

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной Аттестационной Комиссии	6
Расписание защит магистерских диссертаций	8
Аннотации магистерских диссертаций	12

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

В 2011 году факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова отметил юбилей – 20 лет со дня основания факультета. В 1991 году факультет (тогда Высший колледж наук о материалах) создавался как междисциплинарное учебное заведение, задачей которого была подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

С недавних пор факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»).

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин»,) вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы («Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия»), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед./138 аудиторных часов), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить новейшее синтетическое и аналитическое оборудование. Магистранты 1 года обучения осваивают начальную часть спецпрактикума «Методы диагностики материалов», в рамках которой знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов. Маги-

странты 2 года проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикума являются в значительной мере вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетного для факультета научного направления «Нанотехнологии и наноматериалы».

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и выполнять квалификационные работы не только в подразделениях Московского университета, но и в крупнейших научных центрах России, в зарубежных научных центрах. Наладить научные контакты позволяют стажировки, которые в рамках научно-производственной практики проходят все студенты 1 года магистратуры. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, а во время зарубежных стажировок – еще и практиковаться в общении на иностранных языках. Во время практики студенты обогащаются научными идеями, закладывают фундамент своей научной репутации для следующих уровней образования (аспирантура, докторантура).

В 2013 году магистранты проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт металлургии и материаловедения РАН, Институт элементоорганических соединений РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Институт проблем химической физики РАН, Институт общей и неорганической химии РАН, Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ, Институт кристаллографии РАН, Научно-исследовательском физико-химическом институте РАН.

Администрация факультета всячески поощряет прохождение студентами зарубежных стажировок. В текущем году из 23 студентов зарубежную практику прошли 12 человек, причем некоторые студенты за время практики побывали в двух зарубежных центрах. Магистранты работали в таких учебно-научных и научных центрах как Ruhr-Universitat Bochum (Германия), Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Kavala Institute of Technology (Греция), Humboldt Universität zu Berlin (Германия), Max-Planck-Institut Fur Festkörperforschung (Германия), University of Heidelberg (Германия), Ulm Universität (Германия), Saint-Gobain Recherche (Франция), University of Michigan (USA), Lawrence Berkeley National (США), Университет г.Гамбург (Германия), BESSY II - Берлинский центр материалов и энергии имени Гельмгольца (Германия).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые

проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2009-2012 годы представлено в таблице.

	2009	2010	2011	2012
Число студентов, защищавших диплом	16	17	23	21
Число работ, выполненных в институтах РАН	3	1	3	0
Число студентов, имеющих публикации	16	17	21	20
Общее число публикаций, из них статей, заявок на патент патентов	237 51 4	283 80 2 2	342 64 1	222 52 0 6
Число оценок «отлично»	14	12	18	20
«хорошо»	2	4	4	1
«удовлетв.»	0	1	0	0
«неудовл.»	0	0	1	0
Число работ, отмеченных ГАК	3	4	4	4
Число дипломов с отличием	8	7	5	7
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	9	11	10	12

В 2013 году магистерские диссертации будут защищать 23 выпускника. Общее число их публикаций составляет 247, из них 54 статьи. Магистерские диссертации выполнялись, в основном, в лабораториях кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, а также на кафедрах физической химии, химической энзимологии, химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ, кафедре низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ, на биологическом факультете МГУ, а также в Институте общей и неорганической химии РАН.

Оценивать работы будет высококвалифицированная и объективная Комиссия, возглавляемая главным научным сотрудником Института металлургии и материаловедения РАН, академиком РАН, доктором химических наук Бузником Вячеславом Михайловичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук, ведущие специалисты институтов РАН, ОАО РОСНАНО.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ

1.	Бузник Вячеслав Михайлович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения РАН
2.	Солнцев Константин Александрович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., и.о. декана ФНМ МГУ
3.	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, проф., зав. кафедрой, Воронежский государственный университет
4.	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института общей и неорганической химии РАН
5.	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
6.	Алымов Михаил Иванович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., зав. лабораторией, Институт металлургии и материаловедения РАН
7.	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
8.	Бойнович Людмила Борисовна	член-корр. РАН, доктор физ.-мат. наук, гл. научн. сотр. Института физической химии и электрохимии РАН
9.	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
10.	Мешалкин Валерий Павлович	чл. корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики РХТУ
11.	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., научный руководитель по радиохимическому и изотопному производству ФГУП ПО Маяк
12.	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
13.	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева
14.	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН

15.	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химический ф-т МГУ
16.	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора Института общей и неорганической химии РАН
17.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
18.	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора Института металлургии и материаловедения РАН
19.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
20.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
21.	Юровская Марина Абрамовна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
22.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ
23.	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
24.	Гольдт Илья Валерьевич	кандидат хим. наук, руководитель направления по технологии производства новых материалов, Научно-технический департамент, ОАО РОСНАНО
25.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
26.	Шаталова Татьяна Борисовна (секретарь ГАК)	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ

РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2013 г.

