Можайский район Московской области), Россия, сборник тезисов, с. 262.
 15. Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллическая структура нового оксогалогеида $Pb_2CdO_2Br_2$* // **XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием),** 16-18 апреля 2024. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского (ННГУ), Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с. 390.
 16. Иванов С.А., Дмитриев Д.Н., Киреев В.Е., Чаркин Д.О., Банару А.М., Аксёнов С.М. *Синтез и кристаллические структуры новых соединений с катионом N-метилпиперазиния $(1-tripH_2)S_2O_3 \cdot H_2O$ и $(1-tripH_2)Cr_2O_7$* // **XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием),** 16-18 апреля 2024. Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского (ННГУ), Нижний Новгород, Россия, сборник тезисов, с. 102.

Structural design, targeted synthesis and complex studies of new multinary lead oxohalides

Kireev V.E.

Supervisor: Dr. Sc., associate professor Charkin D.O.

Lead oxohalides form an extensive family, widely represented both by natural minerals and slag phases, corrosion products and synthetic materials. Its studies are of interest both from the materials science, environmental and mineralogical points of view. Nevertheless, systematic studies of such systems have hardly been carried out. Many data are not reliable and require careful double-checking.

Thus, the aim of the present work was to investigate subsolidus phase relations in pseudo-binary systems $PbO - PbX_2$ ($X = Br, I$) in PbO -rich regions, and to identify new compounds. Also, a selective study of phase relations in the pseudobinary systems $PbO - PbX_2 - PbX'_2$ ($X \neq X'$: Cl, Br, I) and $MX_n - PbO - PbX_2$ ($X = Cl, Br, I$), ($M =$ element 1 and 12 groups).

Solid-phase and melt synthesis, which was carried out in sealed quartz ampoules, was chosen as the main synthesis method to achieve the objectives. The following methods were chosen for the subsequent comprehensive study of the synthesis products, viz: PXRD, single-crystal study, EDX, Raman spectroscopy.

As part of the study of the $PbO-PbI_2$ system, we have discovered and identified a lead oxohalide of the composition $Pb_8O_7I_2$ with a unique crystal structure, which has not been described before. We proved the existence of solid substitution solutions: $Pb_8O_7(I_xBr_{1-x})_2$ with subsequent

extension into the bromo-chloride region of $\text{Pb}_8\text{O}_7(\text{Br}_x\text{Cl}_{1-x})_2$ and $\text{Pb}_8\text{O}_7(\text{I}_x\text{Cl}_{1-x})_2$. In part of the compositions, it was possible to obtain a single crystal suitable for single-crystal study. Three new mixed lead oxohalides confirm the existence of a solid solution.

As part of the search for new lead oxohalides, we have obtained crystals of a new oxohalide $\text{CdPb}_2\text{O}_2\text{Br}_2$, which extends the previously known family represented by the isostructural compounds $\text{CdPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ and $\text{HgPb}_2\text{O}_2\text{Br}_2$. The structure is built from oxo-centred $[\text{OPb}_3\text{Cd}]^{6+}$ tetrahedra, generalising the vertices to form pseudo-layers, which in turn are 'cross-linked' into a three-dimensional framework by $[\text{CdO}_4\text{Br}_2]^{8-}$ octahedra.

One of the unique compounds in the oxobromide system is the compound $\text{Pb}_9\text{O}_4\text{Br}_{10}$, which has no analogues in the oxochloride or oxoiodide systems, but the literature mentions the existence of compositions with extremely similar structure: $\text{TlPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$ and $\text{RbPb}_8\text{O}_4\text{Cl}_9$ minus one halogen anion. We decided to obtain isostructural compounds by tinkering heavy alkali metals with halogens. As a result, we obtained a series of $\text{MPb}_8\text{O}_4\text{X}_9$ isostructural compounds ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). For $\text{RbPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$, we were able to grow crystals. It is isostructural to the compositions mentioned in the literature, as expected.

As part of the preparation of iodide analogues, instead of the expected structure, we obtained the first lead iodide oxosilicate $\text{Pb}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{15}\text{I}_6$. The source of silicon was the ampoule material. The alkali metal did not enter the structure.

To summarise, the existence of several new compounds in binary systems $\text{PbO} - \text{PbX}_2$ was established, and new lead oxohalides of more complex composition were obtained.

Синтез, строение и газовая чувствительность материалов в системах $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ и $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, полученных из водно-пероксидных растворов

Абдулвалиева Э.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Кривецкий В.В.; д.х.н, зав. лаб. Приходченко П.В.

Полупроводниковые газовые сенсоры на основе оксидов металлов представляют большой практический интерес в связи с необходимостью детектирования следовых количеств летучих веществ в воздухе для решения задач мониторинга состояния окружающей среды, обеспечения промышленной безопасности, контроля качества воздуха в рабочих и жилых помещениях, неинвазивной медицинской диагностики и других прикладных задач. Отличительной особенностью металло-оксидных газовых сенсоров является возможность длительной непрерывной работы, однако подобные применения требуют высокой стабильности сенсорных характеристик. Это обуславливает актуальность создания новых материалов для газовых сенсоров, и особенному интересу, в связи с этим, к оксиду галлия – широкозонному полупроводнику, ранее предложенному в качестве термически стабильного сенсорного материала для высокотемпературных применений.

Целью настоящей работы является разработка методов получения материалов на основе оксида галлия, легированного электронодонорными примесями для понижения электрического сопротивления чувствительного слоя и, соответственно, снижения рабочей температуры. Особенностью является задача получения легированных модификаций оксида галлия в ультрадисперсной нанокристаллической форме. В рамках работы для решения этих задач впервые предложен синтез осаждением из водно-пероксидных растворов для достижения гомогенности распределения легирующей примеси в конечном материале. В качестве легирующих катионов были выбраны олово (IV) и германий (IV), ранее показавшие свою эффективность при легировании крупных монокристаллов и тонких пленок оксида галлия.

Синтез образцов проводился, соосаждением из водно-пероксидных растворов с последующим высокотемпературным отжигом при различных температурах от 600 до 900°C. Контроль характеристик материалов осуществлен методом рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, растровой электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбцией азота. Параметры газовой чувствительности определены методом *in situ* измерения электрического сопротивления при повышенной температуре в токе воздушной среды заданного химического состава.

В ходе проведенной работы была продемонстрирована возможность применения метода соосаждения для получения ультрадисперсных порошков оксида галлия, имеющих различную морфологию и фазовый состав. Введение примесных катионов в состав получаемых материалов позволяет в ряде случаев добиться повышения сенсорного отклика получаемых материалов, однако заметного снижения электрического сопротивления у большинства полученных материалов не наблюдается, что может указывать на формирование нанокompозитных материалов или переход галлия в одновалентное состояние при легировании. Явный эффект снижения электрического сопротивления наблюдается только при внедрении германия в количестве 0,5% моль, что сопровождается ростом сенсорного отклика.

Synthesis, structure and gas sensitivity of materials in the Ga₂O₃-SnO₂ and Ga₂O₃-GeO₂ systems obtained from water-peroxide solutions

Abdulvaliyeva E.

Supervisors: Candidate of chemical sciences, senior staff scientist Krivetskiy V.V.; PhD in Chemistry, laboratory chief Prikhodchenko P.V.

Semiconductor gas sensors based on metal oxides have great practical importance due to the need to detect trace amounts of volatile substances in the air in order to solve problems related to environmental monitoring, industrial safety, air quality control in workplaces and residential areas, non-invasive medical diagnostics, and other applied tasks. A distinctive feature of metal oxide gas sensors is their ability to operate continuously for a long period of time. However, these applications require high stability in sensor characteristics. Therefore, it is essential to develop new materials for gas sensors. This leads to heightened interest in gallium oxide, a wide-band semiconductor that has been previously proposed as a thermally stable sensor material for high-temperature applications.

A special feature of this project is the task of producing doped modifications of gallium oxide in ultrafine form. To solve this problem, we proposed a novel approach based on the synthesis by precipitation from water-peroxide solutions in order to achieve a homogeneous distribution of the dopant throughout the final material. Tin (IV) and Germanium (IV), which previously showed their effectiveness in alloying large single crystals and thin films of gallium oxide, were chosen as the alloying cations.

The samples were synthesized by coprecipitation from water-peroxide solutions and then subjected to high-temperature annealing at different temperatures ranging from 600 to 900 degrees Celsius. The characteristics of materials were monitored by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and low-temperature nitrogen adsorption. Gas sensitivity parameters were determined by *in situ* measurement of electrical resistance at elevated temperatures in a flow of air of a given chemical composition.

In the course of the work conducted, the possibility of using the coprecipitation method to obtain ultrafine gallium oxide powders with different morphologies and phase compositions was demonstrated. Insertion of the impurity cations into the composition of the materials makes it possible to achieve an increase in the sensory response of the resulting materials, however, a decrease in electrical resistance is not observed, which indicates the formation of nanocomposite materials or the transition of gallium to a monovalent state during the alloying process. A demonstrable impact on reducing electrical resistance is only observed when germanium is added in an amount of 0.5 mol%, which is accompanied by an increase in sensory response.

Закономерности сорбции U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов

Кадакина А.В.

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

Актуальной проблемой ядерной энергетики является безопасное захоронение радиоактивных отходов (РАО). Наибольшую опасность представляют высокоактивные отходы (ВАО), содержащие долгоживущие радионуклиды, распад которых может происходить с высоким тепловыделением. Для надежной изоляции ВАО разработана концепция глубинного захоронения, включающая создание многобарьерных защитных систем. Одним из перспективных компонентов барьеров считаются природные глины благодаря их высоким сорбционным свойствам, низкой водопроницаемости и способности к набуханию. Для выбора оптимального барьерного материала необходимо исследование механизмов взаимодействия актинидов, входящих в состав РАО, с данными материалами в широком диапазоне условий. U(VI) — распространенный компонент РАО, при нейтральных и щелочных рН склонный к комплексообразованию с карбонат-ионами, повсеместно присутствующими в природных водах, что делает его высококомобильным.

Целью работы является установление закономерностей сорбции U(VI) на глинах-кандидатах компонентов инженерных барьеров в разрабатываемом пункте глубинного захоронения радиоактивных отходов в Нижнеканском массиве. Для достижения цели были поставлены следующие задачи: 1) определение механизмов взаимодействия U(VI) с исследуемыми глинами в широком диапазоне условий рН и состава раствора (ионная сила, содержание ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-}); 2) определение влияния температуры (25–75 °С) на сорбцию U(VI); 3) определение возможности десорбции U(VI) при 25–75 °С; 4) проведение термодинамического моделирования сорбции U(VI).

В работе проведены сорбционные эксперименты на порошках глин месторождений Кантатское, Таганское и 10-й Хутор, отличающихся минеральным составом, в растворах 0,01 М NaClO_4 и 1 М NaClO_4 в широком диапазоне условий; получены рН-зависимости и изотермы сорбции. Изучена кинетика сорбции и десорбции U(VI) на глинах при 25 и 75 °С. Для оценки влияния присутствия минеральной примеси на сорбцию U(VI) проведен сорбционный эксперимент на анатазе. Методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой определен состав катионов, вымываемых из глин. Осуществлено термодинамическое моделирование сорбции U(VI) с использованием программного обеспечения PHREEQC.

Исследование кинетики связывания показало установление подвижного равновесия в течение нескольких дней. Из зависимостей сорбции от рН следует, что взаимодействие U(VI) с глинами протекает преимущественно по механизму комплексообразования на поверхности. Для глины месторождения 10-й Хутор показано, что вклад сорбции по механизму ионного обмена незначителен. Уменьшение сорбции U(VI) при $\text{pH} > 7$ на всех глинах коррелирует с

образованием устойчивых карбонатных комплексов уранила в растворе, а также водных тройных комплексов $\text{Ca-UO}_2\text{-CO}_3$, что было подтверждено экспериментально в присутствии катионов Ca^{2+} . Более высокая сорбция при $\text{pH} > 7,5$ для Кантатского месторождения может быть обусловлена содержанием анатаза в образце.

Выявлено, что повышение температуры оказывает на сорбцию U(VI) на исследованных глинах одинаковый эффект: при $\text{pH} < 7$ сорбция U(VI) практически не зависит от температуры, а увеличение сорбции U(VI) при $\text{pH} > 7$ обусловлено экзотермичностью процессов растворения CO_2 и образования карбонатных комплексов UO_2^{2+} . Выявлено, что при $T = 25$ и 75 °С повышение pH до 9 и добавление CO_3^{2-} приводит к существенной десорбции U(VI) . В результате термодинамического моделирования были получены параметры для прогнозирования поведения U(VI) на исследуемых глинах.

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

1. Кадакина А.В., *Закономерности сорбции U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия»**, Москва, Россия, 12-26 апреля 2024, М.: Издательство «Перо». [Электронное издание]
2. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю., *Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов* // **Школа молодых ученых "Научные основы завершающих стадий ядерного топливного цикла"**, сборник тезисов. Коломна, Московская область, Россия, 27 сентября – 1 октября 2023, с. 21.
3. Кадакина А.В., Тонян И.Р., Семенкова А.С., Романчук А.Ю. *Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов* // **Глины и глинистые минералы - 2023. VI Российское Совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023»**, Санкт-Петербург, 13-16 июня 2023 г. Материалы докладов. М.: ИГЕМ РАН, 2023, с. 186-187.
4. Кадакина А.В., *Сорбция U(VI) на глинистых минералах в условиях глубинного захоронения радиоактивных отходов* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023», секция «Химия»**, Москва, Россия, 10-21 апреля 2023, М.: Издательство «Перо», с. 824. [Электронное издание]
5. Семенкова А.С., Кадакина А.В., Тонян И.Р., Крупская В.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., *Факторы, определяющие сорбцию радионуклидов на глинистых минералах* // **X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022, с. 235.
6. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Крупская В.В., Закусин С.В., Закусина О.В., Покидько Б.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., *Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды* // **X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022, с. 384.
7. Крот А.Д., Власова И.Э., Семенкова А.С., Кадакина А.В., Романчук А.Ю., Тригуб А.Л., *Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах разного состава* // **X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022»**, сборник тезисов. Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022, с. 402.
8. Кадакина А.В., *Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды* // **Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и**

- молодых учёных «Ломоносов-2022», секция «Химия», 11-22 апреля 2022, М.: Издательство «Перо», с. 668. [Электронное издание]
9. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю., *Закономерности сорбции U(VI) на бентоните в условиях окружающей среды // Глины и глинистые минералы – 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium" и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам "ГЛИНЫ"*, материалы докладов. Москва, ИГЕМ РАН, 18-22 апреля 2022, с. 147-149.
 10. Крот А.Д., Власова И.Э., Семенкова А.С., Кадакина А.В., Романчук А.Ю., *Применение EXAFS-спектроскопии для описания форм U(VI) при сорбции на глинах Катч и МХ-80 // Глины и глинистые минералы – 2022. VII Российская Школа по глинистым минералам "Argilla Studium" и V Российское Собрание по глинам и глинистым минералам "ГЛИНЫ"*, материалы докладов. Москва, ИГЕМ РАН, 18-22 апреля 2022, с. 58-59.
 11. Кадакина А.В., *Сорбция U(VI) на природных и модифицированных материалах // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021», секция «Химия», 12-23 апреля 2021, М.: Издательство «Перо», с. 794. [Электронное издание]*
 12. Кадакина А.В., Семенкова А.С., Романчук А.Ю., *Сорбция U(VI) на природных и модифицированных материалах // XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии», сборник тезисов. Москва, Россия, 13-15 ноября 2020, с. 35-36.*
 13. Кадакина А.В., *Сорбция Cs(I) и U(VI) на сорбентах природного происхождения // Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия», 10-27 ноября 2020, М.: Издательство «Перо», с. 1006. [Электронное издание]*

Regularities of U(VI) sorption on clay minerals under conditions of deep disposal of radioactive waste

Kadkina A.V.

