

## СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.....	2
График проведения защит бакалаврских работ 2009 г. ....	5
Состав Государственной Аттестационной Комиссии по специальности 020900 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2009 году .....	6
Расписание защит квалификационных работ.....	7
Аннотации квалификационных работ .....	11

---

### О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете Наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Тогда степень бакалавра получили 4 человека. В 2007 году было защищено 16, а в 2008 году было защищено 19 бакалаврских работ по специальности 020900 - «химия, физика и механика материалов», выполненных на химическом факультете МГУ.

Как правило, работа на соискание степени бакалавра включает в себя синтез нового материала (химическая часть), исследование его функциональных свойств, например, электрофизических, магнитных, и т.д. (физические измерения) и механических свойств. Во многих работах содержатся также теоретические расчеты, предваряющие эксперимент, либо обосновывающие его результаты.

В состав Государственной Аттестационной комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического и физического факультетов, Института механики МГУ, а также представители институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов.

При оценке дипломных работ учитывается наличие публикаций в научных журналах, в которых студент является соавтором. Статьи, подготовленные при участии студентов ФНМ, публикуются в ведущих зарубежных и российских журналах. Важным фактором, способствующим развитию научной активности студентов ФНМ, является то, что научная работа входит в учебный план. Формой отчетности являются обязательные студенческие научные конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. При выполнении исследований студенты используют современное научное оборудование.

Ежегодно Государственная Аттестационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Дипломные работы в большинстве своем содержат значительный объем

научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме дипломных работ.

В 2008 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены квалификационные работы на соискание степени бакалавра Абрамовой Веры, Астафьевой Ксении и Петухова Дмитрия.

#### **СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ**

	2007	2008	2009
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22
Число студентов, имеющих публикации	14	20	22
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38
Число оценок «отлично»	11	13	
«хорошо»	4	7	
«удовлетв.»	1		
Число работ, отмеченных ГАК	3	3	
Число дипломов с отличием	8	6	

---

---

#### **ПОЛОЖЕНИЕ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОSOVA**

Квалификационные работы на степень бакалавра могут быть выполнены студентами факультета наук о материалах в различных научных лабораториях факультетов МГУ, в институтах РАН или (частично) в ведущих зарубежных университетах. Руководитель квалификационной работы должен иметь научную степень доктора или кандидата наук. В случае выполнения работы в сторонних институтах или зарубежом, необходим соруководитель из числа преподавателей или сотрудников МГУ.

К защите квалификационных работ допускаются студенты 4 курса, полностью завершившие выполнение учебного плана.

Защиты квалификационных работ проводятся в период с 11 по 25 июня. График проведения защит утверждается ректоратом МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГАК.

Тематика квалификационной работы должна соответствовать образовательному направлению «химия, физика и механика материалов».

Точное название работы, сведения о руководителях и рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Аттестационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 1 месяц до защиты. Одновременно необходимо представить краткую аннотацию работы (объемом не более 1 стр.), список опубликованных и принятых к печати работ (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецен-

зента. Точное название работы и рецензент обсуждаются и утверждаются на заседании Административного совета не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ.

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 15 экземпляров иллюстративного материала, заменяющего плакаты, презентацию. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Аттестационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие документы в срок, к защите квалификационной работы не допускаются.

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждения работы. Защита квалификационной работы происходит в присутствии руководителя и рецензента.

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента.

В случае неявки на заседание ГАК без уважительных причин студент подлежит отчислению. При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии. При неудовлетворительной оценке работа может быть вторично защищена при условии ее существенной переработки, достаточность которой оценивается экспертной группой ГАК.

Любые изменения в данное Положение подлежат утверждению Ученым советом ФНМ и могут производиться не позднее, чем за месяц до начала работы ГАК.

#### Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно на основании выполненного выпускником объема работ. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

2. Объем работы – не более 50 стр. машинописного текста, не считая приложений (Times New Roman 12 points, 1.5 интервала).

3. Работа должна включать ВВЕДЕНИЕ с постановкой задачи работы, ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ по данной проблеме, ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ (для теоретических работ – МЕТОДИЧЕСКУЮ) ЧАСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ (для теоретических – РАСЧЕТНУЮ) ЧАСТЬ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, отдельно должны быть выделены ВЫВОДЫ работы. Обзор литературы не должен превышать 30% от объема всей работы, не считая приложений.

4. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и иметь подписи (рисунки – внизу, таблицы – вверху).

5. Цитируемая литература приводится под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ в конце квалификационной работы.

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи и журнала, том, год, страницы, а для книг – фамилии и инициалы авторов, точное название книги, город, издательство, год, страницы. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку и быть заключены в квадратные скобки.

#### Пример

Имамов Р.М., Пинскер З.Г. Исследование полупроводника  $\text{AgPtTe}_2$  методом электронной дифракции // Кристаллография. 1964. Т.9. С.743-747.

6. Иллюстративный материал должен включать логическую схему работы. Объем иллюстративного материала ограничивается 10 страницами.

#### Требования к отзыву научного руководителя

**В отзыве научного руководителя должны быть отражены следующие показатели профессиональной подготовки выпускника:**

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;
- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

В отзыве руководитель должен отметить достоинства и недостатки студента, главным образом характеризуя его отношение к выполнению работы, а также обязательно указать оценку, которой он оценивает работу студента и приобретенные знания и практические навыки.

#### Требования к отзыву рецензента

**Рецензирование квалификационной работы может осуществляться специалистами в данной области (за исключением сотрудников той же лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа), имеющими степень кандидата или доктора наук.**

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;
- 2) степень информативности обзора литературы и его соответствие теме работы;
- 3) соответствие поставленной задаче используемых экспериментальных и расчетных методов;
- 4) использование в работе знаний по общим фундаментальным и специальным дисциплинам;
- 5) четкость и последовательность изложения материала;
- 6) качество и полнота обсуждения полученных результатов;
- 7) обоснованность выводов;
- 8) оригинальность и новизна полученных результатов;
- 9) качество оформления работы.

В заключение рецензент должен отметить достоинства и недостатки работы, сделать критические замечания по существу работы и рекомендовать общую оценку работы.

## **ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2009 г.**

### 19 июня 2009

11.00 – 11.05. Вступительное слово председателя ГАК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.

11.05 – 13.05 Защиты дипломных работ

13.05 – 13.35 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.35 – 15.05 Защиты дипломных работ

15.05 – 15.20 Обсуждение работ и голосование

15.20 – Объявление результатов

### 20 июня 2009

11.00 – 13.00 Защиты дипломных работ

13.00 – 13.30 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.30 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 14.45 Обсуждение работ и голосование

14.45 – Объявление результатов

### 22 июня 2009

11.00 – 13.00 Защиты дипломных работ

13.00 – 13.30 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.30 – 15.00 Защиты дипломных работ

15.00 – 15.15 Обсуждение работ и голосование

15.15 – Объявление результатов

### 23 июня 2009

11.00 – 13.00 Защиты дипломных работ

13.00 – 13.30 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.30 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 14.45 Обсуждение работ и голосование

14.45 – Итоговое объявление результатов. Поздравление и награждение бакалавров. Заключительное слово председателя ГАК и декана ФНМ.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ  
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 020900 –  
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»  
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ)  
в 2009 году**

1.	Бузник Вячеслав Михайлович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ РАН)
2.	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, декан ФНМ МГУ
3.	Бойнович Людмила Борисовна	Чл. корр. РАН, доктор д. физ.-мат. наук, г. н. с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
4.	Бурханов Геннадий Сергеевич	Чл. корр. РАН, профессор, доктор технических наук, заведующий лабораторией ИМЕТ РАН
5.	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
6.	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
7.	Кузнецов Владимир Николаевич	академик РАЕН, доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией, институт механики МГУ
8.	Локощенко Александр Михайлович	академик РАЕН, доктор физ.-мат. наук, зам. директора института механики МГУ
9.	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
10.	Коренев Юрий Михайлович	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
11.	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
12.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
13.	Брылев Олег Александрович	канд. хим. наук, ст.п., химический ф-т МГУ
14.	Иванов Владимир Константинович	канд. хим. наук, с.н.с., ИОНХ РАН
15.	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доц., ФНМ МГУ
16.	Сафронова Татьяна Викторовна (секретарь)	канд. техн. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ В  
2009 г.  
19 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Дубов Александр Леонидович	Получение биосовместимых магнитных наночастиц $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ и стабильных суспензий на их основе.	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с. Чеканова Анастасия Евгеньевна	к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич
2	Зыкин Михаил Александрович	Синтез фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита с высоким содержанием меди в гексагональных каналах	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	д.х.н., проф. Казин Павел Евгеньевич	к.х.н., с.н.с. Бобылев Александр Петрович
3	Кочергинская Полина Борисовна	Гидрозоли квантовых точек CdTe для микропечати	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	д.х.н., чл.-корр. РАН, проф. Гудилин Евгений Алексеевич	к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович
4	Слесарев Александр Сергеевич	Новые сенсоры влажности на основе опаловых фотонных кристаллов	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	к.х.н. Синицкий Александр Сергеевич, с.н.с. к.ф.-м.н. Климонский Сергей Олегович	к. ф.-м. н., ст. преп. Федянин Андрей Анатольевич
5	Тарасов Алексей Борисович	Синтез нанокристаллического диоксида титана с контролируемыми физико-химическими характеристиками методом пиролиза аэрозолей	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	д.х.н., чл.-корр. РАН проф. Гудилин Евгений Алексеевич	к.х.н., с.н.с. Лысков Николай Викторович
6	Харламова Марианна Вячеславовна	Формирование одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок	МГУ им. М.В.Ломоносова Кафедра неорганической химии НИЛ Неорганического материаловедения	к.х.н., ассистент ФНМ МГУ, Елисеев Андрей Анатольевич,	чл.-корр. РАН, д.б.н., проф., зав. лаб. Киселев Николай Андреевич

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ В  
2009 г.  
20 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Бабынина Анастасия Владимировна	Синтез коллоидных нанотетрапедов CdTe.	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович	к.х.н., в.н.с. Баранов Андрей Николаевич
2	Лаврёнов Иван Валентинович	Исследование влияния катионного состава на структуру и люминесцентные свойства в системе $M_2MoO_4 - Eu_2(MoO_4)_3$	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра химической технологии новых материалов, НИЛ технологии функциональных материалов	асп., Гейер Андрей Викторович, с.н.с. Морозов Владимир Анатольевич	к.х.н., доц. Розова Марина Геннадьевна
3	Плешков Дмитрий Николаевич	Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и нейтральными бидентатными O-донорными лигандами: синтез, структура и оптические свойства	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., докторант Елисеева Светлана Валерьевна	к.х.н., н.с. Нуриев Вячеслав Назимович
4	Цзэн Хао	Синтез коллоидных растворов индивидуальных оксидов металлов с использованием олеиламина	ИОНХ им.Н.С.Курнакова РАН, НИЛ Химической синергетики	к.х.н., в.н.с. Иванов Владимир Константинович, асп. Шапорев Алексей Сергеевич	к.х.н., м.н.с. Чеканова Анастасия Евгеньевна
5	Ящук Татьяна Сергеевна	Синтез и исследование электрохимических свойств нитевидных кристаллов ванадиевых бронз	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	д.х.н., чл.-корр. РАН, проф. Гудилин Евгений Алексеевич	к.х.н., в.н.с. Кулова Татьяна Львовна



**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ в  
2009 г.  
22 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Евдокимов Павел Владимирович	Получение материалов с повышенной биорезорбируемостью на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	к.х.н, доц., Путляев Валерий Иванович	д.б.н., н.с. Федотов Геннадий Николаевич
2	Капитанова Олеся Олеговна	Синтез наночастиц, нанокомпозитов и твердых растворов на основе оксида цинка из спиртовых растворов	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	в.н.с., к.х.н. Баранов Андрей Николаевич	к.х.н., с.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич
3	Лукацкая Мария Романовна	Синтез и свойства анизотропных наноструктур $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ в пленках пористого $\text{Al}_2\text{O}_3$	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	м.н.с., к.х.н. Напольский Кирилл Сергеевич	Проф. ИХФ им. Н.Н. Семенова, РАН, Суздаlev Игорь Петрович
4	Петров Никита Алексеевич	Влияние условий термообработки на морфологию и магнитные свойства $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ , полученного кристаллизацией стекла в системе $(\text{Na}_2\text{O})\text{-SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	д.х.н., проф. Казин Павел Евгеньевич, асп. Трусов Лев Артемович	д.т.н., с.н.с. Михайлов Борис Петрович
5	Самсонова Елена Валерьевна	Синтез и исследование свойств люминесцентных фотонных кристаллов	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский Сергей Олегович, д.ф.-м.н. Орловский Юрий Владимирович	к. ф.-м. н., ст. преп. Федянин Андрей Анатольевич
6	Смирнов Евгений Алексеевич	Получение микросфер диоксида титана с заданной монодисперсностью для применения в жидкостной хроматографии и исследование их свойств	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ Неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Гаршев Алексей Викторович	к.х.н. с.н.с., Смоленков Александр Дмитриевич

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ в  
2009 г.  
23 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Акбашев Андрей Рамирович	Поиск и исследование новых композитных тонкопленочных мультиферроиков	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ химии координационных соединений	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	д. физ.-мат.наук, профессор, Ганьшина Елена Александровна,
2	Егорова Байирта Владимировна	Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ направленного неорганического синтеза	д.х.н., в.н.с. Долгих Валерий Афанасьевич,	к.х.н., в.н.с., Метлин Юрий Глебович
3	Козлов Андрей Александрович	Синтез и исследование свойств CF <sub>2</sub> -производных [60] фуллерена	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет., Кафедра физической химии, лаборатория термохимии	с.н.с., к.х.н. Горюнков Алексей Анатольевич	м.н.с. Голанцов Никита Евгеньевич
4	Романчук Анна Юрьевна	Сорбционное поведение Pu(IV, V, VI) и U(VI) на α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и SiO <sub>2</sub>	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра радиохимии, НИЛ дозиметрии и радиоактивности окружающей среды	д.х.н, доцент, Калмыков Степан Николаевич, к.х.н. Щербина Наталья Сергеевна	д.х.н., доц. Бердонос Сергей Сергеевич
5	Чендев Владимир Юрьевич	Синтез и сверхпроводящие свойства тонкопленочных нанокomпозитов на основе YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> .	МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, НИЛ химии координационных соединений	д.х.н., профессор Кауль Андрей Рафаилович	д.х.н., проф., Казин Павел Евгеньевич

# Аннотации квалификационных работ

## Получение биосовместимых магнитных наночастиц $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и стабильных суспензий на их основе

Дубов А.Л.

Научный руководитель: к.х.н. Чеканова А.Е.

В настоящее время магнитные наночастицы относят к одному из перспективных и интересных классов материалов. Возможной областью их использования является биомедицинское применение: адресная доставка лекарств, магнитная гипертермия, магнитно-резонансная томография, разделение физиологически-активных веществ и т.д.

Существует множество экспериментальных подходов, воспроизводимо обеспечивающих комплекс необходимых физико-химических свойств магнитных наночастиц, однако до сих пор полностью не решены задачи по предотвращению их агрегации и хранению в высокодисперсном состоянии в течение длительного времени. Одним из способов решения подобных проблем является изоляция наночастиц в инертных матрицах, препятствующих их агрегации, «старению» и позволяющих контролируемо переводить наночастицы в раствор с сохранением химического и фазового состава.

Возможным подходом для дальнейшего использования магнитных наночастиц является создание стабильных суспензий с использованием биосовместимых поверхностно-активных веществ, которые дают возможность осуществлять дальнейшую модификацию поверхности частиц: связывать их с биомолекулами, лекарственными препаратами и т.д.

В настоящей работе предпринята попытка получения высокодисперсных магнитных наночастиц, которые могли бы храниться в неагрегированном состоянии в течение длительного времени, а при контакте с водной средой – свободно переходить в раствор.