6 июня (четверг)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Бородин Николай Сергеевич	Структура и опти- ческие свойства сверхрешеток на- нокристаллов CdSe	лаб. неорг. ма- териаловеде- ния, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Елисеев А.А.	к.х.н., доц. Васильев Р.Б., каф. на- номатериа- лов, ФНМ МГУ
2	Чепиков Всеволод Николаевич	Буферные слои для высокотемпе- ратурных сверх- проводящих про- водов второго по- коления: гетеро- эпитаксия из газо- вой фазы, струк- тура и функцио- нальные свойства	лаб. химии ко- ординац. со- единений, каф. неорг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., вед. инж. Амели- чев В.А.	к.х.н., вед. специалист Досовицкий Г.А., ЗАО «НеоХИМ»
3	Курдакова Светлана Владимиров- на	Термодинамиче- ские свойства кар- бонатсодержащих канкринитов	лаб. химич. термодинами- ки, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Воронин Г.Ф., асп. Грищенко Р.О.	д.х.н, доц. Скокан Е.В., каф. физич. химии, хи- мич. ф-т МГУ
4	Пушкарь Евгения Романовна	Оценка термоди- намических свойств ком- плексных органи- ческих соедине- ний металлов	лаб. химич. термодинами- ки, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Успенская И.А., к.х.н., н.с. Богачев А.Г.	к.х.н., с.н.с. Фомина И.Г., ИОНХ РАН
5	Беляева Любовь Александровна	Термодинамиче- ские свойства сольватов оксида графита	лаб. химич. термодинами- ки, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Коробов М.В., к.х.н., с.н.с. Авра- менко Н.В.	д.ф.-м.н., проф. Ере- мин В.В., каф. физич. химии, хи- мич. ф-т МГУ
6	Дзубан Александр Владимиро- вич	Построение фазо- вых диаграмм трёхкомпонент- ных систем на ос- нове мочевины	лаб. химич. термодинами- ки, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф., зав. лабор. Воронин Г.Ф., к.х.н., н.с. Восков А.Л.	д.х.н., проф. Борщевский А.Я., каф. физич. хи- мии, химич. ф-т МГУ

7 июня (пятница)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Шуваев Сергей Викторович	Новые люминес- центные комплек- сы редкоземель- ных элементов с ароматическими фосфорилирован- ными лигандами	лаб. химии ко- ординац. со- единений, каф. неорг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н. Уточ- никова В.В.	д.х.н., проф. Горбунова Ю.Г., ИОНХ РАН
2	Булдаков Дмитрий Алексеевич	Транспортные свойства мембран анодного оксида алюминия в жид- ких средах	лаб. неорг. ма- териаловведе- ния, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	аспирант 3 г/о Петухов Д.И., к.х.н., доц. Елисеев А.А.	к.х.н., н.с. Федосов Д.А., каф. физич. хи- мии, химич. ф-т МГУ
3	Гиль Дмитрий Олегович	Ингибирование фотохимических и фотобиологиче- ских процессов в присутствии на- нодисперсного диоксида церия и твердых раство- ров на его основе	лаб. химич. синергетики, ИОНХ РАН, лаб. фотобио- логии микро- организмов, биологич. ф-т МГУ	д.х.н., зав. лабор. Иванов В.К. (ИОНХ), д.б.н., с.н.с., Страховская М.Г. (биол. ф-т МГУ)	к.х.н., н.с. Рюмин М.А., ИОНХ РАН
4	Поляков Александр Юрьевич	Синтез и свойства нанокомпозитов Au-WS ₂ и Au- MoS ₂	лаб. неорг. ма- териаловведе- ния, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Григорьева А.В.	к.х.н., нач. лаборат. Зу- бавичус Я.В., НИЦ «Кур- чатовский институт»
5	Ирхина Анастасия Александр- овна	Синтез плазмон- ных наночастиц на основе сульфид- ов меди	лаб. химии и физики полу- проводнико- вых и сенсор- ных материа- лов, каф. неор- ган. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Васильев Р.Б.	к.х.н., н.с. Напольский К.С., каф. неорганич. химии, хи- мич. ф-т МГУ
6	Соколикова Мария Сергеевна	Квазидвумерные коллоидные нано- частицы CdSe и гетероструктуры на их основе	лаб. химии и физики полу- проводнико- вых и сенсор- ных материа- лов, каф. неор- ган. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Васильев Р.Б.	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н., каф. неорганич. химии, хи- мич. ф-т МГУ

8 июня (суббота)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Лебедев Дмитрий Николаевич	Фермент- содержащие сис- темы на основе магнитных нано- частиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Au}$: получение и свой- ства	лаб. химич. дизайна био- наноматериа- лов, каф. хи- мич. энзимо- логии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Клячко Н.Л.	д.х.н., проф. Курочкин И.Н., каф. химич. энзи- мологии, хи- мич. ф-т МГУ
2	Пыхова Анастасия Дмитриевна	Структурная и электронная ди- намика в произ- водных фуллере- нов с внутри- и внешнесферным переносом заряда	лаб. термохи- мии, каф. фи- зической хи- мии, химич. ф-т МГУ	д.ф.-м.н., с.н.с. Иоффе И.Н.	к.х.н., доц. Ермилов А.Ю., каф. физич. хи- мии, химич. ф-т МГУ
3	Самойлова Наталия Александровна	Дифторметилено- вые производные фуллеренов C_{60} и C_{70} . Связь особен- ностей их строе- ния со спектро- и электрохимиче- скими свойствами	лаб. термохи- мии, каф. фи- зической хи- мии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., с.н.с. Горюнков А.А.	д.х.н., проф. Вацадзе С.З., каф. органич. химии, хи- мич. ф-т МГУ
4	Асмолова Екатерина Александровна	Исследование взаимодействия водорода с соеди- нениями составов RSi ($\text{R} - \text{Ce}, \text{Dy}$) и $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$	лаб. энергоем- ких и катали- тически- активных ве- ществ, каф. химич. техно- логии и новых материалов, химич. ф-т МГУ	н.с. Аникина Е.Ю., д.х.н., проф. Вер- бецкий В.Н.	д.х.н., в.н.с. Кнотько А.В., каф. неорганич. химии, хи- мич. ф-т МГУ
5	Осипова Мария Сергеевна	Синтез и свойства гидридов интер- металлических соединений соста- ва $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$ ($\text{R}=\text{Er}, \text{Ce}, \text{Sm}$; $\text{T}=\text{Ni}, \text{Co}$)	лаб. энергоем- ких и катали- тически- активных ве- ществ, каф. химич. техно- логии и новых материалов, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Вербцкий В.Н.	к.х.н. Перме- нов Д.Г., нач. лаборат. цен- тра боепри- пасов и спец- химии ФГУП «ЦНИИХМ»