Supervisors: Ph.D., Senior Researcher Semenkov A.S.; Ph.D., Senior Researcher Romanchuk A.Yu.

The safe disposal of radioactive waste (RW) is an urgent problem of the nuclear power industry. The largest danger is posed by high-level radioactive waste (HLW), containing long-lived radionuclides which decay may occur with high heat generation. In order to reliably isolate HLW, the concept of deep geological disposal has been developed, including the creation of multi-barrier protective systems. One of the most promising barrier components is considered to be natural clays due to their high sorption properties, low water permeability and swelling ability. In order to select the optimal barrier material, it is necessary to research the mechanisms of interaction of actinides, which are part of RW, with these materials under a wide range of conditions. U(VI) is a common component of RW, at neutral and alkaline pH it is prone to complexation with carbonate ions ubiquitously present in natural waters, that makes it highly mobile.

The aim of the work is to establish the regularities of U(VI) sorption on the candidate clays of engineering barriers components of the developed deep geological disposal of radioactive waste site in Nizhnokamskiy massif. To achieve the goal, the following tasks were set: 1) determination of the interaction mechanisms of U(VI) with the studied clays in a wide range of conditions of pH and solution composition (ionic strength, content of Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions); 2) determination of the

influence of temperature (25-75 °C) on U(VI) sorption; 3) determination of the possibility of U(VI) desorption at 25-75 °C; 4) carrying out thermodynamic modelling of U(VI) sorption.

In this work, sorption experiments on clay powders from Kantatskoye, Taganskoe and 10th Khutor deposits, differing in mineral composition, in solutions of 0.01 M NaClO₄ and 1 M NaClO₄ in a wide range of conditions were carried out; pH-dependences and sorption isotherms were obtained. The sorption and desorption kinetics of U(VI) on the studied clays at 25 and 75 °C were studied. To establish the influence of the presence of mineral impurity on U(VI) sorption, an experiment on anatase (TiO₂) was carried out. The composition of cations leached from clays was determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. Thermodynamic modelling of U(VI) sorption was carried out using PHREEQC software.

The study of U(VI) binding kinetics showed the establishment of mobile equilibrium within several days. From pH-dependences of U(VI) sorption it follows that sorption proceeds mainly by the mechanism of surface complexation. In the case of 10-th Khutor deposit clay it is shown that the contribution of sorption by ion exchange mechanism is insignificant. The decrease of U(VI) sorption at pH > 7 on all clays correlates with the formation of stable uranyl carbonate complexes in solution, as well as aqueous ternary complexes Ca-UO₂-CO₃. The assumption was confirmed experimentally in the presence of Ca²⁺ cations. Higher sorption values at pH > 7.5 on the clay of the Kantatskoye deposit may be due to the content of anatase in the sample.

It was revealed that the temperature increase has the same effect on U(VI) sorption on the studied clays: at pH < 7 U(VI) sorption is practically independent on temperature, but the increase of U(VI) sorption with temperature rise at pH > 7 is caused by exothermicity of CO₂ dissolution and formation of uranyl carbonate complexes. It was revealed that at T = 25 and 75 °C the increase of pH up to 9 and addition of CO₃²⁻ leads to significant U(VI) desorption. As a result of thermodynamic modelling parameters for predicting U(VI) behavior on the studied clays were obtained.

Стабильность ионогелей на основе диоксида кремния при контакте с водой

Бадулина А.О.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Баранчиков А.Е.; асп. 3 г/о, м.н.с. Котцов С.Ю.

Ионогели – композитные материалы, состоящие из ионной жидкости (ИЖ), иммобилизованной в твердой матрице – являются перспективными материалами для использования в экстракции, в составе электрохимических устройств и т.д. Их практическое применение обычно связано с наличием в окружающей среде воды (в виде непосредственно водной фазы или влаги в воздухе), но вопрос возможности потери дорогой и часто токсичной ИЖ из ионогелей в водную фазу ранее не был изучен.

Целью работы стала разработка методов анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой и принципов дизайна ионогелей на основе диоксида кремния для минимизации вымывания ИЖ из их матрицы.

Степень вымывания ИЖ из ионогеля была определена путем непрерывного измерения электропроводности водной фазы, в которой выдерживали ионогели. Данная методика анализа была валидирована методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для снижения вымывания ИЖ из ионогелей в водную фазу был определен оптимальный метод синтеза ионогелей путем варьирования способа получения образца и доли матрицы и ИЖ в нем. Варьирование степени гидрофобности ионогелей проводили путем использования золя SiO₂, полученного согидролизом гидрофильного тетраметоксисилана (TMOS) и гидрофобного метилтриметоксисилана (MTMS) в различных соотношениях. Твердая

матрица заполнялась ИЖ на основе 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM]⁺ с гидрофильным ([DCA]⁻) и гидрофобным ([TFSI]⁻) анионами. Также использовали ИЖ с [TFSI]⁻ анионом и катионами с варьируемой длиной алкильной цепи: 1-этил-3-метилимидазолия и 1-октил-3-метилимидазолия ([OMIM]⁺).

Было обнаружено, что вымывание ионной жидкости из ионогелей является существенной проблемой. Был разработан метод количественного анализа ИЖ, потерянной ионогелем в водную среду методом непрерывной кондуктометрии. Было установлено, что наименьшую степень вымывания ИЖ из ионогеля демонстрирует образец, полученный золь-гель синтезом в присутствии ИЖ, где доля матрицы в ионогеле составляет 80 %. Среди образцов, полученных таким методом, наименьшую степень вымывания ИЖ из матрицы (47 % – 72.6 %) показали образцы на основе ИЖ с [TFSI]⁻ анионом, среди которых максимальное удержание ИЖ (53 %) в матрице показал образец с матрицей, содержащей 50 % MTMS. Было установлено, что образцы с данным составом матрицы показывают еще меньшую степень вымывания ИЖ в водную фазу (14 %) при использовании [OMIM][TFSI].

Таким образом, впервые была разработана методика количественного определения степени вымывания ИЖ из ионогелей путем непрерывной кондуктометрии водной фазы, в которой выдерживали ионогели. Для уменьшения вымывания ИЖ из ионогеля в водную среду необходима оптимизация состава образцов, путем использования ИЖ с гидрофобным анионом. Также, при использовании ИЖ, катион которой содержит длинную углеводородную цепочку, присоединенную к имидазолиевому кольцу, возможно значительно снизить потери ИЖ.

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

1. Бадудина А.О., Котцов С.Ю., *Минимизация вымывания ионной жидкости на основе 1-бутил-3-метилимидазолия из ионогелей с варьируемой гидрофобностью* // **XIII конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, сборник тезисов. Москва, Россия, 3-7 апреля 2023, с.81.
2. Бадудина А.О., Котцов С.Ю., *Ионогели на основе диоксида кремния: стабильность при контакте с водной фазой* // **XXII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-12 ноября 2023, с. 119-120.
3. Kottsov S.Y. et al. *Aliquat 336@SiO2 ionogels: Synthesis of, and insight into, iron(III) extraction mechanisms* // **J. Mol. Liq. Elsevier**, 2024. Т. 399. С. 124354.

The stability of silica-based ionogels upon interaction with water

Badulina A.O.

Supervisors: Ph.D., leading researcher Baranchikov A.E.; M.Sc., junior researcher Kottsov S.Y.

Ionogels - composite materials consisting of ionic liquid (IL) immobilized in a solid matrix - are perspective materials for use in extraction, as part of electrochemical devices, etc. Their practical application is usually associated with the presence of water in the environment (in the form of aqueous phase or moisture in the air), however the issue possible loss of rather expensive and often toxic ILs from ionogels into the aqueous phase has not been previously studied.

The aim of this work was to develop methods for analyzing the stability of ionogels submerged in aqueous media and to design the principles of silica-based ionogels synthesis for minimization of IL from their matrix.

The degree of washout of ILs from the ionogel was determined by continuous measurement of the electrical conductivity of the aqueous phase in which the ionogels were submerged. This analytical technique was validated by high-performance liquid chromatography. To reduce the washout of ILs from the ionogels into the aqueous phase, the optimal method for synthesizing the ionogels was determined by varying the method of sample preparation and the fraction of matrix and ILs in it. The hydrophobicity of ionogels was varied by using silica sol obtained by co-hydrolysis of hydrophilic tetramethoxysilane (TMOS) and hydrophobic methyltrimethoxysilane (MTMS) in different ratios. Solid matrix was filled with 1-butyl-3-methyl-imidazolium [BMIM]⁺ based ionic liquids with hydrophilic ([DCA]⁻) and hydrophobic ([TFSI]⁻) anions. Ionic liquids with varied alkyl chain length (1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-octyl-3-methylimidazolium ([OMIM]⁺)) in cation and [TFSI]⁻ anion were also used.

It was found that washout of ionic liquid from ionogels is a significant problem. A method was developed to quantitatively analyze the ILs lost from the ionogel to the aqueous medium by continuous conductometry. It was found that the sample obtained by sol-gel synthesis in the presence of IL, where the proportion of matrix in the ionogel is 80%, shows the lowest degree of IL washout from the ionogel. Among the samples obtained by this method, the lowest degree of IL washout from the matrix (47 % - 72.6 %) was shown by samples based on ILs with [TFSI]⁻ anion, among which the maximum retention of ILs (53 %) in the matrix was shown by the sample with matrix containing 50 % MTMS. It was found that samples with this matrix composition showed even lower degree of IL washout into the aqueous phase (14 %) when using [OMIM][TFSI].

Thus, for the first time a technique for quantitative determination of the degree of washout of ILs from ionogels by continuous conductometry of the aqueous phase in which the ionogels were soaked was developed. To reduce the washout of ILs from the ionogel into the aqueous medium, it is necessary to optimize the sample composition by using ILs with hydrophobic anion. Also, by using an IL with a long alkyl chain in the imidazolium ring, it is possible to significantly reduce the loss of ILs.

Синтез сложных нитридов титана и алюминия, основанный на подходе окислительного конструирования

Львов Л.О.

Руководители: д.т.н., в.н.с. Чернявский А.С.; д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

Тройные слоистые карбиды и нитриды переходных металлов, также известные как МАХ-фазы, благодаря своим составу и структуре обладают уникальным набором физико-химических свойств. МАХ-фазы сочетают в себе хорошую способность к механической обработке, характерную для металлов и сплавов, а также высокую устойчивость к действию концентрированных кислот и высокотемпературному окислению на воздухе, типичные для керамических материалов, что позволяет использовать их во многих областях науки и техники. Однако синтез МАХ-фаз классическими методами требует высоких температур и давлений, что затрудняет промышленный синтез таких материалов. Кроме того, из-за плохой спекаемости порошков нитридов МАХ-фазы на основе нитридов изучены на порядок хуже карбидных.

Целью данной работы является разработка новых методов синтеза нитридных МАХ-фаз с использованием подхода окислительного конструирования. В рамках поставленной цели решались следующие задачи: исследование фазообразования в системах Ti-N, Ti-Al и Ti-Al-N в диапазоне температур 800 - 1800°C, анализ микроструктуры и состава взаимодействующих фаз в системе Ti-Al-N в диапазоне температур 800 - 1800°C, оптимизация методики и температурно - временного режима синтеза МАХ - фаз в системе

Ti-Al-N в объемных образцах и в виде покрытий на исходных металлических прекурсорах в аргоно - азотной атмосфере и исследование микроструктуры и локального химического состава полученных образцов для установления закономерностей взаимодействия компонентов, приводящих к формированию объемных образцов и покрытий при различных условиях проведения высокотемпературной обработки.

Для достижения поставленной цели проводилась высокотемпературная нитризация титана и других переходных металлов для получения нестехиометрических нитридов и последующая их реакция с алюминием для получения покрытий или порошков. Полученные образцы исследовались при помощи рентгенофазового анализа, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, оптической и растровой электронной микроскопии, а также рентгеноспектрального микроанализа.

Установлено, что при отжиге компактного нестехиометрического нитрида титана с алюминиевой фольгой в аргоне при 1100°C в течение полутора часов на поверхности образуются слой целевой МАХ-фазы Ti_2AlN толщиной до 50 мкм, а при отжиге смеси порошков $TiN_{0,5}$ и Al в кварцевой ампуле при 1100°C в течение суток образуется целевая фаза Ti_2AlN с выходом более 95%.

Таким образом, впервые показано, что реакцией нестехиометрического нитрида титана и алюминия можно получать МАХ-фазу Ti_2AlN в относительно мягких условиях по сравнению с существующими данным, что открывает возможность создания изделий сложной формы за счет окислительного конструирования.

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

1. Kovalev I.A., Kochanov G.P., L'vov L.O., Shevtsov S.V., Kannikin S.V., Sitnikov A.N., Strel'nikova S.S., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A., *Compositional evolution of zirconium and niobium in the process of high-temperature nitridation of Zr-Nb alloys* // **Mendeleev Communications**, 2022, 32 (4), p. 498-500 doi: 10.1016/j.mencom.2022.07.022.
2. Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Зуфман В.Ю., Львов Л.О., Шевцов С.В., Демин К.Ю., Ситников А.И., Шокодько А.В., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А., *Кинетика высокотемпературной нитризации твёрдых растворов Zr-Nb* // **Неорганические материалы**, 2023, 59 (3), с. 1-9.
3. Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Зуфман В.Ю., Львов Л.О., Огарков А.И., Шорников Д.П., Тарасов Б.А., Коновалов А.А., Шокодько А.В., Стрельникова С.С., Чернявский А.С., Солнцев К.А., *Кинетика высокотемпературной нитризации сплавов на основе Zr-U* // **Металлы**, 2023, 3, с. 66-72.
4. Львов Л.О., *Нестехиометрический нитрид титана: новый прекурсор слоистых МАХ-фаз* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.
5. Львов Л.О., *Изучение взаимодействия расплавленного алюминия с нестехиометрическими нитридами титана* // **XX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**, сборник тезисов. Москва, Россия, 17-20 октября 2023, с. 30-31.
6. Львов Л.О., *Новые подходы к синтезу керамик состава Ti-Al-N* // **XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**, Сборник трудов. Москва, Россия, 30 ноября - 03 декабря 2021, – М: ИМЕТ РАН, 2021, с. 266-267
7. Львов Л.О., *Синтез МАХ-фаз с использованием подхода окислительного конструирования* // **XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**, Сборник трудов. Москва, Россия 10 - 13 ноября 2020, – М: ИМЕТ РАН, 2020, с. 110-111

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

Synthesis of complex titanium and aluminum nitrides based on an oxidative construction approach

Lvov L.O

Supervisors: Doctor of Sciences in Technical Sciences, Leading Researcher Chernyavskii A.S.; Doctor of Sciences in Chemical Sciences, Professor Gudilin E.A.

