

Совет молодых ученых Российской академии наук  
Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах  
при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ  
УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ"  
**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**  
**ТОМ II**

Секция 3 «Биоматериалы и биотехнологии»  
Секция 4 «Функциональные материалы»

Москва  
27-30 ноября 2018 г.

УДК 661.12

ББК 24.95

Н 76

**Н76** ЧЕТВЕРТЫЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ II - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., 837 с.  
ISBN 978-5-4465-2057-2

**Мероприятие проводится при финансовой поддержке  
Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-08-20135 Г**

ISBN 978-5-4465-2057-2



© Коллектив авторов

## **ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА**

Совет молодых ученых Российской академии наук

Координационный Совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

## **СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА**

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

ИМЕТ РАН

## **ФОРУМ ОРГАНИЗОВАН ПРИ ПОДДЕРЖКЕ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

ООО «Фотокор»

Conetech Ltd

ООО «Интелтест»

INTERTECH Corporation

## **МЕДИАПАРТНЕРЫ**

Журнал "Наноиндустрия"

Научно-популярный журнал "Кот Шрёдингера"

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

### **Сопредседатели:**

академик РАН Егоров Михаил Петрович

академик РАН Солнцев Константин Александрович

академик РАН Хохлов Алексей Ремович

академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

### **Члены программного комитета:**

академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич

академик РАН Алфимов Михаил Владимирович

академик РАН Берлин Александр Александрович

академик РАН Иевлев Валентин Михайлович

академик РАН Каблов Евгений Николаевич

академик РАН Музафаров Азиз Мансурович

академик РАН Новоторцев Владимир Михайлович

академик РАН Синяшин Олег Герольдович

академик РАН Чурбанов Михаил Федорович

академик РАН Шевченко Владимир Ярославович

член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович

член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович

член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич

член-корреспондент РАН Громов Сергей Пантелеймонович

член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович

член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович

член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич

член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич

член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович

член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич

член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович

член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович

член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич

д.х.н. Буланов Андрей Дмитриевич

д.х.н. Карасик Андрей Анатольевич

д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич

д.х.н. Курочкин Илья Николаевич

д.ф.-м.н. Люлин Сергей Владимирович

д.х.н. Максимов Антон Львович

д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович

д.х.н. Щербина Анна Анатольевна

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

### **Сопредседатель:**

**Севостьянов М.А.** – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, зам. председателя СМУ РАН

**Демин Д.В.** – к.б.н., Институт фундаментальных проблем биологии РАН, зам. председателя СМУ РАН

**Кирсанкин А. А.** – к.ф.-м.н. Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

**Лысенков А.С.** – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

### **Заместитель председателя:**

**Степанова Е.В.** – к.ф.-м.н., Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, уч. секретарь СМУ РАН

### **Ученый секретарь:**

**Леонов А.В.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

### **Члены организационного комитета:**

**Андрианов В.Л.** – к.и.н. Институт Дальнего Востока РАН

**Бажин П.М.** – к.т.н. Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

**Баикин А.С.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Масленникова Т.П.** – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

**Насакина Е.О.** – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Прожега М.В.** – к.т.н. Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

**Просвирнин Д.В.** – к.т.н. Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Сергиенко К.В.** – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

**Татусь Н.А.** – к.т.н. Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН

**Тюрнина Н.Г.** – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

**Тюрнина З.Г.** – к.х.н. Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

**Чесноков К.Ю.** – Институт химии твёрдого тела Уральского отделения РАН, председатель совета молодых учёных УрО РАН

**Хватов А.В.** – к.х.н. Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля РАН

В заключение работы можно сказать, что отработана новая методика получения триазин-триазольных СРП на основе мономера АПАПОТ в растворе, при которой процесс синтеза не осложнен побочными процессами: использование N-метилпирролидона и инертной атмосферы в виде постоянного продува аргона через среду проведения реакции.