10 июня (понедельник)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководи- тель	Рецензент
1	Катаев Эльмар Юрьевич	Образование про- дуктов реакции восстановления кислорода на ка- тодах литий- воздушных аккумуляторов	лаб. неорг. ма- териаловедения, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., н.с., Иткис Д.М.	к.х.н., нач. лаборат. Зубавичус Я.В., НИЦ «Курчатовский институт»
2	Курносков Никон Михайлович	Синтез, структура и свойства новых комплексов 3d- металлов с N- донорными ли- гандами, содержащими пиразольный фрагмент	лаб. химии ко- ординац. соединений, каф. неорг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Долженко В.Д.	д.х.н., доц. Морозов И.В., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
3	Лю Мин	Синтез, строение и свойства ферро- селенидных сверхпроводников состава $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$	лаб. направ- ленного неорганич. синтеза, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ, каф. низких температур и сверх- проводимости, физич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Болталин А.И., к.ф.- м.н., с.н.с. Волкова О.С.	к.х.н., с.н.с. Казаков С.М., меж- кафедр. лаборатория фунд. исследований проблем получения алюминия, химич. ф-т МГУ
4	Кушнир Алексей Евгеньевич	Получение и свойства коллоид- ных растворов частиц гексаферрита стронция в органических растворителях	лаб. неорг. ма- териаловедения, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Казин П.Е., к.х.н. Сапо- летова Н.А.	к.х.н., м.н.с. Марикуца А.В., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
5	Визгалов Виктор Анатольевич	Разработка твер- дых литий- проводящих электролитов для литий-воздушных аккумуляторов	лаб. неорг. ма- териаловедения, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., н.с. Иткис Д.М., к.х.н., докторант Трусов Л.А.	к.х.н., с.н.с. Лысков Н.В., Институт проблем химич. физики РАН
6	Ширяев Михаил Александрович	Синтез нанораз- мерного оксида цинка для биоаналитических измерений	лаб. неорг. ма- териаловедения, каф. не- орг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н.	д.х.н., в.н.с. Беклемишев М.К., каф. аналитич. химии, химич. ф-т МГУ

Аннотации магистерских диссертаций

Бородинов Николай Сергеевич

Структура и оптические свойства сверхрешеток нанокристаллов CdSe

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

Упорядоченные агломераты наноразмерных объектов (т.н. искусственные твердые тела, англ. "artificial solids" или сверхрешетки наночастиц) в последнее время привлекают внимание ученых во всего мира. Они обладают необычными электронными, магнитными и/или оптическими свойствами и представляют значительный интерес с фундаментальной точки зрения. К сожалению, процесс образования сверхрешеток наночастиц детально не изучен, и условия синтеза бездефектных структур с микронным упорядочением и заданной структурой все еще неизвестны. Кроме того, структура и оптические свойства сверхрешеток полупроводниковых нанокристаллов описаны в литературе лишь в общих чертах. Таким образом, цель данной работы состоит в разработке способов формирования сверхрешеток с заданной структурой и определении корреляций их оптических свойств со структурными параметрами пространственно-упорядоченных массивов полупроводниковых наночастиц.

Наночастицы селенида кадмия были получены по методу синтеза в коллоидных нанореакторах в ходе реакции олеата кадмия и триоктилфосфинселенида. Были проведены серии синтезов при различной температуре (140°C-270°C), концентрации прекурсоров (0,025 моль/л - 0,2 моль/л) и соотношению Cd:Se (1,0:1-1,3:1). Показано, что при повышении температуры синтеза диаметр частиц увеличивается от 3 нм (180°C, 0,2 моль/л) до 7 нм (270°C, 0,2 моль/л). В качестве основного метода очистки частиц от примесей, а также повышения монодисперсности, было использовано размерно-селективное осаждение.

Сверхрешетки, полученные в ходе выполнения настоящей дипломной работы, были синтезированы путем контролируемой кристаллизации при испарении раствора наночастиц в смеси растворителей различной полярности, а также методом вертикального осаждения, и были охарактеризованы при помощи малоуглового рассеяния синхротронного излучения, ПЭМ, КР и люминесцентной спектроскопии. Согласно дифракционным данным, сверхрешетки имеют ГЦК-структуру, в которой наблюдаются двумерные дефекты упаковки ориентированные по плоскостям {111} кристалла. Данные электронной дифракции и электронной микроскопии подтверждают, что нанокристаллы CdSe упакованы в трехслойную плотнейшую упаковку. На образцах, полученных вертикальным осаждением, наблюдается текстурирование структуры сверхрешетки, с осью [111] направленной под углом 72° к поверхности подложки вдоль направления роста. Дефектность структуры прослеживается по наличию двойниковых дефектов упаковки, наблюдавшихся ранее в фотонных кристаллах.

