

Получение и исследование физико-механических и термических свойств непрерывных базальтовых волокон

Баранова О.В.

Руководители: д.х.н., проф. Лазорьяк Б. И.; асп. ФНМ Моисеев Е. А.

В настоящее время непрерывное стеклянное волокно на основе базальта находит широкое применение в различных областях техники. На фоне других типов стекловолокон базальтовое стекловолокно может отличаться повышенными физико-механическими и химическими свойствами. Производство базальтового волокна осложняется узким температурным интервалом выработки волокон и нестабильностью сырьевой базы (и, как следствие, свойств волокон). Анализ литературных данных показал, что зависимость свойств волокон от их химического состава сравнительно мало изучена, а влияние примесных оксидов, входящих в состав природного базальта, совсем не изучалось. В тоже время считается, что влияние оксидов железа, а также соотношение, на свойства базальтовых волокон является основополагающим.

В рамках данной работы были приготовлены стекла с различным содержанием ионов железа (7.5, 10 и 12.5 масс. % в пересчете на FeO); стекла, соответствующие по химическому составу андезито-базальту, но без природных примесных оксидов. Была проведена попытка получения стекла с соотношением Fe^{2+} к Fe^{3+} отличным от соотношения в стекле на основе природного базальта. Из стекол были получены непрерывные волокна. Определение температурного интервала выработки волокон показало, что с увеличением содержания оксидов железа интервал сужается. Волокно из стекла, содержащего 12,5 масс. % ионов железа стабильно получать не удавалось. Это связано с резким повышением кристаллизационной способности расплавов с ростом содержания ионов железа (наличие кристаллов в исходном волокне подтверждается РФА).

Исследования механических свойств волокон показали, что прочность на разрыв растет с уменьшением содержания оксидов железа в стекле и повышением температур получения волокон.

Стекланные волокна существенно теряют прочность при температурах, на 80 - 100 °С ниже температуры стеклования (T_g). Для определения T_g мы использовали ДСК. Установлено, что, в исследуемом нами интервале составов, температура стеклования увеличивается с увеличением содержания ионов железа. Для волокон, содержащих 12,5% ионов железа не наблюдалось четкого эндозффекта, связанного с переходом из упруго-хрупкого в вязко-упругое состояние. Это объясняется наличием кристаллитов в исходном волокне (кристаллы при нагревании интенсивно растут, при этом происходит выделение тепла).

Соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} во всех стеклах и волокнах контролировалось методом мессбауэрской спектроскопии, который показал, что это соотношение одинаково (70% Fe^{3+} и 30 % Fe^{2+}) и не меняется при формировании волокон из расплава. Это свидетельствует о том, что содержание двух и трехвалентных ионов железа не зависит от химического состава в исследуемой системе. Поскольку

соотношение Fe^{2+} к Fe^{3+} в процессе формирования волокон не меняется, можно сделать вывод, что скорости формования волокон несопоставимы со скоростью процессов окисления. Также, стоит отметить, что попытка приготовить стекло и волокна с другим соотношением Fe^{2+} к Fe^{3+} не увенчалась успехом, что свидетельствует о том, что к окончанию варки стекла в расплаве соотношение ионов железа приходит к равновесию.

Сравнительный анализ физико-механических свойств непрерывных волокон, полученных из синтетического сырья и природного базальта, показал, что влияние примесных оксидов на свойства базальтовых волокон незначительно.

Сорбция U(VI) на диоксиде кремния мезопористого строения

Батук Д. Н.

Научный руководитель: доц., к.х.н. Калмыков С.Н.

Концепция создания хранилищ радиоактивных отходов требует оценки процессов миграции радионуклидов в окружающую среду. Миграция радионуклидов в условиях окружающей среды определяется физико-химической формой самого радионуклида и сорбционными свойствами минеральных пород окружающих хранилище. В природе высоко содержание диоксида кремния, который присутствует в основном в кристаллической форме, однако вблизи хранилищ радиоактивных отходов часто создаются условия для перехода кристаллического оксида кремния в аморфное состояние, при этом меняются сорбционные свойства поверхности, так же возможно образование диоксида кремния пористого строения.

Целью работы являлось установление влияния пористости на сорбцию: исследование сорбции U(VI) на препаратах диоксида кремния мезопористого строения с разным размером пор.

В работе были синтезированы аморфные препараты диоксида кремния различной пористости (непористый препарат, препараты с размерами пор 2; 3,2 и 5,1 нм). Синтез непористого образца проводили по реакции Штобера, реакции гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в щелочной среде. Синтез пористых препаратов проводили по модифицированной реакции Штобета, гидролизом ТЭОС в присутствии темплата (поверхностно-активного вещества, образующего гексагональную мицеллярную структуру в растворе). В качестве темплата использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) для получения пор размером 2 нм и смесь ЦТАБ с 1,3,5-метилбензолом для получения препарата с порами 3,2 нм, а при синтезе препарата с размерами пор 5,1 нм триблоксополимер Pluronic P123.

Синтезированные препараты были охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии; просвечивающей электронной микроскопии; динамического светорассеяния; сорбцией азота при 77К, с последующим расчетом удельной поверхности по уравнению БЕТ. Для исследования кислотно-основных свойств поверхности использовали метод потенциометрического титрования суспензии препаратов в деионизованной воде.

Пористые препараты имели упорядоченную гексагональную структуру пор и узкое распределение пор по размерам. Основные характеристики препаратов приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Основные характеристики синтезированных препаратов

препарат	темплат	размер пор, Å	“параметр решетки”, Å	удельная поверхность, м ² /г
SiO ₂ – 1	—	—	—	20
SiO ₂ – 2	ЦТАБ	20	29	975

SiO ₂ – 3	ЦТАБ + 1,2,3 - триметилбензол	32	47	842
SiO ₂ – 4	P123	52	81	560

По результатам потенциометрического титрования, с помощью программы FITEQL4 были рассчитаны константы реакций протонирования и депротонирования поверхности, рассчитаны константы реакций комплексообразования с поверхностью, определены рН точек нулевого заряда препаратов.

По результатам сорбционных экспериментов установлено, что вне зависимости от пористости образца сорбционное равновесие устанавливается менее чем за час после начала эксперимента. Показано, что выход зависимости сорбции от рН на плато смещен в более кислую область для препарата с большим размером пор, что согласуется с результатами расчетов рН точек нулевого заряда поверхности препаратов. На основании экспериментально полученных изотерм сорбции была определена емкость сорбентов.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-03-33028-а.

Публикации студента:

1. Батук Д.Н. *Получение пленок никелата лантана методом МOCVD // Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»*, апрель 2004, Москва
2. Батук Д.Н. *Получение пленок никелата лантана методом МOCVD // «Ломоносов-2004»*, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва
3. Korsakov I.E., Romanov M.V., Bolshakov I.A., Tsimbarenko D.M., Batuk D.N., Kaul A.R. *МOCVD of ferroelectric KNbO₃ films // The 7th International Workshop «High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering» (MSU-HTSC VII)*, Июнь 2004, Москва
4. Батук Д.Н. *Получение тонких пленок LaNiO₃ методом МOCVD и их исследование // Школа-конференция молодых ученых по химической синергетики*, июль 2004, Москва
5. Батук Д.Н. *Получение тонких пленок LaNiO₃ методом МOCVD и их исследование // «Ломоносов-2005»*, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва
6. Батук Д.Н. *Синтез и исследование La_{1-x}Va_xMnO₃ // «Ломоносов-2006»*, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва
7. Батук Д.Н. *Влияние пористости материала на сорбцию радионуклидов: сорбционные свойства препаратов диоксида кремния мезопористого строения по отношению к U(VI) // «Ломоносов-2007»*, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва
8. Батук Д.Н. *Сорбция U(VI) на диоксиде кремния мезопористого строения // «Ломоносов-2007»*, Секция «Химия», подсекция «Радиохимия», апрель 2007, Москва

Разработка микроэлектродов для определения пероксида водорода на основе коррозионно-нестойких металлов

Вавилова Н.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Карякин А.А.

Современная медицина и биология рассматривают пероксид водорода как важнейший метаболит, являющийся индикатором окислительного стресса, воспалительных процессов в организме, а также гибели клеток (апоптоза). Электроды, модифицированные берлинской лазурью, уже зарекомендовали себя как наиболее эффективные электрохимические сенсоры для определения пероксида водорода, существующие в настоящее время.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности и условий получения пленок берлинской лазури на медных микроэлектродах с использованием буферных слоев электрохимически осажденных металлов.

Медную основу модифицировали буферными слоями никеля и золота. Процессы электроосаждения оптимизировали по составу электролита, режиму электроосаждения, плотности тока, длительности процесса, методу предобработки медной основы. Качество получаемых пленок как электродных материалов исследовали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Нижний предел циклирования определялся потенциалом детекции пероксида водорода, верхний – потенциалом перехода берлинский белый/берлинская лазурь. В работе исследовано осаждение пленок берлинской лазури на Au/Ni/Cu-микроэлектрод в гальваностатическом и потенциодинамическом режиме в зависимости от плотности тока и диапазонов развертки потенциала.

На основе полученных результатов была разработана методика модификации медного микроэлектрода никелем и золотом и проведена оптимизация процесса получения покрытий электрокатализатора на микроэлектродах.