Автор выражает благодарность Лодыгиной В.П за помощь в осуществлении ИК-спектральных анализов и в обработке ИК-спектров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-01076 офи\_м.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Кижняев В.Н., Голобокова Т.В. и др. Синтез энергоемких триазол- и тетразолсодержащих олигомеров и полимеров// Химия гетероциклических соединений 2017, 53(6/7), 682–692.
2. Gao C., Yan D. Hyperbranched polymers: from synthesis to applications //Progress in Polymer Science. – 2004. – Т. 29. – №. 3. – С. 183-275.
3. Dijk, van M., Rijkers D.T., Liskamp R.M., Nostrum van C. F., Hennink W.E. Synthesis and Applications of Biomedical and Pharmaceutical Polymers via Click Chemistry Methodologies. Bioconjugate Chem., 2009, v. 20, – p. 2001–2016
4. Rodionov V.O., Fokin V.V., Finn M.G. Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction. Angew. Chem., 2005, v. 44, — p. 2210—2215
5. Malkov G. V. et al. New hyperbranched poly ([1, 2, 3]-triazole-[1, 3, 5]-triazines) //Polymer Science Series B. – 2007. – Т. 49. – №. 11-12. – С. 301-304.
6. Malkov G. V. et al. Synthesis and Characterization of the Nitrogen-Rich Hyperbranched Polymers–Poly ([1, 2, 3]-Triazole-[1, 3, 5]-Triazine) s //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2008. – Т. 33. – №. 6. – С. 431-436.
7. Malkov G. V. et al. New polynitrogen hyperbranched polymers //Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Т. 60. – №. 9. – С. 1940-1943.
8. Малков Г.В. и др. Новые триазин-триазольные сверхразветвленные полимеры //Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2007. – Т. 49. – №. 12. – С. 2211-2214.

#### НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

#### $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$ NONLINEAR OPTICAL SINGLE CRYSTALS AS ADVANCED MULTIFUNCTIONAL MATERIALS

Петрова Д.А.<sup>1,2</sup>, Аксенов С.М.<sup>3</sup>, Никифоров И.В.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1</sup>

Petrova D.A., Aksenov S.M., Nikiforov I.V., Deyneko D.V.

<sup>1</sup> Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, [petrova.msu@gmail.com](mailto:petrova.msu@gmail.com)

<sup>2</sup> Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

<sup>3</sup> Россия, ИНЭОС РАН

Композиции на основе  $Ca_3(VO_4)_2$  являются перспективными многофункциональными материалами, объединяющими сегнетоэлектрические [1], нелинейно-оптические [2] и ион-проводящие свойства [3]. В последние годы фосфаты и ванадаты со структурой типа минерала витлокит широко изучаются в качестве люминесцентных материалов, а также основы для биокерамики [4]. Из таких материалов может быть изготовлен ряд сложных устройств с использованием ионного обмена, термической поляризации, их комбинаций или других технологий [5, 6]. Известно, что в большинстве структурных семейств

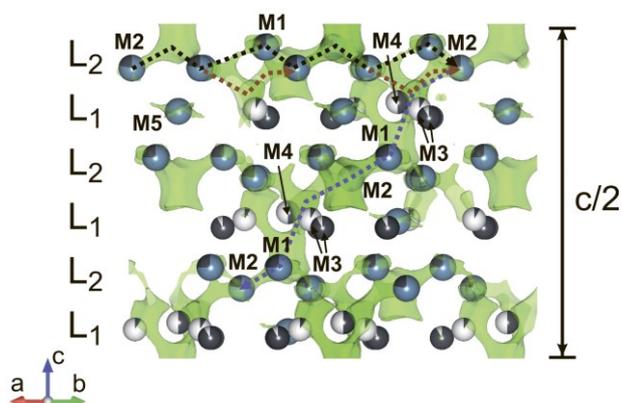
высокополяризуемые катионы  $Pb^{2+}$ , как правило, понижают сегнетоэлектрическую температуру Кюри, увеличивают спонтанную поляризацию и нелинейно-оптическую активность.