Ternary layered carbides and nitrides of transition metals, also known as MAX phases, have a unique set of physical and chemical properties due to their composition and structure. The MAX-phases combine the good mechanical resistance typical for metals and alloys, as well as high resistance to concentrated acids and high-temperature oxidation in air, typical for ceramic materials. It allows them to be used in many fields of science and technology. However, the synthesis of MAX-phases by classical methods requires high temperature and pressure. It hinders the industrial synthesis of such materials. In addition, due to the poor sinterability of nitride powders, the MAX-phases based on nitrides have been studied much worse than carbide-based ones.

The purpose of this work is to design new methods for the synthesis of nitride-based MAX-phases using an oxidative construction approach. Within the framework of this goal, the following tasks were solved: the exploration of phase formation in Ti-N, Ti-Al and Ti-Al-N systems in the temperature range 800 - 1800°C, analysis of the microstructure and composition of interacting phases in the Ti-Al-N system in the temperature range 800 - 1800°C, optimization of the technique and temperature-time regime of synthesis MAX phases in the Ti-Al-N system in bulk samples and in the form of coatings on initial metal precursors in argon and nitrogen atmosphere and the investigation of the microstructure and local chemical composition of the obtained samples to establish patterns of interaction of components leading to the formation of bulk samples and coatings under various conditions of high-temperature treatment.

To achieve this goal, high-temperature nitridization of titanium and other transition metals was carried out to obtain non-stoichiometric nitrides. Their subsequent reaction with aluminum to obtain coatings or powders was conducted. The obtained samples were examined using X-ray phase analysis, thermogravimetry and differential scanning calorimetry, optical and scanning electron microscopy, as well as EPMA.

It was found that when annealing compact nonstoichiometric titanium nitride with aluminum foil in argon at 1100°C for an hour and a half, a layer of the target MAX phase Ti₂AlN with a thickness of up to 50 microns is formed on the surface, and when annealing a mixture of TiN_{0.5} and Al powders in a quartz ampoule at 1100°C, the target phase Ti₂AlN is formed during the day with a yield of more than 95%.

Thus, it is shown that the reaction of nonstoichiometric titanium and aluminum nitride can produce the MAX phase Ti₂AlN under less harsh conditions than according to known literature data.

Досинтетическая оценка термодинамической стабильности кристаллических соединений методами машинного обучения

Поташников А.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Митрофанов А.А.

В последние годы в материаловедении получили распространение генеративные модели, способные предсказывать структуры соединений с заданными свойствами. Однако такие модели обладают существенным недостатком: среди предсказанных соединений доля реальных существующих невелика. Поэтому актуальна проблема предсказания термодинамической стабильности соединений, для которых ещё не существует никаких экспериментальных данных.

Мерой термодинамической стабильности вещества является энергия над выпуклой оболочкой поверхности потенциальной энергии. Поскольку форма выпуклой оболочки зависит не только от свойств самого вещества, но и его окружения в химическом пространстве, классические методы машинного обучения дают низкую точность предсказания нахождения соединений на поверхности выпуклой оболочки. Таким образом, целью настоящей работы является разработка подхода к оценке термодинамической стабильности кристаллических соединений. Для этого ставятся следующие задачи: анализ литературных данных и выбор базы данных; разработка и обучение моделей машинного обучения для предсказания термодинамической стабильности; литературная и экспериментальная верификация моделей.

В данной работе рассматривается возможность учёта локального окружения вещества в химическом пространстве с использованием графовых нейронных сетей. В качестве источника данных используется база данных Materials Project, предоставляющая данные о структуре и термодинамических характеристиках более чем 150 000 соединений. Для верификации работы была выбрана задача поиска оксидных матриц, которые могут быть использованы для иммобилизации циркония-93, одного из отходов ядерно-топливного цикла.

В работе было показано, что разработанный подход значительно увеличивает точность моделирования. При использовании различных сочетаний графовых свёрток и способов построения графа можно получить модели с точностью достигающей 97% и со значениями метрики F1 до 0.91. Этот результат намного превосходит ранее разработанные архитектуры, которые при тренировке на таком же наборе данных достигают максимальной точности 82% и значений метрики F1 до 0.82. Проанализирована корреляция предсказания термодинамической стабильности с синтетической доступностью на основе литературных данных. Предсказание термодинамической стабильности построенной моделью согласуется с термодинамическими моделями, опубликованными в литературе и подтверждается экспериментально. Проведён синтез образцов матриц для дальнейших исследований.

Таким образом, в ходе настоящей работы был разработан и верифицирован экспериментально новый подход к предсказанию термодинамической стабильности кристаллических веществ, превосходящий по точности современные модели.

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

1. Поташников А.А., Митрофанов А.А., *Графовые нейросети для предсказания термодинамической стабильности кристаллических соединений // Материалы Международного молодёжного научного форума «Ломоносов-2023», сборник тезисов.* Москва, Россия, 10-21 апреля 2023.

2. Поташников А.А., Митрофанов А.А., *Досинтетическая оценка термодинамической стабильности кристаллических соединений методами машинного обучения* // **Сборник тезисов конференции-школы «ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ В ХИМИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-20 декабря 2023.
3. A. V. Nesterov, A. M. Demchenko, A. A. Potashnikov, A. L. Voskov, N. A. Kovalenko, and I. A. Uspenskaya., *Thermodynamic properties of solutions in the H_2O - Na_2SO_4 - $Al_2(SO_4)_3$ system* // **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 68:1–7, 2023, doi: 10.1134/S0036023622700164.
4. M. D. Kaplina, A. A. Potashnikov, S. V. Kurdakova, N. A. Kovalenko, and I. A. Uspenskaya., *Thermodynamic properties of solutions of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid–lanthanum (lutetium) di-(2-ethylhexyl)phosphate–o-xylene* // **Russian Journal of Physical Chemistry A**, 96(12):2680–2686, 2022, doi: 10.1134/S0036024422120159.
5. Arkhipin A., Potashnikov A., Kovalenko N., Uspenskaya I., *Thermodynamic model of the water – nitric acid – lanthanum nitrate – di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid – o-xylene extraction system* // **31st European Symposium on Applied Thermodynamics Abstract Book**, сборник тезисов. Laval Virtual Green Center, Франция, 5-9 июля 2021 г.
6. Поташников А.А., *Расчёт фазовых равновесий в системах H_2O - HNO_3 - $Ln(NO_3)_3$ - o- C_8H_{10} - $C_{16}H_{35}O_4P$ ($Ln = Sm, Eu$) (Стендовый)* // **Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2020»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 10-27 ноября 2020 г, с. 1215.

Presynthetic estimation of thermodynamic stability of crystalline compounds via machine learning

Potashnikov A.A.

Supervisor: PhD, senior researcher Mitrofanov A.A.

In recent years, generative AI models became quite popular in applications related to materials science, for generating crystal structures with predetermined properties. However, these models suffer from a common drawback: most of the generated structures cannot be synthesized. Therefore, the prediction of thermodynamic stability for in absence of experimental data is pertinent for the field.

For determining thermodynamic stability, the energy above convex hull is used. Since shape of the convex hull is dependent not only on the compound's properties, but also on its immediate neighbors in the chemical space, which causes existing models to perform poorly when predicting thermodynamic stability. Therefore, the aim of this work is to develop a new approach to thermodynamic stability prediction of crystals. On order to achieve this, the following tasks are set: literature analysis and choice of the database; development and training of machine learning model for thermodynamic stability prediction; verification using literature data and experiment.

In the present work, neural networks are used to predict thermodynamic stability, accounting for the structure's neighbors in the chemical space. The Materials Project database is used as a data source, containing over 150 000 crystal structures with thermodynamic data. For verification, this work considers the problem of the development of oxide matrices for Zr-93 immobilization, which is formed as a part of nuclear waste.

It is shown that the developed approach significantly improves the performance of the models. When using different combinations of adjacency criteria and graph convolutions, it is possible to achieve accuracy of 97% and F1 score values up to 0.91. The best model outperforms conventional models that, when trained as classifiers, show accuracy of 82% and F1 score of 0.82. Correlation between thermodynamic stability and synthetic availability is examined using literature

data. The prediction of thermodynamic stability via developed model is in agreement with thermodynamic modeling published in literature, and with conducted experiments.

Therefore, in the present work an approach to prediction of thermodynamic stability was developed and verified using literature data and experiments. The model outperforms state-of-the-art competitors in thermodynamic stability prediction.

Поиск и исследование матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов

Рубцов И.Д.

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

С ростом спроса на ядерную энергетику широкую актуальность приобрела проблема захоронения радиоактивных отходов. Существующие подходы к их захоронению основаны на принципах использования нескольких барьеров для надежной защиты. Один из этих барьеров — иммобилизация отработанных радионуклидов в специальных матрицах. Цирконий имеет низкое поперечное сечение захвата нейтронов и высокую стойкость к коррозии, поэтому активно применяется в ядерной промышленности в производстве тепловыделяющих элементов и топливных каналов. Перспективными материалами для иммобилизации являются керамические оксидные матрицы. Матрицы на основе минералов, содержащих цирконий, таких как: бадделейт (ZrO_2), циркон ($ZrSiO_4$), цирконолит ($CaZrTi_2O_7$) — применяются для иммобилизации высокоактивных радионуклидов. Разработка матриц, содержащих цирконий, перспективна не только для иммобилизации ^{93}Zr , но и для захоронения других радиоактивных элементов присутствующих в РАО. Применение методов машинного обучения может существенно облегчить процесс поиска подходящих материалов для последующего использования в качестве матриц для иммобилизации радиоактивного циркония.

Таким образом, цель работы — разработка перспективных оксидных матриц для иммобилизации циркония с помощью методов машинного обучения. Для этого нужно решить следующие задачи: 1) создание моделей машинного обучения для расчета механических и термодинамических свойств материалов на основе состава соединений, 2) поиск перспективных оксидных керамик, содержащих цирконий, на основе расчетов и анализа известных соединений, а также на основе генерации новых соединений, 3) синтез соединений, предложенных в ходе моделирования, и исследование целевых свойств.

Для обучения моделей использовались базы данных Materials Project (механические свойства) и база данных из репозитория MatCloud (энергия образования). В качестве модели машинного обучения была выбрана нейронная сеть, основанная на архитектуре CrabNet, которая является одной из наиболее точных моделей для предсказания механических свойств по составу. Синтез перспективных соединений осуществлялся спеканием в программируемой муфельной печи с предварительной гомогенизацией и брикетированием образцов.

Коэффициенты детерминации обученных моделей для предсказания свойств: $R^2_{K(VRH)} = 0.95$, $R^2_{G(VRH)} = 0.95$, $R^2_{E(f)} = 0.93$, $R^2_{T(m)} = 0.94$. С помощью пакета SMACT было сгенерировано порядка 6 миллионов сложных оксидов, содержащих цирконий. На основе баз данных существующих соединений и по результатам генерации были найдены перспективные оксиды для иммобилизации циркония. Одни из самых многообещающих фаз цирконатов стронция и кальция были синтезированы и охарактеризованы: $SrZrO_3$ (86% масс.), $CaZrO_3$ (99% масс.).

Модели машинного обучения способны предсказывать механические и термодинамические свойства материалов, погрешности сопоставимы с экспериментальными. Подход обратного дизайна материалов позволяет найти перспективные соединения (SrZrO_3 , CaZrO_3), которые можно использовать для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов.

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

1. Ковалев И.А., Кочанов Г.П., Рубцов И.Д., Шокодько А.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. *Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования* // Патент: РФ RU2759827C1, 2021.
2. Рубцов И.Д. *Термоэлектрические элементы на основе керамики, полученной методом окислительного конструирования* // **Ф50 XVI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»** / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2019. с. 159.
3. Рубцов И.Д. *Создание керамических термоэлектрических элементов на основе нитридов переходных металлов Zr, V, Ta* // **Ф50 XVII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2020. с. 104.
4. Рубцов И.Д. *Особенности микроструктуры области «спая» керамических нитридных термоэлектрических элементов* // **Ф50 XVIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физикохимия и технология неорганических материалов»**. / Сборник трудов. – М: ИМЕТ РАН, 2021. с. 142.
5. Рубцов И.Д., Карпов К.В., Митрофанов А.А., *Использование графовых нейронных сетей для предсказания ширины запрещенной зоны кристаллических* // **Международная конференция «МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ в материаловедении электронных компонентов ММЭК–2021»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 25-27 октября 2021, с. 81-82.
6. Рубцов И.Д., Королев В.В., Митрофанов А.А., *In silico дизайн матриц для иммобилизации циркония из радиоактивных отходов* // **XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»**, сборник тезисов. Дом отдыха МГУ «Красновидово», Россия, 10-12 ноября 2023, с. 153-152.
7. Рубцов И.Д., Королев В.В., Митрофанов А.А., *Применение методов машинного обучения при поиске перспективных матриц для иммобилизации циркония* // **Научная конференция-школа «Искусственный интеллект в химии и материаловедении»**, сборник тезисов. Москва, Россия, 18-20 ноября 2023, с. 57.

Design and investigation of matrices for a zirconium immobilization from radioactive wastes

Rubtsov I.D.

Supervisor: PhD in Chemistry, senior researcher Korolev V.V.

With the growing demand for nuclear energy, the problem of radioactive waste disposal has become widely relevant. The existing approaches to their storage are based on the principles of using several barriers for reliable protection. One of these barriers is the immobilization of spent radionuclides in special matrices. Zirconium has a low neutron capture cross-section and high

corrosion resistance, therefore it is actively used in the nuclear industry in the production of fuel cells and fuel channels. Ceramic oxide matrices can be promising materials for its immobilization. Matrices based on minerals containing zirconium, such as: baddeleyite (ZrO_2), zircon ($ZrSiO_4$), zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) – are used for the immobilization of highly active radionuclides. The development of matrices containing zirconium is promising not only for the immobilization of ^{93}Zr , but also for the disposal of other radioactive elements present in radioactive waste. Machine learning methods can significantly facilitate the process of finding suitable materials for subsequent use as matrices for the immobilization of radioactive zirconium.