С использованием метода пиролиза аэрозолей были получены соляные гранулы с размером  $\sim 1$  мкм, содержащие в своём составе наночастицы магнитной фазы размером  $\sim 5$  нм (композит  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - NaCl). Для предотвращения агрегации наночастиц после их перевода из солевой матрицы в водную среду применялись растворы различных гуминовых веществ (ГВ), которые содержат в своём составе большое количество функциональных групп и являются поверхностно активными веществами, благодаря чему возможно получение на их основе суспензий, стабильных в течение длительного времени.

В результате проделанной работы было установлено, что образование низкотемпературной модификации оксида  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в виде ансамблей слабоагрегированных наночастиц происходит в температурном диапазоне от 600 до 700 °С. Диспергирование композита в раствор ГВ проводилось с применением двух подходов: разрушения микросфер с использованием помола в планетарной мельнице и ультразвуковой обработки суспензий магнитных частиц. В работе показана эффективность использования ГВ, как стабилизаторов для магнитных наночастиц.

Для полного анализа образцов нами применяется комплекс аналитических методик, таких как мессбауэровская спектроскопия, просвечивающая и сканирующая микроскопия, магнитные измерения, метод динамического светорассеяния, измерение  $\zeta$ -потенциала, определение концентрации Fe<sup>3+</sup> в стабильных суспензиях и анализ цитотоксичности, полученного препарата.

### Публикации студента:

1. А.Е. Чеканова, А.Л. Дубов, Е.А. Гудилин, Е. А. Ерёмкина, А.В. Кнотько, А.Г. Вересов, Д. Д. Зайцев, академик РАН Ю.Д.Третьяков *Иммобилизация магнитных наночастиц LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub> в водорастворимых микрокапсулах // Альтер. Энергетика и Экология*, 2007, т.8, №52, с.34-36

2. Anastasia E. Chekanova, Alexander L. Dubov, Eugene A. Goodilin, Elena A. Eremina, Alexander Birkner, Yurii V. Maximov, Igor P. Suzdalev, Yurii D. Tretyakov, *Soluble microcapsules for non-toxic magnetic fluids* // **Mendeleev Commun.**, 2009 V. 19. P.4-5
3. Anastasia E. Chekanova, Tatyana Sorkina, Alexander L. Dubov, Vladimir N. Nikiforov, Galina A. Davidova, Irina I. Selezneva, Evgeny A. Goodilin, Lev A. Trusov, Victor V. Korolev, Ilya M. Aref'ev, Irina V. Perminova, Yuri D. Tretyakov, *New environmental non-toxic agents for preparation of core-shell magnetic nanoparticles* // **Mendeleev Commun.**, 2009, V.20, p. 72-74.
4. Дубов А.Л., Синтез литиевого феррита состава  $LiFe_5O_8$  с использованием метода пиролиза аэрозолей // **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2006"**, МГУ 4, с. 416(2006), Москва
5. Дубов А.Л., Гудилин Е.А., Чеканова А.Е. Синтез магнитных частиц состава  $LiFe_5O_8$  с использованием метода пиролиза аэрозолей. // **III Школа конференция молодых ученых по химической синергетике**, ИОНХ РАН 66(2006), Москва
6. Дубов А.Л., Синтез композита  $\gamma-Fe_2O_3 - NaCl$  // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ 2007**, Москва, с.17
7. Дубов А.Л., Синтез наночастиц  $\gamma - Fe_2O_3$  в матрице из  $NaCl$  // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2007"**, МГУ 11-14 апреля, т. II, стр. 222.
8. А.Е. Chekanova, O.S. Petrova, A.L. Dubov, E.A. Goodilin, E.A. Eremina, D.D. Zaytsev, A. Birkner, Yu.D. Tretyakov, *Magnetic nanoparticles incapsulated in sodium chloride microspheres* // **E-MRS Spring meeting**, May 28 to June 1, 2007, Strasbourg, France (Symposium K)
9. А.Е.Чеканова, А.Л. Дубов, О.С. Петрова, Е.А. Гудилин, Е.А. Ерёмкина, Ю.Д. Третьяков, *Инкапсулирование наночастиц  $\gamma-Fe_2O_3$  в водорастворимых гранулах для биомедицинской применений* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, (Секция - Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии), Москва, 23-28 Сентября 2007, С. 598
10. Дубов А.Л., Чеканова А.Е., Синтез биосовместимых магнитных частиц на основе оксидов железа с использованием различных методов химической гомогенизации // **Материалы XV международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 8-11 Апреля 2008, секция «Фундаментальное материаловедение», стр. 40
11. Chekanova A.E., Dubov A.L., Petrova O.S., Goodilin E.A., Eremina E.A., Maksimov Yu.V., Nikiforov V.N., Tretyakov Yu.D., *Magnetic gamma-iron oxide nanoparticles for biomedical applications* // **Book of abstracts of MISM 08**, Moscow, June 20-25, 2008 P. 258
12. А.Е. Chekanova, A.L. Dubov, O.S. Petrova, E.A. Goodilin, E.A. Eremina, Yu.V. Maksimov, Yu.D. Tretyakov, *Synthesis and investigation of water soluble microspheres with incapsulated iron oxide nanoparticles.* // **Book of abstracts of 8-th SSC**, Bratislava, July 6-11, 2008 P.216
13. А. Chekanova, T. Sorkina, A. Dubov, E. Goodilin, N. Kulikova, I. Perminova, *Humic substances as stabilizing agents for superparamagnetic nanoparticles* // **Proceedings of the 14-th Meeting of International Humic Substances Society**, Moscow-Saint Peterburg, Russia, September 14-19, 2008, P.585
14. Alexander Dubov, *The synthesis and investigation of iron oxide based nanoparticles for biomedical applications* // **1st Russian-Japanese young scientists conference on nanomaterials and nanotechnology**, Moscow, Russia, October 06-07, 2008, p. 17
15. Дубов А.Л., Чеканова А.Е., Трусов Л.А., Еремина Е.А., Гудилин Е.А., *Получение магнитных наночастиц на основе оксидов железа с использованием метода микроэмульсий* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва-Звенигород, 6-9 ноября 2008г., стр. 12

16. Чеканова А.Е., Дубов А.Л., Соркина Т.А. *Природные "аккумуляторы" магнитных наночастиц для биомедицинских применений.* // **Сборник тезисов докладов участников Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий Rusnanotech 2008**, Москва, 3-5 декабря 2008 г., с. 613-614.
17. Никифоров А.В., Чеканова А.Е., Гудилин Е.А., Соркина Т.А., Перминова И.В., Дубов А.Л., А.Ю. Поляков, И. А. Пресняков, Г.А. Давыдова, И.И. Селезнёва, И.П. Суздалев, Ю.В. Максимов, *Метрологические аспекты и оценка токсичности синтезированных магнитных наночастиц оксида железа* // **Материалы научной конференции с международным участием «Наноонкология»**, Москва, 18-19 февраля 2009, Российский биотерапевтический журнал, 2009, том 8, № 1 стр. 8,
18. Дубов А.Л., *Получение стабильных коллоидных растворов на основе магнитных наночастиц  $\gamma - Fe_2O_3$  с использованием гуминовых кислот* // **Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, МГУ 14-18 апреля 2009г., секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», стр. 32.
19. Чеканова А.Е., Никифоров А.В., Дубов А.Л., Соркина Т.А., Гудилин Е.А., Ерёмкина Е.А., Перминова И.В., *Получение стабильных магнитных суспензий на основе  $\gamma - Fe_2O_3$*  // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам Нано 2009**, Тезисы докладов, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009, с. 273-274.

## **Синтез фосфатов щелочноземельных металлов со структурой апатита с высоким содержанием меди в гексагональных каналах**

*Зыкин М.А.*

Руководитель: д.х.н., проф. Казин П.Е.

Фосфатные соединения со структурой апатита в настоящее время являются предметом интенсивных исследований. Общую формулу фосфатных апатитов можно представить в виде  $A_5(PO_4)_3X$ , где А может быть представлена катионами щелочноземельных металлов и некоторыми другими катионами ( $Li^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , катионами РЗЭ). Эти соединения характеризуются наличием тетраэдров фосфатных групп, образующих вместе с частью катионов гексагональные каналы, в которых расположены анионы, обозначенные Х. Наиболее часто в этих позициях находятся анионы  $OH^-$ ,  $F^-$  и  $Cl^-$ . Кроме того, гидроксид-ионы могут замещаться на карбонат-ионы, пероксид-ионы, супероксид-ионы, молекулярный кислород.

Не так давно были синтезированы новые фосфаты, содержащие в гексагональных каналах ионы меди. Данные соединения обладают интенсивной окраской и могут применяться в качестве нетоксичных неорганических красителей. Однако ионы меди далеко не полностью заполняют позиции в каналах, и остается невыясненной зависимость содержания ионов меди от условий синтеза.

В рамках данной работы исследовались кальциевые, стронциевые и бариевые фосфатные апатиты, содержащие в гексагональных каналах ионы меди. Целью исследования являлось выявление параметров синтеза, которые влияют на содержание меди в каналах и получение соединений с высоким содержанием меди. Исходные соединения были получены твердофазным синтезом при  $1150^\circ C$  при избыточном количестве  $CuO$ , являвшегося источником ионов меди.

Была исследована зависимость содержания меди в каналах апатита от температуры, давления кислорода и давления паров воды в процессе отжига образцов. Для этого эксперименты проводили при различных температурах от  $600$  до  $1400^\circ C$ , в атмосфере сухого и влажного кислорода и воздуха.

Фазовый состав соединений контролировали рентгенофазовым анализом. Содержание меди в каналах определяли по методу Ритвельда. Для каждого образца был получен спектр оптического поглощения. В оптических спектрах данных соединений можно выделить две интенсивные полосы, которые были отнесены к d-d электронным переходам меди.

Таким образом, установлено, что содержание меди в каналах существенно возрастает с увеличением температуры синтеза и может превышать 0,7, а так же зависит от давления кислорода и паров воды в реакционной среде. В результате были определены условия для получения соединений со структурой апатита, содержащих в гексагональных каналах наибольшее количество ионов меди.

### **Публикации студента:**

1. Казин П.Е., Зыкин М.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М., *Синтез и свойства окрашенных медьсодержащих апатитов состава  $Ca_5(PO_4)_3Cu_yO_{y+\delta}(OH)_{0.5-y-\delta}X_{0.5}$  ( $X = OH, F, Cl$ )* // **Журнал неорганической химии**, 2008, 53, №3, с. 409-414.
2. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **VI школа молодых учёных "актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 2006, с.5.
3. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **III школа молодых ученых по химической синергетике**, 2006, с.90.
4. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **XVII Менделеевская конференция молодых учёных**, 2007, с.32.
5. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, 2007, с.32
6. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.45.
7. Зыкин М.А., Казин П.Е., *Синтез и свойства фосфатных апатитов, содержащих ионы меди в гексагональных каналах* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.38.

## **Гидрозоли квантовых точек CdTe для микропечати**

*Кочергинская П.Б.*

Руководитель: д.х.н., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

Структуры, собранные из наночастиц, могут найти применение в ряде областей, таких как фотонные материалы, современная функциональная керамика, биоматериалы, электроника и сенсорика. На сегодняшний день существует несколько подходов к сборке двух- и трехмерных микро- и наноархитектур из наночастиц, обладающих уникальными свойствами. Особый интерес вызывают исследования, связанные с методами так называемой прямой печати функциональных наноструктурированных ансамблей. Одним из наиболее быстрых, эффективных и при этом дешевых методов прямой печати является струйная печать. Продвижение технологии струйной микропечати вплотную связано с разработкой функциональных «чернил». Одним из важных требований, предъявляемых к функциональным чернилам, является возможность эффективной фиксации компонентов чернил на подложке, осуществляемой при помощи различных подходов. В рамках первого подхода фиксация чернил происходит за счет затвердевания полимерной матрицы, добав-

ляемой к суспензии наночастиц. Другой метод основан на использовании специальных связующих бифункциональных молекул, обеспечивающих ковалентное связывание между частицами и подложкой. Для заряженных частиц при помощи полиэлектролитов может быть осуществлена контролируемая послойная сборка.

В данной работе была изучена возможность создания люминесцентных чернил на основе квантовых точек CdTe, которые могли бы найти применение в разработке перспективных биосенсоров и биочипов. В ходе работы была разработана методика двухстадийного синтеза водных суспензий полупроводниковых нанокристаллов теллурида кадмия. На первой стадии при взаимодействии между перхлоратом кадмия и теллуридом водорода в присутствии стабилизатора (тиогликолевой кислоты или цистамина) был получен прекурсор. На второй стадии прекурсор кипятили, в результате чего происходило образование и рост квантовых точек (КТ) CdTe. Очистку синтезированных образцов от избытка перхлората кадмия и других реагентов проводили при помощи диализа, что позволило снизить содержание кадмия в образцах почти в 10 раз. В работе было показано, что используемая методика позволяет получать частицы с контролируемым размером в интервале от 2,5 до 4,5 нм. Максимум люминесценции этих кристаллов лежит в диапазоне от 520 до 600 нм, а ширина запрещенной зоны синтезированных квантовых точек CdTe, рассчитанная из спектров поглощения, уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением размера частиц.

В рамках данной работы нанокристаллы CdTe фиксировали на кремниевых и стеклянных подложках двумя способами: при помощи добавления поливинилового спирта к исходным суспензиям и высушивания субстратов после нанесения КТ, а также с применением послойной сборки на полиэлектролитах (поли(диаллилдиметиламмоний хлорид для отрицательно заряженных и поли(4-стирол сульфонат натрия) для положительно заряженных КТ CdTe). В результате работы были получены структуры, состоящие из одного, двух, трех и четырех слоев квантовых точек CdTe, что подтверждается данными оптической спектроскопии пропускания. С помощью люминесцентной спектроскопии был зарегистрирован эффект быстрой резонансной передачи энергии в многослойных структурах, состоящих из чередующихся слоев нанокристаллов различного размера.

### **Публикации студента:**

1. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., Третьяков Ю.Д., *Особенности роста и анализ сенсорных свойств нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>*// **Альтернативная экология и энергетика**, 2007, 9, 11-15.
2. Е.А. Гудилин, Е.А. Померанцева, Д.А. Семененко, П.Б. Кочергинская, Д.М. Иткис, *Физико-химические особенности металлооксидных нитевидных кристаллов*// **Известия Академии наук. Серия химическая**, 2008, 5, 1023 – 1034.
3. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Гидрозоли квантовых точек CdTe* // **VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2008, Звенигород.
4. Кочергинская П.Б., *Гидрозоли квантовых точек CdTe*// **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, апрель 2009, с. 53, Москва.
5. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Рост нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>*// **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике ИОНХ**, 2006, 72-73, Москва.
6. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Рост нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>*// **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, 2006, с. 431, Москва.
7. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Рост нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>*// **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007, с. 433, Москва.

8. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Рост нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>// XVI Менделеевский конкурс студентов химиков*, 2007, с. 63, Самара.
9. Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Гудилин Е. А., *Рост нитевидных кристаллов SnO<sub>2</sub>// Зимняя студенческая научно-практическая конференция*, 2007, с. 29-30, Москва.

## **Новые сенсоры влажности на основе опаловых фотонных кристаллов**

*Слесарев А. С.*

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

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с пространственно-периодической структурой, характеризующиеся изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн света видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Основным свойством ФК является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний фотонных запрещенных зон, благодаря чему ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников, а значит – как основа принципиально новых устройств оптической передачи и обработки информации.

