

**Дайджест специального международного проекта
Центров поддержки и инноваций Российской Федерации
«ИС и молодёжь: инновации во имя будущего»**



Королёва		Мария Сергеевна	
35	лет		
Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук			
Старший научный сотрудник			
Кандидат химических наук			
Тема работы:		«Функциональная керамика на основе замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора»	

Область научной активности:	Химические науки
--	-------------------------

**13-03-00132 А
(исполнитель)
2013–2014 гг.**

ГРАНТ РФФИ. «Синтез анизотропных частиц сложных титанатов и микроволновые свойства материалов на их основе»

Разработаны физико-химические основы получения высокодисперсных частиц титанатов со структурами типа ильменита, слоистого перовскита различной морфологии и проведены измерения электрических и микроволновых свойств полученных титанатов.
Полученные результаты соответствуют мировому уровню в области исследования и создания материалов для управляемых элементов приборов СВЧ для работы в верхней части миллиметрового и терагерцового диапазонов электромагнитных волн.

**13-3-НП-339
(исполнитель)
2013 г.**

ГРАНТ ПРЕЗИДИУМА УрО РАН. «Разработка научных основ получения высокодисперсных порошков металлосодержащих титанатов висмута для изучения их фотокаталитической активности в видимой области спектра»

Разработана методика синтеза высокодисперсных порошков замещенных титанатов висмута со структурой типа пирохлора, установлена фотокаталитическая активность образцов в видимой области спектра (15–35 % в зависимости от состава).

655ГУ1/2013, 5038ГУ2/2014 (руководитель) 2013–2014 гг.	ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ «УМНИК». «Создание материала с высокой ионно-кислородной проводимостью»
	Разработана методика синтеза медьсодержащего титаната висмута со структурой типа пироклора, установлена высокая смешанная проводимость, показана возможность нанесения и пропитки соединением пористой трубки для получения сенсора по кислороду.
14-03-31175 мол_а (руководитель) 2014–2015 гг.	ГРАНТ РФФИ. «Получение новых термостабильных пироклоров медь- и кобальтсодержащих титанатов висмута с регулируемой кислородной нестехиометрией»
	Впервые получены Cu- и Co-содержащие титанаты висмута со структурой типа пироклора, определена термическая стабильность на воздухе до 1010 °С для Cu-содержащих и до 1230 °С для Co-содержащих составов, установлена высокая смешанная проводимость (выше 500 °С активируется кислородный транспорт), что делает перспективным применение соединений в качестве материалов для электрохимических устройств.
15-03-09173 А (исполнитель) 2015–2017 гг.	ГРАНТ РФФИ. «Изучение распределения атомов металлов (s-, p-, d-) по катионным позициям структуры пироклора в замещенных титанатах висмута и его влияния на ионный транспорт»
	Определены условия образования допированных s-, p-, d- элементами (Li, Mg, Sc, Ga, In, Ni) титанатов висмута со структурой типа пироклора и синтезированы однофазные соединения по методу твердофазных реакций. Разработаны методики получения высокодисперсных порошков для фотокатализа и получения пленочных покрытий: методы соосаждения и гидротермальный. Вблизи комнатной температуры их проводимость мала ($<10^{-9}$ Ом ⁻¹ см ⁻¹ , проявляют свойства диэлектриков: высокой диэлектрической константой $\epsilon \sim 78\text{--}109$ и низкими диэлектрическими потерями $\approx 10^{-3}$ при 1 МГц). С увеличением температуры и содержания допанта происходит увеличение проводимости соединений вследствие распределения допанта в позициях висмута и увеличения числа подвижных атомов кислорода, обеспечивающих ионную проводимость. Процесс изотопного обмена кислорода начинается при $T \geq 250$ °С, исключение для Sc-содержащих составов – при T выше 300 °С. По полученным результатам можно заключить, что определяющим фактором в транспорте