На основе системы берлинская лазурь/Au/Ni/Cu создан датчик для определения пероксида водорода. Датчик обладает операционной стабильностью и имеет следующие аналитические характеристики: нижний предел обнаружения $\text{H}_2\text{O}_2 - 1 \cdot 10^{-6}$ М и чувствительность – $3 \text{ mA} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Публикации студента:

1. Bolshakov I.A., Vavilova N.A., Karyakin A.A. *Microsensors based on nanosized structures of Prussian Blue for hydrogen peroxide detection // IV Moscow International Congress «Biotechnology: State of the Art and Prospects of Development»*, March 12-16, 2007, Moscow, Russia, Congress Proceedings, part 1, p.87.
2. Вавилова Н.А., Большаков И.А., Карякин А.А. *Микросенсоры для определения пероксида водорода на основе наноразмерных структур берлинской лазури // XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, 11-14 апреля 2007 г., Москва, Россия, сборник тезисов.

Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системах RE-Mn-O (RE = Dy, Ho)

Веряева Е.С.

Руководитель: к.х.н., доц. Успенская И.А.

Манганиты редкоземельных элементов, допированные стронцием, перспективны в качестве материалов, проявляющих эффект колоссального магнетосопротивления. Для теоретического прогноза фазовой и химической устойчивости таких материалов необходимо термодинамическое описание четырехкомпонентной системы RE-Mn-Sr-O и входящих в нее подсистем, в частности - трехкомпонентной системы RE-Mn-O.

Корректный прогноз условий фазовых равновесий в тройных системах возможен при наличии согласованных данных о свойствах фаз, принадлежащих бинарным подсистемам и квазибинарным разрезам. В настоящее время изучена только система Mn-O, для остальных имеются отдельные данные о свойствах граничных компонентов. Сведения о термодинамических функциях манганитов $RE Mn_2 O_5$ и $RE Mn O_3$ фрагментарны и относятся к разряду предварительных, по существующей классификации ИЮПАК.

В этой связи цель настоящей работы – оптимизация термодинамических свойств фаз и расчет фазовых равновесий в бинарных системах RE-Mn (RE = Dy, Ho), экспериментальное определение и согласование термодинамических функций манганитов в тройной системе RE-Mn-O.

Системы RE-Mn.

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах твердых сплавов $RE_{1-x} Mn_x$ отсутствуют. В настоящей работе для оценки энтальпий образования этих соединений была использована модель Миедема. Энтропии образования интерметаллидов оценивались из условий равновесия жидкой и твердой фаз.

Трехпараметрическая модель расплава была подобрана на основании результатов измерения энтальпии растворения редкоземельных элементов в расплаве марганца в ограниченной области состава при 1600 К [1]. Для чистых компонентов использовались параметры стабильности, приведенные в работе [2].

Расчеты фазовых диаграмм систем RE-Mn проводились с помощью программного пакета PhDi (<http://td.chem.msu.ru/>), разработанного в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ.

Системы RE-O.

Фазовые равновесия в системе RE-O при высоких температурах практически не изучены. Термодинамические свойства фаз системы ограничиваются свойствами чистых компонентов и оксида $RE_2 O_3$. Для описания функциональные зависимости термодинамических функций были использованы модели, предложенные для системы La-O [3].

Квазибинарные разрезы системы RE-Mn-O.

Для уточнения имеющихся значений энергий Гиббса образования манганитов $RE Mn_2 O_5$ и $RE Mn O_3$ были проведены эксперименты с использованием

методов ЭДС с фтор - и кислород - ионными электролитами. Показано, что полученные результаты не противоречат имеющимся в литературе. Проведена совместная обработка данных, рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций манганитов диспрозия и гольмия.

Литература:

[1] И.В. Николаенко, В.В. Носова// *Расплавы*, т. 2, с.3, 1993

[2] A.T. Dinsdale// *CALPHAD*, vol. 15 (4), 1991

[3] A.N. Grundy// *J. Phase Equilibria*, vol. 22 (2), 2001

Публикации студента:

1. Ковба М.Л., Сколис Ю.Я., Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов иттрия и диспрозия* // **Журнал Физической Химии**, 2006, т. 80, №1, с. 55-58.
2. Веряева Е.С. *Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системе $Dy_2O_3-Mn_2O_3-O_2$* // «**Ломоносов-2004**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва, МГУ.
3. Kovba M.L., Skolis Yu.Ya., Verayeva E.S., Sukhushina I.S. *Thermodynamic properties of alkaline-earth (Ca, Sr) and rare-earth (Y, Nd, Dy) manganites* // «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**» (MSU-HTSC VII), Moscow, 2004, p. 43.
4. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Gd, Nd* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Физическая химия», апрель 2005, Москва, МГУ.
5. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Ho, Gd, Nd* // **XV-ая менделеевская школа-конференция студентов химиков**, апрель 2005, Волгоград.
6. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Ho, Gd, Nd* // **XV-ая Российская молодежная научная конференция**, апрель 2005, Екатеринбург.
7. Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов Nd, Dy, Ho и расчет фазовых диаграмм систем R-Mn-O (R=Nd, Dy, Ho)*// «**Ломоносов-2006**», Секция «Физическая химия», апрель 2006, Москва, МГУ.
8. Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов Nd, Dy, Ho и расчет фазовых диаграмм систем R-Mn-O (R=Nd, Dy, Ho)* // **XVI-ая менделеевская школа-конференция студентов химиков**, апрель 2006, Уфа.
9. Веряева Е.С. *Расчет фазовых диаграмм систем Dy-Mn, Ho-Mn* // «**Ломоносов-2007**», Секция «Физическая химия», апрель 2007, Москва, МГУ.
10. Веряева Е.С., Успенская И.А. *Расчет фазовых диаграмм систем Dy-Mn, Ho-Mn* // **XVI Russian International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT)**, июль, 2007, Суздаль (в печати).

Новый метод определения антиоксидантной активности в пищевых продуктах

Вохмянина Д.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Карякин А.А.

В настоящее время в клинической химии большое внимание уделяется проблеме окислительного стресса, предшествующего таким серьезным болезням, как атеросклероз, почечная недостаточность, рак и др. Окислительный стресс возникает за счет нарушения в организме окислительно-восстановительного баланса. Можно предположить, что он может быть восстановлен за счет поступления восстановителей извне, через пищу. По данной причине одним из важных показателей пищевых продуктов является их антиоксидантная активность.

Целью данной работы являлась разработка нового метода определения антиоксидантной активности по кинетическим параметрам реакции разложения пероксида водорода и применение этого метода для оценки антиоксидантной активности некоторых пищевых продуктов.

В настоящее время для создания сенсоров широко используются так называемые планарные (*screen-printed*) электроды, приготовленные методом трафаретной печати. В данной работе для измерения антиоксидантной активности планарные электроды модифицировались берлинской лазурью, которая является самым эффективным из известных на сегодняшний день электрокатализатором восстановления пероксида водорода. Так как стабильность полученных датчиков была недостаточна для непрерывного мониторинга концентрации пероксида водорода в растворе, были предприняты попытки модификации датчика пленкой нафтона. Такая модификация приводит к снижению аналитических характеристик датчика, но значительно увеличивает его стабильность.

Антиоксидантная активность напитков оценивалась из кинетических параметров реакции разложения пероксида водорода. В течение 5-7 минут в трехэлектродной ячейке с раствором антиоксиданта измерялось значение базового тока до выхода его на постоянный уровень, после чего вводили в раствор пероксид водорода. О кинетике разложения пероксида водорода судили по падению отклика электрода во времени. Изучение кинетики поглощения пероксида водорода в напитках показало, что реакция идет по псевдопервому порядку. Константа скорости в таких реакциях измеряется как тангенс угла наклона прямой в полулогарифмических координатах; антиоксидантная активность тем выше, чем больше эта константа.

Была измерена антиоксидантная активность ряда напитков и биологических добавок. Мы также характеризовали образцы по таким показателям, как концентрация мгновенно поглощенного пероксида водорода и суммарная концентрация пероксида водорода, поглощенного образцом. Концентрация мгновенно поглощенного пероксида водорода оценивалась из сравнения откликов датчика на одинаковую концентрацию пероксида водорода в растворе антиоксиданта и в буфере.

С целью сравнения предлагаемого метода с другим методом определения антиоксидантной активности была изучена антиоксидантная активность биологических добавок спектрометрическим методом по выделению малонового диальдегида (одного из продуктов окисления).

Исследование газовой проницаемости мембран пористого оксида алюминия

Есин Н.В.

Руководители: асп. Напольский К.С., к.х.н., асс. Елисеев А.А.

В настоящее время принимается много усилий по разработке новых методов разделения смеси газов. Например, плотные керамические мембраны на основе сложных оксидов со смешанной (кислород-ионной и электронной) проводимостью, принципиально позволяющих при высоких температурах получать кислород с абсолютной селективностью, могут быть применены в реакторах каталитического окисления и конверсии углеводородов и как материалы электродов электрохимических устройств на основе O^{2-} -проводящих твердых электролитов.

Однако пока что удовлетворительные данные по температурной устойчивости показывают лишь мембраны с недостаточной газопроницаемостью, а, следовательно, непригодные на практике. Одним из методов решения данной проблемы является получение асимметричных мембран, то есть пленки смешанного проводника на пористой газопроницаемой основе. В данной работе была рассмотрена возможность использования мембран пористого оксида алюминия в качестве такой пористой основы.