Одним из перспективных направлений применения ФК является создание оптических сенсоров. Существуют примеры сенсоров на основе ФК, чувствительных к химическому составу среды, влажности и даже механическому напряжению, в которых детектируемым сигналом является положение первой стоп-зоны. В данной работе предложен и впервые продемонстрирован на практике ФК-сенсор влажности нового типа на основе совершенно иного принципа: детектирование основано не на спектральном смещении фотонной стоп-зоны, а на переключении оптических свойств структуры от свойств ФК к свойствам гомогенной среды и обратно. Такой датчик выгодно отличается от современных аналогов, описанных в литературе, высокой чувствительностью, простотой и надежностью конструкции, возможностью интеграции в автоматизированные электронные системы регистрации, а также отсутствием электрических токов в рабочей области.

Генерация аналитического сигнала основана на зависимости коэффициента преломления многих полярных органических жидкостей от давления паров воды над их поверхностью. Таким образом, используя эти вещества в качестве иммерсионных жидкостей, заключённых в фотонно-кристаллической матрице, можно получить материалы, обладающие свойствами фотонных кристаллов с контрастом, регулируемым влажностью атмосферы, вплоть до исчезновения фотонно-кристаллических свойств или их инвертирования.

В качестве матриц для внедрения иммерсионных жидкостей были использованы материалы со структурой прямого опала (плотнейшая упаковка микросфер) и инвертированного опала (плотнейшая упаковка сферических полостей в массиве материала). Образцы со структурой прямого опала были синтезированы методом вертикального осаждения из коллоидного раствора микросфер SiO<sub>2</sub> или полистирола с достаточно узкой дисперсией диаметров ( $\sigma < 5\%$ ). Образцы со структурой инвертированного опала на основе оксидов металлов (ZnO, TiO<sub>2</sub>) синтезированы темплатным методом с использованием в качестве темплата образцов со структурой прямого опала путём термического разложения в их порах соответствующих солей. Далее образцы пропитывали различными полярными жидкостями с известными коэффициентами преломления.

Проведена характеристика образцов методом растровой электронной микроскопии. Исследованы спектры пропускания образцов в оптической и ближней инфракрасной области. Обнаружено, что в исследованных материалах с коэффициентом преломления иммерсионной жидкости, близким к коэффициенту преломления матрицы, пропадает



первая стоп-зона, что согласуется с теоретическими расчетами. Изменение контраста при различной влажности регистрировалось методом лазерной дифракции.

### **Публикации студента:**

1. Слесарев А.С., Батук О.Н., *Сорбция  $Am(III)$  и  $Pu(IV)$  на мезопористом диоксиде кремния.* // «Ломоносов-2006», 2006, Москва. 99
2. Слесарев А.С., Батук О.Н., *Сорбция  $Am(III)$  на мезопористом диоксиде кремния* // II школа конференция молодых учёных по химической синергетике 84(2006), Москва
3. Слесарев А.С., *Спектроскопическое исследование металлических фотонных кристаллов* // «Ломоносов-2008», 2008, Россия, Москва.
4. Слесарев А.С., Сеницкий А.С., Климонский С.О., Напольский К.С., *Синтез двумерной дифракционной решётки методом самосборки* // VIII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”, 2008, Звенигород.
5. Слесарев А.С., Абрамова В.В., Сеницкий А.С., *Новые сенсоры влажности на основе опаловых фотонных кристаллов* // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», апрель 2009, Москва.

## **Синтез нанокристаллического диоксида титана с контролируемыми физико-химическими характеристиками методом пиролиза аэрозолей**

*Тарасов А.Б.*

Руководитель: д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

Наноматериалы на основе диоксида титана обладают рядом уникальных свойств и имеют широкие перспективы практического применения, в частности для фотолитиза воды, в качестве анодных материалов, катализаторов окислительных процессов и фотокатализаторов очистки воды и воздуха, сенсоров, при создании самоочищающихся покрытий.

Известные методики синтеза диоксида титана – золь-гель, гидротермальный синтез, пиролиз аэрозолей и др. - зачастую являются недостаточно гибкими и не позволяют в рамках одного метода контролировать целевые функциональные характеристики материала. В частности, в большинстве работ, связанных с получением диоксида титана методом пиролиза аэрозолей, широко используется единственный метод - термическое разложение аэрозолей растворов алкоксиатов титана. В настоящей работе был впервые разработан более гибкий и эффективный подход - аэрозоль гидратированного диоксида титана синтезируется непосредственно в экспериментальной установке в результате гидролиза тетрахлорида титана аэрозолем водных растворов органических и неорганических соединений. Это позволяет более полно контролировать состав и свойства получаемого диоксида титана, вводить легирующие добавки, влиять на морфологию и площадь удельной поверхности получаемых порошков – и все эти процессы удается проводить фактически в один непрерывный экспериментальный цикл.

**Целью** данной работы является исследование влияния условий синтеза на структурные, морфологические и функциональные свойства нанокристаллического диоксида титана.

В данной работе решены следующие задачи:

1) Создание экспериментальной установки и оптимизация условий синтеза диоксида титана.

2) Исследование влияния условий синтеза (температура кварцевой трубчатой печи,  $P_{TiCl_4}$  в реакторе, время пребывания аэрозоля в реакторе, состав гидролизующего раствора)

на микроморфологию, фазовый состав, удельную площадь поверхности, кристалличность, оптические и фотокаталитические свойства полученных порошков.

3) Анализ фотокаталитической активности порошков  $\text{TiO}_2$  в зависимости от предыстории получения.

Полученные порошки диоксида титана были исследованы методами РФА, РЭМ, ПЭМ, ИК и УФ-видимой спектроскопии, капиллярной адсорбцией азота, ДТА, ТГА.

В результате работы определены оптимальные условия синтеза фотокаталитических материалов на основе диоксида титана с заданной микроморфологией, фазовым составом, кристалличностью, площадью поверхности.

### Публикации студента:

1. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Кнотько А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Третьяков Ю.Д. *Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V). Доклады Академии Наук Химия*, 2006, т.410, №4, с.482 – 486.
2. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Волков В.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез, структура и свойства нанотрубок пентаоксида ванадия. Физика и химия стекла*, 2007, т.33, №3, с.232 – 236.
3. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Дерлюкова Л.Е., Напольский К.С., Гудилин Е.А., Добровольский Ю.А., Третьяков Ю.Д. *Сенсорная и каталитическая активность двухкомпонентного катализатора на основе наноструктурированного  $\text{TiO}_2$  и наночастиц платины. Альтернативная Энергетика и Экология*, 2007, №11, с.151 – 154.
4. Grigorieva A.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A., Badalyan S.M., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Birkner A., Tretyakov Yu.D. *Sensor properties of vanadium oxide nanotubes. Mendeleev Commun.*, 2008, Vol.18, № 1, P.6 – 7.
5. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Ануфриева Т.А., Дерлюкова Л.Е., Вячеславов А.С., Гудилин Е.А. *Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как полифункциональные компоненты платиновых катализаторов «дожигания» угарного газа. Вестник МИТХТ*, 2008, т.3, №1, с.59 – 63.
6. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Tarasov A.B., Derlyukova L.E., Anufrieva T.A., Dobrovolskii Yu.A., Tretyakov Yu.D. *Titania nanotubes supported platinum catalyst in CO oxidation process. Applied Catalysis A: General*, 2009, в печати.
7. Grigorieva A.V., Tarasov A.B., Goodilin E.A., Volkov V.V. *Structural and electrochemical properties of vanadium pentoxide nanotubes. Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites. Saint-Petersburg, June 2006, P.25-26.*
8. Григорьева А.В., Журавлев А.О., Тарасов А.Б. *Применение нанотрубуленов оксида марганца в катализе. «Индустрия наносистем и материалов»*, Зеленоград, Сентябрь 2006, с.83 – 84.
9. Григорьева А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение процесса формирования нанотрубуленов оксида ванадия при гидротермальной обработке. XII Национальная конференция по росту кристаллов. Москва, Октябрь 2006, С.404.*
10. Аникина А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение механизмов формирования одномерных наноструктур оксида ванадия. II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007»*. Новосибирск, Март 2007, С.97.
11. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Роль органического компонента в формировании одномерных наноструктур оксида ванадия в гидротермальных условиях. X International conference on chemical thermodynamics in Russia. Суздаль, Июнь 2007, Секция «Complex thermodynamic systems», С.492.*
12. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Закономерности формирования нанотрубок оксида ванадия из прекурсоров различной природы. XVIII*

- Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, Сентябрь 2007, Секция "Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии», т.2. С.201.
13. Григорьева А.В., Тарасов А.Б. *Многостенные нанотрубки на основе оксидов титана и ванадия как перспективные материалы для водородной энергетики. IV Международный симпозиум «Водородная энергетика будущего и металлы платиновой группы в странах СНГ»*, Москва, Ноябрь 2007, С.6.
  14. Григорьева А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Третьяков Ю.Д. *Сенсорные, каталитические и электрохимические свойства материалов на основе нанотрубок оксидов ванадия и марганца. Международная конференция НАНСИС-2007*, Киев, Ноябрь 2007, С10-3, С.588.
  15. Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Дерлюкова Л.Е., Ануфриева Т.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. Эффективные катализаторы дожигания угарного газа на основе наноструктурированного диоксида титана и платины. *Международный форум по нанотехнологиям RUSNANOTECH*, Москва, Декабрь 2008, С. 249 – 250.
  16. Тарасов А.Б. *Синтез нанокристаллического диоксида титана методом пиролиза аэрозолей, XI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009"*, Секция "Фундаментальное материаловедение", апрель 2008, Москва, МГУ.
  17. Тарасов А.Б. *Синтез нанокристаллического диоксида титана методом пиролиза аэрозолей, Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009*, Екатеринбург, 20 - 24 апреля 2009, с 251 – 252.

## **Формирование одномерных структур на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок**

*Харламова М.В.*

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

Большой интерес исследователей к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами (высокий фактор анизотропии, электрическая проводимость), зависящими от диаметра и хиральности нанотрубок, в сочетании с их необычным механическим поведением (высокие значения модуля Юнга и предела прочности на разрыв). ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром (от 0,4 нм) и максимальным среди всех известных структур параметром анизотропии, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок. Этот подход позволяет управлять электронной структурой ОСНТ путем внедрения во внутренний канал ОСНТ металлических или полупроводниковых материалов. Внедрение донора электронов (с уровнем Ферми, расположенным в зоне проводимости ОСНТ) в каналы металлических нанотрубок может привести к увеличению электронной плотности на стенках нанотрубок, что проявится в лучшей проводимости нити композита; в то время как внедрение акцептора электронов (с уровнем Ферми ниже уровня Ферми ОСНТ) может вызвать переход системы в полупроводниковое состояние.

В связи с этим, целью данной работы являлась оптимизация метода получения наноструктур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов одномерными кристаллами галогенидов серебра, железа, никеля и кобальта и исследование влияния химической природы внедряемых наночастиц на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Метод синтеза наноструктур "одномерный кристалл-ОСНТ" заключался в капиллярном заполнении внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей

кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные нанокомпозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеноспектрального микроанализа.

Согласно данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов во внутренних каналах ОСНТ. Методами спектроскопии КР и спектроскопии оптического поглощения было установлено влияние вводимых в каналы ОСНТ наночастиц на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. На основании сравнительного анализа спектров КР нанокомпозитов установлено, что координация стенок нанотрубок с образованными наночастицами осуществляется через атомы металла. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре углеродных нанотрубок после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом. При этом, согласно данным РФЭС, в полученных нанокомпозитах происходит перенос заряда со стенок ОСНТ на нанокристаллы, причем эффективность переноса заряда определяется природой катиона, не зависит от природы галогенид-иона соли и максимальна для нанокомпозитов ОСНТ с нанокристаллами солей железа.

#### **Публикации студента:**

1. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Оптические свойства наноструктурированного  $\gamma$ -оксида железа* // Доклады Академии Наук, 2007, Т. 415, №. 2, с. 1-4.
2. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., *Магнитные свойства наночастиц  $\gamma$ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // Письма в ЖЭТФ, 2007, Т. 85, №.9, с. 439-443.
3. Kharlamova M.V., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., *Optical properties of gamma-iron oxide nanoparticles in a mesoporous silica matrix* // Technical Physics Letters, 2008, V. 34, №.7, p. 36-43.
4. Харламова М.В., Колесник И.В., Шапорев А.С., Гаршев А.В., Вячеславов А.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Модификация структуры мезопористого оксида титана путем экстракции темплата растворителем* // Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”, 2008, Т. 57, №.1, с. 43-48.
5. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Заполнение каналов одностенных углеродных нанотрубок нанокристаллами  $FeCl_3$  и  $FeI_2$*  // Международный научный журнал “Альтернативная энергетика и экология”, 2009, Т. 69, №.1, с. 125-131.
6. Харламова М.В., Арулраж А., *Фазовый переход в наноструктурированном  $LaMnO_3$*  // Письма в ЖЭТФ, 2009, Т. 89, №. 6, с. 350-355.
7. Харламова М.В., Бржезинская М.М., Виноградов А.С., Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Крестинин А.В., Яшина Л.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Елисеев А.А., *Формирование и свойства одномерных нанокристаллов  $FeHal_2$  ( $Hal=Cl, Br, I$ ) в каналах одностенных углеродных нанотрубок* // Российские нанотехнологии, 2009, в печати.
8. Елисеев А.А., Харламова М.В., Чернышева М.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Способы получения и свойства одностенных углеродных нанотрубок, интеркалированных неорганическими соединениями* // Успехи химии, 2009, в печати.
9. Харламова М.В., *Получение наночастиц железа в матрице мезопористого оксида кремния* // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006», Москва, 2006, с. 473.

10. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Получение магнитных наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с. 70.
11. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Свойства наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **IV Школа-конференция “Актуальные проблемы современного материаловедения”**, Москва, 2006, с. 34.
12. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Свойства наночастиц гамма-оксида железа* // **Международная конференция “Магниты и магнитные материалы”**, Суздаль, 2006.
13. Харламова М.В., Колесник И.В., *Свойства мезопористого оксида титана, полученного с использованием катионного ПАВ* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, Москва, 2007.
14. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Получение магнитных материалов на основе полупроводниковых наночастиц гамма-оксида железа* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007, с. 47.
15. Kolesnik I.V., Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Synthesis and properties of mesoporous titanium dioxide* // **International conference on materials for advanced technologies**, Singapore, 2007.
16. Харламова М.В., Колесник И.В., *Синтез мезопористого оксида титана с использованием неионного ПАВ* // **IV Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2007.
17. I.V. Kolesnik, M.V. Kharlamova, A.V. Garshev, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Mesoporous titanium dioxide: synthesis and photocatalytic activity* // **Second International Symposium “Advanced micro- and mesoporous materials”**, Varna, Bulgaria, 2007, p. 158.
18. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V., *Characterization of photocatalytic properties of mesoporous titanium oxide prepared using templating method* // **International Conference “Molecular and nanoscale systems for energy conversion”**, Moscow, 2007, p. 73.
19. Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Получение наночастиц гамма-оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **VII Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”**, Кисловодск, 2007.
20. Харламова М.В., Колесник И.В., *Получение мезопористого оксида титана* // **VII Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”**, Кисловодск, 2007.
21. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Исследование свойств материалов на основе наночастиц оксида железа в матрице мезопористого  $SiO_2$*  // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с. 1102.
22. Колесник И.В., Харламова М.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Темплатный синтез и фотокаталитическая активность мезопористого диоксида титана* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с. 833.
23. Харламова М.В., *Нанокмозиты  $\gamma-Fe_2O_3/SiO_2$ : получение и свойства* // **VI Всероссийская школа-конференция “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”**, Воронеж, 2007, с. 230.
24. Колесник И.В., Харламова М.В., *Получение и исследование свойств мезопористого оксида титана* // **VI Всероссийская школа-конференция “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”**, Воронеж, 2007, с. 128.