Thus, the aim of this work is to develop promising oxide matrices for the immobilization of zirconium using machine learning methods. Solving the following tasks is needed to achieve this goal: 1) creation of machine learning models for calculating the mechanical and thermodynamic properties of materials based on the composition of compounds, 2) screening for promising oxide ceramics containing zirconium based on calculations and analysis of investigated compounds, as well as with generation of new compounds, 3) synthesis of compounds proposed during modeling and investigation of its properties.

The Materials Project (mechanical properties) and MatCloud (energy of education) databases were used to train the models. The neural network based on the CrabNet architecture was chosen as a machine learning model, because it is one of the best models for predicting mechanical properties by composition. The synthesis of promising compounds was carried out by sintering in a programmable muffle furnace with preliminary homogenization and briquetting of samples.

Final coefficients of determination for the trained models are: $R^2_{K(VRH)} = 0.95$, $R^2_{G(VRH)} = 0.95$, $R^2_{E(f)} = 0.93$, $R^2_{T(m)} = 0.94$. With the help of the SMOCT package, about 6 million complex oxides containing zirconium were generated. Based on databases of existing compounds and on the results of generation, promising oxides for the immobilization of zirconium were found. Some of the most promising phases of strontium and calcium zircons have been synthesized and characterized: $SrZrO_3$ (86% by weight), $CaZrO_3$ (99% by weight).

Machine learning models are able to predict the mechanical and thermodynamic properties of materials, and the errors are comparable to experimental. The reverse material design approach makes it possible to find promising compounds ($SrZrO_3$, $CaZrO_3$) that can be used to immobilize zirconium from radioactive waste.

Синтез магнитных наночастиц в присутствии гуминовых веществ для очистки загрязнённых вод

Раджабзода П.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Перминова И.В.

Загрязнение природных вод является актуальной экологической проблемой. При этом тяжелые металлы относятся к числу наиболее распространенных загрязнителей и представляют особую опасность для здоровья человека. Передовым методом очистки вод от загрязнения металлами является применение магнитных сорбентов. Основной проблемой при их получении является стабилизация в растворе. Большие перспективы для решения этой проблемы имеют природные полиэлектролиты - гуминовые вещества (ГВ).

В связи с этим целью данной работы стал синтез наночастиц магнетита в присутствии гуминовых веществ для очистки вод, загрязненных тяжелыми металлами.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

Разработан оптимальный метод синтеза наночастиц магнетита в присутствии гуминовых веществ путем варьирования условий его получения. Показано, что оптимальными прекурсорами являются $FeCl_3$ и $FeSO_4$, осадитель – аммиак, инертная

атмосфера и гумат окисленного угля с высоким содержанием фенольных групп. В присутствии данного гумата наблюдали минимальные размеры наночастиц. Всего синтезировано 22 образца наночастиц магнетита. Выполнено исследование их фазового состава и размера методами ПЭМ, СЭМ и светорассеяния. Показано, что размер наночастиц магнетита, синтезированных в найденных оптимальных условиях, составлял 5-10 нм.

Для характеристики функциональных свойств наночастиц магнетита, стабилизированных ГВ, исследована их сорбционная способность в отношении ионов меди и никеля. Показано, что магнетит обладает гораздо более высокой сорбционной емкостью по отношению к меди, чем к никелю: 48 и 7 мг/г, соответственно. При этом наночастицы магнетита в отсутствие ГВ, сорбционными свойствами не обладали.

Выполнен синтез магнитных сорбентов путем иммобилизации наночастиц магнетита на твердой подложке – древесных опилках в присутствии и отсутствии ГВ. Изучено распределение и морфология иммобилизованного магнетита методом микро-рентгенофлуоресцентной спектроскопии и СЭМ. Показано, что более однородное и плотное покрытие формируется в отсутствие гуминовых веществ. Полученный магнитный сорбент использовали для сорбции взвешенного загрязняющего вещества- гематита. Показано, что сорбция гематита на магнитных сорбентах значительно усиливалась под действием магнитного поля и составляла без магнита 80 мг/г, с магнитом – 205 мг/г.

Вывод

Найдены оптимальные условия получения чистой фазы наноразмерного магнетита в присутствии ГВ: использование аммиака в качестве осадителя и проведение синтеза в инертной атмосфере.

Показана более высокая сорбционная способность наночастиц магнетита, полученного в присутствии ГВ, к меди и никелю.

Показана перспективность иммобилизации наночастиц магнетита на древесных опилках для получения «магросорбентов» с высокой плавучестью, что обеспечивает легкость их извлечения из природных водных объектов.

Показана возможность усиления сорбционных свойств магнитных сорбентов к слабомагнитному загрязняющему веществу – гематиту – путем приложения внешнего магнитного поля.

Synthesis of magnetic nanoparticles in the presence of humic substances for cleanup of polluted waters

Rajabzoda P.A.

Supervisor: Dr. of Chem. Sci., Prof. Perminova I.V.

Pollution of natural waters is an urgent environmental problem. At the same time, heavy metals are among the most common pollutants and pose a particular danger to human health. An advanced method of water purification from metal pollution is the use of magnetic sorbents. The main problem in obtaining them is stabilization in solution. Natural polyelectrolytes - humic substances (HS) - have great prospects for solving this problem.

In this regard, the aim of this work was the synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of humic substances for the purification of waters contaminated with heavy metals.

To achieve this goal, the following tasks were solved.

An optimal method has been developed for the synthesis of magnetite nanoparticles in the presence of humic substances by varying the conditions for its production. It is shown that the optimal precursors are FeCl_3 and FeSO_4 , the precipitator is ammonia, an inert atmosphere and humate of oxidized coal with a high content of phenolic groups. In the presence of a given humate,

the minimum sizes of nanoparticles were observed. A total of 22 samples of magnetite nanoparticles were synthesized. Their phase composition and size have been studied using the methods of TEM, SEM and light scattering. It is shown that the size of magnetite nanoparticles synthesized under the found optimal conditions was 5-10 nm.

To characterize the functional properties of magnetite nanoparticles stabilized by HS, their sorption capacity with respect to copper and nickel ions was studied. It has been shown that magnetite has a much higher sorption capacity relative to copper than to nickel: 48 and 7 mg/g, respectively. At the same time, magnetite nanoparticles did not have sorption properties in the absence of HS.

The synthesis of magnetic sorbents was performed by immobilization of magnetite nanoparticles on a solid substrate – sawdust in the presence and absence of HS. The distribution and morphology of immobilized magnetite have been studied by microrentgenofluorescence spectroscopy and SEM. It is shown that a more homogeneous and dense coating is formed in the absence of humic substances. The resulting magnetic sorbent was used for sorption of a suspended contaminant, hematite. It is shown that the sorption of hematite on magnetic sorbents was significantly enhanced under the influence of a magnetic field and amounted to 80 mg/g without a magnet, 205 mg/g with a magnet.

Conclusions

Optimal conditions for obtaining the pure phase of nanoscale magnetite in the presence of HS have been found: the use of ammonia as a precipitator and synthesis in an inert atmosphere.

A higher sorption capacity of magnetite nanoparticles obtained in the presence of HS to copper and nickel is shown.

The prospects of immobilization of magnetite nanoparticles on sawdust to obtain "macrosorbents" with high buoyancy are shown, which makes it easy to extract them from natural water bodies.

The possibility of enhancing the sorption properties of magnetic sorbents to a weakly magnetic contaminant – hematite - by applying an external magnetic field is shown.

Синтез наночастиц серебра в присутствии природных гуминовых макролигандов

Абдулов Р.Б.

Руководитель: д.х.н., г.н.с., проф. Перминова И.В.

Широко известно, что наночастицы серебра (Ag-NP) обладают антимикробной активностью по отношению к устойчивым к антибиотикам штаммам бактерий и поэтому их активно применяют в медицинской практике и лечении гнойных ран. Однако, наночастицы серебра проявляют цитотоксический эффект из-за повышения окислительного стресса в клетках человеческого организма, а их синтез зачастую производится с использованием дорогих в производстве или токсичных восстановителей. Чтобы избежать данных негативных факторов, перспективным подходом к природоподобному синтезу Ag-NP является синтез в среде гуминовых веществ (ГВ), используемых как в качестве восстановителя и стабилизатора Ag-NP, так и в качестве антиоксиданта для снижения цитотоксичности синтезированных НЧ Ag. Электроспиннинг это способ получения полимерных волокон в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю полимерного раствора или расплава. Метод электроформования позволяет получать полимерные волокна диаметром порядка нескольких сотен нанометров.

Синтез наночастиц серебра с гуминовыми веществами (PowHumus, Германия) проводили в течении 3 ч при 80 °С концентрации ГВ 11,8 г/л и AgNO₃ 42мМ и pH 11.

Исследования оптических свойств полученных наночастиц проводили с использованием УФ-Вид спектрометра спектр поглощения в области 300-600 нм, в которой для Ag-NP характерно наличие пика поглощения при диапазоне длин волн 400 – 420 нм, который пропорционален концентрации наночастиц серебра в растворе. Далее был проведён подбор условий для проведения электроспиннинга, для получения геля растворяли 200 мг поливинилпирролидона (1,3 MDa) растворили в 750 мл изопропилового спирта и в 750 мл метоксиэтанола и смешивали с водным раствором наночастиц серебра, содержащим 290 мг/мл AgNP-ГВ.

Размер наночастиц серебра в геле составил порядка 10 нм. При хранении в течение трех месяцев размер наночастиц не изменялся. Процент высвобождения наночастиц серебра из нанесенного геля достигал 100% за 15 мин, что значительно превышало скорость высвобождения наночастиц серебра из карбоксиметилцеллюлозных и полиакриламидных гелей. Гель ПВП быстро набухал и затем полностью растворялся в диализных растворах. В ходе данного исследования были подобраны параметры для формирования устойчивого геля, состоящего из наночастиц серебра в матрице ПВП. Также было показано, что данные композиции обладают большой скоростью высвобождения наночастиц серебра, при этом наночастицы остаются стабильны долгое время. Композиции из ПВП и Ag-NPs являются перспективным материалом для использования в раневых повязках.

Synthesis of silver nanoparticles in the presence of natural humic macroligands

Abduloev R.B.

Supervisor: Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher Perminova I.V.

It is widely known that silver nanoparticles (Ag-NP) possess antimicrobial activity against antibiotic-resistant bacterial strains and are therefore actively used in medical practice and the treatment of purulent wounds. However, silver nanoparticles exhibit cytotoxic effects due to increased oxidative stress in human cells, and their synthesis is often carried out using expensive or toxic reducing agents. To avoid these negative factors, a promising approach to environmentally friendly Ag-NP synthesis is the synthesis in the presence of humic substances (HS), which are used as both a reducing agent and stabilizer for Ag-NP, as well as an antioxidant to reduce the cytotoxicity of the synthesized Ag nanoparticles. Electrospinning is a method for producing polymer fibers by applying electrostatic forces to an electrically charged stream of polymer solution or melt. The electroforming method allows for the production of polymer fibers with diameters on the order of several hundred nanometers.

The synthesis of silver nanoparticles with humic substances (PowHumus, Germany) was carried out for 3 hours at 80°C with HS concentration of 11.8 g/L, AgNO₃ concentration of 42 mM, and pH 11. The optical properties of the obtained nanoparticles were studied using UV-Vis spectrophotometry in the absorption spectrum range of 300-600 nm, where the presence of an absorption peak in the wavelength range of 400-420 nm is characteristic for Ag-NP and is proportional to the concentration of silver nanoparticles in the solution. Subsequently, conditions for electrospinning were optimized. To obtain a gel, 200 mg of polyvinylpyrrolidone (1.3 MDa) was dissolved in 750 ml of isopropyl alcohol and 750 ml of methoxyethanol and mixed with an aqueous solution of silver nanoparticles containing 290 mg/mL AgNP-HS.

The size of silver nanoparticles in the gel was approximately 10 nm. The size of the nanoparticles remained unchanged during storage for three months. The release percentage of silver nanoparticles from the applied gel reached 100% within 15 minutes, significantly exceeding the release rate from carboxymethylcellulose and polyacrylamide gels. The PVP gel quickly swelled

and then completely dissolved in dialysis solutions. Parameters were selected for the formation of a stable gel consisting of silver nanoparticles in a PVP matrix during this study. It was also demonstrated that these compositions have a high release rate of silver nanoparticles while maintaining stability over time. Compositions of PVP and Ag-NPs are a promising material for use in wound dressings.

Особенности структуры и транспортных характеристик мембран на основе оксида графена при интеркаляции ионов

Гирфанова А.Г.

Руководители: к.х.н., доц. Елисеев А.А.; асп. 4 г.о. Гурьянов К.Е.

Мембранные технологии являются неотъемлемой частью многих сфер деятельности человека. Более половины всех мембранных процессов приходится на очистку и опреснение воды. Для этих целей с конца прошлого века в подавляющем большинстве используются полимерные мембраны. Их главными недостатками являются низкая производительность и, в ряде случаев, низкая селективность в паре H_2O/N_2 . Таким образом, исследование новых классов материалов для создания высокоэффективных мембран является актуальной материаловедческой задачей.

Большой интерес для мембранных технологий представляют квазидвумерные неорганические материалы, в частности, графен и его производные. Так, мембраны на основе оксида графена (ОГ) обладают высокими скоростями транспорта воды по сравнению с постоянными газами, достигая идеальной селективности в паре $H_2O/N_2 \sim 10^4$. Одним из потенциальных способов повышения селективности мембран является «залечивание» дефектов структуры нанолита с использованием чрезвычайно высоких температур в восстановительной атмосфере или путем внедрения катионов металлов. В связи с этим, целью данной работы является исследование микроструктуры и транспортных свойств мембран на основе оксида графена, интеркалированных катионами металлов.

Для достижения данной цели исследовались транспортные свойства мембран с разной степенью упорядоченности структуры по воде и постоянным газам (ультратонкие мембраны ~ 20 нм, нанесенные методом осаждения на вращающуюся подложку и толстые мембраны (~ 2 мкм), нанесенные методом фильтрации под давлением до и после интеркаляции катионами).

Установлено, что интеркаляция мембран, полученных методом нанесения на вращающуюся подложку, двухвалентными катионами на порядок увеличивает селективность в паре H_2O/N_2 , в свою очередь однозарядные катионы, напротив, на порядок понижают селективность. Данный феномен, по-видимому, связан с различием в расположении катионов вдоль поверхности нанолитов: катионы Me^+ располагаются преимущественно в пространстве между слоями ОГ, а катионы Me^{2+} - преимущественно в структурных дефектах базальной плоскости нанолитов. Такое специфичное расположение также оказывает значительное влияние на упаковку нанолитов, деформируя идеальное упорядочение в случае однозарядных катионов. При этом интеркаляция мембран, полученных фильтрацией под давлением, не показывает схожего влияния на транспортные свойства, что является следствием изначально большей разупорядоченности структуры.

Согласно результатам ИК-спектроскопии поглощения интеркаляция катионов Mg^{2+} также влияет на термическую стабильность структуры ОГ, демонстрируя удержание абсорбированной воды вплоть до температуры $300^\circ C$, что объясняется сильным ион-дипольным взаимодействием.