Благодаря уникальной пористой структуре (прямые сквозные поры контролируемого диаметра) и высокой термической стабильности пленки оксида алюминия могут быть идеальными подложками при создании асимметричных мембран. По нашим данным рассмотрение данного вопроса в литературе в настоящее время практически отсутствует.

В ходе работы были синтезированы мембраны с различными значениями толщины и диаметра пор. Полученные данные SEM свидетельствуют об образовании упорядоченной пористой структуры с равномерным распределением пор по размерам. Измерения газовой проницаемости пленок по аргону при комнатной температуре показали, что основным механизмом протекания газа является Кнудсеновский диффузионный поток, величина которого оказывается достаточно высока (до 10^{-4} моль/см²·сек). Так как данный механизм газовой проницаемости является зависимым от молекулярной массы, то пленки пористого оксида алюминия можно использовать в качестве селективных мембран.

Важным ограничением, накладываемым на пористые подложки, является диапазон рабочих температур. По данным ТГА и SEM пленки Al_2O_3 сохраняют свою пористую структуру после длительного отжига при температуре 900°C. Таким образом мембраны Al_2O_3 могут выступать в качестве селективных газовых мембран, а также их можно рекомендовать как основу для создания асимметричных мембран, применимых в достаточно широком температурном интервале.

Публикации студента:

1. Napolskii K.S., Eliseev A.A., Yesin N.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H. *Ordered arrays of Ni magnetic*

- nanowires: Synthesis and investigation* // **Physica E**, 2007, v. 37, N. 1-2, pp. 178-183.
2. Есин Н.В. *Синтез и исследование наночастиц Ni в матрице пористого Al₂O₃* // **Международная научная конференция "Ломоносов-2004"**, Москва, 12-15 апреля, 2004, с. 302.
 3. Есин Н.В. *Синтез и исследование наночастиц Ni в матрице пористого Al₂O₃* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, Москва, 13-24 апреля, 2004, с. 52.
 4. Napolskii K.S., Esin N.V., Garshev A.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous anodic alumina films as nanoreactors for preparation of one-dimensional nanoparticles* // **MSU-HTSC VII, International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, Moscow, Russia, June 20-25, 2004, P-133.
 5. Колесник И.В., Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Тертьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия* // **IV Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, Россия, 19-24 сентября, 2004, с.322.
 6. Колесник И.В., Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Тертьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия* // **V Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, Россия, 3-5 октября, 2004, с. 133.
 7. Напольский К.С., Есин Н.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Тертьяков Ю.Д. *Синтез и исследование анизотропных наночастиц в пленках пористого оксида алюминия* // **1-я всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2004»**, Москва, 16-17 декабря, 2004, с. 90.
 8. Есин Н.В. *Синтез упорядоченных нанонитей Ni в матрице пористого Al₂O₃* // **Международная научная конференция "Ломоносов-2005"**, Москва, 12-15 апреля, 2005, с. 421.
 9. Napolskii K.S., Esin N.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Preparation of ordered magnetic nanowire arrays using porous alumina templates* // **MISM-2005**, Moscow, Russia, June 25-30, 2005, 26PO-8-1, p. 72.
 10. Есин Н.В., Напольский К.С., Елисеев А.А. *Синтез и свойства магнитных наноструктур в пленках пористого оксида алюминия* // **XVI Менделеевская конференция молодых ученых**, Уфа, Россия, 24-28 апреля, 2006, с. 21.

Нанофаза воды в системах на основе наноалмаза

Ефремова М.М.

Руководитель: д.х.н., проф. Коробов М.В.

Консультанты: к.х.н. Богачёв А.Г., к.х.н. Авраменко Н.В.

Первичные углеродные наночастицы (нанотрубки, наноалмазы, фуллерены) обладают хорошими медицинскими, каталитическими и электрофизическими свойствами. Проблема получения водных и неводных дисперсий наноалмаза (НА) размером 5 нм (первичные частицы) была решена в начале XXI века [1]. В настоящей работе на пастах, полученных концентрированием водных дисперсий НА, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружен эффект образования нанофазы воды. На ДСК кривых плавления образцов фиксировалось два пика, соответствующие плавлению нанофазы воды и объёмной воды. Пик плавления нанофазы воды появлялся при температуре на 7-9 градусов ниже температуры плавления объёмной воды и хорошо воспроизводился.

Понижение температуры плавления вещества связано с размером частиц уравнением Гиббса - Кельвина. Этот эффект подтверждён и описан в литературе для плавления металлических наночастиц [2], для плавления различных жидкостей, находящихся в пористых материалах [3] и т.д.

Из данных ДСК можно определить массу наноразмерной воды на единицу массы углеродного материала, энтальпию плавления нановоды и размер нанофазы. Содержание нанофазы воды в пасте НА является постоянным до тех пор, пока в системе присутствует объёмная фаза воды. В системе D₂O – НА оба пика плавления симбатно на 3,8°C сдвигаются вправо относительно пиков в системе H₂O – НА. Экспериментально определили, что второй пик на ДСК кривых появляется в широком интервале pH = 1-12.

Возможность образования нанофазы воды зависит от размера углеродных наночастиц, от их природы и от типа «растворителя». При увеличении размеров частиц пик плавления нанофазы сдвигается в сторону более высоких температур. Эффект обнаружен в водных пастах фуллерена C₆₀. Эффект не наблюдается для водных гелей шунгита и графита и не появляется при замене воды на ДМСО и гексан.

Проведенные эксперименты позволяют предположить, что нанофаза воды адсорбирована на поверхности углеродных наночастиц и оценить параметры адсорбционного слоя.

Эффект в пастах НА исчезает при pH < 1. Из экспериментов по динамическому светорассеянию известно, что в кислых средах частицы НА агрегируют, и дисперсия теряет устойчивость. По результатам работы можно высказать предположение, что углеродные системы, в которых образуется НФВ, способны к образованию устойчивых водных дисперсий.

ДСК может служить удобным инструментом для предсказания устойчивости дисперсий различных углеродных материалов.

Литература:

1. Eiji Osawa, NanoCarbon Research Institute, Toudai Kashiwa Venture Plaza, 5-4-19, Kashiwa –no-ha, Kashiwa, 277-0882, Chiba (Japan).
2. Lai S.L., Guo Y.O., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements // *Physical Review Letters*, 1996, v.77, №1.
3. Hansen E.W., Schmidt R., Stocker M. Pore Structure Characterization of Porous Silica by ¹H NMR Using Water, Benzene, and Cyclohexane as Probe Molecules // *J. Phys. Chem.*, 1996, v.100, №27.

Публикации студента:

1. Успенская И.А., Ваковская З.С., Ефремова М.М., Ковба М.Л., Емелина А.Л., Доброхотова Ж.В., Горюшкина Ю.В., Тифлова Л.А., Попова А.А., Монаенкова А.С. *Термодинамические свойства Ln₂BaO₄ (Ln = Sm, Dy, Ho)* // **Журнал физической химии**, 2006, т.80, №4, с.622.
2. Ефремова М.М. *Фазовые равновесия в системе Sm-Ba-Cu-O* // «**Ломоносов-2004**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва, МГУ.
3. Efremova M.M., Emelina A.L., Kovba M.L., Voskov A.L., Vakhovskaya Z.S., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic properties of non-superconductive phases in Ln-Ba-Cu-O (Ln=Gd,Sm) systems* // MSU HTSC VII, Moscow.
4. Ефремова М.М. *Термохимические исследования твёрдых растворов Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Физическая химия», апрель 2005, Москва, МГУ.
5. Ефремова М.М., Емелина А.Л. *Синтез и исследование термодинамических свойств в системе Sm₂O₃-BaO-CuO* // **XV-ая менделеевская школа-конференция студентов химиков**, май 2005, Волгоград.
6. Горюшкина Ю.В., Тифлова Л.А., Попова А.А., Монаенкова А.С., Ефремова М.М., Емелина А.Л. *Термохимические свойства Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y, (x=0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8)* // XV Международная конференция по химической термодинамике в России, (RCCT2005), июль 2005, Москва.
7. Ефремова М.М. *Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе Sm-Ba-O* // «**Ломоносов-2006**», Секция «Физическая химия», апрель 2006, Москва, МГУ.
8. Ефремова М.М. *Нанофаза воды в системах на основе наноалмаза* // «**Ломоносов-2007**», Секция «Физическая химия», апрель 2007, Москва, МГУ.
9. Коробов М.В., Авраменко Н.В., Богачев А.Г., Ефремова М.М., Рожкова Н.Н., Осава Е. *Использование ДСК – калориметрии для исследования наносистем: нанофаза воды в углеродных гелях и дисперсиях* // **XVI Международная конференция по химической термодинамике в России(RCCT2007)**, июль 2007, Суздаль.
10. Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G., Efremova M.M., Rozhkova N.N., Osawa E. *Nanophase of water in nano-diamond and fullerene gels and dispersions* // **IWFAC - 2007**, June 2007, S.Petersburg.

Синтез и исследование наноструктур на основе диоксида титана

Гаврилов А.И.

Руководитель: д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.