В связи с этим на имеющейся базе данных для твердых растворов  $Ca_{10.5-x}Pb_x(VO_4)_7$  ( $0 \leq x < 4,5$ ) [7], в рамках данной работы впервые синтезирован ряд монокристаллов, как более применимых материалов в нелинейно-оптике, в отличие от порошков. Образцы кристаллов  $Ca_{8.649}Pb_{1.851}(VO_4)_7$  (1),  $Ca_{6.983}Pb_{3.517}(VO_4)_7$  (2) и  $Ca_{5.606}Pb_{4.894}(VO_4)_7$  (3) выращены в инертной атмосфере по методу Чохральского с помощью предварительно синтезированной шихты.

Методом рентгеноструктурного анализа установлена принадлежность монокристаллов (1) - (3) к пространственной группе  $R\bar{3}c$ . В результате уточнения структуры найдено, что для всех кристаллов катионы  $Pb^{2+}$  заселяют преимущественно позиции  $M4$  и  $M3$ , как наиболее крупные кристаллохимические позиции. С увеличением содержания свинца происходит постепенное увеличение замещения катионов кальция также в позициях  $M1$  и  $M2$ . Для кристаллов (1) и (3) позиция  $M3$  расщеплена на две подпозиции, а для кристаллов (2) и (3) позиция  $M4$  расщеплена на три субпозиции. Такое распределение катионов в структуре позволяет объяснить зафиксированный методом диэлектрических измерений рост ионной проводимости вплоть до  $\log(\sigma T) = 0.5$  в области средних температур при  $\sim 800$  К. Предполагается, что движение катионов кальция, ввиду имеющихся стерических затруднений и занятых  $Pb^{2+}$  катионных позиций  $M4$  и  $M3$ , осуществляется по каналам проводимости  $M2-M2-M1-M2$  (внутри слоя  $L_1$ ) или  $M1-M2-M1$  (между слоями  $L_1$  и  $L_2$ ), что подтверждено методом расчета энергетического ландшафта валентных связей (рис. 1) и согласуется с линейным увеличением объема элементарной ячейки от  $3931.3 \text{ \AA}$  для кристалла (1) до  $4095.0 \text{ \AA}$  для кристалла (2), а также с расширением координационных полиэдров. Кроме того, при установленном катионном распределении в структуре возможна миграция катионов  $Pb^{2+}$  по пути  $\dots \rightarrow M4 \rightarrow M3 \rightarrow M6 \rightarrow M3' \rightarrow M4' \rightarrow \dots$  через вакантную полость  $M6$ . Совокупность полученных расчетных и кристаллохимических данных говорит об одновременном вкладе в проводимость катионов  $Ca^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ .

Методом генерации второй гармоники (ГВГ) на монокристаллах при комнатной температуре измерен сигнал нелинейно-оптической активности, плавно увеличивающийся в интервале от 120 до 620 ед. кварцевого эталона с ростом  $x$ . В точке исчезновения сигнала ( $T_c$ ) установлена температура сегнетоэлектрического фазового перехода равная 750 К для кристалла (3) и 1150 К для (1), также линейно зависящая от содержания свинца.

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для образцов (1) - (3) найден фазовый переход, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу, а для кристаллов (1) и (2) обнаружен второй фазовый переход при температуре на 20 К выше, чем  $T_c$ , относящийся к изменению симметрии  $R\bar{3}c \rightarrow R\bar{3}m$ . Энтальпия обоих эффектов с ростом  $x$  уменьшается, что объясняется ослаблением стерических затруднений при фазовых превращениях из-за удлинения связей металл-кислород в структуре. Для кристалла (3) второй фазовый переход не обнаружен, вероятно, из-за малой энергии процесса.



*Рис.1 Возможный путь миграции катиона  $Ca^{2+}$  M2-M2-M1-M2 и M1-M2-M1.*

В ходе диэлектрических измерений установлено наличие сегнетоэлектрических фазовых переходов при температурах, соответствующих найденным при исследовании методами ДСК и ГВГ, что доказывается наличием максимума на зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от температуры в точке Кюри (рис. 2) и изломом на зависимости проводимости  $\log(\sigma T)$  от  $(1/T)$  в точке  $1/T_c$ . Сегнетоэлектрическая природа процесса также подтверждается присутствием аномалии на температурной кривой тангенса диэлектрических потерь  $\tan\delta$  перед максимумом на кривой  $\epsilon(T)$ . Высокотемпературный второй фазовый переход при диэлектрических измерениях не обнаружен.