Методами полуэмпирического моделирования было показано, что однозарядные катионы (K^+) встраиваются в межслоевое пространство оксида графена и удерживаются между ними благодаря электростатическому взаимодействию с гидроксильными группами. В свою очередь двухзарядные катионы (Mg^{2+}), взаимодействуя с карбонильной группой, встраиваются в дефекты базальной плоскости листа. В результате чего происходит компенсация поверхностного заряда оксида графена и зета-потенциал остается стабильным в широком интервале pH (от 2 до 11).

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

1. Гурьянов К.Е., Чернова Е.А., Гирфанова А.Г., Елисеев А.А., *Влияние химического состава оксида графена на транспортные свойства мембран на его основе // XXII Всероссийская школа-конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: энергия+»*, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023.

Structure and transport characteristic of ions intercalated graphene oxide membrane

Girfanova A.G.

Supervisors: Ph.D., Associate Professor Eliseev A.A.; Ph.D. student Gurianov K.E.

Membrane technologies are an integral part of many areas of human activity. More than half of all membrane processes are used for water purification and desalination. Since the end of the last century, polymer membranes have been overwhelmingly used for this purpose. Their main disadvantages are low performance and, in some cases, low selectivity in the H_2O/N_2 pair. Thus, the study of new classes of materials for the creation of high-performance membranes is an urgent materials science task.

Quasi-dimensional inorganic materials, in particular graphene and its derivatives, are of great interest for membrane technologies. So, graphene oxide (GO) based membranes have high rates of water transport compared to permanent gases, reaching ideal selectivity in the H_2O/N_2 pair $\sim 10^4$. One of the potential ways to increase the selectivity of membranes is the "healing" of defects in the nanosheet structure using extremely high temperatures in a reducing atmosphere or by introducing metal cations. In this connection, the aim of this work is to investigate the microstructure and transport properties of graphene oxide membranes intercalated with metal cations.

The transport properties of membranes with different degrees of structure ordering for water and permanent gases (ultrathin membranes ~ 20 nm deposited by spin-coating and thick membranes ($\sim 2 \mu m$) deposited by pressure filtration before and after intercalation with cations) were investigated to achieve this goal.

The intercalation of membranes obtained by spin-coating with divalent cations was found to increase the selectivity in the H_2O/N_2 pair by an order of magnitude, while single-charged cations, in contrast, decrease the selectivity by an order of magnitude. This phenomenon seems to be related to the difference in the location of cations along the nanosheets surface: Me^+ cations are preferentially located between GO layers, while Me^{2+} cations are preferentially located in the structural defects of nanosheets basal plane. Such specific arrangement also has a significant influence on the packing of nanosheets, disrupting the ideal order in the case of single-charged cations. At the same time, the intercalation of membranes obtained by pressure filtration does not show a similar effect on the transport properties, which is a consequence of the inherently higher disordered structure.

According to the IR absorption spectroscopy results, the intercalation of Mg^{2+} cations also affects the thermal stability of the GO structure, demonstrating the retention of absorbed water up to a temperature of 300°C, which is explained by a strong ion-dipole interaction.

The intercalation of single-charged cations (K^+) into the interlayer space and its fixation between the layers via electrostatic interactions with hydroxyl groups was shown by the semi-empirical modeling methods. Interacting with carbonyl groups, divalent cations (Mg^{2+}) in turn, embedding in the GO basal plane defects. As a result, the surface charge compensation occurs and zeta-potential remains stable in a wide pH interval (from 2 to 11).

Электродные материалы для селективной экстракции лития из рассолов

Чепиков А.Н.

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Добыча лития имеет важное значение для современной промышленности. Литий используется в производстве аккумуляторов, а также в технологиях распределения, хранения и производства возобновляемой энергии, что делает его ключевым элементом развития энергетических технологий. На сегодня, основными поставщиками лития в мире являются Австралия, Чили, Аргентина, США, Китай, а основным способом добычи лития становится осаждение Li_2CO_3 из солончаковых вод, с концентрированием рассола путем испарения. В России литий-содержащие рассолы добываются в качестве попутных вод нефтяных месторождений (пластовые воды). Однако традиционный метод добычи лития из данных рассолов оказывается непригодным ввиду климатических особенностей и низких концентраций ионов металла в пластовых водах. Одним из новых способов извлечения лития, применимым для пластовых вод и обладающим высокой производительностью и селективностью является емкостная экстракция. Принцип метода заключается в обратимом и селективном процессе интеркаляции и деинтеркаляции лития в кристаллическую структуру электрода под воздействием внешнего потенциала.

В связи с этим в рамках данной работы способ емкостной экстракции развивается для экстракции лития из попутных пластовых вод РФ. В качестве электроактивного материала электрода в данной работе был использован $LiMn_2O_4$, со структурой шпинели. Рабочие электроды, используемые для экстракции лития, изготавливали методом трафаретной печати. Для создания электродов, формировали многослойные структуры, включающие серебряные токопроводящие контакты, защитный графитовый слой и электроактивный слой, содержащий фазу $LiMn_2O_4$ в смеси с графитом.

Исследования процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития проводили in-situ в проточном режиме с определением состава исследуемого раствора методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. По результатам исследований в проточном режиме в совокупности с данными концентрирования ионов лития были определены оптимальные потенциалы экстракции лития из исследуемой пластовой воды: 0.7В и 1В отн. $Ag/AgCl$ для процессов интеркаляции и деинтеркаляции соответственно. Установлено, что деинтеркаляция протекает с максимальной скоростью 1,2 мг/с/м², интеркаляция 0,15 мг/с/м², что свидетельствует о значительных кинетических ограничениях процесса интеркаляции лития в структуру электрода. Оптимальное время проведения процессов интеркаляции и деинтеркаляции составляют 15 и 5 мин соответственно. Емкость электродов по литию на составила >100 мг/м², с сохранением данного показателя на протяжении не менее 50 циклов, что обеспечивает производительность до 200 мг/м²/ч. Селективности в парах Li^+/Na^+ и Li^+/Mg^{2+} составили >4000 и >1800 соответственно.

Эксперименты по извлечению и концентрированию ионов лития были проведены с использованием попутных вод, добываемых на месторождениях ООО “Красноярскнефтегаз”, и содержащих до 40 мг/л Li^+ при общем содержании катионов более 100 г/л. Процесс емкостной экстракции: интеркаляцию ионов Li^+ из рассола в структуру электрода, промывку от остаточных солей и деинтеркаляцию ионов Li^+ в элюат. Концентрирование ионов лития достигалось многократной экстракции в объём элюата. Концентрация ионов лития в элюате после 7 циклов реэкстракции составила до 400 мг/л. Полученные данные иллюстрируют работоспособность и высокую эффективность метода емкостной экстракции для добычи лития из пластовых вод на территории РФ.

Electrode materials for selective extraction of lithium from brines

Chepikov A.N.

Supervisor: Ph.D., Associate Professor Eliseev A.A.

Lithium mining is important for modern industry. Lithium is widely used in batteries, as well as in distribution, storage and renewable energy production technologies, making it a key element in the development of energy technologies. Today, the main suppliers of lithium in the world are Australia, Chile, Argentina, USA, China, and the main method of lithium extraction relies on Li_2CO_3 precipitation from natural brines, with necessary concentration step by solar evaporation. In Russia, lithium-containing brines are extracted as associated waters of oil production (reservoir waters). However, the traditional method of lithium extraction from these brines is unsuitable due to climatic peculiarities and low concentrations of metal ions. One of the new methods of lithium extraction applicable to reservoir waters and having high productivity and selectivity is capacitive extraction. The principle of the method consists in a reversible and selective process of lithium intercalation and deintercalation into the crystalline structure of the electroactive materials under the influence of an external potential.

In the present study the method of capacitive extraction is developed for lithium extraction from associated reservoir waters of the Russian Federation. LiMn_2O_4 , with spinel structure, was used as electroactive electrode material. The working electrodes used for lithium extraction were made by screen-printing. To create the electrodes, multilayer structures were printed on dielectric PET substrates, including silver conductive contacts, a protective graphite layer and an electroactive layer containing LiMn_2O_4 phase mixed with graphite.

Lithium intercalation and deintercalation processes were studied by on-line monitoring of elements concentration with inductively coupled plasma mass-spectrometry. The optimum potentials of lithium extraction from the studied reservoir water and following reextraction were determined as 0.7V and 1V vs. Ag/AgCl correspondingly. It was found that deintercalation of lithium from the electrode structure proceeds at a maximum rate of 1.2 mg/s/m², while intercalation rate is much lower - 0.15 mg/s/m², which indicates significant kinetic limitations of the lithium intercalation process. The optimal time of intercalation and deintercalation processes were determined as 15 and 5 min, respectively. The capacity of the electrodes for lithium was >100 mg/m², with retention of this index for at least 50 cycles, which provides lithium extraction efficiency up to 200 mg/m²/h. The selectivity in Li^+/Na^+ and $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ pairs were >4000 and >1800, respectively.

Experiments on extraction and concentration of lithium ions were carried out using reservoir waters of LLC "Krasnoyarskneftegaz", containing ~40 mg/l Li^+ and total cation content of over 100 g/l. The process of capacitive extraction included intercalation of Li^+ ions from brine into the electrode structure, washing the electrode from residual salts and deintercalation of Li^+ ions into the eluate. Concentration of lithium ions was achieved by multiple extraction into the eluate volume.

The concentration of lithium ions in the eluate after 7 re-extraction cycles was increased up to 400 mg/L. The obtained data illustrate high efficiency of the capacitive extraction method for lithium recovery from reservoir waters of the Russian Federation.

Газочувствительные материалы на основе нанокристаллического оксида молибдена(VI) и молибдатов металлов

Муродова Ш.Ш.

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

Среди доступных методов анализа состава воздуха, газовые сенсоры на основе полупроводниковых оксидов металлов, таких как оксид молибдена (VI), обладают рядом преимуществ, таких как высокая чувствительность, миниатюрность, низкая стоимость, простота измерения и изготовления. По этим причинам они являются одними из наиболее распространенных типов газовых датчиков. Главным недостатком этих чувствительных материалов является низкая селективность. Возможное решение этой проблемы – использование полупроводниковых сложных оксидов металлов, содержащих не менее двух различных катионов и образующих различные кристаллические структуры.

Целью настоящей работы является получение материалов на основе оксида молибдена(VI) и молибдатов Ni, Co, Cu, Zn и V и исследование их газовой чувствительности. Для достижения указанной цели решались следующие **задачи**:

- Синтез нанокристаллических материалов: MoO_3 , CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , ZnMoO_4 и V_2MoO_6 ;
- Изучение состава и микроструктуры синтезированных материалов;
- Изучение свойств поверхности материалов;
- Исследование электрофизических свойств;
- Исследование сенсорных свойств материалов при детектировании газов восстановителей SO_2 , H_2S , CH_2O , CO , NH_3 , CH_3OH , C_6H_6 и газа окислителя NO_2 .

Для достижения цели были получены оксид молибдена(VI) и молибдаты CoMoO_4 , NiMoO_4 , CuMoO_4 , ZnMoO_4 и V_2MoO_6 различными химическими методами, а именно, гидротермальным, золь-гель методом и методом химического осаждения из раствора в интервале температур 300-500°C. Были изучены фазовый и элементный составы, морфология, а также измерены величины удельной площади поверхности полученных образцов. Для анализа кислотных центров на поверхности оксида молибдена(VI) и молибдатов металлов была проведена термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3). Сенсорные свойства оксида MoO_3 и молибдатов металлов исследованы по отношению к газам восстановителям: SO_2 , H_2S , CH_2O (0.2 – 2.0 ppm), CO , NH_3 , CH_3OH (10 – 100 ppm), C_6H_6 (1-10 ppm) и к газу окислителю: NO_2 (0.1 – 1.0 ppm) в температурном интервале 100-400°C.

Согласно данным рентгеновской дифракции, синтезированные порошки нанокристаллического оксида молибдена (VI) и молибдатов металлов являются однофазными. Показано, что выбор метода синтеза позволяет получить оксиды в разных полиморфных модификациях: α - MoO_3 и h - MoO_3 , α - ZnMoO_4 и β - ZnMoO_4 , а также α/β - CoMoO_4 , в котором равновесие между фазами также зависит от температуры. Размеры ОКР полученных образцов находятся в пределах 15-25 нм, а величины удельной площади поверхности варьируются от 0.5 до 11 м²/г. Анализ кислотных центров на поверхности образцов показывает, что наибольшей кислотностью обладает MoO_3 , причём кислотность

гексагональной модификации h-MoO₃ выше, чем α-MoO₃. Молибдаты CoMoO₄, NiMoO₄ и Bi₂MoO₆ имеют значительно более низкую кислотность поверхности.

Исследование электрофизических и сенсорных свойств показало, что все образцы проявляют полупроводниковый характер проводимости и обладают сенсорной чувствительностью по отношению к токсичным газам в концентрации на уровне ppm в воздухе. Показано, что чувствительность MoO₃ по отношению к газам-восстановителям выше, чем чувствительность молибдатов металлов. По отношению к вышеперечисленным газам, что α-MoO₃ и h-MoO₃ демонстрируют высокий сенсорный отклик по отношению к CH₃OH и NH₃, величина которого коррелирует с кислотностью поверхности. Среди молибдатов металлов, Bi₂MoO₆ демонстрирует высокий сенсорный сигнал по отношению к NO₂.

Gas-sensitive materials based on nanocrystalline molybdenum (VI) oxide and metal molybdates

Murodova Sh.Sh.

Supervisor: PhD, associate professor Marikutsa A.V.

Among the available methods for air composition analysis, gas sensors based on semiconducting metal oxides such as molybdenum (VI) oxide have several advantages such as high sensitivity, miniaturization, low cost, and ease of measurement and fabrication. For these reasons, they are among the most common types of gas sensors. The main disadvantage of these sensing materials is low selectivity. A possible solution to this problem is the use of semiconducting complex metal oxides containing at least two different cations and forming different crystal structures.

The aim of the present work is to obtain materials based on molybdenum(VI) oxide and molybdates of Ni, Co, Cu, Zn and Bi and to investigate their gas sensitivity. To achieve the above goal, the following objectives were addressed:

- Synthesis of nanocrystalline materials: MoO₃, CoMoO₄, NiMoO₄, CuMoO₄, ZnMoO₄ and Bi₂MoO₆;
- Study of composition and microstructure of synthesized materials;
- Study of surface properties of the materials;
- Study of electrophysical properties;
- Investigation of the sensory properties of the materials in the detection of reducing gases SO₂, H₂S, CH₂O, CO, NH₃, CH₃OH, C₆H₆ and oxidizer gas NO₂.