В последнее десятилетие большой интерес вызывает дизайн и получение функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это, безусловно, относится к системам на основе диоксида титана. Более того, было показано, что управление архитектурой TiO_2 на наноуровне может приводить к значительному улучшению функциональных свойств. Так, по литературным данным, нанотрубки на основе диоксида титана могут применяться для генерации водорода, а также в качестве высокоселективного газового сенсора на водород. Также, все более актуальным становится допирование диоксида титана различными металлами/ионами металлов - так называемые "фотокатализаторы нового поколения", что приводит к значительному улучшению фотокаталитических свойств системы (увеличению фотоэлектрической и фотохимической производительностей). В настоящей работе для допирования был выбран ион цинка, добавление которого позволяет улучшить фотокаталитические свойства образца. В связи с этим, *цель настоящей работы* - синтез гидротермальным методом и методом сверхкритической сушки геля наноструктур на основе диоксида титана, изучение их свойств и возможности применения в качестве высокоселективных фотокатализаторов.

Гидротермальной обработкой наноразмерного анатаза в среде 10.0 М NaOH с последующим ультразвуковым диспергированием в 0.1 М растворе HCl получены нанотрубки на основе TiO_2 с внутренним диаметром ~ 6 нм, внешним диаметром ~ 8 нм и длиной ~ 60 -400 нм. По данным микроэлектронной дифракции установлено, что синтезированные тубулярные структуры представляют собой титановую кислоту состава $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Термическая обработка нанотрубок приводит к изменению фазового состава и морфологии продукта – наблюдается образование наночастиц фазы TiO_2 (B) игольчатой формы.

Гидротермальной обработкой аморфного геля $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в 10.0 М растворе NaOH получены наностержни титаната натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), которые после ультразвукового диспергирования в 0.1 М растворе HCl за счет ионного обмена переходят в наностержни титановой кислоты $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Установлено, что наностержни $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ растут преимущественно в 2-х направлениях: вдоль оси a [100] и оси c [001]. При термической обработке двумерные каркасы наностержней $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (в токе водорода) и $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (на воздухе) переходят в трехмерные решетки соединения $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ и метастабильной фазы TiO_2 (B), соответственно.

Мезопористые наноразмерные аэрогели на основе TiO_2 , а также твердые растворы состава $\text{Zn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$ с содержанием Zn до 10 мол % и размером частиц от 13 до 17 нм были получены с использованием золь-гель метода, дополненного высокотемпературной сверхкритической сушкой в изопропанол. Методом электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции

показано, что внедрение атомов Zn в структуру анатаза не приводит к заметной деформации кристаллической структуры. Фотокаталитическая активность синтезированных порошков аэрогелей в реакции деградации фенола в воде наибольшая для образцов анатаза, не содержащая Zn, и для образцов $Zn_{1-x}Ti_xO_{2-x}$ со значительным содержанием цинка (5,0 и 10 мол %).

Публикации студента:

1. Мескин П.Е., Иванов В.К., Гаврилов А.И., Афанасьев Д.Р., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. *Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии* // **Неорганические материалы**, 2004, Т. 40, № 10, стр. 1208-1215.
2. Гаврилов А.И., Гаршев А.В., Ковнир К.А., Чурагулов Б.Р., Коленько Ю.В., Третьяков Ю.Д. *Гидротермальный синтез одномерных (1D) наноструктур Na_xTiO_2* // **Известия Академии Наук. Серия химическая**, 2005, №1, стр. 71-73.
3. Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Pavel E. Meskin, Bulat R. Churagulov, Michel Bouchard, Christophe Colbeau-Justin, Oleg I. Lebedev, Gustaaf van Tendeloo, Masahiro Yoshimura. *Structural, textural, and electronic properties of a nanosized mesoporous $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$ solid solution prepared by a supercritical drying route* // **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, V.109, p. 20303-20309.
4. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Bulat R. Churagulov, Kirill A. Kovnir, Masahiro Yoshimura. *Supercritical Drying Synthesis, Structural, and Electronic Properties of a Novel Mesoporous Zn/TiO₂ Nanocomposite* // **4th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP3-IV) Book of proceedings**. 2005, V.4, p. 176-178.
5. Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Johannes Frantti, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Gustaaf Van Tendeloo, Masahiro Yoshimura. *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide* // **Journal of Physical Chemistry B**, 2006, V.110, p. 4030-4038.
6. Kolen'ko Yu.V., Gavrilov A.I., Garshev A.V., Churagulov B.R. *Formation of titanium dioxide nanotubes and nanorods under hydrothermal condition* // **Sixth International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR)**, 2004, Mysore, India.
7. Гаврилов А.И., Коленько Ю.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез и исследование одномерных наноструктур Na_xTiO_2* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, ноябрь 2004, Звенигород.
8. Гаврилов А.И. *Синтез и исследование наностержней метастабильной фазы TiO_2 (B) и натрий-титановой бронзы $Na_{0,57}Ti_2O_4$* // «**Ломоносов -2005**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
9. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Shaporev A.S., Ivanov V.K., Churagulov B.R. *Ultrasonically-assisted and microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline titania* // **10-th European Conference on Solid State Chemistry**, 2005, Sheffield, The United Kingdom.

10. Гаврилов А.И. *Гидротермальный синтез и исследование одномерных (1 D) наноструктур диоксида титана* // **XV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, апрель 2005, Волгоград, Россия.
11. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Bulat R. Churagulov, Masahiro Yoshimura. *Synthesis by a Hydrothermal route and Characterisation of Nanorods Based on Titanium Dioxide* // **The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005)**, 2005, Honolulu, USA.
12. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Kirill A. Kovnir, Alexei V. Garshev, Bulat R. Churagulov. *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide* // **Seventh International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR)**, 2006, Sendai, Japan.
13. Гаврилов А.И. *Разработка новых методов получения и применения нанокристаллических материалов на основе диоксида титана* // **Конкурс инновационных проектов студентов и аспирантов «Индустрия наносистем и материалы»**, 2006, Зеленоград.

Возможности метода ДСК для изучения термодинамических свойств пивалатов самария и гадолиния

Грошева А.А

Руководители: к.х.н., н.с. Емелина А.Л., к.х.н., доцент Успенская И.А.

Комплексы металлов с органическими лигандами являются перспективными прекурсорами при синтезе функциональных оксидных материалов. В частности, соединения данного класса широко используются для получения оксидных покрытий при термическом разложении реагентов в MOCVD и золь-гель методах. Поиск наилучших (с точки зрения образования полезных продуктов) условий термолитиза таких комплексов является обязательным этапом разработки технологии получения интересующих материалов.

Альтернатива традиционному эмпирическому подходу при решении этой задачи - построение термодинамической модели интересующего процесса. Настоящая работа посвящена исследованию возможностей метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) как основного источника экспериментальных данных для определения параметров такой модели. В качестве объектов в работе использовались изоструктурные комплексные пивалаты самария и гадолиния ($[M_2(OOCC(CH_3)_3)_6(НООСС(CH_3)_3)_6]$, где $M=Sm, Gd$).

Для корректного прогноза термического поведения изучаемых веществ в различных условиях необходимо наличие информации о термодинамических функциях всех участников протекающих реакций. Конечными продуктами распада изученных в работе комплексов являются оксиды соответствующих металлов (M_2O_3 , где $M=Sm, Gd$), чьи свойства хорошо изучены и имеются в справочной литературе. Основной проблемой является скудный объем информации по исходным комплексам и промежуточным продуктам их распада. Использование традиционных методов определения термодинамических свойств в отношении подобных объектов связано с рядом методических трудностей. В этой связи представляет интерес возможность получения необходимых экспериментальных данных альтернативными методами, в частности - ДСК.

В настоящей работе измерения теплоемкости пивалатов самария и гадолиния проводились в интервале температур 123-323K на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 *F1 Phoenix* фирмы NETZSCH. Аппроксимация полученных данных модифицированными функциями Эйнштейна с последующей экстраполяцией на низкие температуры позволила оценить значения стандартных энтропий, приведенных энергий Гиббса и приращение энтальпии изученных веществ.

Выведены формулы для расчета энтальпий реакций по результатам измерений тепловых эффектов (ДСК) с учетом изменения химической переменной ξ . На примере реакции распада малахита рассмотрены особенности расчета энтальпий процессов, сопровождающихся образованием газообразных продуктов, проанализированы возможные источники дополнительных тепловых эффектов,

подобраны условия проведения эксперимента. Оценены энтальпии первой стадии реакций разложения комплексных пивалатов самария и гадолиния.