25. Харламова М.В., Колесник И.В., *Синтез и исследование свойств мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»*, Москва, 2008.
26. Kharlamova M.V., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Preparation and characterization of iron-doped mesoporous titania // E-MRS 2008 Spring Meeting*, Strasbourg, France, 2008.
27. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Получение мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов // VIII Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”*, Кисловодск, 2008.
28. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Исследование свойств мезопористого оксида титана, полученного с применением метода экстракции темплата растворителем // VIII Международная научная конференция “Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии”*, Кисловодск, 2008.
29. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Каталитическая активность и структурные свойства мезопористого оксида титана, допированного ионами металлов // IV Всероссийская конференция ” Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах”*, Воронеж, 2008.
30. Kolesnik I.V., Kharlamova M.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Mesoporous titanium dioxide: preparation and catalytic properties // E-MRS 2008 Fall Meeting*, Warsaw, Poland, 2008.
31. Харламова М.В., Чернышева М.В., Елисеев А.А., *Формирование одномерных структур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения галогенидами переходных металлов // Международный форум по нанотехнологиям “Rusnanotech’08”*, Москва, 2008, с. 414.
32. Вербицкий Н.И., Чернышева М.В., Харламова М.В., Киселев Н.А., Киселева Е.А., Елисеев А.А., *Направленное изменение электронных свойств одностенных углеродных нанотрубок путем внедрения и кристаллизации в их внутренних каналах халькогенов и полупроводниковых соединений // Международный форум по нанотехнологиям “Rusnanotech’08”*, Москва, 2008, с. 304.
33. Харламова М.В., Елисеев А.А., *Одномерные наноструктуры на основе одностенных углеродных нанотрубок: получение и свойства // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»*, Москва, 2009.
34. Харламова М.В., Елисеев А.А., Чернышева М.В., Киселев Н.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Синтез одномерных наноструктур в каналах одностенных углеродных нанотрубок // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009*, Екатеринбург, 2009, с. 267.

## Синтез коллоидных нанотетраподов CdTe.

*Бабынина А.В.*

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Васильев Р.Б.

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полупроводниковым наночастицам (квантовым точкам). Одним из частных случаев полупроводниковых наночастиц являются нанотетраподы – нанокристаллы, состоящие из ядра и четырех лучей (направленных под тетраэдрическим углом друг к другу). Указанные объекты представляют

пример контроля формы наночастиц. Тетраподы могут обладать практически важными электрическими и оптическими свойствами. Нанотетраподы CdTe благодаря 3D-структуре могут быть интересны для фотовольтаических элементов, поскольку представляют собой пример “антенны” для фотонов и позволяют контролировать процессы разделения носителей заряда. Другое потенциальное применение тетраподов – полупроводниковый транзистор на еденичном тетраподе. На настоящий момент были синтезированы тетраподы с размерами на нанометровом уровне для полупроводников  $A^2B^6$ , включая такие как, ZnO, CdS, CdTe и CdSe.

В основе механизма роста нанокристаллов в виде тетраподов лежит возможность существования политипов данного полупроводникового материала. Одним из соединений, на основе которого синтезированы высококачественные тетраподы, является CdTe. В литературе описана возможность синтеза нанокристаллов CdTe с морфологией тетрапода при использовании длинноцепочечных фосфоновых кислот в качестве стабилизатора.

Основная цель представленной работы состояла в разработке условий синтеза коллоидных нанотетраподов CdTe, с использованием олеиновой кислоты в качестве стабилизирующего лиганда; систематическое изучение влияния параметров синтеза (температура и концентрация прекурсоров) на морфологию и размеры получаемых нанокристаллов; исследование оптических свойств синтезированных тетраподов в зависимости от размеров. В работе использованы методы исследования: просвечивающая электронная микроскопия ПЭМ (морфология нанокристаллов), рентгенофазовый анализ РФА (фазовый состав, размеры ОКР), спектроскопия поглощения и люминесценции (оптические свойства).

Синтез нанокристаллов был проведен из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. Было выбрано 2 температуры роста нанокристаллов 240°C и 300°C, соотношение катионного и анионного прекурсоров [Cd]:[Te] варьировалось в диапазоне 1:1 – 4:1. Используемый в работе метод позволил получить стабильные золи нанокристаллов в неполярных растворителях.

Морфология наночастиц исследована методом ПЭМ. Подтверждено образование тетраподов с нанометровым размером: длина луча составила в среднем 10 нм, толщина луча - около 3 нм. Дисперсия размеров наночастиц составила  $\sim 10 \div 15\%$ . Показано влияние условий синтеза на морфологию наночастиц (образование тетраподов и сферических наночастиц). Для температуры синтеза 300°C при соотношении прекурсоров 1:1 частицы росли в форме тетраподов, при увеличении соотношения [Cd]:[Te] (2:1; 3:1; 4:1) росли сферические частицы с размером ядра 6 нм. Для температуры 240°C при всех концентрациях прекурсоров росли тетраподы.

РФА показал наличие индивидуальной фазы CdTe (модификация вюрцита). Рефлексы были значительно уширены из-за нанометрового размера частиц. Расчет размеров областей когерентного рассеяния находятся в хорошем согласии с результатами ПЭМ.

Были исследованы спектры поглощения и люминесценции нанотетраподов. В спектрах поглощения наблюдалось до пяти хорошо различимых экситонных полос поглощения, в то время как у сферических частиц разрешима одна. Нижняя по энергии экситонная полоса поглощения находилась в диапазоне 630 - 690 нм в зависимости от размеров. Пик люминесценции сдвинут относительно пика поглощения в низкоэнергетичную область спектра на величину порядка 50 мэВ (стоксов сдвиг).

### Публикации студента:

1. R.B.Vasiliev, D.N.Dirin, A. V. Babynina, S.G.Dorofeev, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, *Photoresponse of colloidal quantum dots - conducting SnO<sub>2</sub> matrix composite.* // **Proceedings of the International Conference MEC-2007 (Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion), 2007**, October 01-03, p.91-94, Moscow, Russia
2. R.B.Vasiliev, D.N.Dirin, A. V. Babynina, S.G.Dorofeev, M.N.Rumyantseva, A.M.Gaskov, *Photoresponse of colloidal quantum dots - conducting SnO<sub>2</sub> matrix composite.* // **Abstracts of the International Conference MEC-2007 (Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion), 2007**, October 01-03, p.88, Moscow, Russia

3. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe* // Тезисы конференции **17 Менделеевская конференция молодых ученых**, г. Самара, 23-27 апреля 2007., стр.23.
4. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных нанокристаллов CdTe и CdSe*. // Тезисы конференции **18 Менделеевская конференция молодых ученых**, г. Самара, 22-26 апреля 2008, стр.11-13
5. Дирин Д.Н., Бабынина А.В., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б. *Исследование нуклеации и роста коллоидных квантовых точек CdTe и CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой*. // Тезисы конференции **Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины**, г. Иваново, 23-26 сентября 2008 г., стр. 158,
6. Дирин Д.Н., Бабынина А.В., Дорофеев С.Г., Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных квантовых точек ядро/оболочка CdTe/CdSe, стабилизированных олеиновой кислотой*. // Тезисы конференции **Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация для нанотехнологий, техники и медицины**, г. Иваново, 23-26 сентября 2008 г, стр.198
7. Бабынина А.В. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe*. // Тезисы конференции **XIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2006"**, 12-15 апреля 2006 г., стр.398
8. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез нанокристаллов "ядро-оболочка" CdSe/CdS и определение коэффициентов экстинкции*. // Тезисы конференции **XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2007"**, 11-14 апреля 2007 г
9. Бабынина А.В. *Синтез квантовых точек CdSe для фоточувствительных композитов на основе полупроводниковой матрицы SnO<sub>2</sub>*. // Тезисы конференции **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых " Ломоносов-2008"**, 8-11 апреля 2008
10. Бабынина А.В. *Синтез коллоидных нанотетрапедов CdTe*. // Тезисы конференции **XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2009"**, 13-18 апреля 2009
11. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез высоколюминесцентных коллоидных нанокристаллов CdTe*. // Тезисы конференции **III школа конференция молодых ученых по химической синергетике**. 3-4 июля 2006 , стр 64
12. Бабынина А.В., Васильев Р.Б. *Синтез нанокристаллов "ядро-оболочка" CdSe/CdS и определение коэффициентов экстинкции*. // Тезисы конференции **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, 23 января 2007, стр. 9
13. Бабынина А.В. *Исследование кинетики роста нанокристаллов CdSe*. // Тезисы конференции **Летняя студенческая научно-практическая конференция**, 28 июня 2007

## **Исследование влияния катионного состава на структуру и люминесцентные свойства в системе $M_2MoO_4 - Eu_2(MoO_4)_3$**

*Лаврёнов И.В.*

Руководители: асп. Гейер А.В, к.х.н., с.н.с. Морозов В.А.

В настоящее время большой интерес исследователей направлен на синтез материалов с заданными свойствами. Одним из таких свойств, широко применяемых в современной технологии, является люминесценция. Одним из новых и перспективных направлений применения люминесцентных материалов являются диоды, излучающие белый свет (White Light Emitting Diodes – WLED). Материалы для таких диодов должны прежде всего обладать высокой интенсивностью люминесценции. С этой точки зрения перспективными



материалами являются производные структуры минерала шеелита ( $\text{CaWO}_4$ ), которая построена из полиэдров  $\text{AO}_8$  и тетраэдров  $\text{BO}_4$ , соединенных через общие вершины.

Тема данной работы – исследование влияния катионного состава на структуру и люминесцентные свойства в системе  $\text{M}_2\text{MoO}_4 - \text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Значительная часть соединений в данной системе имеют шеелитоподобную структуру. Исследования в данной области особенно интенсивно ведутся в течение последних 15 лет; начиная с 2005 года, более 2500 публикаций было посвящено исследованию соединений со структурой шеелита, как перспективных материалов для различных областей техники. К настоящему времени изучены кристаллические структуры большого числа двойных молибдатов состава  $\text{M}^I_2\text{MoO}_4 - \text{R}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$ , а так же близких по составу соединений и твердых растворов. Кроме того, изучены люминесцентные свойства некоторых соединений состава  $\text{M}^I_2\text{MoO}_4 - \text{R}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Однако, большая часть исследований касалась соединений состава  $\text{MR}(\text{MoO}_4)_2$  ( $\text{M}:\text{R} = 1:1$ ); данных по соединениям с другим соотношением катионов недостаточно. Среди соединений  $\text{M}_{1-3x}\text{Eu}_{1+x}\square_{2x}(\text{MoO}_4)_2$  только  $\text{Na}_{1-3x}\text{Eu}_{1+x}\square_{2x}(\text{MoO}_4)_2$  исследованы во всем интервале соотношений  $\text{Na}:\text{Eu}$  от 5:1 до 1:7. Таким образом, цель данной работы – исследование влияния катионного состава на кристаллическую структуру и люминесцентные свойства в системе  $\text{M}_2\text{MoO}_4 - \text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}$  и  $\text{K}$ ). Задачами данной работы являлись приготовление двойных молибдатов состава  $\text{M}_{1-3x}\text{Eu}_{1+x}\square_{2x}(\text{MoO}_4)_2$  с различными  $x$  и  $y$ , исследование кристаллической структуры полученных образцов методами рентгеновской дифракции, а так же исследование люминесценции методом люминесцентной спектроскопии. Основной целью является исследование зависимости влияния состава и структуры на люминесцентные свойства полученных соединений.

Образцы состава  $\text{M}_{1-3x}\text{Eu}_{1+x}\square_{2x}(\text{MoO}_4)_2$  с соотношениями  $x:y = 5:1; 1:1; 1:2; 1:2,33; 1:3; 1:5$  и  $1:7$  были синтезированы твердофазным методом и исследованы методами рентгеновской дифракции и люминесцентной спектроскопии. Выявлено, что, появляющиеся на рентгенограммах образцов с содержанием молибдата европия более 70 мол. % слабые дополнительные рефлексы связаны, по-видимому, с формированием несоразмерно модулированной структуры. Данные люминесцентной спектроскопии показали сложную зависимость интенсивности люминесценции от состава в случае  $\text{M} = \text{Na}$ ; при  $\text{M} = \text{K}$  обнаружена выраженная зависимость интенсивности испускания от условий получения образцов; исследована зависимость люминесценции от состава в системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Eu}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

### **Публикации студента:**

1. Лавренов И.В. *Исследование влияния катионного состава на структуру и люминесценцию в системе  $\text{M}^I_2\text{MoO}_4 - \text{R}^{\text{III}}_2(\text{MoO}_4)_3$*  // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», апрель 2009, Москва.

## **Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и нейтральными бидентатными O-донорными лигандами: синтез, структура и оптические свойства**

*Плешков Д.Н.*

Руководители: к.х.н. Елисеева С.В., к.х.н. Котова О.В.

Научный консультант: проф., д.х.н. Кузьмина Н.П.

В основе создания функциональных материалов лежит установление взаимосвязи между их составом, строением и свойствами. Одним из способов варьирования свойств координационных соединений (КС) РЗЭ является прием разнолигандного комплексообразования.

зования, эффективность которого продемонстрирована на примере различных классов координационных соединений.

Объектами исследования в данной работе выбраны комплексы гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) с нейтральными бидентатными O-донорными лигандами, Q: 1,4-диацетилбензолом (acbz), 1,4-диацетоксибензолом (acetbz), 1,4-диметилтерефталатом (dmtph), 2,2'-дипиридил-N,N'-диоксидом (dipyox),  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$  (Ln = Eu<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>, Lu<sup>III</sup>, Hhfa – гексафторацетилацетон). Несмотря на то, что строение разнолигандных комплексов (РЛК)  $\text{Ln}(\text{hfa})_3$  с лигандами различной природы и дентатности широко изучено, отсутствуют данные о строении и свойствах таких соединений с мостиковыми нейтральными O-донорными бидентатными лигандами.

В работе подобрана методика синтеза выбранных соединений, проведена характеристика их состава различными физико-химическими методами. Масс-спектры всех  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$ , полученные методом лазерной десорбции/ионизации, содержат ионы РЛК общей формулы  $[\text{Ln}_x(\text{hfa})_y(\text{Q})_z]^+$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$ ,  $[\text{Gd}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$  и  $[\text{Tb}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]$  изоструктурны и кристаллизуются в триклинной сингонии, а  $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dmtph})]$  – в моноклинной. Кроме того, впервые для систем  $\text{Ln}(\text{hfa})_3$ , показана возможность использования мостиковой функции нейтральных O-донорных лигандов (Q) для образования РЛК полимерного строения,  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{acbz})]_n$  и  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{dmtph})]_n$ . Для выявления роли разнолигандного комплексообразования в изменении оптических свойств соединений (i) оценены энергии триплетных уровней нейтральных лигандов по спектрам флуоресценции комплексов  $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{Q}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (ii) проведено сопоставление величин квантового выхода, времен жизни возбужденных уровней (при 77 и 298 К) для  $\text{Ln}(\text{hfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})$  (Ln = Eu<sup>III</sup>, Tb<sup>III</sup>). По результатам термического анализа в атмосфере азота  $[\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})]$  устойчивы до ~170–210°C. Масс-спектрометрия электронного удара, эксперименты по вакуумной сублимации и термический анализ показали возможность конгруэнтной сублимации комплексов  $\text{Ln}(\text{hfa})_3(\text{Q})$  (Q = acetbz, dmtph, dipyox). Были получены тонкие пленки этих соединений, проведено исследование их морфологии и оптических свойств.