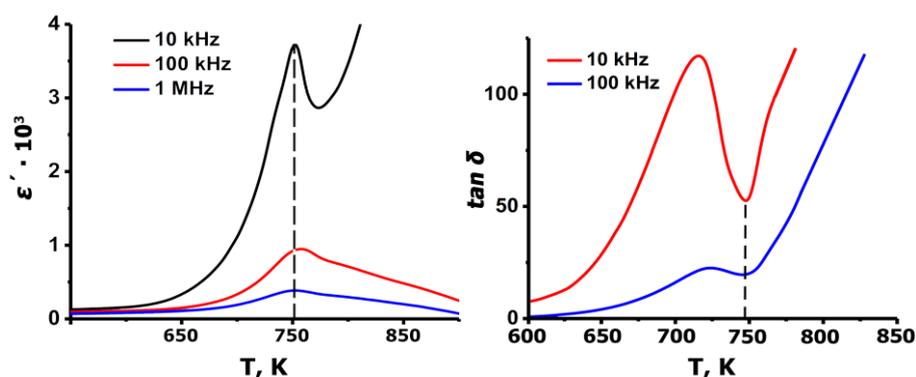


Рис.2 Температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и тангенса диэлектрических потерь  $\tan\delta$ .

Значения температуры фазовых переходов, полученные различными методами, и сигнал нелинейно-оптической активности представлены в таблице 1. Найденные  $T_c$  при применении разных методов согласуются друг с другом в пределах погрешности измерения, что подтверждает правильность установленных характеристик.

Таблица 1. Температура фазовых переходов и сигнал ГВГ для кристаллов  $\text{Ca}_{8,649}\text{Pb}_{1,851}(\text{VO}_4)_7$  (1),  $\text{Ca}_{6,983}\text{Pb}_{3,517}(\text{VO}_4)_7$  (2) и  $\text{Ca}_{5,606}\text{Pb}_{4,894}(\text{VO}_4)_7$  (3)

Кристалл	1	2	3
Сигнал ГВГ, ед. кварцевого эталона	120	280	620
$T, \text{K}$ (ГВГ)	1153	938	763
$T, \text{K}$ (ДСК)	1148 / 1173	935 / 960	756 / -
$T_c, \text{K}$ (диэлектрическая спектроскопия)	1143	933	753

Среди известных соединений, родственных  $\text{B-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , рекордный сигнал второй гармоники 620 ед. кварцевого эталона, минимальная температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик ( $T_c = 750 \text{ K}$ ) и высокая проводимость в области средних температур принадлежит кристаллу (3). Данный кристалл обладает совокупностью свойств, наиболее важных для создания материалов на его основе.

Комбинация низкотемпературной проводимости с высокой нелинейной оптической активностью и сегнетоэлектричеством для представленного класса материалов позволит расширить возможности ионообменной технологии интегрированных оптических устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00221. Работа Дейнеко Д.В. выполнена при поддержке Гранта Президента РФ № МК-3502.2018.5.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Lazoryak B.I., Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebnev V.V., Leonidov I.A., Mitberg E.B., Davydov S.A., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Ferroelectric phase transition in the whitlockite-type  $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$ ; Crystal structure of the paraelectric phase at 923 K // Solid State Sciences, 2004, volume 6. № 2. P. 185–195.
- Belik A.A., Takano M., Boguslavsky M.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I., New noncentrosymmetric vanadates  $\text{Sr}_9\text{R}(\text{VO}_4)_7$  (R = Tm, Yb, and Lu): Synthesis, structure analysis, and characterization // Chemistry of Materials, 2005, volume 17. № 1. P. 122–129.
- Kendall K.R., Navas C., Thomas J.K., zur Loye H.-C., Recent Developments in Oxide Ion Conductors: Aurivillius Phases // Chemistry of Materials, 1996, volume 8. № 3. P. 642–649.