To achieve the objective, molybdenum oxide(VI) and molybdates of CoMoO₄, NiMoO₄, CuMoO₄, ZnMoO₄ and Bi₂MoO₆ were prepared by different chemical methods, namely, hydrothermal, sol-gel method and chemical precipitation from solution in the temperature range of 300-500°C. The phase and elemental compositions, morphology, and specific surface area values of the obtained samples were studied. Thermally programmed ammonia desorption (TPD-NH₃) was carried out to analyze the acidic centers on the surface of molybdenum(VI) oxide and metal molybdates. The sensing properties of MoO₃ oxide and metal molybdates were investigated with respect to reducing gases: SO₂, H₂S, CH₂O (0.2 - 2.0 ppm), CO, NH₃, CH₃OH (10 - 100 ppm), C₆H₆ (1-10 ppm) and oxidizing gas: NO₂ (0.1 - 1.0 ppm) in the temperature range of 100-400°C.

According to X-ray diffraction data, the synthesized powders of nanocrystalline molybdenum oxide (VI) and metal molybdates are single-phase. It is shown that the choice of synthesis method allows to obtain oxides in different polymorphic modifications: α-MoO₃ and h-MoO₃, α-ZnMoO₄ and β-ZnMoO₄, as well as α/β-CoMoO₄, in which the equilibrium between phases also depends on temperature. The OCD sizes of the obtained samples are in the range of 15-

25 nm, and the values of specific surface area vary from 0.5 to 11 m²/g. The analysis of acid centers on the surface of the samples shows that the highest acidity is possessed by MoO₃, and the acidity of hexagonal modification h-MoO₃ is higher than that of α-MoO₃. The molybdates of CoMoO₄, NiMoO₄ and Bi₂MoO₆ have much lower surface acidity.

The study of electrophysical and sensory properties showed that all samples exhibit semiconducting conductivity character and possess sensory sensitivity towards toxic gases at ppm concentration in air. The sensitivity of MoO₃ towards reducing gases is shown to be higher than that of metal molybdates. In relation to the above gases, that α-MoO₃ and h-MoO₃ show high sensory response towards CH₃OH and NH₃, the magnitude of which correlates with the acidity of the surface. Among the metal molybdates, Bi₂MoO₆ exhibits a high sensory signal towards NO₂.

Синтез, локальная и протяженная кристаллическая структура соединений на основе колюзита с ниобием и танталом как перспективных термоэлектрических материалов

Ефимова А.С.

Руководители: д.х.н., член-корр. РАН Шевельков А.В; аспирант 2 г/о, инж. Полевик А.О.

Производные природного минерала колюзита общей формулы Cu₂₆A₂E₆S₃₂ (A = V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; E = Ge, Sn, As, Sb) представляют собой новый класс высокоэффективных термоэлектрических материалов. В недавних работах было показано, что синтетические аналоги минерала колюзита Cu₂₆A₂Sn₆S₃₂ (A = V, Nb, Ta) имеют высокие значения термоэлектрического фактора мощности, сопоставимые с материалами, используемыми на практике. Актуальной задачей является установление взаимосвязей между составом и структурой колюзитов, и их сопоставление с термоэлектрическими свойствами.

Были поставлены следующие цели работы: получить однофазные образцы и монокристаллы колюзитов различных составов, а также исследовать локальную и протяжённую структуру полученных соединений.

В данной работе были получены однофазные образцы Cu_{26-x}Fe_xTa₂Sn₆S₃₂ (0 ≤ x ≤ 3.5, Δx = 0.5), чистота образцов была подтверждена методами РФА и ЛРСА. Колюзиты были получены по методике высокотемпературного ампульного синтеза в три стадии (T₁ = 1100 °C, T₂ = T₃ = 700 °C). Также получены однофазные образцы Cu_{26-x}Fe_xNb₂Sn₆S₃₂ (0 ≤ x ≤ 3, Δx = 1), чистота образцов была подтверждена методом РФА. Колюзиты были получены в два этапа: первый - высокотемпературный ампульный синтез (T₁ = 1100 °C), второй - искровое плазменное спекание (T₂ = 750 °C) в атмосфере аргона (p ≈ 0.1 атм). Монокристаллы были получены методом химического транспорта (температура горячей зоны T₁ = 800 °C, температура холодной зоны T₂ = 700 °C) из образцов Cu_{26-x}Fe_xTa₂Sn₆S₃₂ (x = 0, 2, 3, 4) и Cu_{26-x}Fe_xNb₂Sn₆S₃₂ (x = 1, 2, 3, 4).

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для колюзитов с танталом и с ниобием проводился по данным монокристалльного и порошкового экспериментов. По результатам РСА во всех образцах обнаружен дефицит тантала/ниобия в позиции 2a. Также было выяснено, что железо замещает медь только в одной из её позиций, а именно в 6d. В соответствии с результатами рентгеноструктурного анализа также были получены однофазные колюзиты с заложенным дефицитом по ниобию: Cu_{26-x}Fe_xNb_{1.66}Sn₆S₃₂ (1 ≤ x ≤ 3, Δx = 1).

По данным ⁵⁷Fe и ¹¹⁹Sn мессбауэровской спектроскопии было установлено, что колюзиты с танталом с низким содержанием железа (x < 2) содержат в своём составе только трёхвалентное железо в тетраэдрическом окружении серы, тогда как в образцах с высоким

содержанием железа ($x \geq 2$) сосуществуют ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , а также релаксационная компонента. Мессбауэровские спектры ниобиевых колюзитов в целом аналогичны танталовым. Установлено, что во всех образцах танталовых колюзитов олово находится в высокосимметричных тетраэдрах Sn^{4+}S_4 , а его структурное и зарядовое состояния практически не зависят от концентрации x . Согласно результатам РФЭС для серии колюзитов с танталом, тантал и сера имеют степени окисления +5 и -2, соответственно. Интересно, что для всех составов установлено существование меди как в виде Cu^+ , так и в виде Cu^{2+} .

Магнитные измерения образцов $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ и $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ свидетельствуют о ферромагнитном упорядочении.

Таким образом, в результате выполненной работы были успешно выявлены взаимосвязи между составом и структурой железозамещённых колюзитов с ниобием и танталом.

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

1. Polevik A.O., Efimova A.S., Sobolev A.V., Soboleva I.S., Presniakov I.A., Verchenko V.Yu., Lyssenko K.A., Teterin Yu.A., Teterin A.Yu., Maslakov K.I., Shevelkov A.V., *Atomic distribution, electron transfer, and charge compensation in artificial iron-bearing colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{-y}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$* // **J. Alloys and Compd.**, 2024, 976, p. 173280.
2. ЕФИМОВА А.С., Полевик А.О., Глазкова Я.С., Соболев А.В., Пресняков И.А., Шевельков А.В., *Синтез, локальная и протяженная структура синтетических аналогов колюзита с танталом* // **XXI Всероссийская конференция молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов"**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 11-13 ноября 2022, с. 202-203.
3. ЕФИМОВА А.С., Полевик А.О., Шевельков А.В., *Локальная и протяженная структура, магнитные свойства синтетических аналогов колюзита с танталом* // **XXII Всероссийская школа-конференция молодых учёных "Актуальные проблемы неорганической химии: энергия +"**, сборник тезисов. Красновидово, Россия, 10-12 ноября 2023, с. 43-44.

Synthesis, local and extended crystal structure of compounds based on colusite with niobium and tantalum, promising thermoelectric materials

Efimova A.S.

Supervisors: Dr. Sci. (Chem.), Corresponding Member, Russian Academy of Sciences Shevelkov A.V.; PhD student, Eng. Polevik. A.O.

Derivatives of the natural mineral colusite with the general formula $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{E}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{As}, \text{Sb}$) represent a new class of highly efficient thermoelectric materials. Recent works have shown that synthetic analogues of the colusite mineral $\text{Cu}_{26}\text{A}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($\text{A} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) have high thermoelectric power factor values comparable to materials used in practice. An urgent task is to establish relationships between the composition and structure of colusite, and their comparison with thermoelectric properties.

The following goals of the work were set: to obtain single-phase samples and single crystals of colusite of various compositions, and also to study the local and extended structure of the resulting compounds.

In this work, single-phase samples of $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($0 \leq x \leq 3.5$, $\Delta x = 0.5$) were obtained; the purity of the samples was confirmed by XRD and EDXS. Colusites were obtained by the standard ampule technique in three stages ($T_1 = 1373$ K, $T_2 = T_3 = 973$ K). Single-phase samples of $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($0 \leq x \leq 3$, $\Delta x = 1$) were also obtained; the purity of the samples was confirmed by XRD. Colusites were obtained in two stages: the first - ampule technique ($T_1 = 1100$ °C), the second - spark plasma sintering ($T_2 = 750$ °C) in an argon atmosphere ($p \approx 0.1$ atm). Single crystals were obtained by chemical transport method (hot zone temperature $T_1 = 800$ °C, cold zone temperature $T_2 = 700$ °C) from samples $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 0, 2, 3, 4$) and $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($x = 1, 2, 3, 4$).

Single-crystal and powder XRD experiments for colusites with tantalum and niobium were carried out. According to the results, a deficiency of tantalum/niobium in position $2a$ was detected in all samples. It was also found that iron replaces copper in only one of its positions, namely $6d$. In accordance with the results above, colusites with an inherent niobium deficiency $\text{Cu}_{26-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_{1.66}\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ ($1 \leq x \leq 3$, $\Delta x = 1$) were also obtained.

According to ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy data, it was found that colusites with tantalum with a low iron content ($x < 2$) contain only ferric iron in a tetrahedral environment of sulfur, while in samples with a high iron content ($x \geq 2$) Fe^{2+} and Fe^{3+} ions coexist, and there is also a relaxation component. The Mössbauer spectra of niobium colusites are generally similar to those of tantalum. It has been established that in all samples of tantalum colusite, tin is located in highly symmetric Sn^{4+}S_4 tetrahedra, and its structural and charge states are practically independent of the concentration x . According to the XPS measurements for series of colusites with tantalum, tantalum and sulfur have oxidation states of +5 and -2, respectively. It is interesting that for all compositions the existence of copper was established both in the form of Cu^+ and in the form of Cu^{2+} .

Magnetic measurements of samples $\text{Cu}_{25}\text{Fe}_1\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ and $\text{Cu}_{24}\text{Fe}_2\text{Ta}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ indicate ferrimagnetic ordering.

Thus, as a result of the work performed, the relationships between the composition and structure of iron-substituted colusites with niobium and tantalum were successfully identified.

Мессбауэровское исследование окислительно-восстановительных процессов в катодных материалах на основе аналогов Берлинской лазури $A_2M[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($A = \text{Na}, \text{K}; M = \text{Mn}, \text{Ni}$)

Чжан Цзяцзе

Руководители: к.х.н., доц. Соболев А.В.; преподаватель-исследователь Морозова П. А.

Для того, чтобы справиться с ростом цен на металлический литий из-за сокращения его запасов и учитывая преимущества богатых ископаемыми ресурсами натрия и калий, их низкую стоимость и подходящие окислительно-восстановительные потенциалы, постоянно происходит разработка новых натрий- и калий-ионных аккумуляторов. Являясь ключевым компонентом металл-ионных аккумуляторов, катодный материал в значительной степени определяет емкость и верхний предел напряжения аккумулятора. Аналоги Берлинской лазури (АБЛ) с формой $A_2M[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($A = \text{Na}, \text{K}; M = \text{Mn}, \text{Ni}$) широко исследуются как один из потенциальных неорганических катодных материалов.

Ионы переходных металлов в АБЛ подвергаются окислительно-восстановительной реакции в процессе заряда и разряда. Согласно теории поля лигандов, электронные и структурные свойства переходных металлов, связанных с углеродом и кислородом как лигандами, различны. Соответствующую информацию о таких ионах (и, в частности, ионах железа) в веществе можно непосредственно получить из анализа сверхтонких параметров, полученных методом мессбауэровской спектроскопии; можно сделать выводы о структурных и электронных изменениях во всем веществе в целом.

Структуры полученных в работе фаз АБЛ исследованы методом РФА, качественный и количественный анализ содержащихся элементов и концентрация дефектов измерены методом эмиссионной спектроскопии на основе индуктивно-связанной плазмы (ИСП-АЭС). Для исследования изменений в окислительно-восстановительном процессе, были измерены электрохимические свойства и определены величины напряжений, при которых происходит реакция окисления и восстановления. Затем были измерены мессбауэровские спектры в режиме *ex situ*.

В результате работы отработан метод синтеза образцов АБЛ с общей формулой $A_2M[Fe(CN)_6]$ ($A = Na, K; M = Mn, Ni$); изготовлены электроды на основе полученных образцов и исследованы их электрохимические свойства методом гальваностатического циклирования. Проведены мессбауэровские измерения для всех порошковых образцов и в режиме *ex situ* для электродов на основе $A_2M[Fe(CN)_6]$ в процессе заряда/разряда.

На основании полученных измерений было во-первых показано, что во всех образцах катионы железа находятся исключительно в низкоспиновом состоянии с формальной степенью окисления Fe^{2+} . Во-вторых, на протяжении всего процесса заряда электрода $A_{2-x}M_x[Fe(CN)_6]$ происходит одновременное окисление катионов Mn^{2+} и Fe^{2+} , при этом состояние $Fe^{2+}(HC)$ сохраняется до последней стадии заряда с последующим образованием двух форм $Fe^{3+}(HC)$. В-третьих, результаты для разных металлов - калия и натрия – показали отсутствие существенных различий в этих процессах.

Moessbauer investigation of the reduction-oxidation processes within cathode materials based on the Prussian blue analogues $A_2M[Fe(CN)_6]$ ($A = Na, K; M = Mn, Ni$)

Zhang Jiajie

Supervisors: PhD, Associate Professor Sobolev A.V.; teacher-researcher Morozova P.A.

In order to cope with the rising prices of lithium metal due to the reduction of its reserves and taking into account the advantages of fossil-rich sodium and potassium, their low cost and suitable redox potentials, new sodium and potassium ion batteries are constantly being developed. As a key component of metal-ion batteries, the cathode material largely determines the capacity and upper limit of the battery voltage. Analogues of Prussian blue (PBA) with the form $A_2M[Fe(CN)_6]$ ($A = Na, K; M = Mn, Ni$) are widely studied as one of the potential inorganic cathode materials.

Transition metal ions in PBA undergo a redox reaction during charge and discharge. According to the ligand field theory, the electronic and structural properties of transition metals associated with carbon and oxygen as ligands are different. Relevant information about such ions (and, in particular, iron ions) in a substance can be obtained directly from the analysis of ultrathin parameters obtained by the method of Mossbauer spectroscopy; conclusions can be drawn about structural and electronic changes in the whole substance.

The structures of the PBA phases obtained in the work were investigated by the XRD method, the qualitative and quantitative analysis of the contained elements and the concentration of defects were measured by the method of emission spectroscopy based on inductively coupled plasma (ICP-AES). To study the changes in the redox process, the electrochemical properties were measured and the values of the voltage at which the oxidation and reduction reaction occurs were determined. Then the Mossbauer spectra were measured in the *ex situ* mode.