### Публикации студента:

1. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с O-донорными лигандами: синтез и фотолюминесцентные свойства* // XVII Менделеевская конференция молодых учёных, апрель 2007, Самара.
2. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с O-донорными лигандами: синтез и фотолюминесцентные свойства* // III Школа- конференция молодых ученых по химической синергетике, июнь 2007, Москва.
3. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. *Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с O-донорными бидентатными лигандами* // X Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2008", Секция "Химия", подсекция "Неорганическая химия-студенты", апрель 2008, Москва, МГУ.
4. Плешков Д.Н., Елисеева С.В. *Модифицирование функциональных свойств гексафторацетилацетонатов РЗЭ(III) за счет разнолигандного комплексообразования с O-донорными бидентатными лигандами* // VIII конференция молодых учёных "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения", ноябрь 2008, Звенигород.
5. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Лысенко К.А., Лепнев Л.С., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и нейтральными бидентатными O-донорными лигандами: синтез, структура и оптические свойства* // Международная конференция "Органическая нанофотоника", июнь 2009, Санкт-Петербург.

6. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Котова С.В. *Новые разнолигандные комплексы РЗЭ(III) с гексафторацетилацетоном и O-донорными бидентатными лигандами: синтез, структура и фотолюминесцентные свойства // XI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2009", Секция "Фундаментальное материаловедение", апрель 2008, Москва, МГУ.*
7. Svetlana Eliseeva, Dmitry Pleshkov, Konstantin Lyssenko, Leonid Lepnev, Natalia Kuzmina. *Turning of the luminescent properties of Eu<sup>III</sup> and Tb<sup>III</sup> hexafluoroacetylacetonates by insertion bidentate O-donor ligands // XXI. Tage der Seltenen Erden Terrae Rgae 2008, December 2008, Bochum.*
8. Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные гексафторацетилацетонаты РЗЭ(III) с O-донорными бидентатными лигандами// XIX Менделеевская конференция молодых учёных, июнь 2009, Санкт-Петербург.*

## **Синтез коллоидных растворов индивидуальных оксидов металлов с использованием олеиламина**

*Цзэн Х.*

Руководители: к.х.н., в.н.с. Иванов В.К. асп. Шапорев А.С.

Функциональные наноматериалы на основе оксидов металлов в настоящее время привлекают интерес в связи с широким спектром их применений. Для создания наноконструкций, нанесения ультратонких покрытий, разработки современных катализаторов необходимо получать наночастицы с характерным размером менее 10 нм. В настоящее время известно лишь небольшое число методов, позволяющих получать частицы указанного размера, при этом большинство из них характеризуются теми или иными недостатками (в частности, крайне высокая стоимость, низкая агрегативная устойчивость наночастиц, токсичность реагентов, высокая полидисперсность образцов и т.д.). В связи с этим, в настоящей работе был предложен новый универсальный и экономичный метод синтеза коллоидных растворов наночастиц индивидуальных оксидов металлов.

Для синтеза коллоидных растворов нитраты соответствующих металлов (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Y, In, Sn, Ce, Eu, Gd, Yb) смешивали с олеиламином и олеиновой кислотой, после чего смеси подвергали температурной обработке при температурах 150–320°C в течение 15–240 минут. Полученные коллоидные растворы очищали с использованием метода замены растворителя (в качестве пары полярный/неполярный растворитель использовали ацетон и гептан), а затем исследовали методами РФА, ПЭМ, РЭМ, оптической, фотолюминесцентной и ИК-спектроскопии.

По данным ПЭМ, все полученные коллоидные растворы состоят из хорошо отделенных друг от друга частиц, при этом согласно данным электронной дифракции и РФА получаемые частицы являются кристаллическими.

Было проведено исследование зависимости микроморфологии синтезируемых наночастиц оксидов железа и цинка от температуры и продолжительности синтеза. По данным дифракции электронов было установлено, что синтезированный оксид железа имеет структуру шпинели, и, вероятно, представляет собой магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). По данным ПЭМ, синтез Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> при температуре 200°C в течение 1 часа приводит к формированию наночастиц с характерным размером частиц менее 2 нм. Полученные данные свидетельствуют о том, что синтез при указанных температуре и продолжительности протекает не до конца, поскольку увеличение как длительности синтеза (до 6 часов при температуре 200°C), так и температуры (до 250-300°C в течение 1 часа), приводит к образованию достаточно узко распределенных по размеру частиц Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, размер которых практически не зависит от условий синтеза и составляет ~4 нм. Высокотемпературный сольволиз нитрата цинка приводит к формированию однофазного оксида цинка, при этом при температурах ниже 275°C

наблюдается образование коллоидных растворов, а при более высоких температурах образуются крупнокристаллические частицы ZnO. Увеличение температуры синтеза приводит к закономерному росту частиц ZnO, а увеличение продолжительности – к снижению размеров, что, вероятно, связано с постепенным растворением частиц. Были определены условия синтеза коллоидных частиц ZnO с заданным размером в диапазоне 3-10 нм.

Было показано, что разработанная методика применима для синтеза большого числа индивидуальных оксидов металлов ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и др.), при этом диапазон размеров частиц составляет 1-10 нм.

Анализ крупных частиц, синтезируемых при относительно высоких температурах (250-320°C) показал, что они представляют собой агрегаты первичных наночастиц оксидов металлов, образующиеся по механизму ориентированного присоединения, о чем свидетельствуют точечные картины дифракции, присущие всем исследованным агрегатам. В то же время, о слабых рассогласованиях во взаимной ориентации частиц свидетельствует наличие азимутальных уширений соответствующих дифракционных максимумов.

### Публикации студента:

1. А.С.Шапорев, Х.Цзэн, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков *Механизм образования высокодисперсного оксида цинка при гомогенном гидролизе нитрата цинка в присутствии- и гексаметилентетрамина // Доклады Академии Наук*, 2009, том 426, № 2, с.194-197.
2. А.С. Ванецев, Е.П. Буткина, А.Е. Баранчиков, А.С. Шапорев, А.В. Дзубан, М.А. Солдатов, Цзен Хао, Ю. Д. Третьяков *Микроволновой синтез монодисперсных порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  с частицами сферической формы // Доклады Академии Наук*, 2009, том 424, № 5, с.627-630.
3. Х. Цзен, А.С. Шапорев, В.К. Иванов *Влияние параметров синтеза на фотокаталитическую активность порошков ZnO, полученных с использованием ГМТА // 6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»*, Воронеж, Россия, 2007, 14-20 октября, с. 242.
4. Х. Цзен, А.С. Шапорев *Синтез фотокаталитически активных порошков ZnO с использованием ГМТА // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»*, Москва, Россия, 2007, 11-14 апреля.
5. Х. Цзен, А.С. Шапорев, В.К. Иванов *Фотокаталитическая активность порошков ZnO, синтезированных с использованием ГМТА // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, Москва, Россия, 2007, том 2, с. 1112.
6. А.С. Шапорев, Х. Цзен, В.К. Иванов *Зависимость микроморфологии и фотокаталитической активности порошков ZnO от условий синтеза из  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, Москва, Россия, 2007, том 2, с. 1130.
7. А.С. Шапорев, Х. Цзен, В.К. Иванов *Механизм образования высокодисперсного оксида цинка при гомогенном гидролизе нитрата цинка в присутствии ГМТА // VIII конференция молодых ученых Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения*, Москва-Звенигород, 2008, 6-9 ноября, с. 49.
8. Цзэн Х., Шапорев А.С., Иванов В.К. *Синтез коллоидных растворов индивидуальных оксидов металлов с использованием олеиламина // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»*, Москва, Россия, 2009, 13-18 апреля, с. 118.
9. Цзэн Х., *Синтез пленок никелата самария из раствора гетерометаллического комплекса // III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике*, Москва, Россия, 2006, 3-4 июля, с. 89-90.

# Синтез и исследование электрохимических свойств нитевидных кристаллов ванадиевых бронз

Ящук Татьяна Сергеевна

Руководитель: чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.

Актуальность темы исследований связана с необходимостью получения и анализа новых материалов для вторичных химических источников тока и широкими перспективами их практического использования. Основной целью настоящей работы являлся поиск оптимальных условий получения нового перспективного электродного материала – нитевидных кристаллов ванадиевых бронз с большим аспект - фактором. В качестве основных задач работы выступали: синтез нитевидных кристаллов гидротермальным методом, анализ физико – химических и структурных характеристик вискероов, определение основных электрохимических характеристик.

В работе синтезированы новые материалы для использования в качестве катодов химических источников тока - одномерные структуры  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ag^+$  и  $Cu^{2+}$  ванадиевых бронз, а также их композиты. Полученные материалы исследованы с использованием термического, рентгенофазового методов анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального анализа. Показано, что изменение природы активного материала при длительном циклировании и рост пассивной плёнки в процессе работы лабораторной ячейки с литиевым анодом могут быть связаны с деградацией функциональных характеристик положительного электрода. Тем не менее, данные измерений в гальваностатическом и потенциодинамическом режимах показывают, за счёт введения как ионов благородных металлов, так и ионов лития происходит улучшение электрохимических свойств при многократном циклировании, что свидетельствует о перспективности практического использования полученного материала.

## Публикации студента:

1. Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Tatyana S. Yashuk, Yuri D. Tretyakov, *Preparation of new cathode material based on xerogels vanadium pentoxide, reinforced by whiskers of  $Ba_6Mn_24O_48$  of the tunnel with crystal structure* // **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, N 1/2008.
2. Ekaterina A. Pomerantseva, Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Tatyana S. Yashuk, Yuri D. Tretyakov, *Using electrochemically-active H-form whiskers of  $Ba_6Mn_24O_48$  manganese crystals with tunnels structure for a new composite cathode materials based on xerogels vanadium pentoxide* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJEE** 1(45) (2007), p.51-56.
3. Ящук Т.С., *Исследование новых материалов для химических источников тока* // Зимняя студенческая конференция ФНМ МГУ, январь 2007, Москва

## Получение материалов с повышенной биорезорбируемостью на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов.

Евдокимов П.В..

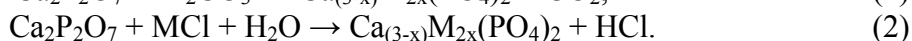
Научный руководитель: к.х.н., доц. Путляев В.И

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани. В настоящее время на первый план вышел так называемый регенерационный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала

нативной растущей костью, а материалу отводят роль активного источника необходимых для построения костной ткани элементов. Распространенные на сегодня материалы на основе гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – ГАП) имеют следующие недостатки: низкая скорость биорезорбции *in vivo*, слабое стимулирующее воздействие на рост новой костной ткани (остеоиндукция), низкая трещиностойкость и малая усталостная прочность в физиологических условиях. Однако регенерационный подход требует от современных биоматериалов прежде всего ускорения процесса срастания и замены имплантата новой костной тканью и остеостимулирующего действия материала имплантата, в то время как механические нагрузки во время лечения можно исключить.

Одним из известных способов повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов является переход к химическому модифицированию ГАП. Другой способ улучшения биологических характеристик материала заключается в переходе к материалам, содержащим более растворимые по сравнению с ГАП фосфаты кальция, в частности, трикальциевый фосфат  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ). Целью настоящей работы является получение материалов, предназначенных для замены костных тканей, обладающих повышенным уровнем резорбции по сравнению с ГАП и ТКФ. В качестве таковых предложено использовать двойные фосфаты кальция и натрия общей формулой  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $x=0\div 1$ ,  $\text{M}=\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) со структурой  $\beta$ -ТКФ ( $x<0.15$ ) и  $\beta$ - $\text{CaNaPO}_4$  ( $x=1$ ). Стратегия повышения резорбируемости, принятая в работе, основана на уменьшения энергии решетки вследствие замены катиона  $\text{Ca}^{2+}$  на крупный однозарядный катион щелочного металла; при этом по мере замещения происходит смена структурного типа  $\beta$ -ТКФ  $\rightarrow$   $\beta$ - $\text{CaNaPO}_4$  (ренанит). В работе поставлены и решены следующие задачи: 1. Выбор условий синтеза (исходные реагенты, температура, время), 2. Оценка области гомогенности фаз  $\beta$ -ТКФ, легированных Na и K. 3. Оценка резорбируемости полученных соединений в модельных средах.

Среди возможного ряда прекурсоров – солей щелочных металлов (карбонаты, сульфаты, нитраты, хлориды), выбраны карбонаты и хлориды для синтеза двойных фосфатов с помощью следующих твердофазных реакций:



Реакция (1) протекает в диапазоне 600-800°C, а реакция (2) в диапазоне 700-1000°C. Показано, что по мере замещения растворимость (резорбируемость) фаз в модельных средах возрастает, и фаза ренанита более растворима, чем  $\beta$ -ТКФ.

Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с использованием следующих методов исследования: рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, термического анализа, ИК-спектроскопии, ионометрии растворов.

### Публикации студента:

1. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. “Синтез и исследование сульфатзамещенного гидроксиапатита” // “Альтернативная энергетика и экология” АЭЭ №1(45) (2007), стр. 77-81
2. Соин А.В., Евдокимов П.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. “Синтез и исследование анионмодифицированных апатитов” // “Альтернативная энергетика и экология” АЭЭ №1(45) (2007), стр.130-132
3. Евдокимов П.В., Вересов А.Г. “Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксиапатитов” // XVII Менделеевская конференция молодых ученых, СамГТУ, 23-27 апреля 2007, стр.30 (сборник тезисов докладов)
4. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. “Синтез и исследование сульфатзамещенных гидроксиапатитов” // III Школа конференция молодых ученых по химической синергетике, ИОНХ РАН, 3-4 июля, 2006, стр. 69 (сборник тезисов докладов).
5. Евдокимов П.В., Вересов А.Г. “Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксиапатитов” // Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ 23 января, 2007, стр.18 (сборник тезисов докладов)

6. Евдокимов П.В., Соин А.В., Вересов А.Г. “Синтез и исследование сульфозамещенных гидроксилпатитов” // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2006”, МГУ 12-15 апреля, т. 4, стр. 418 (сборник тезисов).
7. Евдокимов П.В., “Синтез и исследование анионмодифицированных гидроксилпатитов” // XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2007”, МГУ 11-14 апреля, т. 2, стр. 223-224 (сборник тезисов).
8. Evdokimov P.V., Putlayev V.I., “Study of anionmodified calcium phosphates”// **Proceedings of XVIII Mendeleev conference of young scientists**, BSTU, Belgorod, Russia, 22 – 26 April 2008 г, p.17-18

## **Синтез наночастиц, нанокомпозитов и твердых растворов на основе оксида цинка из спиртовых растворов**

*Капитанова О.О.*

Руководитель: к.х.н. Баранов А.Н.

Оксид цинка является широкозонным полупроводником с высокой энергией экситона, что позволяет даже при комнатной температуре наблюдать пик люминесценции в УФ (~380 нм) области. Получение оксидных наночастиц на основе ZnO перспективно с точки зрения оптоэлектронной инженерии, т.к. появляется возможность варьировать люминесцентные свойства и значение ширины запрещенной зоны. На сегодняшний день разработано большое количество методов синтеза наночастиц ZnO. Наиболее простым и экономичным методом получения наноматериалов на основе ZnO является метод синтеза из спиртовых растворов, благодаря которому можно контролировать размер и форм-фактор наночастиц оксида цинка.

Цель работы заключалась в определении условий формирования оксидных наночастиц, нанокомпозитов и твердых растворов на основе ZnO, синтезированных из спиртовых растворов при комнатной температуре.

В ходе данной работы было установлено, что метод синтеза из спиртовых растворов позволяет получить частицы различной формы и состава:

- при эквимольном осаждении ацетата цинка щелочью - сферические частицы ZnO размером 2-10 нм (по результатам ПЭМ и УФ-видимой спектроскопии)

- при выдержке коллоидных растворов в избытке щелочи- анизотропные частицы ZnO длиной до 50 нм (по результатам ПЭМ)

- при совместном осаждении ацетатов цинка и меди в соотношении 1:20- допированные наночастицы  $Zn_{0,965}Cu_{0,035}O$  (состав образца определяли с помощью ААС)

- при совместном осаждении ацетатов цинка и магния в соотношении 1:4, 1:8- нанокомпозит ZnO/MgO

- при осаждении ацетата цинка частично щелочью, частично сероводородом- твердый раствор  $ZnS_xO_{1-x}$

Фазовый состав всех синтезированных образцов идентифицировали по результатам РФА и ЭД.