Показано, что наночастицы, полученные при соотношении Cd:Se 1,2:1, имеют наиболее яркую выраженную тенденцию к формированию упорядоченных массивов, что может быть связано с более совершенной огранкой нанокристаллов, обеспечивающей эффективное взаимодействие между отдельными наночастицами. При образовании сверхрешетки происходит "красный" сдвиг пика люминесценции, который соответствует переносу энергии между нанокристаллами в сверхрешетке и разделением частиц по размеру при формировании упорядоченных структур. Величина сдвига, определенная как разница в положении пика до и после растворения, лежит в пределах 0,0135-0,033 мэВ.

В соответствии с данными люминесцентного картирования (для возбуждения свечения был использован 514 нм Ar и 633 нм HeNe лазер), положения пика различно на разных участках пленки и зависит от степени упорядоченности: на хорошо упорядоченных участках сдвиг оказывается больше, чем на участках с отсутствием дальнего порядка. Однако, интенсивность люминесценции существенно возрастает на дефектах упаковки в пределах одного образца, при этом энергия излучаемых квантов оказывается существенно ниже. Таким образом, наличие дефектов упаковки в сверхрешетке приводит к появлению новых каналов рассеяния энергии, приводящем к дополнительному увеличению величины сдвига. Это также подтверждает сопоставление "красного" смещения пика люминесценции и данных МУРР, проведенное для четырех образцов сверхрешеток, выявило, что величина сдвига для каждого образца увеличивается с радиальной и угловой полушириной рефлексов (111) на соответствующей картине рассеяния.

Ordered agglomerates of nanoscaled objects (so-called artificial solids) are attracting attention of scientists across the globe during the last decade. These superlattice structures possess unusual electronic, magnetic and/or optical properties and represent significant interest from the fundamental point of view. Unfortunately, the synthesis of such kind of colloidal crystals has not been studied in details and the conditions of defect-free superlattice synthesis with micron-range ordering are still unknown. Moreover, the structure and optical properties of semiconductor nanoparticle superlattices are sparsely described in the literature. Thus, the main aim of the present graduation work is development of synthetic procedures leading to formation of superlattices with given structure and determination of correlations between their optical properties and structural parameters of spatially-ordered arrays of semiconductor nanoparticles.

CdSe nanoparticles were synthesized via colloidal nanoreactor synthesis during the interaction of cadmium oleate and trioctylphosphineselenide. A set of experiments conducted at different temperatures (140°C - 270°C), with different precursor concentrations (ranging from 0,025 mol/l to 0,2 mol/l) and Cd:Se ratios (ranging from 1,0:1 to 1,3:1) was performed to obtain large spherical nanoparticles. It was found that increasing the temperature of the synthesis leads to increasing of the nanocrystal diameter from 3 nm (180°C, 0,2 mol/l) to 7 nm (270°C, 0,2 mol/l). Size-selective precipitation was used as a primal method of the purification of nanoparticles, also it resulted in narrowing size distribution.

Superlattices studied here were synthesized by controlled crystallization during vaporization of mixed fluids solution and vertical precipitation and were hereafter characterized by the means of TEM, SAXS, Raman spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. According to diffraction data, superlattices have *fcc*-packing with 2D stacking faults. Electron diffraction patterns and TEM images prove the point that three-layered closest packing is presented in the studied samples. In films obtained by vertical precipitation the distinct texturing is observed, the [111] axis is inclined 72° with respect to the plane of the support along growth direction. Structure imperfections can be traced by the presence of twinning packing defects observed earlier in photonic crystals.

It was demonstrated that nanoparticles synthesized with assumed Cd:Se ratio equal to 1,2:1 have a strongly pronounced tendency to self-organize into superlattices that can be explained by better faceting of an individual nanocrystal providing more effective interactions between adjacent particles. Superlattice formation causes "red" photoluminescence shift due to energy transfer from smaller nanocrystals to larger ones and size-selection during crystallization. The magnitude of the shift, which was calculated as the difference of peak positions prior and after dissolution, falls within the range from 0,0135 meV to 0,033 meV.

According to photoluminescence mapping performed with 514 nm Ar laser, the position of the peak varies with the region on the film depending on the orderliness: the regions possessing crystal growth lines have larger peak shift than unordered ones. However, the intensity of luminescence ascends at crystal growth lines within the sample and the peak is shifted

to lower energies in the respect to the surrounding film. Consequently, the presence of stacking faults in the superlattice leads to the appearance of new channels of energy dissipation causing enlarged red shift. This point is proved by juxtaposition of the values of optical shift and the SAXS data conducted for 4 superlattice samples revealed that the red shift of the luminescence peak of each sample is increasing with both radial and angular half-widths of (111) peaks on the corresponding SAXS pattern.