Публикации студента:

1. Pentin I.V., Grosheva A.A., Kozhemyakina N.V. The miscibility gap in cadmium, mercury and zinc telluride systems: Theoretical description // **Calphad**, 2005, Vol.30, №2, p.191-195
2. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системе CdTe-ZnTe* // «**Ломоносов-2004**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва, МГУ, **1**, с. 299
3. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системе CdTe-ZnTe* // **Всероссийского симпозиума «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюция сложных систем»**, апрель 2004, Москва, с. 90
4. Грошева А.А., Пентин И.В. *Фазовые равновесия в полупроводниковых системах типа AIBIV* // XIV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 80-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского, 2004, Екатеринбург, с.158-159
5. Pentin I.V., Grosheva A.A., Gribanov A.V., Molchanova L.V., Uspenskaya I.A. *Miscibility gap in ZnTe-CdTe solid solution* // «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**» (MSU-HTSC VII), Moscow, June 2004, P 114.
6. Грошева А.А. *Расплавление твердых растворов в системах CdTe-ZnTe, HgTe-ZnTe* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Физическая химия», апрель 2005, Москва, МГУ, **2**, с. 157
7. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системах CdTe-ZnTe, HgTe-ZnTe* // **XV-ая Менделеевская конференция молодых ученых**, апрель 2005, Волгоград, с. 28
8. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системах теллурид кадмия-теллурид цинка, теллурид ртути-теллурид цинка* // **XV Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященная 85-летию Уральского государственного университета им. А. М. Горького**, 2005, Екатеринбург, с. 205.
9. Грошева А.А. Исследование термического распада комплексных пивалатов железа(III) и самария(III) методом ДСК // «**Ломоносов-2006**», Секция «Физическая химия», апрель 2006, Москва, МГУ, **1**, с. 134.
10. Грошева А.А. Изучение термического распада комплексных пивалатов железа(III) и самария(III) методом дифференциальной сканирующей калориметрии // **XVI Менделеевская конференция молодых ученых**, апрель 2006, Уфа.
11. Грошева А.А. *Изучение термолиза комплексных пивалатов методами ДСК и ТГ* // «**Ломоносов-2007**», Секция «Физическая химия», апрель 2007, Москва, МГУ, с. 442

Синтез и свойства новых слоистых оксогалогенидов висмута

Кульбакин И.В.

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

Слоистые перовскиты на основе соединений висмута привлекают пристальный интерес уже на протяжении многих лет в связи с важными проявляемыми физико-химическими свойствами. Представители этого класса соединений известны как сегнетоэлектрики, ионообменники, сверхпроводники, ионные проводники, катализаторы селективного окисления углеводородов и т.д. Наиболее изученной группой соединений данного типа являются фазы Ауривиллиуса, построенные чередованием флюоритоподобной $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и перовскитоподобной $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ ($\text{A} = \text{Bi}$, РЗМ, ЩЗМ, ЩМ; $\text{B} = \text{Ti}$, Nb, Mo, Ta, W, Te и т.д.) прослойк, их чередование в слоистых структурах сопровождается появлением сегнетоэлектрических свойств. Однако химический состав фаз Ауривиллиуса существенно ограничен, причем варьирование химического состава - ограничено невозможностью гетеровалентного замещения Bi^{3+} в слоях $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и конечным набором катионов, заполняющих позиции B перовскитоподобного слоя. Один из путей решения этой проблемы - создание соединений со структурами, производными от фаз Ауривиллиуса, которые включают дополнительные модифицирующие анионные прослойки, например, галогенидные или (что более перспективно) металл-галогенидные.

Целью работы была попытка поиска аналогов соединений $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$, варьируя состав ППС и металл-галогенидную анионную прослойку, а также $\text{Bi}_4\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$, варьируя состав ФПС и ППС.

В ходе работы была получена серия новых оксогалогенидов висмута с предсказанными структурами $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Q}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Z}_2$ ($\text{QZ} = \text{KBr}$, RbCl , RbBr , CsCl , CsBr), $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Q}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Z}_2$ ($\text{QZ} = \text{RbBr}$, CsCl), $\text{Bi}_4\text{Li}_{0.12}\text{W}_{0.88}\text{Q}_{0.6}\text{O}_8\text{Z}_2$ ($\text{QZ} = \text{RbBr}$, CsCl), $\text{Bi}_{3.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Nb}_{0.6}\text{W}_{0.4}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_8\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{PЗМ}$, Sb), $\text{Bi}_{4.5}\text{Ln}_{0.5}\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{PЗМ}$, Sb), $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Cl}_2$. Кроме этого, получен оксохлорид $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$, относящийся к ранее не известному структурному типу. Их структура соответствует чередованию флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$, перовскитоподобных $[\text{BiTi}_{1.8}(\text{W}/\text{Mo})_{0.2}\text{O}_7]$ и CsCl -подобных $[\text{Q}_{0.6}\text{Z}_2]$. По данным исследования методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ ЛИ), все полученные соединения, как и прототипные фазы Ауривиллиуса, при комнатной температуре обладают нецентросимметричной структурой. Сигнал ГВГ обратимо исчезает в интервале температур 680 - 750°C, что коррелирует с точкой Кюри «прародительской» фазы Ауривиллиуса $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_9$ ($T_C = 730^\circ\text{C}$). $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$ испытывает фазовый переход при температуре несколько ниже (510°C). Следует отметить, что точки перехода в центросимметрическое состояние полученных оксобромидов устанавливались путем аппроксимации зависимости сигнала от температуры вблизи точки перехода ввиду распада окисления оксобромидов при высокой температуре.

Методом диэлектрической спектроскопии показано, что три из полученных оксогалогенидов относятся к классу сегнетоэлектриков, причем температуры сегнетоэлектрического перехода согласуются с полученными методом ГВГ ЛИ в пределах погрешности ± 30 °С, однако исследованию методами диэлектрической спектроскопии испытывает сложности вследствие реакции веществ со стандартными материалами электродов (Ag, Pt, Ru).

Тестирование ранее обнаруженных оксогалогенидов $\text{Bi}_{10}\text{Ti}_{3.8}\text{Mo}_{0.2}\text{Cs}_{0.6}\text{O}_{22}\text{Cl}_3$ и $\text{Bi}_5\text{Ti}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{Rb}_{0.6}\text{O}_{11}\text{Br}_2$ методом ЛРСА подтвердило элементный состав соединений, однако ввиду сложности элементного состава величина ошибки измерения составляет порядка 20%.

Публикации студента:

1. Кульбакин И.В. *Поиск новых слоистых перовскитов на основе оксогалогенидов висмута* // «**Ломоносов 2005**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ, стр.440-441.
2. Кульбакин И.В. *Поиск новых слоистых перовскитов на основе оксогалогенидов висмута* // **XV-ая менделеевская школа-конференция студентов химиков**, май 2005, Волгоград.
3. Кульбакин И.В. *Синтез и свойства новых слоистых оксогалогенидов висмута* // «**Ломоносов 2006**», Секция «Неорганическая химия», апрель 2006, Москва, МГУ.

Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$

Кушнир С.Е.

Руководители: к.х.н., ассистент Зайцев Д.Д., д.х.н., доцент Казин П.Е.

Электрическое сопротивление манганита лантана-стронция (LSMO) со структурой перовскита зависит от внешнего магнитного поля – это так называемый эффект колоссального магнетосопротивления. Общее магнетосопротивление материала можно дополнительно увеличить за счёт эффекта туннельного магнетосопротивления, получив композит с тонкими прослойками из диэлектрической матрицы между проводящими ферромагнитными частицами манганита. В качестве такого композита может выступать стеклокерамический материал, полученный непосредственной кристаллизацией исходного оксидного стекла.

Целью данной работы являлся синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе LSMO путём кристаллизации из стекла и исследование их свойств.

В ходе выполнения работы были синтезированы аморфизованные предшественники в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3$ (I), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ (II), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (III), $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (IV) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO-MnO}_x\text{-SiO}_2$ (V). Аморфизацию проводили быстрой закалкой оксидного расплава, полученного в печи или с использованием плазменной дуговой горелки. Стеклокерамические композиты синтезировали при помощи термической обработки полученных предшественников при температуре 600 – 1250°C.

Был изучен фазовый состав, микроструктура, магнитные и магнеторезистивные свойства полученных образцов. Показано наличие фазы LSMO в синтезированной стеклокерамике. Образцы стеклокерамики, полученной в системах I-IV, не обладают магнеторезистивными свойствами. Высокое сопротивление образцов, при значительном содержании фазы LSMO, по-видимому, указывает на отсутствия перколяции фазы LSMO.

Композиты, синтезированные в системе V, проявляют выраженный магнеторезистивный эффект. Рентгенофазовый анализ этих образцов показывает, что они содержат фазу LSMO и силикат лантана. С увеличением температуры термообработки в образцах наблюдается увеличение содержания манганита и уменьшение его параметра элементарной ячейки, что говорит об увеличении содержания стронция в нём, а также формирование дополнительной фазы $\text{Sr}_2\text{MnSi}_2\text{O}_7$. По данным сканирующей электронной микроскопии, в образцах, отожжённых при температурах 1100-1200°C, наблюдается перколяция фазы LSMO.

Были проведены измерения полевой зависимости намагниченности образцов, отожжённых при различных температурах. Синтезированные образцы являются мягкими ферромагнетиками. Намагниченность насыщения образцов возрастает с увеличением температуры термообработки, что связано с увеличением количества фазы манганита. Максимальная намагниченность (при 9100 Э) образцов стеклокерамики достигает величины 20 э.м.е./г. В композитах, полученных в

системе V величина отрицательного магнетосопротивления достигает 6.5% при температуре 77 К и напряженности магнитного поля 2000 Э.