	кислорода является структура матрицы (титаната висмута со структурой типа пироклора).
16-33-00153 мол_а (исполнитель) 2016–2017 гг.	ГРАНТ РФФИ. «Получение новых протонных проводников на основе титанатов висмута со структурой пироклора, допированных Sc, In, Mg, Zn»
	Впервые получены Sc-, In-, Mg-, Zn-допированные титанаты висмута со структурой типа пироклора $\text{Bi}_{2-y}\text{MxTi}_2\text{O}_{7-1.5y+1.5x}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}; y = 0.4$ при $x = 0.2\text{--}0.6$; $y = 0.6$ при $x = 0.4\text{--}0.6$); $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$ при $0.05 \leq x \leq 0.3$, $\text{Bi}_{1.4}\text{Mg}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$ при $0.1 \leq x \leq 0.6$; $\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-6}$ при $0.05 \leq x \leq 0.5$. Структурным анализом показано, что допант преимущественно заполняет изначально вакантные позиции висмута при $x \leq 0.4$, а при содержании допанта $x > 0.4$ происходит его частичное попадание в позиции титана. Соединения стабильны на воздухе до $1230\text{--}1290^\circ\text{C}$, а в восстановительной атмосфере водорода – до 350°C . Для соединений $\text{Bi}_{1.6}\text{MxTi}_2\text{O}_{7-6}$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Mg}, \text{Zn}$) при $x < 0.4$ с дефектностью в позициях висмута и, следовательно, с вакансиями в кислородной подрешетке O' , наблюдается увеличение проводимости во влажной атмосфере в области температур $240\text{--}640^\circ\text{C}$. Для составов с $x \geq 0.4$ в отсутствие или недостаточности вакансий в O' позициях перенос протонов отсутствует.
18-33-20230 мол_а_вед (исполнитель) 2018–2019 гг.	ГРАНТ РФФИ. «Самоорганизующиеся гибридные полисахарид-неорганические наноструктуры как основа для "умных" материалов: от фундаментальных исследований до практических применений»
	Проект направлен на исследование механизмов формирования гибридных систем на основе неорганических наночастиц и нанокристаллических полисахаридов с целью управления протекающими процессами для получения материалов, реагирующих на внешние воздействия. Показано, что полученные материалы на основе наночастиц магнетита и наноцеллюлозы перспективны в области создания диагностических тест-систем определения уровня глюкозы в биологических жидкостях. Материалы на основе наночастиц полисахаридов и наночастиц золота перспективны в области получения детекторов изменения влажности в режиме реального времени. Материалы на основе полисахаридов, содержащие металлические наночастицы, проявляют фототермальный эффект, что перспективно для создания новых типов актюаторов, сенсоров, агентов для терапии

	онкозаболеваний. Показано, что химически модифицированная нанокристаллическая целлюлоза может использоваться для формирования материалов путем самоорганизации и использоваться для различных приложений в оптике и сенсорике. Пленки, содержащие наночастицы диоксида титана могут использоваться для создания УФ-фильтров, покрытий для защиты материалов, памятников культуры и других от ультрафиолетового облучения.
19-03-00642 А (исполнитель) 2019–2021 гг.	ГРАНТ РФФИ. «Изучение влияния катионного замещения в ниобатах и титанатах висмута со структурой типа пирохлора на функциональные свойства соединений»
	Впервые синтезированы допированные Na-, Li-, Ho-, Yb-, Eu- магнийсодержащие ниобаты висмута, допированные Na-, Ho-, Yb-, Eu- титанаты висмута, Li-RE-, Na-RE- (RE = Ho, Yb, Eu) содопированные титанаты и магнийсодержащие ниобаты висмута со структурой типа пирохлора. Методами структурного анализа и квантовомеханическим расчетом выявлено преимущественное распределение атомов PЗЭ и натрия в титанатах висмута и Li^+ , Na^+ , RE^{3+} в Li-, Na-, Li-RE-, Na-RE- магнийсодержащих ниобатах висмута в позициях А структуры пирохлора ($A_2B_2O_6O'$). Установлено, что допированные PЗЭ (Ho, Yb, Eu) титанаты и магнийсодержащие ниобаты висмута, а также Na-, Li- магнийсодержащие ниобаты висмута проявляют хорошие диэлектрические характеристики (до 200 °С, ϵ' варьируется в пределах 85–162, $\tan\delta = 0.002-0.003$, 1 МГц) и перспективны в качестве материалов для высокочастотных керамических конденсаторов. Увеличивающаяся при $T \geq 200$ °С проводимость образцов включает электронную и кислород-ионную компоненты и при 750 °С достигает $\sim 10^{-4}$ См·см. С увеличением содержания Eu, Ho, Yb в системах наблюдается увеличение ширины запрещенной зоны, причем для литийсодержащих составов E_g больше, чем для натрийсодержащих составов, что обусловлено меньшим ионным радиусом замещающего висмут элемента. Исследование люминесцентных свойств $Bi_{1.5-x}Eu_xMMgNbO_{7.5}$ (M – Li, Na) показало, что интегральная интенсивность спектров ИКЛ Li-содержащих соединений в 2.5 раза выше, чем для Na-содержащих. Установлено существенное отличие магнитного поведения замещенных гольмием или иттербием титанатов висмута ($Bi_{1.5}RE_{0.5}Ti_2O_7$) со