Публикации выпускника:

1. Бородин Н.С. *Химическая иммобилизация пероксидазы в каналах пористого оксида алюминия для создания мембранных биокатализаторов* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.16
2. Бородин Н.С. *Применение методов химической иммобилизации для получения высокоэффективных ферментных катализаторов на основе анодных пленок пористого оксида алюминия* // **Второй Международный форум по нанотехнологиям 2009**, 2009, с.758
3. Бородин Н.С. *Получение сверхрешеток наночастиц CdSe методом электрофоретического осаждения* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с.21
4. Бородин Н.С. *Особенности формирования и структура сверхрешеток полупроводниковых наночастиц* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011, с.19
5. Borodin N.S., Petukhov D.I., Eliseev A.A. *Flow-through catalytic membrane reactors based on bionanocomposites enzyme/anodic alumina* // **10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors**, June 2011, Saint-Petersburg.
6. Бородин Н.С. *Особенности формирования и структура сверхрешеток полупроводниковых наночастиц* // **XI конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с.4
7. Бородин Н.С. *Особенности формирования и структура сверхрешеток полупроводниковых наночастиц* // **II Всеукраинская конференция молодых ученых**, 2011
8. Nikolay S. Borodin, Andery A. Eliseev, Shu-Fang Chen, Chuan-Pu Liu, Dmitry Chernyshov *Formation peculiarities and structure of semiconductor quantum dots superlattices* // **7th International conference on Quantum Dots**, 2012
9. Бородин Н.С. *Оптимизация синтеза сверхрешеток наночастиц CdSe* // **XII конференция «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 2012

Чепиков Всеволод Николаевич

Буферные слои для высокотемпературных сверхпроводящих проводов второго поколения: гетероэпитаксия из газовой фазы, структура и функциональные свойства

Руководитель: к.х.н., вед. инж. Амеличев В.А.

В настоящее время весьма актуальна проблема создания и совершенствования технологии получения ВТСП-проводов второго поколения, представляющих собой металлическую ленту, покрытую системой буферных слоев с нанесенной на их поверхность пленкой высокотемпературного сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Для получения высокого критического тока слой ВТСП должен быть двуосно текстурированным, и по любой из существующих технологий эта текстура передается от завершающего буферного слоя к пленке сверхпроводника за счет эпитаксии. Для обеспечения эпитаксии завер-

шающий буферный слой должен иметь достаточно малое рассогласование параметров с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, но не слишком малое, во избежание роста а-ориентации ВТСП, а также иметь острую биаксиальную текстуру и достаточно гладкую поверхность.

В рамках данной работы осаждение завершающих буферных слоев велось с помощью метода MOCVD, выбранного за сочетание низкой себестоимости и высокого качества получаемых пленок, из β -дикетонатных прекурсоров на подложки с различным происхождением текстуры. В качестве подложек применялись поликристаллические ленты из сплава хастеллой, покрытые слоем текстурированного оксида магния; аналогичные ленты, дополнительно покрытые манганитом лантана; текстурированные ленты из сплава $\text{Ni}(\text{Cr}, \text{W})$ с эпитаксиальным слоем оксида магния; текстурированные ленты из сплава $\text{Ni}(\text{W})$ с эпитаксиальным слоем цирконата лантана. Полученные пленки анализировались при помощи рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии, электронной микроскопии с анализом дифракции обратно отраженных электронов и рентгенолокальным микроанализом.

При осаждении дополнительных буферных слоев на MgO различного происхождения ставилась цель уменьшения рассогласования параметров верхнего буферного слоя и ВТСП для улучшения текстуры в плоскости. CeO_2 и Y_2O_3 играли роль завершающего буферного слоя, а SrF_2 и YSZ обеспечивали эпитаксиальный переход между MgO и CeO_2 или Y_2O_3 . В данной части работы с использованием слоев SrF_2 и Y_2O_3 удалось добиться критических токов до 92 А/см.

Осаждение Y_2O_3 на $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и LaMnO_3 имело противоположную цель – увеличение рассогласования параметров между завершающим буферным слоем и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ с целью предотвращения роста а-ориентированного ВТСП. Согласно рентгеновским данным, доля а-ориентированных зерен ВТСП снижалась, а критический ток возрастал с 69 до 126 А/см.

High temperature superconductors have a huge sphere of potential applications. The most promising technology is so-called second generation superconducting tapes. Such materials consist of flexible metallic tape providing mechanical properties, buffer layers preventing superconductor from chemical interaction with tape, superconducting layer made of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, and protective layer to protect HTS from environment. Different types of cables, electric motors, power generators, transformers, magnetic coils and other devices can be made of such wire and all of them will have zero resistive losses. One of the main characteristics of such wire is its critical current – the highest current it can conduct without losses.

Superconducting layer has to have sharp biaxial texture as borders between highly misorientated grains form weak links and decrease critical current density. Texture of superconducting layer is obtained through the epitaxial growth of HTS on the surface of the top buffer layer. Firstly the texture is formed either in the metallic tape by the sequence of rollings and annealings according so-called RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates) approach or in the first buffer layer by special technique of deposition with simultaneous etching by ion beam under so-called IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) approach. Then the texture obtained is inherited by the next layers due to their epitaxial growth.