Публикации студента:

1. Dmitri D. Zaitsev, Pavel E. Kazin, Ekaterina A. Gravchikova, Lev A. Trusov, Sergey E. Kushnir, Yuri D. Tretyakov, Martin Jansen *Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine $SrFe_{12}O_{19}$ particles* // **Mendeleev Communications**, 2004, №4, p.171-173.
2. Zaitsev D.D., Kushnir S.E., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of the $SrFe_{12}O_{19}$ -based magnetic composites via boron oxide glass devitrification* // **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2006, №301, p.489-494.
3. Зайцев Д.Д., Васильев А.В., Кушнир С.Е., Казин П.Е., Петров Н.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Получение магнеторезистивного композита на основе $(La,Sr)MnO_{3-x}$ из боратного стекла* // **Доклады Академии Наук**, 2007, т. 412, № 4, с. 498-499.
4. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез и магнитные свойства стеклокерамики на основе гексаферрита свинца и стронция* // **XI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2004»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва, МГУ.
5. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of magnetic glass-ceramics containing fine $SrFe_{12}O_{19}$ particles* // **7-th International Workshop "High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering"**, июнь 2004, Москва, МГУ.
6. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез и магнитные свойства стеклокерамики на основе гексаферрита свинца и стронция* // **Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**, апрель 2004, Москва.
7. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стекла* // **IV школа-семинар "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, Ноябрь, 2004, Звенигород.
8. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стёкол* // **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2005»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
9. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic composites containing $SrFe_{12}O_{19}$ submicroparticles from the oxide glasses* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Июнь 2005, Москва, МГУ.
10. Кушнир С.Е. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стекла* // **XV Менделеевская школа-конференция молодых учёных**, апрель 2005, Волгоград.

11. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Получение магнитных композитов с различным содержанием гексаферрита стронция в системе $SrFe_{12}O_{19}$ - SrB_2O_4* // **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2005, Звенигород.
12. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез магнитных стеклокерамических композитов, содержащих $(La,Sr)MnO_{3-x}$* // **XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2006»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва, МГУ.
13. Kushnir S.E. *Preparation of the $SrFe_{12}O_{19}$ -based magnetic composites via boron oxide glass devitrification.* // **III школа-конференция молодых учёных по химической синергетике**, июль 2006, Москва.
14. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of $SrFe_{12}O_{19}$ or $(La,Sr)MnO_{3-x}$ based magnetic composites from the oxide glasses* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, июнь 2006, Санкт-Петербург.
15. Трусов Л.А., Гравчикова Е.А., Кушнир С.Е., Иванова А.С. *Синтез магнитных наноматериалов кристаллизацией оксидных стёкол* // **Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов "Индустрия наносистем и материалы"**, сентябрь 2006, Зеленоград.
16. Кушнир С.Е., Васильев А.В., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Синтез магниторезистивных стеклокерамических композитов на основе манганитов* // **VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, ноябрь 2006, Астрахань.
17. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А., Гравчикова Е.А., Кушнир С.Е., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокompозиты на основе гексаферрита стронция* // **VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, ноябрь 2006, Астрахань.
18. Кушнир С.Е., Васильев А.В., Зайцев Д.Д. *Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе манганитов* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2007»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва, МГУ.
19. Васильев А.В., Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе манганита лантана-стронция* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2007»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва, МГУ.

Синтез нанотетраподов ZnO

Ляпина О. А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранов А.Н.

Оксид цинка является одним из обещающих полупроводниковых материалов благодаря наличию уникальных оптических, электрических и пьезоэлектрических свойств. В последнее время изучение нанокристаллического ZnO особенно актуально, что связано с его возрастающим применением в лазерах, светодиодах, коротковолновой оптоэлектронике. Варьирование характеристик nano-ZnO осуществляется путём контроля формы и размеров получаемых структур. Одна из разновидностей квазиодномерного оксида цинка – нанотетраподы, для которых сочетание особой геометрии со свойствами ZnO вызывает особый интерес к их потенциальным возможностям.

Синтез нанотетраподов ZnO методом осаждения и роста из газовой фазы осуществлялся в кварцевом реакторе в горизонтальной трубчатой печи при 700⁰С. Газотранспортную функцию выполнял вводимый поток Ar/O₂ (10% O₂). В качестве исходного вещества использовался порошок Zn, помещённый в центр реактора, а осаждение производилось на Si-подложки {100}. Полученное вещество исследовалось методами рентгенофазового анализа, сканирующей (SEM) и просвечивающей (TEM) электронной микроскопии, электронной дифракции, катодо- и фотолюминесценции. Проводящие свойства тетраподов, выращенных на низкоомной Si-подложке, измерялись двухконтактным способом.

Исследования показали, что синтезированные кристаллы имеют гексагональную вюрцитную структуру с параметрами элементарной ячейки $a = 3.240(3) \text{ \AA}$, $c = 5.184(5) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными значениями. По результатам TEM и SEM полученные нанотетраподы ZnO являются монокристаллическими и характеризуются различными размерами и формой наконечников, что определяется положением подложки относительно источника Zn и соотношением давления реакционных паров Zn/кислород. С уменьшением количества используемого порошка Zn концы стержней меняют гексагональные утолщения на вытянутые заострённые окончания. Фотографии SEM порошков, образующихся в ходе синтеза за пределами подложек, показывают структуры, по своей морфологии напоминающие отдельные стержни тетраподов. Выяснено, что присутствие золотых частиц (20-100нм), предварительно напылённых на Si подложку, слабо влияет на рост тетраподов, так как рост происходит в газовой фазе над подложкой, а диаметр стержней (300-800 нм) не соответствует размерам золотых частиц, и на их вершинах не наблюдаются капли катализатора. Сделано предположение, что тетраподы растут по VS-механизму и контроль размера их стержней труднее осуществим, чем для вертикальных структур, растущих перпендикулярно поверхности подложки.

В спектрах катодолуминесценции наблюдаются два пика, один из которых находится в УФ-области и отвечает за рекомбинацию свободных экситонов, а другой – в области зелёного излучения, что свидетельствует о наличии в тетраподах вакансий по кислороду. Следует отметить, что чем большую плотность кислородных вакансий имеют наноструктуры, тем более высокой

электропроводностью они обладают. Для измерения проводящих свойств были взяты тетраподы с заострёнными концами, выращенные на низкоомной Si-подложке. Полученные значения сопротивления наноструктур составляют 250-300 кОм.

Публикации студента:

1. Orlov A.V., Vanetsev A.S., Kovalenko A.A., Lyapina O.A., Tret'yakov Yu.D. *Manufacture of High-Density BaCeO₃ -Based Ceramics Using Microwave Processing* // **Doklady Chemistry**, 2005, Vol.403, Part 1, p.118–120.
2. Ляпина О.А. *Получение порошков BaCe_{1-X}Y_XO_{3-δ} (X = 0,3-1) керамическим методом и определение границ твёрдого раствора в системе BaCeO₃-Y₂O₃* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
3. Ляпина О.А. *Порошки BaCe_{1-X}Y_XO_{3-δ} (X =0, 0.005, 0.01, 0.02) с различной химической предысторией* // «**XV Менделеевский конкурс студентов-химиков**», Секция «Неорганическая химия и материаловедение», апрель 2005, Волгоград, ВГТУ.
4. Ляпина О.А. *Синтез нанотетраподов ZnO* // «**Ломоносов-2007**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва, МГУ.
5. Orlov A.V., Vanetsev A.S., Kovalenko A.A., Lyapina O.A., Tret'yakov Yu.D. *Manufacture of High-Density BaCeO₃ -Based Ceramics Using Microwave Processing* // **Doklady Chemistry**, 2005, Vol.403, Part 1, p.118–120.

Получение металлических инвертированных фотонных кристаллов

Саполетова Н.А.

Руководители: асп. Напольский К.С., к.х.н., асс. Елисеев А.А.

В настоящее время исследования фотонных кристаллов (ФК) принадлежат к числу молодых и бурно развивающихся направлений физики конденсированных сред, оптики и материаловедения. Фотонные кристаллы – это материалы, структура которых характеризуется строго периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длиной волны света. Такие структуры обладают оптической запрещенной зоной, возникновение которой является следствием брэгговского отражения электромагнитных волн на периодическом возмущении профиля диэлектрической проницаемости. Период модуляции диэлектрической проницаемости определяет энергетическое положение запрещенных зон (длину волны отражаемого излучения), тогда как ширина запрещенных зон определяется контрастом диэлектрических проницаемостей. Одним из способов создания периодической модуляции диэлектрической проницаемости является получение ФК на основе монодисперсных микросфер, которые при определенных условиях образуют плотнейшую шаровую упаковку (ПШУ). В последнее время получили распространение инвертированные фотонные кристаллы (ИФК), которые получают заполнением пустот синтетических ФК требуемым веществом с последующим удалением матрицы. Эти структуры позволяют получить большой контраст диэлектрических проницаемостей, что необходимо для получения полной запрещенной зоны. Синтез ИФК с комбинированными оптическими и, например, магнитными, люминесцентными, электрохромными, сегнетоэлектрическими и др. свойствами может привести к созданию материалов, не имеющих в настоящее время аналогов, ввиду возможности как прямой, так и/или обратной связи между оптическими свойствами фотонных кристаллов и функциональными свойствами внедренного вещества.

В рамках данной работы были получены металлические инвертированные фотонные кристаллы (МИФК) на основе никеля и кобальта. На первом этапе работы была разработана новая методика получения ФК на основе полистирольных микросфер (ПМ) на проводящих подложках (ITO, Au), включающая одновременное вертикальное и электрохимическое осаждение. Предложенный метод синтеза позволяет получать ФК высокого качества на большой площади. Исследование спектров пропускания полученных ФК выявило наличие фотонной запрещенной зоны, положение которой сдвигается в более высокоэнергетическую область спектра при увеличении угла падения пучка света на образец.