As a result of the work, a method for synthesizing PBA samples with the general formula $A_2M[Fe(CN)_6]$ ($A = Na, K; M = Mn, Ni$); electrodes were manufactured based on the obtained samples and their electrochemical properties were studied by galvanostatic cycling. Mossbauer measurements were carried out for all powder samples and in *ex situ* mode for $A_2M[Fe(CN)_6]$ -based electrodes during the process of charging/discharging.

Based on the measurements obtained, it was first shown that in all samples, iron cations are exclusively in a low-spin state with a formal oxidation state of Fe^{2+} . Secondly, throughout the entire process of charging the $A_{2-x}Mn[Fe(CN)_6]$ electrode simultaneous oxidation of Mn^{2+} and Fe^{2+} cations occurs, while the state of $Fe^{2+}(LS)$ is preserved until the last stage of charge, followed by the formation of two forms of $Fe^{3+}(LS)$. Thirdly, the results for different metals - potassium and sodium - showed no significant differences in these processes.

Мессбауэровская диагностика металл-ионных катодных материалов $Na_{1-x}Ni_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O_2$ ($0 < x < 1, y = 0, 0.25$)

Чжан Ци

Руководители: д.ф.-м.н., профессор Пресняков И.А.; аспирант Шевченко В.А.

Среди используемых на настоящий момент химических источников тока литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются лидерами по удельной плотности энергии. Однако из-за дороговизны лития, в последние годы внимание исследователей привлекают натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Многокомпонентные слоистые оксиды $A(M, M', M'')O_2$, где M, M', M'' - катионы переходных металлов (например, $NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$), рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов. Несмотря на активные исследования, до сих пор остаются открытыми вопросы, связанные с механизмами ОВР в подрешетках переходных металлов: последовательность изменения степеней окисления металлов, а также изменение структуры их локального кристаллического окружения в процессе заряда и разряда аккумулятора. Железо является одним из самых распространенных элементов, используемых в оксидных катодных материалах, а также изотоп ^{57}Fe является мессбауэровским нуклидом. Цель представленной работы – Мессбауэровское исследование на ядрах ^{57}Fe механизмов окислительно-восстановительных процессов в многокомпонентных катодных материалах $Na_{1-x}Ni_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O_2$ ($y = 0, 0.25$).

Задачи следующие:

1. Синтез образцов $NaNi_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O_2$ ($y = 0, 0.25$).
2. Измерения электрохимических свойств и морфологии образцов (РФА, РЭМ, РСМА, гальваностатическое циклирование).
3. Изучение изменения валентного состояния и локальной кристаллической структуры ^{57}Fe в процессе заряда и разряда катодного материала мессбауэровской спектроскопией и XANES.
4. Моделирование параметров сверхтонких взаимодействий мессбауэровских ядер ^{57}Fe .

За отчетный период проведена серия экспериментов по синтезу образцов катодных материалов $NaNi_{0.25}Fe_{0.5}Mn_{0.25}O_2$ и $NaNi_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5}O_2$. Были изготовлены электроды на их основе и исследованы электрохимические свойства в процессе гальваностатического

циклирования. Измерения электрохимических свойств проведены со скоростями заряда/разряда C/10, C/3, C/1 в диапазоне 1.9 - 4.2 В (отн. Na⁺/Na). Форма полученных кривых заряда-разряда соответствует литературным данным.

Измерены мессбауэровские спектры электродов на основе NaNi_{0.25}Fe_{0.5}Mn_{0.25}O₂ при комнатной температуре (20 точек), при низкой температуре (5 точек) с разной степенью заряда и разряда. 1). На первой стадии заряда до ~3.28 В происходит лишь окисление ионов никеля Ni²⁺ → Ni³⁺, при этом все ионы железа сохраняют исходную формальную степень окисления Fe³⁺. 2). Во втором интервале напряжений 3.28 – 3.55 В происходит зарождение состояния Fe^{(3+δ)+}. При низких температурах происходит “замораживание” обмена, что фактически означает протекание полного диспропорционирования Fe^{(3+δ)+} → (1-δ)Fe³⁺ + δFe⁴⁺ с образованием двух различных в спектрах валентных состояний железа. 3). В диапазоне 3.55-4.2 В с увеличением напряжения растет доля состояния Fe^{(3+δ)+}, в образовании которого принимают участие ионы железа, мигрирующие в тетраэдрическую подрешетку.

Moessbauer diagnostics of metal-ion cathode materials

Na_{1-x}Ni_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O₂ (0 < x < 1, y = 0, 0.25).

Zhang Qi

Supervisors: Dr. Sci. (Phys.–Math.), Prof. Presnyakov I.A.; PhD Student Shevchenko V.A.

Among the currently used chemical current sources, lithium-ion batteries (LIB) are the leaders in terms of specific energy density. However, due to the high cost of lithium, in recent years, the attention of researchers has been attracted by sodium-ion batteries (SIB). Multicomponent layered oxides A(M,M',M'')O₂, where M,M',M'' are transition metal cations (for example, NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂), are considered as promising cathode materials. Despite active research, there are still open questions related to the mechanisms of redox reaction in sublattices of transition metals: the sequence of changes in the degrees of oxidation of metals, as well as changes in the structure of their local crystalline environment during battery charging and discharge. Iron is one of the most common elements used in oxide cathode materials, and the isotope ⁵⁷Fe is a Mossbauer nuclide. The purpose of the presented work is a Mossbauer study on ⁵⁷Fe nuclei of the mechanisms of redox processes in multicomponent cathode materials Na_{1-x}Ni_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O₂ (y= 0,0.25).

The tasks are as follows:

1. Synthesis of samples NaNi_{0.25}Fe_{0.5-y}Mn_{0.25+y}O₂ (y= 0,0.25).
2. Measurements of electrochemical properties and morphology of samples (XRD, SEM, EDX, galvanostatic cycling).
3. Study of changes in the valence state and local crystal structure of ⁵⁷Fe during the charge and discharge of cathode material by Mossbauer spectroscopy and XANES.
4. Modeling of parameters of hyperfine interactions of ⁵⁷Fe Mossbauer nuclei.

During the reporting period, a series of experiments on the synthesis of samples of NaNi_{0.25}Fe_{0.5}Mn_{0.25}O₂ and NaNi_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5}O₂ cathode materials was carried out. Electrodes based on them were manufactured and electrochemical properties were studied during galvanostatic cycling. Electrochemical properties were measured at charge/discharge rates C/10, C/3, C/1 in the range of 1.9 - 4.2 V (rel. Na⁺/Na). The shape of the charge-discharge curves obtained corresponds to the literature data.

The Mossbauer spectra of NaNi_{0.25}Fe_{0.5}Mn_{0.25}O₂-based electrodes were measured at room temperature (20 points), at low temperature (5 points) with different degrees of charge and discharge. 1). At the first stage of charging to ~3.28 V, only the oxidation of nickel ions Ni²⁺ →

Ni³⁺ occurs, while all iron ions retain the initial formal degree of oxidation of Fe³⁺. 2). In the second voltage range 3.28 – 3.55 V, the nucleation of the Fe^{(3+δ)+} state occurs. At low temperatures, the exchange “freezes”, which actually means that a complete disproportionation of Fe occurs Fe^{(3+δ)+} → (1-δ)Fe³⁺ + δFe⁴⁺ with the formation of two valence states of iron distinguishable in the spectra. 3). In the range 3.55-4.2 V with increasing voltage, the proportion of the Fe^{(3+δ)+} state increases, which is formed by iron ions migrating into a tetrahedral sublattice.

Модифицированные бифункциональными хелаторами наночастицы Ag и Fe₃O₄, меченные ⁶⁴Cu²⁺, ⁶⁵Zn²⁺, ⁴⁴Sc³⁺, ⁹⁰Y³⁺, для применения в ядерной медицине

Олейниченко К.Н.

Руководители: к.х.н., н.с. Алёшин Г.Ю.; асп. 3 г/о, м.н.с. Крайнова М.Д.

В наши дни исследование радиофармацевтических препаратов (РФП) для диагностики и терапии онкологических заболеваний вызывают всё больший интерес. Создание РФП на основе наночастиц (НЧ) позволяет доставлять радионуклид ближе к поражённой клетке вследствие эффекта «повышенной проницаемости и удержания», тем самым значительно снижая негативное воздействие на здоровые ткани. Основной составляющей РФП является радионуклид. Одними из элементов, представляющих интерес для применения как для диагностики и терапии, так и тераностики, являются скандий, иттрий, медь и цинк. Бифункциональные хелаторы (БХ) позволяют создать устойчивую систему НЧ и радионуклида. С помощью БХ модифицируется поверхность НЧ и затем образуется комплексное соединение с радионуклидом. В рамках исследования были выбраны НЧ Ag и Fe₃O₄. В случае РФП на основе частиц серебра ряд исследований показал их способность улучшать терапевтическое действие препаратов вследствие цитотоксического действия серебра на раковые клетки. Магнитные свойства Fe₃O₄ позволяют сочетать диагностические и терапевтические методы, например, МРТ и управляемую локальную гипертермию.

Таким образом, целью работы является изучение комплексообразования ⁶⁴Cu²⁺, ⁶⁵Zn²⁺, ⁴⁴Sc³⁺ и ⁹⁰Y³⁺ с конъюгатами БХ и наночастиц Ag и Fe₃O₄. Для этого были поставлены следующие задачи: синтез НЧ, модификация их поверхности при помощи БХ, выделение радионуклидов ⁶⁴Cu, ⁶⁵Zn, ⁴⁴Sc и ⁹⁰Y и исследование их комплексообразования с полученными конъюгатами.

В ходе работы методом химического осаждения были синтезированы НЧ Fe₃O₄ и Ag. Методом РФА подтверждена однофазность полученных частиц, а при помощи ПЭМ установлено, что средний размер полученных сферических частиц составил 6,4±1,7 и 11,4 ± 2,0 нм, соответственно. Была выполнена модификация поверхности наночастиц БХ. На качественном уровне связывание лиганда с поверхностью частиц было подтверждено с помощью измерения ζ-потенциала в широком диапазоне значений pH и ИК спектроскопии. Количество присоединённых БХ было установлено при помощи ТГА. Получение ⁶⁴Cu и ⁶⁵Zn выполнено методом колоночной хроматографии из мишеней, облучённых протонами и дейтронами, соответственно. ⁴⁴Sc был получен при помощи изотопного генератора ⁴⁴Ti/⁴⁴Sc, а ⁹⁰Y – посредством генератора ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Были подобраны условия ТСХ для комплекса биспидинового лиганда с медью, что позволило исследовать зависимость хелатирования от концентрации лиганда. Также было изучено поведение комплекса ⁶⁴CuL в эмбриональной бычьей сыворотке, в результате чего была выявлена его неустойчивость в биологической

среде. Методом ТСХ было изучено комплексообразование полученных радионуклидов с конъюгатами наночастиц и БХ.

В ходе данной работы был выполнен синтез наночастиц Ag и Fe₃O₄ и модификация их поверхности при помощи БХ, отработаны методики получения радионуклидов ⁶⁴Cu, ⁶⁵Zn, ⁴⁴Sc и ⁹⁰Y, а также изучено поведение комплекса ⁶⁴CuL *in vitro*.

Таким образом, в рамках данного исследования было изучено комплексообразование ⁶⁴Cu, ⁶⁵Zn, ⁴⁴Sc и ⁹⁰Y с конъюгатами БХ и наночастиц Ag и Fe₃O₄.

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

1. Олейниченко К.Н., Асландукова А.А., Соболев А.В., Белик А.А., *Синтез и мессбауэровское исследование перовскитоподобного оксида La₂Li_{0.5}Ni_{0.5}O₄, допированного зондовыми атомами ⁵⁷Fe // XVIII Всероссийской конференции с международным участием "Актуальные проблемы неорганической химии К 150-летию Периодического закона Д.И.Менделеева"*, сборник тезисов. Москва, Россия, 22-24 ноября 2019, с. 57-58.
2. Олейниченко К.Н., *Получение конъюгата наночастиц Fe₃O₄ и лиганда DOTA-SCN для применения в радиофармпрепаратах // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2022"*, Москва, Россия, 11-22 апреля 2022.
3. Олейниченко К.Н., *Комплексообразование ⁶⁵Zn с конъюгатом наночастиц Fe₃O₄ и лиганда DOTA-SCN // X Российская конференция с международным участием*, Санкт-Петербург, Россия, 26-30 сентября 2022.

Ag and Fe₃O₄ nanoparticles modified with bifunctional chelators, labelled with ⁶⁴Cu²⁺, ⁶⁵Zn²⁺, ⁴⁴Sc³⁺, ⁹⁰Y³⁺ for use in nuclear medicine

Oleynichenko K.N.

Supervisors: PhD, r.s. Aleshin G.Y.; grad.st., j.r.a. Kraynova M.D.

Nowadays, the research of radiopharmaceuticals (RPC) for the diagnosis and therapy of oncological diseases is of increasing interest. The creation of an RPC based on nanoparticles (NPs) allows the radionuclide to be delivered closer to the affected cell due to the effect of "increased permeability and retention", thereby significantly reducing the negative impact on healthy tissues. The main component of RPC is radionuclide. Scandium, yttrium, copper and zinc are among the elements of interest for use in both diagnostics and therapy, as well as theranostics. Bifunctional chelators (BFCs) make it possible to create a stable NP and radionuclide system. With the help of BFC, the surface of the NP is modified and then a complex compound with radionuclide is formed. As part of the study, Ag and Fe₃O₄ NPs were selected. In the case of silver particle-based RPCs, a number of studies have shown their ability to improve the therapeutic effect of drugs due to the cytotoxic effect of silver on cancer cells. The magnetic properties of Fe₃O₄ make it possible to combine diagnostic and therapeutic methods, for example, MRI and controlled local hyperthermia.

Thus, the aim of the work is to study the complexation of ⁶⁴Cu²⁺, ⁶⁵Zn²⁺, ⁴⁴Sc³⁺ and ⁹⁰Y³⁺ with conjugates of BFCs and Ag and Fe₃O₄ nanoparticles. For this purpose, the following tasks were set: synthesis of NPs, modification of their surface using BFCs, obtaining ⁶⁴Cu, ⁶⁵Zn, ⁴⁴Sc and ⁹⁰Y radionuclides and investigation of their complexation with the resulting conjugates.

In the course of the work, Fe₃O₄ and Ag NPs were synthesized by chemical precipitation. The XRD method confirmed the single-phase nature of the obtained particles, and using TEM it was found that the average size of the obtained spherical particles was 6.4±1.7 and 11.4 ± 2.0 nm,

respectively. The surface of the nanoparticles has been modified with BFCs. On a qualitative level, ligand binding to the particle surface was confirmed by measuring the ζ potential in a wide range of pH values and IR spectroscopy. The number of connected BFCs was determined using TGA. The production of ^{64}Cu and ^{65}Zn was performed by column chromatography from targets irradiated with protons and deuterons, respectively. ^{44}Sc was obtained using the $^{44}\text{Ti}/^{44}\text{Sc}$ isotope generator, and ^{90}Y was obtained using the $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ generator. TLC conditions were selected for the bispidin ligand complex with copper, which allowed us to study the dependence of chelation on the concentration of the ligand. The behavior of the ^{64}CuL complex in embryonic bovine serum was also studied, as a result of which its instability in the biological environment has been revealed. The TLC method was used to study the complexation of the obtained radionuclides with conjugates of nanoparticles and BFC.