4. Hench L.L., Best S.M., Ceramics, glasses, and glass-ceramics: basic principles // In Biomaterials Science (Third Edition), 2013, P. 128-151.
5. Hagerman M.E., Poepelmeier K.R., Review of the Structure and Processing-Defect-Property Relationships of Potassium Titanyl Phosphate: A Strategy for Novel Thin-Film Photonic Devices // Chemistry of Materials, 1995, volume 7. № 4. P. 602–621.
6. Honma T., Benino Y., Fujiwara T., Komatsu T., Sato R., Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation // Applied Physics Letters, 2003, volume 82. № 6. P. 892–894.
7. Stefanovich S.Y., Petrova D.A., Morozov V.A., Fortalnova E.A., Belov D.A., Deyneko D.V., Barishnikova O.V., Belik A.A., Lazoryak B.I., Enhanced nonlinear optical activity and  $\text{Ca}^{2+}$ -conductivity in  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Pb}_x(\text{VO}_4)_7$  ferroelectrics // Journal of Alloys and Compounds, 2018, volume 735. P. 1826-1837.

**ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА ПОСТОЯННЫХ И КОНДЕНСИРУЮЩИХСЯ ГАЗОВ В КАНАЛАХ НАНОМЕТРОВОГО РАЗМЕРА**  
**STUDY OF NON-CONDENSABLE AND CONDENSABLE GAS TRANSPORT IN THE NANOMETER SCALE CHANNELS**

Петухов Д.И., Садиллов И.С., Берекчиан М.В., Елисеев А.А.  
 Petukhov D.I., Sadiilov I.S., Berekchiain M.V., Eliseev A.A.

*Россия, Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, di.petukhov@gmail.com*

В настоящее время развитие нанотехнологий привело к разработке дешевых и воспроизводимых методик синтеза мембранных материалов с каналами нанометрового размера, поэтому нанопористые мембраны с диаметром пор 5-100 нм стали активно применяться в мембранной технологии для проведения процессов ультра- и микрофльтрации, переработки, подготовки попутного нефтяного газа и в качестве подложек при создании асимметричных мембран. Данный факт обуславливает научный и технологический интерес к транспорту веществ через каналы нанометрового размера. Перенос газа через нанопоры описывается в терминах кнудсеновской диффузии или вязкого потока в зависимости от значения числа Кнудсена ( $\text{Kn}$ ), которое рассчитывается как отношение длины свободного пробега молекул газа ( $\lambda$ ) к диаметру пор ( $d$ ). Следует отметить, что при малых значениях  $\text{Kn} \ll 0.01$  и при больших значениях  $\text{Kn} > 10$  поток газа через мембрану достаточно хорошо описывается уравнениями Навье-Стокса или Кнудсена, соответственно. В то время как, при  $\text{Kn} = 1 \div 10$  (так называемый промежуточный режим) наблюдаются существенные отклонения измеренных величин проницаемости мембраны от значений, предсказанных в рамках классических выражений. При этом, на сегодняшний день не существует единой модели, описывающей течение газа в промежуточном режиме.

Кроме того, при течении конденсирующихся газов через нанопоры при достижении условий капиллярной конденсации, наблюдается резкое увеличение потока газа через мембрану. Это может быть использовано при разделении смесей постоянных и конденсирующихся газов, например, при подготовке попутного нефтяного газа. Однако для корректного расчета проницаемости мембраны в режиме капиллярной конденсации требуется теоретическая модель, описывающая данный режим течения.

В связи с этим в рамках данной работы проведено изучение течения постоянных и конденсирующихся газов через трековые мембраны и мембраны анодного оксида алюминия. На основании полученных экспериментальных данных были предложены модели, описывающие течение газа через поры в промежуточном режиме и в режиме капиллярной конденсации.

В данной работе для изучения течения постоянных и конденсирующихся газов были использованы два типа мембран – коммерчески доступные поликарбонатные мембраны (Whatman Nuclepore) с толщиной 5 мкм и диаметром пор 30 нм и синтезированные мембраны анодного оксида алюминия с различным диаметром пор. Мембраны анодного оксида алюминия синтезировали окислением металлического алюминия в 0,3М растворе  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  при температуре 1–2°C и различных напряжениях в диапазоне 20-120 В. После анодирования