По спектрам диффузного отражения, а также по спектрам катодо- и фотолюминесценции были характеризованы оптические и люминесцентные свойства полученных оксидных наночастиц на основе ZnO.

### **Публикации студента:**

1. Баранов А.Н., Капитанова О.О., Панин Г.Н., Канг Т.В., *Синтез нанокompозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **Журнал неорганической химии**, 2008, 53, №1-4, с. 1464-1469.
2. Третьяков Ю.Д., Баранов А.Н., Коненко О.В., Панин Г.Н., Соколов П.С., Ляпина О.А., Коваленко А.А., Капитанова О.О., Шестаков М.В., *Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения* // **Российские нанотехнологии**, 2008, 3, №5-6, с. 32-34.
3. Капитанова О.О., *Синтез нанокompозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **XIII Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"**, секция фундаментальное материаловедение 425(2006), Москва
4. Капитанова О.О., *Синтез нанокompозитов ZnO/MgO из спиртовых растворов* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, ИОНХ РАН 71(2006), Москва.
5. Капитанова О.О., *Синтез анизотропных наночастиц ZnO, Zn<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>O и Zn<sub>0.95</sub>Cu<sub>0.05</sub>O из спиртовых растворов* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, ФНМ 23(2007), Москва.
6. Капитанова О.О., *Синтез оксидных наночастиц из спиртовых растворов* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, секция фундаментальное материаловедение 227-228(2007), Москва.
7. Капитанова О.О., *Синтез наночастиц ZnS и ZnO:S из спиртовых растворов* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2007, Москва.

## **Синтез и свойства анизотропных наноструктур SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> в пленках пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Лукацкая Мария Романовна*

**Руководитель:** к.х.н. Напольский Кирилл Сергеевич

В настоящее время одномерные наноструктуры, такие как нанотрубки, нанонити, а также цепочечные структуры из наночастиц привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Одним из многообещающих подходов для получения нитевидных наночастиц является синтез наноструктур в матрицах, обладающих системой одномерных пор одинакового размера. В качестве такой матрицы в данной работе был выбран пористый оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла. Варьирование условий синтеза позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов, а также расстоянием между соседними порами.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения нанонитей металлов в пористом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является электроосаждение, которое позволяет добиться наиболее полного заполнения пор внедряемым веществом. Однако данный подход имеет свои ограничения, в частности, в случае синтеза протяженных наноструктур: 1) применим в основном для получения нанонитей простых веществ с металлическим типом проводимости, реже используется для синтеза полупроводников; 2) синтез фаз сложного состава (например, оксидов, селенидов, сульфидов, ферритов и т.д.) либо невозможен, либо сопряжен со значительными экспериментальными трудностями.

Целью настоящей работы является разработка простого и универсального способа получения ансамблей наночастиц, основанного на фильтрации коллоидных растворов через пленки пористого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с последующей температурной обработкой нанокompозита. Данный подход по сравнению с электроосаждением позволяет значительно расширить



круг получаемых материалов. Апробацию методики проводили с использованием коллоидного раствора  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Морфологию пористых пленок, а также равномерность внедрения коллоидных частиц в мембраны изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РЭМ в полученных образцах достигается равномерное заполнения пор внедряемым веществом, а так же отсутствие частиц на поверхности образца. Измерения магнитных характеристик нанокompозитов показали высокие значения коэрцитивной силы и анизотропию свойств во внешнем магнитном поле. Так, при направлении поля параллельно порам значение коэрцитивной силы составляет 6150 Э, а при перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно пор - 4800 Э. При этом коэрцитивная сила для порошка, полученного высушиванием коллоидного раствора, лежит между вышеуказанными значениями и составляет 5600 Э. Однако анализ намагниченностей насыщения порошка  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , и нанокompозита свидетельствуют о низком (~5 %) содержании частиц. Для увеличения степени заполнения был предложен и успешно реализован подход, связанный с использованием мембран  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с переменным диаметром пор. Показано, что искусственно созданный тонкий слой с порами, диаметр которых не превышает средний размер частиц, позволяет в несколько раз увеличить содержание внедряемой фазы в нанокompозите.

В заключении отметим, что разрабатываемый метод может быть успешно применен для синтеза широкого круга материалов различного функционального назначения, в частности для синтеза магнитных и оптических материалов сложного состава.

### Публикации студента:

1. Лукацкая М.Р., *Синтез кобальтсодержащих нанокompозитов на основе цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41*, // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006
2. Лукацкая М.Р., *Синтез кобальтсодержащих нанокompозитов на основе цеолита ZSM-5 и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41*, // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006
3. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Magnetic nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **Topical meeting of the European ceramic society “Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites”**, Saint-Petersburg, 2006
4. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, P. Goernert, J. Heinrich *Iron- and cobalt-containing nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **International Conference on Magnetism**, Kyoto (Japan), 2006
5. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, and A.V. Lukashin, *Iron- and cobalt-containing nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* // **E-MRS 2006 Spring Meeting, Symposium A**, Strasbourg (France), 2006
6. А.С. Вячеславов, М.Р. Лукацкая, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, *Синтез анизотропных магнитных наночастиц в цеолитах и мезопористых алюмосиликатах* // VI международный семинар “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”, Астрахань, 2006.
7. Лукацкая М.Р., *Синтез кобальтсодержащих нанокompозитов на основе цеолитов структурного типа MFI (ZSM-5, Silicalite-1) и мезопористых алюмосиликатов Al-MCM-41* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ МГУ**, Москва, 2007
8. Лукацкая М.Р., *Синтез кобальтсодержащих нанокompозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов* // **Летняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ МГУ**, Москва, 2007
9. Лукацкая М.Р., *Синтез кобальтсодержащих нанокompозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007

10. Лукацкая М.Р., Синтез кобальтсодержащих нанокмпозитов на основе цеолитов и мезопористых алюмосиликатов // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам " Ломоносов 2007"**, Москва, 2007
11. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in pores of zeolites and mesoporous aluminosilicates* // **E-MRS 2007, Symposium M**, France (Strasbourg), 2007
12. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Synthesis of iron and cobalt nanoparticles in pores of zeolites and mesoporous aluminosilicates* // **International Conference on Nanoscale Magnetism**, Istanbul (Turke), 2007
13. A.S. Vyacheslavov, M.R. Lukatskaya, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov, *Magnetic nanocomposites based on micro- and mesoporous aluminosilicates* **Moscow International Symposium on Magnetism 2008**, Moscow, 2008
14. А.С. Вячеславов, М.Р. Лукацкая, Г.С. Чеботаева, А.А. Елисеев, Ю.Д. Третьяков, *Магнитные нанокмпозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий**, Москва, 2008
15. Лукацкая М.Р., Напольский К.С. *Получение композиционных материалов с упорядоченным расположением наноструктур для магнитных и оптических применений* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий**, Москва, 2008
16. Лукацкая М.Р., *Синтез и свойства композиционных материалов на основе пористого  $Al_2O_3$*  // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2009»**, Москва, 2009.
17. А.С. Вячеславов, М.Р. Лукацкая, Г.С. Чеботаева, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков, *Магнитные нанокмпозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов* // **3-я всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009»**, Екатеринбург, 2009

## **Влияние условий термообработки на морфологию и магнитные свойства $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ , полученного кристаллизацией стекла в системе $(Na_2O)-SrO-Fe_2O_3-B_2O_3-Al_2O_3$**

*Петров Н.А.*

Руководители: асп. Трусов Л.А., д.х.н, проф. Казин П.Е.

Стремление к увеличению плотности записи современных магнитных носителей информации приводит к тому, что коэрцитивная сила частиц, используемых в качестве битов информации, должна увеличиваться. Перспективным материалом для решения этой проблемы является магнитотвердый  $SrFe_{12}O_{19}$ , который широко применяется в промышленности для создания постоянных магнитов. Уступая как Sm-Co магнитам, так и магнитам системы Nd-Fe-B по ряду характеристик, гексаферрит стронция отличается сравнительно низкой стоимостью и охватывает около 70% рынка магнито жестких материалов. Поэтому улучшение свойств гексаферритов, а также модификация методов их получения является актуальной задачей материаловедения.

Кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термообработке является методом синтеза, который позволяет контролировать размер и форму образующихся частиц, а также проводить замещения различных атомов в кристаллической решетке. В частности, легирование гексаферритов алюминием приводит к значительному росту коэрцитивной силы. Полученная стеклокерамика может быть использована либо как

самостоятельный материал, либо служить прекурсором для синтеза магнитных порошков (формирующиеся в процессе синтеза частицы могут быть легко выделены в виде порошка путем растворения немагнитной матрицы).

Образцы в системе  $\text{SrO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  достаточно тугоплавки при малом содержании оксида бора. Также снижается способность расплавов к стеклообразованию, поэтому для получения стекол требуются большие скорости охлаждения. Для модификации свойств стекол такой системы могут быть использованы добавки оксида натрия.

В качестве прекурсоров использовались  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Закалкой расплава исходных реагентов между стальными валами синтезированы стекла нескольких серий. Термической обработкой стекол получены образцы стеклокерамики. Растворением немагнитной матрицы в 3 % растворе  $\text{HCl}$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  в ультразвуковой ванночке выделены порошки гексаферритов.

Полученные порошки и образцы стеклокерамики охарактеризованы методами РФА (определены фазовые составы образцов, параметры элементарной ячейки  $\text{SrFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  и степени замещения  $x$ ), дифференциального термического анализа (из кривых ДТА получены температуры стеклования и пики кристаллизации фаз), электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС-ИСП) и магнитометрии (весы Фарадея, SQUID-магнитометр). С помощью мессбауэровской спектроскопии исследован характер замещения железа на алюминий в порошках гексаферритов.

Для образца стеклокерамики, полученного из стекла с номинальным составом  $13\text{SrO}\cdot 11\text{FeO}_{1,5}\cdot 9\text{AlO}_{1,5}\cdot 8\text{BO}_{1,5}$  отжигом в течение 24 часов при  $970^\circ\text{C}$  с предварительной термообработкой, величина коэрцитивной силы достигает рекордного значения в 12500 Э.

### Публикации студента:

1. D.D. Zaitsev, A.V. Vasil'ev, S.E. Kushnir, P.E. Kazin, N.A. Petrov, Yu.D. Tret'yakov, M. Jansen, *Preparation of a (La,Sr)MnO<sub>3-x</sub>-based magnetoresistive composite from borate glass*, published in **Doklady Akademii Nauk**, 2007, Vol. 412, No. 4, pp. 498–499.
2. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Петров Н.А., *Синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // V школа - семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», г. Звенигород, 18–22 ноября 2005 года.
3. Петров Н.А., *Синтез гексаферрита стронция из стекла системы Na<sub>2</sub>O–SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2006»**, г. Москва, 12–15 апреля 2006 года.
4. Петров Н.А., *Исследование магнитной стеклокерамики на основе SrFe<sub>12-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>19</sub>* // III школа - конференция молодых ученых по химической синергетике, г. Москва, 3–4 июля 2006 года.
5. Петров Н.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., *Синтез гексаферрита стронция из стекла системы Na<sub>2</sub>O–SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // VI школа - семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», г. Москва, 24–26 ноября 2006 года.
6. Петров Н.А., Трусов Л.А., *Модифицирование стекол в системе SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оксидами натрия и лантана* // XVII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков, г. Самара, 19–27 апреля 2007 года.
7. Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Петров Н.А., *Высококоэрцитивные наноконпозиты на основе гексаферрита стронция* // VII международная научная конференция «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии», секция «Материалы и технологии нано- и микросистемной техники», г. Кисловодск, 17–22 сентября 2007 года.
8. Петров Н.А. *Синтез магнитных материалов на основе гексаферрита стронция в системе Na<sub>2</sub>O–SrO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», г. Москва, 8–11 апреля 2008 года.

9. Петров Н.А., Трусов Л.А., *Получение магнитных композитов на основе  $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$  методом кристаллизации оксидных стекол* // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», Москва, 14 – 17 апреля 2009 года.

## **Синтез и исследование свойств люминесцентных фотонных кристаллов**

*Самсонова Е. В.*

Руководители: к. ф.-м. н. Климонский С. О., д.ф.-м.н. Орловский Ю.В.

В последнее время все большее внимание исследователей привлекают т. н. фотонные кристаллы – оптические материалы, обладающие строго периодической структурой в субмикронном масштабе. Пространственная модуляция коэффициента преломления обуславливает запрет на распространение в объеме материала излучения в определенном диапазоне длин волн, возникающий вследствие брэгговской дифракции. Указанное явление приводит к появлению в энергетическом спектре материала т. н. фотонных запрещенных зон, что позволяет рассматривать фотонные кристаллы в качестве оптических аналогов электронных полупроводников. Перспективы практического применения данных материалов связывают с возможностью создания высокоэффективных светоизлучающих элементов, лазеров, световых волноводов и т. д.

Широкие возможности практического применения фотонных кристаллов открывает введение в структуру материала люминесцентных веществ, при этом наиболее интересной является ситуация, когда максимум свечения располагается вблизи фотонной запрещенной зоны кристалла. Данная работа посвящена исследованию фотонных кристаллов, имеющих структуру опала и инвертированного опала, с введенными в их пустоты органическими комплексами редкоземельных элементов.

Фотонные кристаллы со структурой опала были получены методом вертикального осаждения предварительно синтезированных сферических микрочастиц оксида кремния. Образцы со структурой инвертированного опала были получены при помощи вертикального осаждения полистирольных микросфер, заполнения пустот между ними жидким прекурсором диоксида кремния и последующим отжигом для удаления полимерной матрицы и образования прочного каркаса на основе диоксида кремния. Полученные образцы пропитывали водно-спиртовыми растворами органических комплексов редкоземельных элементов.

Образцы были охарактеризованы при помощи электронной микроскопии и оптической спектроскопии. Также была детально исследована кинетика свечения органических комплексов редкоземельных элементов в пустотах фотонно-кристаллической матрицы. Анализ кинетики, проведенный в соответствии с моделью Ферстера, согласуется с представлениями о локализации люминесцентных комплексов в виде тонкой пленки, окружающей сферические пустоты в структуре инвертированного опала.

### **Публикации студента:**

1. Самсонова Е. В., *Роль электростатических взаимодействий при самоорганизации коллоидных микрочастиц* // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2008", Секция "Фундаментальное материаловедение", апрель 2008, Москва, МГУ.
2. Самсонова Е. В., Абрамова В. В., Синицкий А. С. *Роль электростатических взаимодействий при самоорганизации коллоидных микрочастиц* // III Школа- конференция молодых ученых по химической синергетике, июнь 2007, Москва.

# Получение микросфер диоксида титана с заданной монодисперсностью для применения в жидкостной хроматографии и исследование их свойств

Смирнов Е.А.

Руководители: к.х.н., асс. Гаршев А.В., к.х.н. Пирогов А.В.

Материалы, изготовленные из различных структурных модификаций диоксида титана находят применение при создании фотонных кристаллов, в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. В случае высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наиболее важным являются следующие параметры материала: монодисперсность, активность поверхности, сферичность микрочастиц. В настоящее время наиболее часто в ВЭЖХ применяются материалы на основе микросфер диоксида кремния и полимеров, однако они имеют некоторые ограничения по условиям эксплуатации. В таких условиях их место могут занять материалы на основе  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ .

В литературе лишь небольшое число публикаций посвящено хроматографическому применению  $\text{TiO}_2$ . Вызвано это, в основном, использованием монодисперсных частиц средним размером до 1 мкм, что требует создания очень высоких давлений в хроматографической колонке. Наиболее приемлемые средние размеры микросфер для жидкостной хроматографии находятся в интервале от 2 до 7 мкм, однако получить монодисперсные продукты такого размера гораздо сложнее.