In the course of this work, the synthesis of Ag and Fe_3O_4 nanoparticles and modification of their surface using BFCs were performed, methods for obtaining ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{44}Sc and ^{90}Y radionuclides were worked out, and the behavior of the ^{64}CuL complex in vitro was studied.

Thus, within the framework of this study, the complexation of ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{44}Sc and ^{90}Y with BFCs and Ag and Fe_3O_4 nanoparticles conjugates was studied.

Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксидов иттрия: роль анионного состава

Чжао Ч.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Япрынцева А.Д.; к.х.н., асс. Росляков И.В.

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов (СГ РЗЭ) – класс анионообменных неорганических соединений, интерес к которым обусловлен возможностью сочетать свойства интеркалированных анионов со специфическими свойствами РЗЭ (магнитными, люминесцентными и каталитическими) для создания полифункциональных материалов. Уникальным свойством слоистых гидроксидов является возможность регидратации продуктов их отжига (400- 800 °С) в водных растворах, в результате которой происходит восстановление слоистой структуры. Регидратация увеличивает дефектность слоистых гидроксидов, что расширяет возможности их использования в областях сорбции и катализа. Регидратация показана только для фаз СГ РЗЭ, интеркалированных хлорид-анионом, и вопрос о роли анионного состава в регидратации слоистых гидроксидов РЗЭ остается открытым.

Цель работы заключалась в установлении условий регидратации для продуктов термического отжига слоистых гидроксидов иттрия различного анионного состава. Задачи включали: синтез слоистых гидроксохлорида и гидроксонитрата иттрия, в т.ч. легированного европием; проведение анионообменных реакций между полученными СГ РЗЭ и водными растворами NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 и Na_3PO_4 при различных мольных соотношениях (от 3:1 до 1:3) с потенциометрическим определением хлорид-иона в маточных растворах; отжиг полученных соединений при 500-700°C в течение 2 ч; взаимодействие продуктов отжига с 1 М водными растворами хлорида натрия при 120°C в течение 24 ч; анализ состава, структуры и свойств полученных продуктов методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, ИК- и КР-спектроскопии, термического анализа и люминесцентной спектроскопии.

Впервые, на примере анионообменной реакции между слоистым гидроксохлоридом иттрия и нитратом натрия, получена зависимость между концентрацией интеркалируемого аниона и его содержанием в слоистом гидроксиде. В результате взаимодействия слоистых гидроксидов иттрия с водными растворами NaCl , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 и NaNO_3 в мольном соотношении 3:1 формировались слоистые фазы с базальными межплоскостными

расстояниями в диапазоне от 8.1 до 8.8 Å. В результате отжига (500°C) продуктов всех анионообменных реакций формировался нанокристаллический оксид иттрия. Размер кристаллитов оксида иттрия менялся как в зависимости от типа интеркалируемого аниона, так и от его доли. Так, с увеличением доли интеркалируемого нитрат-аниона в слоистом гидроксохлориде иттрия происходит увеличение размера кристаллитов (от 4 нм до 12 нм) получаемого из него оксида иттрия. Регидратация полученного оксида иттрия происходит только если содержание нитрат-аниона не превышает 25% от максимального или размер кристаллитов оксида иттрия не превышает 8 нм. Показано, что данные люминесцентной спектроскопии могут быть использованы для мониторинга структурных изменений в слоистом гидроксиде иттрия-европия в процессе его термического разложения. Так, на спектре люминесценции продукта отжига (500°C) слоистого гидроксида иттрия-европия наблюдается расщепление полосы ${}^5D_0-{}^7F_2$, указывающее на равномерное распределение позиций европия по позициям иттрия в структуре кубического Y_2O_3 .

Публикации студента (<https://istina.msu.ru/workers/599012588/>):

1. Сафронова Т.В., Чжао Чжиюань, Ли Цзинвэй, Каймонов М.Р., Шаталова Т.Б., Филиппов Я.Ю., Филиппова Т.В., Гавлина О.Т., Власенко В.С., Кнотько А.В., *Керамические материалы заданного фазового состава на основе порошка гидроксипатита, обработанного в растворах дигидрофосфатов аммония, натрия и калия // Стекло и керамика*, 2023 doi: 10.14489/glc.2023.06.pp.041-053
2. Чжао Ч., Япрынтцев А.Д., *Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксидов иттрия: роль анионного состава//Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», секция «Химия», тезисы докладов. Москва, 23-25 апреля 2024.*
3. Чжао Ч., Япрынтцев А.Д., *Регидратация продуктов отжига слоистых гидроксидов иттрия: роль анионного состава// XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, тезисы докладов. Москва, 3-7 апреля 2023, с. 120.*

Rehydration of annealing products of layered yttrium hydroxides: the role of anionic composition

Zhao Z.

Supervisors: Ph.D., senior researcher Yapyrintsev A.D.; Ph.D., assistant Roslyakov I.V.

Layered rare-earth hydroxides (LRHs) are a class of anion-exchange inorganic compounds, the interest in which is due to the ability to combine the properties of intercalated anions with the specific properties of rare earth elements (magnetic, luminescent and catalytic) to create multifunctional materials. A unique property of layered hydroxides is the possibility of rehydration of their annealing products (400-800 °C) in aqueous solutions, as a result of which the layered structure is restored. Rehydration increases the defectiveness of layered hydroxides, which expands the possibilities of their use in the fields of sorption and catalysis. Rehydration is indicated only for phases intercalated with chloride anion, and the question of the role of the anionic composition in the rehydration of layered rare-earth hydroxides remains open.

The goal of the work was to establish rehydration conditions for thermal annealing products of layered yttrium hydroxides of various anionic compositions. The tasks included: synthesis of layered yttrium hydroxochloride and yttrium hydroxynitrate, including those doped with europium; carrying out anion exchange reactions between the obtained LRHs and aqueous solutions of NaCl,

NaNO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄ и Na₃PO₄ at various molar ratios (from 3:1 to 1:3) with potentiometric determination of chloride ion in mother solutions; annealing of the resulting compounds at 500-700°C for 2 hours; interaction of annealing products with 1 M aqueous solutions of sodium chloride at 120°C for 24 hours; analysis of the composition, structure and properties of the resulting products using X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, IR and Raman spectroscopy, thermal analysis and luminescence spectroscopy.

For the first time, using the example of an anion exchange reaction between layered yttrium hydroxychloride and sodium nitrate, the relationship between the concentration of the intercalated anion and its content in the layered hydroxide has been obtained. As a result of the interaction of layered yttrium hydroxides with aqueous solutions of NaCl, Na₂CO₃, Na₂SO₄, Na₃PO₄ и NaNO₃ in a molar ratio of 3:1, layered phases with basal interplanar distances from 8.1 to 8.8 Å were formed. As a result of annealing (500°C) of the of every ion exchange product, nanocrystalline yttrium oxide was formed. The size of yttrium oxide crystallites varied both depending on the type of intercalated anion and its fraction in ion-exchange reaction. Thus, with an increase in the proportion of intercalated nitrate anion in layered yttrium hydroxychloride, the size of the crystallites of the obtained yttrium oxide increases from 4 nm to 12 nm. Rehydration of the resulting yttrium oxide occurs only if the content of the nitrate anion does not exceed 25% of the maximum content or the yttrium oxide crystallite size does not exceed 8 nm. It has been shown that luminescence spectroscopy data can be used to monitor structural changes in layered yttrium-europium hydroxide during its thermal decomposition. Thus, in the luminescence spectrum of the annealing product (500°C) of layered yttrium-europium hydroxide, a splitting of the ⁵D₀-⁷F₂ band is observed, indicating a uniform distribution of europium positions over yttrium positions in the structure of cubic Y₂O₃.

Глубокие эвтектические растворители на основе диалкилфосфиновых кислот в экстракции редкоземельных элементов

Чикинёва Т.Ю.

Руководители: д.т.н., чл-корр. РАН Вошкин А.А.; к.х.н., доцент Шаталова Т.Б.

Лантаноиды и их соединения применяются в различных флуоресцентных материалах, магнитах, сверхпроводниках, лазерах и многих других материалах. При этом, постоянное расширение областей их применения приводит к увеличению спроса на лантаноиды высокой чистоты. Одним из этапов их получения является экстракция из кислых растворов и для оптимизации этого процесса продолжается активная разработка новых экстрагентов. Одним из новых поколений экстрагентов являются глубокие эвтектические растворители, которые привлекают все большее внимание за счет своей коммерческой доступности, простоты синтеза и меньшей опасности.

В данной работе представлены результаты исследований экстракции Pr³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺ и Tb³⁺ глубокими эвтектическими растворителями на основе ди(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновой и ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислот. В качестве акцепторов водородной связи использовали ментол и фенол. Целью работы стала разработка новых глубоких эвтектических растворителей на основе диалкилфосфиновых кислот и изучение закономерностей экстракции РЗЭ предложенными DES

Были получены фазовые диаграммы двухкомпонентных систем, исследованы их физические свойства методами ¹H и ³¹P ЯМР спектроскопии, ИК- спектроскопии, ротационной реометрии, рефрактометрии и других методов. Установлены количественные характеристики экстракции Pr³⁺, Nd³⁺, Dy³⁺ и Tb³⁺ предложенными глубокими

эвтектическими растворителями. Показано, что данные эвтектические растворители являются перспективными экстрагентами для совместной экстракции лантаноидов из водных растворов.

Публикации студентки (<https://istina.msu.ru/workers/331856616/>):

1. Чикинёва Т.Ю., Кошелев Д.С., Медведько А.В., Ващенко А.А., Лепнев Л.С., Головешкин А.С., Уточникова В.В., *Комплексы иттербия и европия с анионами нафто[1,2]тиазол-2-карбоновой и нафто[2,1]тиазол-2-карбоновой кислот для органических светодиодов (OLED)* // **Журнал неорганической химии**, 2021, 66 (2), с 168-177
2. Koshelev D.S., Chikineva T.Yu., Khudoleeva V.Yu., Medvedko A.V., Vashchenko A.A., Goloveshkin A.S., Tsybarenko D.M., Averin A.A., Meshkov A., Schepers U., Vatsadze S.Z., Utochnikova V.V., *On the design of new europium heteroaromatic carbocylates for OLED application* // **Dyes and Pygments**, 2019, 170.

Deep eutectic solvents based on dialkylphosphinic acids in the extraction of rare earth elements

Chikineva T.Yu.

Supervisors: Holder of an Advanced Doctorate in Engineering Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences Voshkin A.A.; Ph.D. of Chemical Sciences., docent Shatalova T.B.

Lanthanides and their compounds are used in various fluorescent materials, magnets, superconductors, lasers and many other materials. At the same time, the constant expansion of their field of application leads to the sun's rays looking at high-purity lanthanides. One of their stages is obtaining extraction from acidic solutions, and to optimize this process, the active development of new extractants continues. One of the new phenomena of extractants are deep eutectic solutions, which are attracting increasing attention to the cost of their office, ease of synthesis and less danger.

This paper presents studies of the extraction of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} of internal eutectic solvents based on di(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic and di(2,4,4-rimethylpentyl)phosphinic acid. Menthol and phenol are used as hydrogen bond acceptors. The goal of the work was to develop new organic eutectic solvents based on dialkylphosphinic acids and to study the features of REE extraction using the proposed DES.

Phase diagrams of two-component systems were obtained, their physical properties were studied by ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy, IR spectroscopy, rotational reometry, refractometry and other methods. Numerous extraction characteristics of Pr^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} and Tb^{3+} by the proposed deep eutectic solutions have been established. It has been shown that these eutectic solvents are promising extractants for the joint extraction of lanthanides from aqueous solutions.

Электронная версия брошюры

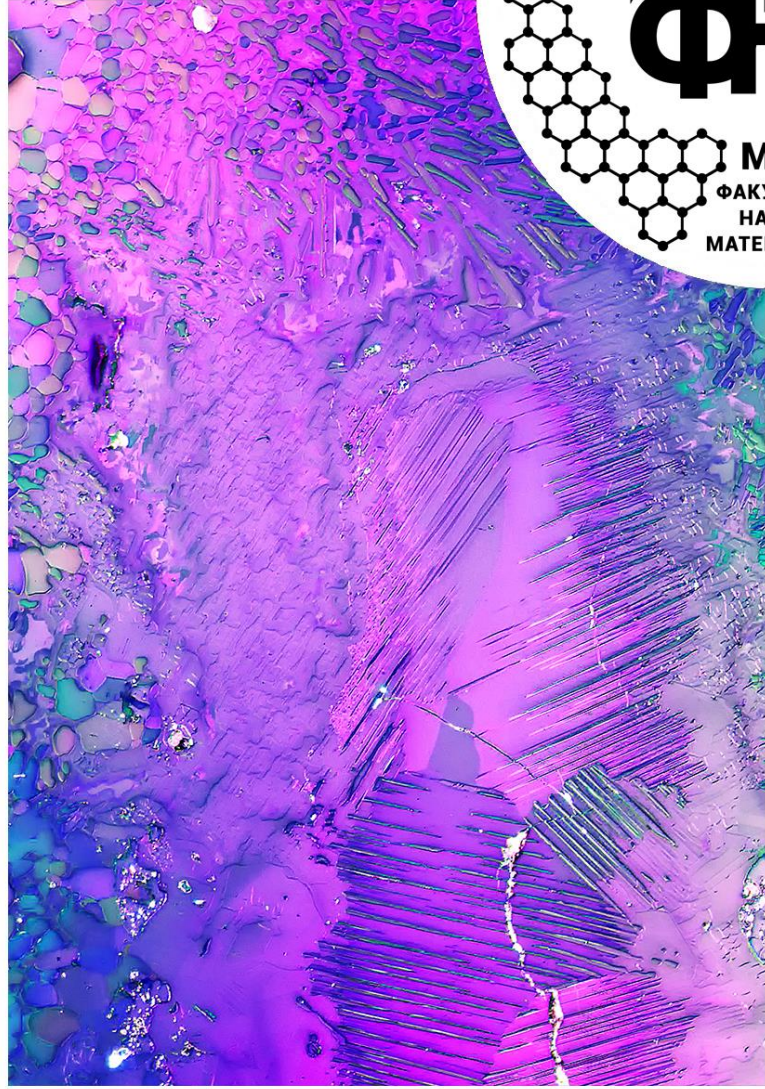
часть 1



часть 2



На обложке представлены изображения шлифа нитридизованного сплава Ti_2Al , прекурсора для синтеза МАХ-фазы Ti_2AlN , полученные при помощи оптической микроскопии в поляризованном свете. Автор – выпускник магистратуры ФНМ МГУ 2024 года Львов Леонид Олегович.



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