There is a huge variety of techniques to deposit epitaxial films. We chose MOCVD (Metalorganic Chemical Vapor Deposition) as it provides combination of rather low cost, high growth rate and high quality of films. The depositions were conducted inside a specially constructed setup with such peculiarities as deposition on moving from reel to reel tape-substrate, substrate heating by electric current going through it, localization of precursor flow by special construction and use of air as carrier gas. While performing gas phase deposition we used β -diketonates of different metals as precursors. SrF_2 was deposited by pyro-hydrolysis of $\text{Sr}(\text{hfa})_2 \cdot \text{tetraglyme}$. CeO_2 was deposited by pyro-hydrolysis of $\text{Ce}(\text{hfa})_3 \cdot \text{diglyme}$. Y_2O_3 was deposited by pyrolysis of $\text{Y}(\text{thd})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. YSZ (yttria stabilized zirconia) was deposited by pyrolysis of $\text{Y}(\text{thd})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zr}(\text{thd})_4$ mixture in molar ratio of 15:85.

During this work we used different substrates: 1) biaxially textured tapes of Ni(Cr,W) covered with epitaxial MgO, 2) polycrystalline tapes of hastelloy C276 covered with textured IBAD MgO, 3) previous type of substrates additionally covered with LaMnO₃, 4) biaxially textured tapes of Ni(W) covered with epitaxial La₂Zr₂O₇.

Anyway, to obtain well-textured HTS one need to have well-textured, rather smooth top buffer layer. This buffer layer should have rather low lattice mismatch with YBa₂Cu₃O₇ to provide epitaxial growth of HTS but this mismatch should not be too low as it results in undesirable growth of a-orientated grains. The optimal value of mismatch appears to be about 1-3 per cent.

During this work additional buffer layers were introduced for two opposite reasons: 1) to decrease the lattice mismatch between buffer and superconductor when it is too high (deposition on magnesium oxide of different origin), 2) to increase it when it is too low (deposition on La₂Zr₂O₇ and LaMnO₃).

To decrease the mismatch we deposited CeO₂ and Y₂O₃ as the top buffer layer. These buffer layers provide good in-plane texture of YBa₂Cu₃O₇ instead of MgO. As direct growth of biaxially textured CeO₂ or Y₂O₃ on MgO appears to be impossible, we introduced intermediate layer of SrF₂ for both CeO₂ and Y₂O₃ or YSZ (yttria stabilized zirconia) for Y₂O₃. In such heterostructures all of the layers were obtained in biaxially textured state and provided growth of biaxially textured HTS. The highest critical current was obtained on Y₂O₃/SrF₂/MgO/Ni(Cr,W) and had value of 92 A/cm.

To increase the mismatch we deposited Y₂O₃ also but on LaMnO₃ and La₂Zr₂O₇ having lower mismatch with YBa₂Cu₃O₇ than Y₂O₃. In the both cases we have found conditions to achieve biaxial texture of yttrium oxide. Dealing with LaMnO₃ we did not succeed in the increasing of critical current as the increase of mismatch was very low (from 2,5% to 2,75%). But working with La₂Zr₂O₇ we increased mismatch from 1% to 2,75% it resulted in significant increase of c-orientation percent and critical current was increased from 70 A/cm to 135 A/cm.

The values of current achieved are high enough for practical application of such superconducting wires. Also due to the use of MOCVD technique our buffer layers are cheaper than conventional ones. The combination of these two factors makes results of our investigations interesting for future practical application and commercialization.

Публикации выпускника:

1. Andrey R. Kaul, Sergey V. Samoilenov, Vadim A. Amelichev, Andrey V. Blednov, Anton A. Kamenev, Alexey S. Mankevich, Anton V. Markelov, Artem M. Makarevich, Alexander E. Shchukin, Vladislav S. Kalitka, Alexander A. Adamenkov, Vsevolod N. Chepikov, Andrey T. Matveev, Lidia I. Burova, Alexey I. Kuchaev, and Andrey P. Vavilov. *MOCVD Buffer and Superconducting Layers on Non-Magnetic Biaxially Textured Tape for Coated Conductor Fabrication* // **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Volume 23, Issue 3, 6601404
2. Чепиков В.Н. Особенности получения эпитаксиальных пленок CeO₂ в качестве верхнего буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, Москва.
3. Чепиков В.Н. Особенности получения эпитаксиальных пленок CeO₂ в качестве верхнего буферного слоя для ВТСП-проводов 2-го поколения // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород.
4. Чепиков В.Н. Проблемы получения буферных слоев CeO₂ в архитектуре ВТСП-лент 2 поколения // **XXI Менделеевский конкурс молодых ученых**, 2011, Дубна.
5. Амеличев В.А., Чепиков В.Н. Получение эпитаксиальных пленок SrF₂ и CeO₂ на металлических лентах методом MOCVD // **XIX Менделеевский Съезд по Общей и Прикладной Химии**, 2011, Волгоград.

6. Чепиков В.Н. *Получение эпитаксиальных пленок SrF_2 и CeO_2 на металлических лентах методом MOCVD* // **XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, Звенигород.
7. Амеличев В.А., Чепиков В.Н. *Получение эпитаксиальных пленок SrF_2 и CeO_2 на металлических лентах методом MOCVD* // **Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии»**, 2011, Киев.
8. Чепиков В.Н. *Получение буферных слоев для ВТСИ-проводов 2-го поколения методом MOCVD* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, Москва.
9. Чепиков В.Н. *MOCVD буферных слоев со структурой, производной от флюорита, на длинномерных подложках* // **XII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, Звенигород.
10. Чепиков В.Н. *Осаждение буферных слоев YSZ и Y_2O_3 на различные подложки методом MOCVD* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013, Москва.

Курдакова Светлана Владимировна

Термодинамические свойства карбонатсодержащих канкринитов

Руководители: д.х.н., проф. Воронин Г.Ф., асп. 3 г/о Грищенко Р.О.