Целью данной работы является создание воспроизводимых методик получения микросфер диоксида титана с узким распределением частиц по размерам заданного среднего размера от 2 до 4 мкм. В настоящее время известны две наиболее используемые методики получения микросфер диоксида титана с достаточно узким распределением частиц по размерам [1-3]: контролируемый гидролиз алкоксидов титана ( $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ), который осуществляется в неводной среде – спирте в присутствии/без присутствия ПАВ [2], и контролируемый гидролиз  $\text{TiCl}_4$  [3], с последующим инициированием роста полученных зародышевых частиц.

С помощью метода контролируемого гидролиза  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  (где  $R = i\text{-Pr}$ ,  $n\text{-Bu}$ ) с катионным ПАВ получили порошки, состоящие из сфер диоксида титана диаметром 1,3-2 мкм. Однако, метод динамического светорассеяния (МДС) показал, что частицы агрегированы, и средний размер агрегатов составляет ~10-15 мкм. Измерение удельной поверхности методом низкотемпературной сорбции азота дало удельную поверхность ~220 м<sup>2</sup>/г. Эти данные, а также данные просвечивающей электронной микроскопии позволяют заключить, что поверхность микросфер плотная и состоит из наночастиц размером до 10 нм. Охарактеризовать фазовый состав, получаемого в процессе синтеза, материала не представляется возможным т.к. он является рентгеноаморфным, и аморфным для дифракции электронов. С целью получения микросфер с кристаллической поверхностью, проводили гидротермальную обработку материала, которая, по данным МДС и РЭМ, не приводит к дополнительной агломерации частиц и изменению их формы. Микросферы после гидротермальной обработки состоят из анатаза, а удельная площадь их поверхности составляет ~140 м<sup>2</sup>/г.

## Литература:

1. Tadao Sugimoto, Fine Particles: Synthesis, Characterization and Mechanism of Growth, Surfactant Science Series, vol.92.
2. Hee Taik Kim et.al., Growth Mechanism of Monodispersed  $\text{TiO}_2$  Fine Particles by the Hydrolysis of  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , Korean J. of Chem. Eng., 12(5), 516-522 (1995).
3. Zi-Tao Jiang and Yu-Min Zuo, Synthesis of Porous Titania Microspheres for HPLC Packings by Polymerization-Induced Colloid Aggregation (PICA), Anal. Chem. 2001, 73, 686-688.

### Публикации студента:

1. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Синтез свинец содержащих твёрдых растворов на основе  $SrFe_{12}O_{19}$  с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2006», апрель 2006, Москва.
2. Smirnov E.A., Garshev A.V., Knotko A.V., Meledin A.A., Chelpanov V.I., Zaytsev D.D., Putlyayev V.I., Kuklin A.I., *Synthesis by the internal oxidation reaction of the nanocomposites "magnetic M-hexaferrite matrix-nonmagnetic inclusion" for control of the its magnetic properties* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, Saint-Peterburg, june 2006.
3. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Синтез свинец содержащих твёрдых растворов на основе  $SrFe_{12}O_{19}$  с дополнительным гетеровалентным катионным замещением общего состава  $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yFe_{12}O_{19}$  /  $Sr_{1-x}Pb_xNd_yFe_{12-y}O_{19}$  /  $Sr_{1-x-y}Pb_xNd_yCo_yFe_{12-y}O_{19}$*  // III Школа-конференция молодых учёных по химической синергетике, Москва, июль 2006.
4. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Путляев В.И., Куклин А.И., *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твёрдых растворов на основе м-гексафerrита* // VI международная научная конференция "Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии", Кисловодск, сентябрь 2006.
5. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Получение и исследование Pb, Nd содержащих твердых растворов на основе гексафerrита стронция ( $SrFe_{12}O_{19}$ )* // XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2007», апрель 2007, Москва.
6. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Кирдянкин Д.И., Давидова И.В., Путляев В.И., Куклин А.И., *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твёрдых растворов* // Международная конференция HighMatTech 2007, Украина, Киев, октябрь 2007.
7. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Криохимический метод синтеза свинец содержащих твёрдых растворов на основе  $SrFe_{12}O_{19}$*  // XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2008», апрель 2008, Москва.
8. Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009», апрель 2009, Москва.

### Поиск и исследование новых композитных тонкопленочных мультиферроиков

*Акбашев А.Р.*

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

В последние годы все большую популярность приобретают материалы со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы имеют перспективы применения не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в спинтронике. Магнитоэлектрические мате-

риалы, представляющие собой подкласс мультиферроиков, могут быть гомогенными и композитными. Большинство известных гомогенных мультиферроиков обладают низкими (ниже комнатной) температурами электрического и магнитного упорядочения, что является серьезным препятствием при использовании таких материалов. Напротив, для композитных мультиферроиков температуры упорядочения определяются выбором составляющих компонентов. Особенный интерес представляют мультиферроики (в частности, композитные) в тонкопленочном состоянии. В данной работе поставлена цель создания и исследования свойств тонкопленочного композитного мультиферроика  $y\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3-(1-y)\text{LuMnO}_3$ . Большая магнитострикция ферромагнетика  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в сочетании с пьезоэлектрическими свойствами  $\text{LuMnO}_3$  в тонкопленочном композите может привести к появлению значительного магнитоэлектрического эффекта. Композитные пленки получали методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлорганических соединений (MOCVD). Существенно, что такой композит может быть получен in-situ из однородной смеси всех летучих прекурсоров благодаря расслаиванию в системе «перовскит  $\text{RMnO}_3$  – гексагональная фаза  $\text{R}'\text{MnO}_3$ » в случае ионов РЗЭ (R и R'), сильно различающихся по величине ионного радиуса. Таким образом, наша задача состояла в получении композита указанного состава в тонкопленочном состоянии и определении максимально возможного содержания перовскитной фазы в гексагональной матрице, при котором композит остается диэлектриком. Рентгенографическое исследование показало, что композит представляет собой эпитаксиальную матрицу гексагональной фазы  $\text{LuMnO}_3$  с нанометрическими включениями перовскитной фазы. Значения параметров решетки указывают на отсутствие заметного взаимного легирования компонентов тонкопленочного композита.

Результаты магниторезистивных измерений показали отсутствие проводимости при  $y=0.4$ , что говорит об отсутствии перколяции частиц  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  в диэлектрической матрице  $\text{LuMnO}_3$ . Были исследованы также магнитооптические свойства в ИК-диапазоне и магнитных полях до 1 Тл. Известно, что максимум оптического пропускания, отвечающий температуре Кюри  $T_C$  манганитов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  с колоссальным магнетосопротивлением (CMR) сдвигается в сторону более высоких температур под действием магнитного поля. Однако по результатам измерения магнитопротекания поведение композитного мультиферроика отличается от поведения гомогенных CMR манганитов в области выше  $T_C$ : относительное оптическое пропускание  $I_{\text{отн}}(T)=(I-I_{100\text{K}})/I_{100\text{K}}$  в магнитном поле увеличивается, и появляются два максимума положительного магнитопротекания. Предположительно, при высоких температурах магнитное поле вызывает ферромагнитные флуктуации в перовскитных включениях, что приводит к возникновению дополнительных напряжений, и, как следствие, стабилизации поляронов. Обнаружен эффект старения пленочных композитов (изменение фазового состава со временем), проявляющийся в изменении магнитопротекания.

### Публикации студента:

1. A.R. Akbashev, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul. *Thin-film multiferroic nanocomposites in the system  $\text{LuMnO}_3 - \text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  obtained by MOCVD* // **International scientific journal for alternative energy and ecology**, 2008, N1.
2. M.S. Kartavtseva, O.Yu. Gorbenko, A.R. Kaul, A.R. Akbashev, T.V. Murzina, *BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared by MOCVD* // **Surface and coating techn.**, v.201, issues 22-23, p.9149-9153.
3. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., *Синтез дививалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3-\text{LuMnO}_3$*  // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, сборник тезисов, том 2, стр. 211, 11-14 апреля 2007 г, Москва.
4. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., *Синтез дививалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава  $\text{Pr}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3-\text{LuMnO}_3$*  // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, с.63, Москва, 2006.

5. Акбашев А.Р., Картавцева М., Горбенко О.Ю., *Синтез дививалоилметаната висмута для получения тонкой пленки состава  $BiFeO_3$*  // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ-2007**, Сборник тезисов докладов, стр. 5, 23 января 2007 г.
6. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Синтез дививалоилметанатов празеодима, лютеция и стронция как прекурсоров для получения композитной пленки состава  $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3-LuMnO_3$*  // **Летняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ**, 23 (2007), г. Москва.
7. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., *Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, тезисы докладов, стр. 1. 23 - 25 ноября 2007 года, г. Звенигород.
8. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю., Картавцева М.С. *Тонкопленочные мультиферроики  $BiFe_{1-x}Co_xO_3$  и  $BiFe_{1-x}Ni_xO_3$ : получение и анализ структуры* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, сборник тезисов, 2008 г., Москва.
9. Акбашев А.Р., Горбенко О.Ю. *Поиск и исследование тонкопленочных материалов со свойствами мультиферроиков* // **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых**, тезисы докладов, стр. 8, 22-26 апреля 2008 года, Белгород.
10. O.Yu. Gorbenko, A.R. Akbashev, A.R. Kaul, *Thin-film Multiferroic Nanocomposites in the System  $LuMnO_3-Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$*  // **3rd International Conference "Smart Materials, Structures and Systems" (CIMTEC 2008)**, book of abstracts, p.13. Italy, June 8-13, 2008.
11. Akbashev A.R., Gorbenko O.Yu. *Multiferroic  $LuMnO_3 - Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$  thin film nanocomposite* // **MISM-2008**, Moscow, June 20-25, 2008.

## **Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы**

*Егорова Б.В..*

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Долгих В.А.

Актуальной проблемой современного материаловедения является создание твердотельного источника лазерного УФ излучения. Каскадное конвертирование ИК излучения «стандартного» лазера (Nd:YAG, 1064 нм) с помощью эффекта генерации второй гармоники (ГВГ) в нелинейно-оптических (НЛО) кристаллах представляется перспективным путем решения этой проблемы. Реализация такого подхода возможна только в кристаллах с высокой НЛО восприимчивостью (НЛОВ), прозрачностью в широком спектральном диапазоне и стойкостью к излучению. Двум последним требованиям удовлетворяют только бораты, однако среди них мало фаз, обладающих высокой НЛОВ. На сегодняшний день не ясна и взаимосвязь между составом, структурой и НЛО свойствами фаз, которая пока что не может быть установлена теоретически «из первых принципов», и решающую роль в этом вопросе по-прежнему играет эмпирический подход. Другая сторона разработки материалов конверторов - нахождение условий получения перспективных фаз в форме пригодной для практического использования: монокристаллов, композитов и т.п. Целью данной работы является выявление зависимости интенсивности сигнала, генерируемого пентаборат галогенидами хильгардитного типа  $M_2B_5O_9L$  ( $M = Pb, Sr, Ba, Eu; L = Cl, Br$ ) от химического состава и структурных особенностей этих соединений и нахождение условий получения НЛО стеклокомпозита на базе свинцовых фаз.

Из литературы известно, что в этом семействе соединений свинцовая фаза обладает аномально высоким сигналом ГВГ, что может быть связано с влиянием неподеленной электронной пары Pb(II). Для подтверждения этой гипотезы мы синтезировали разнока-



тионные фазы  $Pb_{2-x}M_xB_5O_9Cl$  ( $M=Eu;Ba;Sr$ ). Для определения деталей структуры выращены монокристаллы свинцового и стронциевого соединений, на которых решены их структуры, методом Ритвельда уточнены структуры поликристаллических фаз  $Pb_{2-x}Sr_xB_5O_9Cl$  ( $x=1;1,5;1,75$ ), в которых разные катионы статистически распределены по двум кристаллографически независимым позициям металла в структуре хильгардита. Все синтезированные образцы тестированы методом ГВГ. Показано снижение сигнала второй гармоники с ростом  $x$  в исследованных рядах. Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии вклада каждого атома свинца в НЛОВ кристалла, объяснить аномально высокую эффективность ГВГ Pb соединений воздействием неподеленных электронных пар Pb(II). Для выявления влияния В-О каркаса на НЛО свойства изучаемых соединений проводилась работа по частичной замене атомов бора в каркасе хильгардитных фаз другими элементами, склонными к тетраэдрической кислородной координации. Получена новая хильгардитная фаза  $Pb_2B_{5-y}Al_yO_9Cl$ , наличие Al подтверждено EDX анализом. В опытах по выращиванию монокристаллов обнаруженной фазы получены кристаллы со сложным двойникованием, что сделало их непригодными для РСТА.

Присутствие  $B_2O_3$  в системе  $PbO-B_2O_3-PbL_2$  открывает путь создания НЛО стеклокомпозитных материалов для устройств интегральной оптики на основе хильгардита. Получены и охарактеризованы методами ДТА и ИК-спектроскопии стекла из шихты разного состава. Установлены температуры стеклования и кристаллизации. Проведен отжиг образцов. Показано, что в процессе кристаллизации формируется именно хильгардитная фаза. По данным РЭМ и EDX анализа, в процессе отжига образуются частицы диаметром 10-100 мкм. Сигнал ГВГ наибольшей интенсивности наблюдается для образца с зернами диаметром ~20 мкм. Полученные данные свидетельствуют о перспективности НЛО стеклокомпозитов на базе Pb фаз для практических приложений.

### Публикации студента:

1. Егорова Б.В., Olenev A.V., Berdonosov P.S., Kuznetsov A.N., Stefanovich S.Yu., Dolgikh V.A., Mahenthirarajah T., Lightfoot P., *Lead-strontium borate halides with hilgardite-type structure and their SHG properties* // **Solid State Chemistry**, 2008, Vol. 181. p. 1891 - 1898
2. Егорова Б.В., *Пентаборат галогениды свинца как потенциальные конверторы лазерного излучения* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2009, Москва
3. Егорова Б.В., *Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы* // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2008, Звенигород
4. Егорова Б.В., *Соединения со структурой хильгардита как перспективные нелинейно-оптические материалы* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, секция «Химия», апрель 2008, Москва
5. Егорова Б.В., *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, апрель 2007, Самара
6. Егорова Б.В., *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва
7. Егорова Б.В., *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция ФНМ**, январь 2007, Москва
8. Егорова Б.В., *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, июль 2006, Москва

9. Егорова Б.В., *Синтез и диагностика разнокатионных галогенпентаборатов с хильгардитной структурой // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва*

## **Синтез и исследование свойств $\text{CF}_2$ -производных [60]фуллерена**

*Козлов А. А.*

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

После открытия фуллеренов предложено много способов их практического использования. На сегодняшний день наиболее интенсивно фуллерены применяются в полупроводниковой технике и молекулярной электронике. [60]Фуллерен, обладая высокой электроотрицательностью, легко образует комплексы с переносом заряда, где выступает акцептором электрона. В диадах и триадах, состоящих из фуллерена в качестве акцептора, ковалентно связанного с фотоактивным донором, под действием света происходит фотоиндуцированный электронный переход. Высокая эффективность светопоглощения и разделения зарядов является фундаментальным принципом работы солнечных батарей. В качестве доноров могут быть использованы порфирины, тетрагидрофульвален, ферроцен, электронодонорные ароматические циклы и другие электронобогатые фрагменты. Соответственно, перспективной задачей является изучение производных фуллерена с повышенными акцепторными свойствами.

В силу высокой электроотрицательности атома фтора, его присоединение к фуллеренам приводит к увеличению электронакцепторных свойств последних. Поэтому изучение фторсодержащих производных фуллеренов представляет собой большой интерес. К настоящему времени уже получен широкий спектр фтор- и трифторметил производных фуллеренов и изучены их основные физико-химические свойства. Однако до сих пор дифторметилфуллеренам ( $\text{CF}_2$ -), которые логически дополняют вышеуказанный ряд, внимания уделено не было.