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза МИФК путем электрокристаллизации различных металлов (Ni, Co, Ag, Cu) в пустоты ПШУ ПМ с последующим растворением матрицы в толуоле. Следует отметить, что использованный подход позволяет добиться наиболее полного заполнения пустот ФК требуемым веществом, что не

достижимо при использовании стандартных методов пропитки. По данным СЭМ полученные МИФК обладают упорядоченной структурой и характеризуются малым количеством дефектов. Для выявления взаимосвязи между структурой пленок и их функциональными свойствами синтезированные образцы были исследованы различными аналитическими методами: малоугловое рассеяние поляризованных нейтронов, СЭМ, Уф-вид. спектроскопия, РФА, дифракция лазерного излучения, SQUID-магнетометрия.

Публикации студента:

1. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretuakov Yu.D., Kynast U. *The synthesis of monodisperse trioctylphosphine oxide-capped EuF₃ nanoparticles* // **Optical Materials**, 2006, Vol. 28, issue 6-7, p.606-609.
2. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretuakov Yu.D., Kynast U. *The synthesis of EuF₃/TOPO nanoparticles* // **Materials Science and Engineering: C**, 2005, Vol. 25, issue 5-8, p.549-552.
3. Chernysheva M.V., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretuakov Yu.D., Goernert P. *Formation of ordered cobalt nanowire arrays in the mesoporous silica channels* // **Pure and Applied Chemistry**, 2006, Vol. 78 (9): p.1749-1757.
4. Gorelsky S.I., Ilyukhin A.B., Kholin P.V., Kotov V.Yu., Lokshin B.V., Sapoletova N.A. *Dihydrohexacyanoferrates of N-heterocyclic cations* // **Inorganica Chimica Acta**, 2007, Vol. 360, p.2573–2582.
5. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Магнитные свойства наночастиц γ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **Письма в ЖЭТФ**, том 85, вып.9, с.538-543.
6. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Колесник И.В., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование слоистых двойных гидроксидов в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2004"**, Москва, апрель, 2004.
7. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Колесник И.В., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование слоистых двойных гидроксидов в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам "Ломоносов-2005"**, Москва, апрель, 2005, с. 460-461.
8. Саполетова Н.А. *Получение магнитных наночастиц кобальта на основе мезопористого оксида кремния* // **Международная научная конференция "Ломоносов-2006"**, Москва, апрель, 2006, с.461.
9. Саполетова Н.А. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **Современные проблемы неравновесной и эволюции сложных систем**, Москва, апрель, 2004, с.120.
10. Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Nikiforov M.P., Lukashin A.V., Tretuakov Yu.D. *The Use of Mg-Al layered double hydroxides as a matrix for preparation of depot pharmaceuticals* // **MSU-HTSC VII, International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, Moscow, Russia, June 20-25, 2004, P-137.
11. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Колесник И.В., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания*

- лекарств пролонгированного действия* // **Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении**, Воронеж, октябрь, 2004, с. 90.
12. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Колесник И.В., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Звенигород, ноябрь, 2004, с. 51.
 13. Саполетова Н.А., Елисеев А.А. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **XV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, Волгоград, апрель, 2005, с. 57.
 14. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kynast U., Muenster F.H. *The synthesis of EuF₃ monodispersed nanoparticles covered with TOPO* // **Proceeding of the Spring Meeting "E-MRS 2005"**, May 31-June 3, 2005, Strasbourg, France, C-12/12.
 15. Sapoletova N.A., Nikiforov M.P., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Use of Mg-Al layered double hydroxides as a matrix for preparation of depot pharmaceuticals* // **Proceeding of the Spring Meeting "E-MRS 2005"**, May 31-June 3, 2005, Strasbourg, France, H-17/18.
 16. Саполетова Н.А., Елисеев А.А. *Получение магнитных наночастиц кобальта на основе мезопористого оксида кремния* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, Уфа, апрель, 2006, с.28.
 17. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Developing Ordered Magnetic Nanowire arrays in one-dimensional solid state nanoreactors* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, Moscow, June, 2005, p. 74.
 18. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Eckerlebe H. *Chemical design of anisotropic nanostructures in one-dimensional solid state nanoreactors* // **Proceeding of the Spring Meeting "E-MRS 2006"**, Nice, France, May 29-June 2, A-358.
 19. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., N.A. Sapoletova, Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Chemical design of magnetic nanocomposites* // **International Conference on Magnetism**, Japan, Kyoto, August, 2006, p.215.
 20. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Developing ordered magnetic nanowire arrays in one-dimensional solid state nanoreactors* // **7th International Conference Solid State Chemistry**, 2006, Czech Republic, Pardubice, September 24-29, p. 73.
 21. Саполетова Н.А. *Получение анизотропных наночастиц FePt в матрице пористого оксида алюминия, полученного анодным окислением* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова**, Москва, январь, 2007, с.47-49.

Газофазный синтез нелетучих координационных соединений РЗЭ(III) как метод осаждения тонких пленок люминесцентных материалов

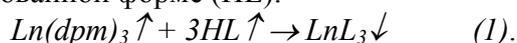
Уточникова В.В.

Руководители: асп. Котова О.В., д.х.н., проф. Кузьмина Н.П.

В настоящее время создание электролюминесцентных устройств (OLED) является важной задачей материаловедения. В качестве материалов эмиссионного слоя особый интерес представляют координационные соединения (КС) РЗЭ (III) с органическими лигандами, т.к. они стабильны, и спектры их люминесценции содержат узкие пики.

Однако для создания OLED необходимы соединения, которые не только обладают хорошими люминесцентными характеристиками, но и образуют качественные пленки. Известно, что пленки лучшего качества получают из газовой фазы, однако многие ярко люминесцирующие КС РЗЭ нелетучи, что заставляет искать новые пути газофазного получения их тонких пленок.

В рамках дипломной работы для газофазного осаждения пленок нелетучих КС предложено использовать реакционное осаждение. В основе этого метода лежит обменная реакция между летучим дивалоилметанатами РЗЭ ($\text{Ln}(\text{dpm})_3$) и лигандами в протонированной форме (HL):



Предложенный подход опробован на двух классах соединений HL:

1. основания Шиффа – на примере H_2salen , производного салицилового альдегида и этилендиамина;
2. ароматические карбоновые кислоты – на примере *o*-замещенных бензойных кислот $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ($\text{R} = \text{H}$ (Hbz), OH (Hsal), NH_2 (Habz), OPh (Hprobz), NPh (Hpa)).

Среди РЗЭ были выбраны Y, Lu и Tb, так как тербий обладает люминесцентными свойствами, а на примере соединений с иттрием и лутецием можно проводить исследования состава продуктов методом ПМР.

Реакции (1) с выбранными HL проведены в растворах и в газовой фазе. Для характеристики продуктов использовали методы элементного анализа, термического анализа, ИК спектроскопии и ПМР спектроскопии.

Выбор условий взаимодействия в газовой фазе сделали на основании данных литературы о температурной зависимости давлений насыщенных паров реагентов и данных термического анализа. Газофазный синтез проводили при температуре 160–200°.

Состав продуктов реакции (1) зависит от температурного режима синтеза, т.е. от соотношения давлений паров реагентов и абсолютных значений температуры реакции, а также от природы лиганда. Показано, что с *o*-бензойными кислотами реакция (1) протекает через образование разнолигандного комплекса типа $\text{Ln}(\text{dpm})_x(\text{L})_{3-x}$, который затем разлагается до LnL_3 . Условия образования LnL_3 зависят от природы заместителя и летучести *o*-бензойной кислоты.

Реакция (1) с H_2salen и в растворе, и в газовой фазе приводит к образованию разнолигандного комплекса $Y(dpm)(salen)$, причем полного замещения dpm^- не происходит даже при избытке основания Шиффа.

Таким образом, реакция газофазного осаждения (1) может быть применена для осаждения нелетучих КС РЗЭ. По реакции (1) получены тонкие пленки бензоата тербия, которые охарактеризованы методами оптической микроскопии, РФА и фотолюминесцентного анализа.

Публикации:

1. Котова О.В., Уточникова В.В., Елисеева С.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. *Газофазный синтез бензоатов РЗЭ(III) ($Ln(Bz)_3$, $Ln = La, Tb, Lu$)* // **Коорд. Хим.**, 2007, **33**, №6, с. 1
2. Уточникова В.В., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Синтез в растворе и в газовой фазе разнолигандного комплекса иттрия с дипивалоилметаном и бис-салицилиденэтилендиамином ($Y(dpm)(salen)$)* // **Вестн. Моск. Ун-та**, 2007, **48**, №4, с. 277
3. Уточникова В.В., Щукина Е.М., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Реакции обмена лигандами в газовой фазе* // **ЖНХ**, направлена в печать
4. Уточникова В.В. *Изучение возможности получения бензоата тербия по реакции обмена лигандами между дипивалоилметанатом тербия и бензойной кислотой* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “**Ломоносов–2004**”, 2004, **81**, Москва
5. Уточникова В.В. *Разработка нового метода газофазного синтеза пленок бензоата тербия* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “**Ломоносов–2005**”, 2005, **469**, Москва
6. Уточникова В.В. *Разработка нового метода газофазного осаждения тонких пленок координационных соединений РЗЭ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “**Ломоносов–2006**”, 2006, **471**, Москва
7. Уточникова В.В. *Газофазный синтез нелетучих ароматических карбоксилатов РЗЭ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “**Ломоносов–2007**”, 2007, **268**, Москва
8. Уточникова В.В. *Газофазный синтез тонких пленок нелетучих координационных соединений РЗЭ* // VI школа-семинар “**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**”, 2006, **32**, Москва
9. Уточникова В.В., Котова О.В., Щукина Е.М., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. *Газофазный синтез координационных соединений РЗЭ(III)* // XXIII Международная **Чугаевская конференция по координационной химии**, 2007.