Канкринит - каркасный алюмосиликат, фельдшпатоид; как породообразующий минерал широко распространен в пегматитах, высокощелочных метасоматитах и гидротермалитах. Соединения типа канкринитов образуются в отходах производства глинозема по способу Байера, в «красных шламах». Исследование структуры и термодинамических свойств канкринитоподобных соединений необходимо как для физико-химического моделирования геохимических процессов, так и для определения оптимальных условий переработки экологически небезопасных красных шламов. Для этого требуются данные о термодинамических свойствах канкринитов, которые в настоящее время изучены явно недостаточно.

Целью этой работы было определение стандартных термодинамических функций природного кальций-содержащего минерала канкринита и бескальциевого синтетического канкринита. Последний синтезировали в гидротермальных условиях при температуре 473 К. Кристаллики природного кальциевого канкринита отбирали под микроскопом из осколков минерала Хибино-Ловозерского месторождения. Состав и структура соединений изучены методами РЭМ, РСМА, ИКС, ТГА с ИКС отходящих газов и РФА.

Теплоемкости природного и синтетического канкринитов измерены методом низкотемпературной адиабатической калориметрии в интервале температур 7-259 К. Измерения проводили в двух перекрывающихся температурных интервалах с использованием жидких гелия и азота. Полученные данные аппроксимировали комбинацией функций Эйнштейна и рассчитали стандартную энтропию и приращение энтальпии природного и синтетического канкринитов в интервале температур 0 – 300 К. Стандартную энтальпию образования синтетического канкринита определили с помощью высокотемпературной калориметрии растворения методом «сброса» образца в свинцово-боратный расплав ($2PbO \cdot B_2O_3$). При этом отношение количеств растворенного вещества и расплава выбиралось таким, чтобы образующийся раствор был предельно разбавленным, с энтальпией смешения близкой к нулю.

В результате проведенных экспериментов для карбонатсодержащих канкринитов был получен полный набор стандартных термодинамических данных – $C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H_T^\circ - H_0^\circ$, $G^\circ(T) - H_0^\circ$ в широком температурном интервале, в том числе и, $C_{p,298.15}^\circ$, $S_{298.15}^\circ$, $\Delta_f H_{298.15}^\circ$, $\Delta_f G_{298.15}^\circ$.

Cancrinites are minerals of subclass of framework aluminosilicates. These compounds have structure and composition, which are close to hydroaluminosilicates formed as waste product during desilication in the Bayer process (DSP - desilication product). Bayer process, based on the leaching of bauxite, is the most common method of production of alumina in the last hundred years. The disadvantages of this method are the high cost of energy and polluting the environment by waste, the so-called red mud. One of the solutions of this problem is to construct a thermodynamic model of red mud and to calculate equilibria with the participation of its constituents. It requires information on the thermodynamic parameters of the solid phases.

It is known a lot of works on determination the structure of natural and synthetic cancrinites, while data on the thermodynamic properties is scattered and often contradictory. Thus the purpose of this work was to synthesize cancrinite and to determine the thermodynamic properties of synthetic and natural cancrinites.

Powdered sample was synthesized in titanium autoclave with a teflon insert in the hydrothermal conditions. Synthesis was carried out in an oven at 200°C for 48 hours. After synthesis mixture was cooled to room temperature, filtered with a vacuum pump, and washed with 150 ml of water to remove the bases. The product was dried for 24 h at 80°C.

Crystals of natural cancrinite were selected under the microscope.

Identification of compounds was performed by X-ray powder diffraction and infrared spectroscopy. The Na/Ca/Al/Si ratio was determined according to the analysis by scanning electron microscopy with energy-dispersive analyzer. Calculation of the content of Al and Si was carried out taking into account that Al + Si = 12. Thermogravimetric analysis with infrared spectroscopy of evolved gases allowed determining the content of carbonate groups and water in the samples.

The heat capacity of cancrinites was first measured in the range 7–259 K by the method of low-temperature adiabatic calorimetry. Samples were loaded in thinwall cylindrical titanium containers (inner volume 1 cm³) with indium seals. The Iron–Rhodium thermometers were used for temperature measurement. Sensitivity of thermometric circuit is 10⁻³ K, the absolute error of the temperature measurement is ±10⁻³ K. The reliability of measuring procedure was tested by the heat capacity measurements of standard substances: special purity copper (99.999%) and metrological benzoic acid. The relative error of heat capacity measurements was ±2% at temperatures below 40K and ±0.5% in the range 40–300 K. Taking into account the relative error during measurements for standard substances, the relative error of heat capacity measurements using that setup was ±2.5% at temperatures below 40 K and ±0.7% in the range 40–300 K.

The data were approximated by the combination of three Einstein's functions (1):

$$C_p^\circ(T) = 3R \sum_i a_i \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \quad (1)$$

$$S^\circ(T) - S^\circ(T_0) = 3R \sum_i a_i \left(\frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_i/T}) \right) \quad (2)$$

$$H^\circ(T) - H^\circ(T_0) = 3RT \sum_i a_i \frac{\theta_i/T}{e^{\theta_i/T} - 1} \quad (3)$$

where a_i and q_i – variable parameters.

Then standard entropy and change of enthalpy of synthetic and natural cancrinites in the temperature range 0–300 K were calculated.