В настоящей работе впервые разработана методика получения  $\text{CF}_2$ -производных  $\text{C}_{60}$ , некоторые из которых были охарактеризованы методами электронной, ИК-,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопии. Кроме того, для нескольких веществ были выращены кристаллы и определено строение методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения. Установлено, что полученные соединения являются уникальным примером [6,6]-открытых циклоаддуктов фуллеренов. Проведено электрохимическое, ЭПР и теоретическое исследование выделенных соединений. Показано, что эти соединения обладают ярко-выраженными электронакцепторными свойствами, а их восстановление протекает обратимо. Методом ЭПР установлено строение анионов этих соединений и выявлена локализация избыточного заряда на атомах, несущих  $\text{CF}_2$ -мостик.

Также в ходе работы изучены химические свойства исследуемого класса объектов, в частности, были изучены реакции гидрирования, 1,3-диполярного и [2+1]-циклоприсоединения.

Таким образом, функционализация фуллеренов  $\text{CF}_2$ -группами является еще одним подходом к усилению их электронакцепторных свойств, наряду с фторированием, трифторметилированием и т.д. Однако, в отличие от других акцепторных аддендов,  $\text{CF}_2$ -группы сохраняют  $\text{sp}^2$ -гибридизацию атомов, к которым они присоединены, и, как показано в данной работе, повышают акцепторную способность фуллеренового ядра. Решение проблемы синтеза этих соединений расширяет сведения об известных классах фуллереновых производных и открывает новое синтетическое направление в химии фуллеренов.

### Публикации студента:

1. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sakharov S.G., Sidorov L.N., *Synthesis and characterization of difluoromethylene-homo[60]fullerene,  $C_{60}CF_2$*  // **Chem. Commun.**, 2007, p. 374-376
2. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Vorobiev V.A., Sakharov S.G., Troyanov S.I., Sidorov L.N., *Preparation and structures of [6,6]-open difluoromethylene[60]fullerenes:  $C_{60}(CF_2)$  and  $C_{60}(CF_2)_2$*  // **Dalton Trans.**, 2007, p. 5322-5328
3. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V., Kozlov A.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Vorobiev A.K., Sidorov L.N., *Electrochemical, ESR and theoretical studies of [6,6]-opened  $C_{60}(CF_2)$ , cis-2- $C_{60}(CF_2)_2$  and their anions* // **Dalton Trans.**, 2008, p. 2981-2985.
4. Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Kozlov A.A., Markov V.Yu., Nikolaev E.N., Sidorov L.N., *Novel possibilities in the study of isolated carbon nanotubes*, **Rapid Comm. in Mass Spectrom.**, 2008, 22, p. 1372-1376.
5. Марков В.Ю., Пименова А.С., Петухова Г.Г., Козлов А.А., Овчинникова Н.С., Иоутси В.И., Дорожкин Е.И., Горюнков А.А., Тамм Н.Б., Троянов С.И., Сидоров Л.Н., *Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации некоторых производных фуллеренов* // **Масс-спектрометрия**, 2007, №4, с.103-118
6. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Avdoshenko S.M., *Observation of the [6,6]-open Isomer of  $C_{60}$  Fullerene Derivative:  $C_{60}CF_2$*  // **Conference on Nanoscience and Technology**, 2006, Базель (Швейцария)
7. Козлов А.А., Пименова А.С., Горюнков А.А., Хаврель П.А., *Синтез, выделение и анализ  $CF_2$ -производных [60]фуллерена* // **Международная конференция молодых ученых Ломоносов-2006**, 2006, Москва
8. Пименова А.С., Козлов А.А., Дорожкин Е.И. Хаврель П.А., *Синтез, выделение и анализ  $CF_2$ -производных фуллерена[60]* // **XLII всероссийская конференция по проблемам математики, физики и химии**, 2006, Москва
9. Марков В.Ю., Козлов А.А., Пименова А.С., Петухова Г.Г., Овчинникова Н.С., Иоутси В.А., Сидоров Л.Н., *Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации некоторых производных фуллеренов* // **Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии. 3-я Международная Коференция-школа**, 2007, Звенигород, Россия
10. Пименова А.С., Козлов А.А., Троянов С.И., *Применение метода масс-спектрометрии МАЛДИ для анализа фторсодержащих производных фуллеренов:  $C_{60}(CF_2)_n$  и  $C_{60/70}(C_2F_4)_m$*  // **Масс-спектрометрия в химической физике, биофизике и экологии. 3-я Международная Коференция-школа**, 2007, Звенигород, Россия
11. Pimenova A.S., Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Markov V.Yu., Khavrel P.A., *Difluoromethylene[60]fullerenes: synthesis, structure and properties* // **8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters**, 2007, St Petersburg
12. Khavrel P.A., Pimenova A.S., Kozlov A.A. Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Sidorov L.N.,  *$^{19}F$  and  $^{13}C$  NMR studies and DFT calculations of  $C_{60}(CF_2)_n$  ( $n=1,2$ ) and their Bingel monoadducts* // **8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters**, 2007, St Petersburg, Russia
13. Kozlov A.A., Goryunkov A.A., Pimenova A.S., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., *Theoretical research of poly-[2+1]-cycloaddition to  $C_{60}CF_2$*  // **8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters**, 2007, St Petersburg
14. Козлов А.А., Горюнков А.А.,  *$CF_2$ -производные [60]фуллерена как уникальный пример образования [6,6]-гомофуллеренов* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2007, Самара

# Сорбционное поведение Pu(IV, V, VI) и U(VI) на $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>

*Романчук А.Ю.*

Руководители: д.х.н. Калмыков С.Н., к.х.н. Щербина Н.С.

Испытания ядерного оружия, штатная и внештатная деятельность предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ), сбросы жидких и твёрдых радиоактивных отходов (РАО) в окружающую среду, испытания ядерного оружия привели к повсеместному загрязнению окружающей среды техногенными радионуклидами, в том числе трансуранными элементами. Одной из главных задач современной атомной энергетики является развитие и совершенствование способов обращения с облученным ядерным топливом (ОЯТ) и другими РАО. В настоящее время в большинстве стран принята концепция захоронения РАО в подземной геологической среде, основанная на использовании системы инженерных барьеров для извлечения радионуклидов. Поэтому обязательным условием оценки безопасности хранилищ является исследование поведения радионуклидов в условиях геологической среды: изучение сорбционного взаимодействия радионуклидов с минеральными компонентами почв и инженерных барьеров, окислительно-восстановительных взаимодействий, и на основании полученных данных оценка миграционной способности радионуклидов в данной геологической среде.

Одними из основных компонентов, присутствующих как в ближней зоне хранилищ, так и в окружающей среде являются оксиды железа и кремния. По этой причине изучение поведения и механизмов взаимодействия радионуклидов с этими минеральными фазами является актуальной задачей при оценке безопасности хранилищ РАО и определения интенсивности и направления миграции радионуклидов в окружающей среде.

Актиниды в высших степенях окисления проявляют высокую подвижность в окружающей среде ввиду слабого взаимодействия с компонентами почв, что определяет необходимость изучения поведения Pu(V, VI) и U(VI), которые обладают большими периодами полураспада.

Целью данной работы являлось изучение сорбции Pu(IV, V, VI) и U(VI) на поверхности коллоидных частицах гематита ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и аморфного диоксида кремния.

Для этого использовали синтетически полученные препараты гематита, различающиеся распределением частиц по размерам, а также диоксид кремния. Все образцы были охарактеризованы с применением рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей микроскопии, БЭТ-анализа.

Для определения концентрации радионуклидов в растворе использовали методы  $\alpha$ -спектрометрии и ЖС-спектрометрии. Определение валентного состояния радионуклидов проводили методом жидкостной экстракции теноилтрифторацетоном (ТТА) и диэтилгексилфосфорной кислотой (ДЭГФК).

В результате было определено, что при сорбции Pu(V) и Pu(VI) на гематите происходит его восстановление на поверхности частиц при сорбции до Pu(IV). В случае сорбции Pu(V, VI) на диоксиде кремния этого не наблюдалось в течение 30 дней.

С помощью компьютерной программы FITEQL было проведено моделирование сорбционных процессов, в результате чего были посчитаны константы равновесия сорбционных реакций при взаимодействии U(VI) и Pu(IV) с гематитом и диоксидом кремния.

Были проведены эксперименты по влиянию среды на процессы, происходящие при сорбции U(VI) на диоксиде кремния. В данной работе было проведено исследование влияния ионной силы, присутствия катионов (Ca<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) и анионов (F<sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

### Публикации студента:

1. Романчук А.Ю. Сорбция  $Pu(V)$  и  $Pu(IV)$  на синтезированных образцах гематита. // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"**, Секция Фундаментальное материаловедение, апрель, 2006, Москва
2. Романчук А.Ю., Хасанова А.Б., Калмыков С.Н. Сорбция  $Pu(V)$  и  $Pu(IV)$  на различных синтезированных образцах гематита. // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2006"**, Секция Химия, апрель, 2006, Москва
3. Романчук А.Ю., Хасанова А.Б., Калмыков С.Н. Сорбция  $Pu(V)$  и  $Pu(IV)$  на синтезированных образцах гематита. // **3-я школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, июль, 2006, Москва
4. Хасанова А.Б., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция  $Np(V)$ ,  $Pu(V)$  и  $Pu(IV)$  на коллоидных частицах гетита и гематита. // **Пятая Российская конференция по радиохимии "Радиохимия-2006"**, Октябрь, 2006, Москва
5. Романчук А.Ю., Хасанова А.Б., Калмыков С.Н. Сорбция  $Am$  на синтезированном гематите. // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, январь, 2007, Москва
6. Романчук А.Ю. Сорбция  $Am(III)$  на синтезированном гематите ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2007"**, Секция Фундаментальное материаловедение, апрель, 2007, Москва
7. Романчук А.Ю., Петрова А.Б., Калмыков С.Н. Сорбция  $Pu(V)$  и  $Pu(IV)$  на различных синтезированных образцах гематита. // **XVII Менделеевской конференции молодых ученых**, апрель, 2007, Самара
8. Романчук А.Ю. Закономерности сорбционного поведения ионов актинидов на коллоидных частицах гематита. // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2008"**, Секция Химия, апрель, 2008, Москва
9. Романчук А.Ю. Исследование поведения частиц металлического железа в условиях хранилищ радиоактивных отходов. // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2008"**, Секция Фундаментальное материаловедение, апрель, 2008, Москва
10. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Закономерности сорбции ионов актинидов на коллоидных частицах гематита. // **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых**, апрель, 2008, Белгород
11. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Закономерности сорбционного поведения ионов актинидов на коллоидных частицах гематита. // **Третья Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям**, сентябрь, 2008, Озёрск
12. Романчук А.Ю. Сорбционное поведение  $U(VI)$  на оксидах  $Fe$  и  $Si$ . // **Международная конференция молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2009"**, Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, апрель, 2009, Москва
13. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Shcherbina N.S., Fadeev V.V. Uranium (VI) sorption onto silica gel. // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles**, may, 2009, Moscow
14. Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N., Teterin Yu.A. Sorption and surface complexation of actinides onto hematite colloids. // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles**, may, 2009, Moscow

# Синтез и сверхпроводящие свойства тонкопленочных нанокompозитов на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Чендев В.Ю.

Руководители: проф. д.х.н. Кауль А.Р., асп. Бойцова О.В.

В настоящее время всё большее значение приобретают высокотемпературные сверхпроводники в виде тонких пленок на длинномерных металлических подложках, которые в перспективе могут иметь широкий спектр применения (например, для передачи электроэнергии, в медицинской технике, в транспортных системах и т.д.).

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей увеличения плотности критического тока за счет образования центров пиннинга путем введения наноразмерных частиц оксидов иттрия и лютеция внутрь структуры тонких пленок сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Основные задачи данной работы - получение и исследование сверхпроводящих свойств тонких пленок  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , содержащих вторую фазу – оксидные наночастицы с различными размерами и распределением.

Методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллических подложках  $\text{SrTiO}_3$  (001) получены тонкопленочные композиты на основе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  с включениями оксидов иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и лютеция  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты Y, Ba, Cu и Lu.

Полученные пленки исследовались методами рентгено-фазового анализа, дифракции обратно отраженных электронов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Из данных РФА и ПЭМВР рассчитаны параметр кристаллической решетки и размер включений оксида иттрия ( $20 \times 10$  нм). С помощью дифракции обратно отраженных электронов доказана эпитаксиальность матрицы пленки  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и подложки, при этом наблюдается преимущественный рост включений в направлении (001) ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [001] ||  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [100]), что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Также были рассчитаны параметры кристаллической решетки для пленок, содержащих разное количество  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Выяснено, что при увеличении содержания оксида лютеция происходит уменьшение параметра кристаллической решетки оксида, в то время как параметр сверхпроводящей фазы фактически не изменяется. Введение примесных частиц оксида лютеция не влияет на эпитаксиальность матрицы пленок. Для полученных образцов проведены измерения температурных зависимостей электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. Значения критической температуры и плотности критического тока составили 88К и  $2,2 \times 10^6$  А/см<sup>2</sup> соответственно, что близко к рекордным показателям для эпитаксиальных пленок.

Установлено оптимальное содержание избыточного  $\text{R}_2\text{O}_3$ , вызывающее максимальный эффект пиннинга магнитного потока.

## Публикации студента:

1. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S. V., Kaul A.R., “*The adjustment of the thermal expansion of functional oxide layers on metal substrates via solid solution formation*”, **EMRS-2007 Spring Meeting**, 28 May-1 June 2007 Strasbourg, France
2. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S.V., Rodionov D.P, Kaul A.R., “*The approach for intended thermomechanical properties adjustment via the solid solution formation: doped-MgO oxide layers on metal substrates*”, **Proceedings of The 5th conference “New Research trends in material science” ARM-5**, September 5th-7th, 2007, Sibiu, Romania, p. 810-812

3. О.В. Бойцова, С.В. Самойленков, В.Ю. Чендев, А.Р. Кауль, Д.П. Родионов, «Буферные слои для сверхпроводящих покрытий на металлических лентах: оптимизация термомеханических свойств путём создания твердых растворов», **Сборник трудов XII-й международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» и XX-го Международного Симпозиума «Тонкие пленки в электронике»**, 6-8 сентября 2007г, Москва, стр. 323-327
4. Бойцова О.В., Самойленков С.В., Чендев В.Ю., Родионов Д.П., Кауль А.Р., «Оптимизация термомеханических свойств буферных слоев для сверхпроводящих покрытий на металлических лентах», **XXIII-й Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии**, 23-28 сентября, 2007, Москва, том 2, стр. 140.
5. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S.V., Rodionov D.P, Kaul A.R., “The approach for intended thermomechanical properties adjustment via the solid solution formation: doped-MgO oxide layers on metal substrates”, **Journal of Optoelectronics and Advanced Material**, april 2008, Vol 10, (4), p. 867-870
6. Чендев В.Ю., «Синтез тонких пленок ВТСП на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  с избытком иттрия», **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 8 - 11 апреля 2008 г., Москва
7. Чендев В.Ю., «Исследование влияния размера и распределения примесных частиц оксидов иттрия и редкоземельных металлов на сверхпроводящие свойства тонких пленок на основе  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ », **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 14 - 17 апреля 2009 г., Москва
8. Boytsova O.V., Chendev V.Yu., Samoylenkov S. V., Vasiliev A.V., B. Lacroix, F. Paumier, R.J.Gaboriaud, Svetchnikov V.L., Voloshin I. F., Kaul A.R., “Inclusion effects on the properties of MOCVD grown YBCO-based nanocomposite thin films”, **EMRS-2009 Spring Meeting**, 8-12 June 2009 Strasbourg, France

Для заметок