	структурой пирохлора между собой и от бинарных соединений $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.
М-2020а-4_d (грантополучатель) 2020 г.	ГРАНТ НЕМЕЦКО-РОССИЙСКОГО МЕЖДИСЦИПЛИНАРНОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА. «Structure and local order of substituted magnesium bismuth niobate pyrochlores»
	С помощью высокоточного нейтронографического и синхротронного рентгенографического анализа установлено распределение допантов Li-, Na-, Cu- в Mg-содержащих ниобатах висмута по подрешеткам структуры пирохлора, позволяющего установить влияние допантов на порядок и тип проводимости (смешанную, кислородную, протонную).
МК-310.2021.1.3 (исполнитель) 2021–2022 гг.	ГРАНТ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ. «Дизайн новых гетероструктурных фотокатализаторов для очистки воды от загрязнений парацетамолом»
	Получены новые гетероструктурные соединения на основе титанатов висмута, активные в видимой области спектра и перспективные для очистки воды от загрязнений парацетамолом.
22-23-01058 (исполнитель) 2022–2023 гг.	ГРАНТ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ. «Новые высокочастотные диэлектрики на основе высокоэнтропийных пирохлоров»
	Получены новые Cu-Mg- и Mn-замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, установлена высокая смешанная проводимость, химическая совместимость с Sr-допированным манганатом лантана, что открывает перспективы использования полученных пирохлоров в качестве компонентов катодных материалов в среднетемпературных ТОТЭ.
МК-1525.2022.1.3 (руководитель) 2022–2023 гг.	ГРАНТ ПРЕЗИДЕНТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ. «Новые высокочастотные диэлектрики на основе высокоэнтропийных пирохлоров»
	Получены новые низко-, средне- и высокоэнтропийные составы пирохлоров на основе Mg- и Zn-замещенных ниобатов висмута, установлен предельно возможный высокоэнтропийный состав пирохлора, высокие диэлектрические показатели в высокочастотной области (до 200 °С) открывают перспективы использования соединений в качестве диэлектрических слоев в многослойных керамических конденсаторах.

19-73-10026 (исполнитель) 2022-2024 гг.	РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД. «Теория, методы моделирования и направленный поиск новых высоковалентных ионных проводников методами кристаллохимического анализа и квантовомеханического моделирования
	Проведен теоретический расчет стабильности, подвижности иона кислорода в различных структурах, экспериментально получены кислород-ионные проводники $MgNb_2O_6$ и $CaNb_2O_6$ со структурой колумбита.

В 2011 г. Королева Мария Сергеевна окончила химико-биологический факультет Сыктывкарского государственного университета по специальности «Химия», в 2014 г. – аспирантуру на базе Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН и успешно защитила кандидатскую диссертацию в Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН (г. Екатеринбург) по специальности 02.00.04 «Физическая химия» (в 2015 г. присвоена ученая степень к.х.н.). Начиная с 3 курса университета занимается научной деятельностью и имеет множество публикаций в журналах, индексируемых в базах данных Scopus, WOS, РИНЦ и ВАК. Помимо этого, является участником как международных, так и региональных конференций. Ее работы поддержаны различными грантами. Результаты исследований неоднократно были изложены в СМИ на русском и коми языках.

В 2018 и 2021 гг. читала лекции по разделу «Магнетохимия» курса лекций «Строение вещества» студентам бакалавриата по направлению «Химия» Сыктывкарского государственного университета им. Питирима Сорокина. М. С. Королева имеет опыт руководства научно-исследовательскими проектами молодежи (работала с лицеистами Школы народной дипломатии, 2020 г.; была соруководителем магистранта СыктГУ им. Питирима Сорокина, 2021 г.).

Мария Сергеевна является неоднократным лауреатом премий, имеются дипломы:

- Премия Правительства Республики Коми в области научных исследований, проводимых молодыми учеными (Распоряжение от 28.11.2013 № 452-р, личный);
- Премия Правительства Республики Коми в области научных исследований (Распоряжение от 02.12.2019 № 472-р, коллективный);
- Премия Правительства Республики Коми в области научных исследований для молодых ученых и аспирантов (Распоряжение от 25.11.2024 № 606-р, личный);
- Нагрудный знак «Молодой ученый» (Приказ Минобрнауки России от 9 сентября 2024 г. № 722 к/н).
- Диплом I степени за устный доклад на Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум», выдан Председателем Программного комитета, чл.-корр. РАН, д.х.н. Е. В. Антиповым (г. Улан-Удэ – оз. Байкал (с. Сухая и с. Новый Энхалук), 2022 г.).

В 2021–2024 гг. прошла обучение по работе со сканирующим электронным микроскопом (2021), спектрофотометром Shimadzu UV-2600i (2022), напылительной установкой модели DSCR (2022) и теории по NEXAFs и XPS спектроскопии (Сыктывкар, 2023; Москва, 2024) и по «Современным каталитическим процессам в энергетике» (2024).