Синтез и свойства люминесцентных фотонных кристаллов

Хохлов П.Е.

Руководители: асп. Сеницкий А.С., к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский С.О.

На протяжении второй половины XX в. было неоднократно показано, что излучательные свойства люминофоров могут быть в существенной степени изменены посредством введения последних в неоднородные оптические среды. Всплеск интереса к данной проблеме произошел около 10 лет назад в связи с появлением концепции фотонных кристаллов (photonic crystals) – оптических материалов, обладающих периодическим изменением коэффициента преломления на субмикронном масштабе и, как следствие, фотонной запрещенной зоной в спектре собственных электромагнитных состояний. Согласно многочисленным теоретическим оценкам, использование фотонных кристаллов в качестве матриц для люминофоров открывает широкие возможности для создания новых источников света с высокой эффективностью и контролируемой направленностью свечения. Однако в настоящее время существует нехватка экспериментальных работ по изучению люминесцентных фотонных кристаллов, что связано со сложностью синтеза высококачественных образцов, а также особыми требованиями, предъявляемыми к оборудованию для оптических и люминесцентных измерений.

В связи с этим, цель данной работы – синтез и исследование свойств фотонных кристаллов, модифицированных различными центрами свечения. В качестве матриц для люминофоров были использованы пленочные фотонные кристаллы, синтезированные методом самоорганизации монодисперсных микросфер на основе полистирола или диоксида кремния, а также инвертированные фотонные кристаллы на основе этих материалов. В структуру фотонных кристаллов вводились лазерные красители (родамин 6Ж, эозин и др.), а также квантовые точки на основе II-VI полупроводников, что позволило исследовать поведение люминофоров с различными как спектральным положением, так и шириной линии свечения.

Полученные образцы были исследованы методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии, а также оптической и фотолюминесцентной спектроскопии.

Публикации студента:

1. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Инвертированные фотонные кристаллы на основе диоксида кремния // Доклады академии наук*, 2006, том 48, № 1, с. 59-62.
2. Sinitskii A.S., Khokhlov P.E., Abramova V.V., Laptinskaya T.V., Tretyakov Yu.D. *Optical study of photonic crystal films made of polystyrene microspheres // Mendeleev Communications*, 2007, 17, p. 4-6.
3. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом // Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 45, с. 48-50.

4. Хохлов П.Е., *Синтез микропористого композита TiO₂/YSZ* // «**Ломоносов-2004**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2004, Москва, МГУ.
5. Хохлов П.Е., *Синтез и свойства микропористого композита на основе диоксида титана* // **IV-я школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2004, Звенигород.
6. Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of microporous composite titania/YSZ* // «**HTSC-2004**», июнь 2004, Москва, МГУ.
7. Хохлов П.Е., *Физико-химические особенности дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
8. Хохлов П.Е., *Синтез и свойства микропористого композита на основе диоксида титана* // **XV менделеевский конкурс студентов-химиков**, май 2005, Волгоград.
9. Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Laptinskaya T.V., Ming Li, Jianying Zhou, Tretyakov Yu.D. *Synthesis of organic-inorganic composite films with photonic crystal properties* // **E-MRS fall Meeting 2006**, октябрь 2006, Варшава.
10. Хохлов П.Е., *Синтез и оптические свойства 2D фотонных кристаллов на основе полистирольных микросфер* // «**Ломоносов-2006**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва, МГУ.

фенантролина малы (≈ 75 кДж/моль phen), что позволяет ожидать конкуренции между процессами присоединения фенантролина и гидратации соединений, а также проявлением β -дикетонатными лигандами мостиковых функций, что может приводить к олигомеризации.

Для ответа на вопрос, какие же комплексные частицы реально существуют в растворе, реакционные смеси, содержащие трет-бутилат калия, фенантролин и β -дикетон (ацетилацетон или дипивалоилметан) были подвергнуты исследованию методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией. В масс-спектрах обнаружены ионы $K(\text{phen})^+$, $K(\text{phen})_2^+$, $K(\text{phen})_3^+$. Это – прямое экспериментальное свидетельство существования в растворе интересующих нас молекул $K(\beta\text{-dik})(\text{phen})_n$.

Проведен рентгеноструктурный анализ и определены структуры $[K(\text{diglyme})_3][K_2(\text{hfa})_3]$, $[K(\text{thd})(\text{phen})]_2$, $K(\text{thd})(\text{phen})_2 \cdot 1,5C_6H_6$, $[K(\text{thd})(\text{phen})(H_2O)]_2 \cdot H_2O$, $[K_2(\text{acac})_2(H_2O)]_\infty$, $[K_2(\text{acac})_2(\text{phen})(H_2O)]_\infty$, $[K(\text{Piv})(H_2O)]_\infty$, $[K_2(\text{Piv})_2(\text{phen})(H_2O)]_\infty$. Среди этих соединений обнаружены вещества как молекулярного, так и полимерного строения, в которых лиганды проявляют мостиковые функции и присутствует система водородных связей. На характер упаковки молекул в кристалле значительное влияние оказывает стэкинг-взаимодействие между phen-лигандами соседних молекул, приводя к образованию стопок и цепей.

Полученные координационные соединения калия с дипивалоилметаном количественно сублимируют в вакууме. Введение дополнительного phen-лиганда в 1,5 повышает устойчивость прекурсора при хранении в течение 5 месяцев.

Данная работы была поддержана грантами РФФИ 04-03-32670 и 07-03-01136.

Публикации студента:

1. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Киселева Е.А., Троянов С.И. *Кристаллические структуры гидрата пивалата калия и его аддукта с орто-фенантролином* // **Координационная химия** (в печати)
2. Dmitry M. Tsymbarenko, Igor E. Korsakov, Sergey V. Kordashev *Complexation of potassium β -diketonates with 1,10-phenanthroline probed by electrospray mass spectrometry* // **Rapid Communications in Mass Spectrometry** (в печати)
3. Tsymbarenko D., Korsakov I., Boytsova O., Lysenko K., Korlukov A. *Heteroligand complexation of potassium acetylacetonate with o-phenanthroline and its influence on the structure and vibrational spectra* // **Polyhedron** (в печати)
4. Dmitry M. Tsymbarenko, Igor E. Korsakov and Sergey I. Troyanov *Crystal structure of (dipivaloylmethanato)-bis(1,10-phenanthroline)-potassium benzene solvate* // **Acta Crystallographica Section E** (в печати)
5. Tsymbarenko D.M., Korsakov I.E., Kaul A.R. *Complexation of potassium β -diketonates with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline in solutions* // **XVI International Conference on Chemical Thermodynamics**, July 2007, Suzdal
6. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Лысенко К.А. *Новые координационные соединения калия* // **XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, сентябрь 2007, Одесса
7. Цымбаренко Д.М. *Новые координационные соединения калия* // «**Ломоносов-2007**», Секция «Химия», апрель 2007, Москва, МГУ

8. Korsakov I., Mankevitch A., Tsimbarenko D., Kaul A., Murzina T., Savinov S., Ezhov A., Aktsipetrov O. *Ferroelectric properties of KNbO₃ thin films probed by optical second harmonic generation* // **The European Materials Conference/EMRS Spring Meeting**, May 29-June 2, 2006, Nice, France, Scientific Program, J0204
9. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Boytsova O.V. *Heteroligand complexation of potassium β -diketonates with o-phenanthroline* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, июль 2006, Москва, МГУ
10. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Троянов С.И. *Летучие координационные соединения калия* // «**Ломоносов-2006**», Секция «Химия», апрель 2006, Москва, МГУ
11. Цымбаренко Д.М. *Синтез и исследование новых прекурсоров калия и ниобия для получения пленок ниобата калия методом МОСVD* // «**Ломоносов-2005**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ
12. Цымбаренко Д.М., Троянов С.И., Корсаков И.Е. *Новые прекурсоры калия для получения пленок KNbO₃ методом МОСVD* // **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2005, Звенигород
13. Цымбаренко Д.М. *Получение и исследование новых прекурсоров калия* // **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, апрель 2004, Москва
14. Цымбаренко Д.М. *Получение и исследование новых прекурсоров калия* // «**Ломоносов-2004**», апрель 2004, Москва, МГУ
15. Korsakov I.E., Romanov M.V., Bolshakov I.A., Tsimbarenko D.M., Batuk D.N., Kaul A.R. *МОСVD of ferroelectric KNbO₃ films* // **7-th International Workshop High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (MSU-HTSC VII)**, June 2004, Moscow, Russia, Book of Abstracts