Enthalpies of formation of synthetic cancrinite were obtained by the method of dissolution in the $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ melt at $T = 973$ K. In order to avoid the cancrinite decomposition at high temperature, the method of “dropping-in” was applied. This method allows measuring simultaneously heat content and heat of dissolution $[(H^\circ_{973} - H^\circ_{298.15}) + \Delta H^\circ_{\text{sol},973}]$. The thermally static at 25°C sample of $3 - 18 (\pm 2 \cdot 10^{-3})$ mg was dropped into the dissolving melt, which is kept in calorimeter at $T = 973$ K.

Based on the literature and experimental data the thermodynamic properties $C^\circ_{p,298.15}$, $S^\circ_{298.15}$, $H^\circ(T) - H^\circ(0)$ of synthetic and natural cancrinites were obtained.

The work is performed at User Facility Center of M.V. Lomonosov Moscow State University under financial support of RFBR (grant 13-03-00328)

Публикации выпускника:

1. Курдакова С.В., Огородова Л.П., Грищенко Р.О. *Определение энтальпии образования синтетического канкринита методом расплавной калориметрии растворения* // **Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (ЕСЭМПГ-2013)**, 2013, Москва, сб. тезисов, с.56.
2. Курдакова С.В., Грищенко Р.О. *Термодинамические свойства природного карбонатсодержащего канкринита* // **Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и нанотехнологиям (Менделеев-2013). Физическая химия**, 2013, СПб., сб. тезисов, с. 67.
3. Курдакова С.В., Грищенко Р.О., Дружинина А.И. *Термодинамические свойства синтетического карбонатсодержащего канкринита* // **XIX Международная конференция по химической термодинамике в России RCST-2013**, Москва, 2013 (в печати).
4. Курдакова С.В., Макаров А.Г. *Исследование индикаторных свойств халькогенидов меди (I) в окислительно-восстановительных средах методом потенциометрического титрования* // **Вестник ОГУ**, 2006, №5, с. 61-65.
5. Курдакова С.В., Макаров А.Г. *Исследование индикаторных свойств Cu_2S , Cu_2Se , Cu_4Te_3 в реакциях осаждения* // **Вестник ОГУ**, 2006, №5, с. 66-68.

Пушкарь Евгения Романовна

Оценка термодинамических свойств комплексных органических соединений металлов

Руководители: к.х.н., доц. Успенская И.А., к.х.н., н.с. Богачев А.Г.

Комплексные органические соединения металлов представляют практический интерес с точки зрения возможного использования их в качестве составляющих люминофесцентных материалов, катализаторов различных процессов, сенсорных и полупроводниковых материалов, а также медицинских препаратов. Экспериментальные работы, посвященные изучению термодинамических свойств этого класса веществ, традиционно отстают от синтетических и структурных исследований. Однако без термодинамики нельзя прогнозировать устойчивость веществ, их поведение в условиях, не изученных экспериментально.

Целью данной работы была разработка инкрементной схемы оценки термодинамических свойств органических и комплексных органических соединений металлов, с помощью которой можно прогнозировать значения теплоемкостей и стандартных энтропий веществ в широком интервале температур (от 0 К до температуры распада).

Для нахождения численных значений инкрементов создана база данных о структурах и термодинамических свойствах более 500 веществ, включающих органические фрагменты с разным типом связей и металлы (Fe, Mn, V, Ni, Mg, Hf, Re, Co, Cr, PЗМ) с

разным окружением. Литературные данные о температурных зависимостях теплоемкостей и стандартных энтропий во всем интервале измерений аппроксимировали с помощью комбинаций функций Эйнштейна:

$$C_p(T) = 3R \sum_i a_i \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad S^\circ(T) = 3R \sum_i a_i \left(\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right).$$

Параметры a_i , θ_i определяли методом линейной регрессии с помощью специальной программы, разработанной в лаборатории химической термодинамики (демоверсия расположена на сайте <http://td.chem.msu.ru/>). При вычислении значений инкрементов использовали кривые теплоемкостей твердых веществ, не содержащие аномалий, связанных с фазовыми переходами. По сглаженным значениям теплоемкостей для 48 структурных фрагментов (инкрементов) в интервале температур от 0 до 298 К были рассчитаны взаимосогласованные значения вкладов в термодинамические функции ($C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H_T^\circ - H_0^\circ$). Корректность оценки теплоемкостей при 298 К проверяли на ряде органических веществ. Показано, что предложенный метод оценки термодинамических свойств твердых органических веществ не уступает существующим методикам; для комплексных органических соединений металлов какие-либо способы оценки в литературе отсутствуют.

Предсказательную способность предложенной схемы в интервале температур от 50 К до 298 К проверяли на группе соединений комплексных органических соединений меди, свойства которых не были использованы при определении групповых вкладов. Показано, что различие в предсказанных и экспериментально измеренных величинах $C_p^\circ(T)$ и $S^\circ(T)$ не превышает 10%.

Metal-organic complexes and organometallic compounds are of practical interest for potential application as components of luminescent materials, catalysts of various processes, as sensors, semiconductor materials and pharmaceuticals.

The experimental works devoted to the study of the thermodynamic properties are in arrears of synthetic and structural studies. However, it is impossible to predict the stability of substances and their behavior under conditions which have not been studied experimentally without thermodynamics.

The aim of this study was a creation of incremental scheme which can be used to predict the values of the heat capacity and standard entropy of organic and complex metal-organic compounds in a wide temperature range (from 0 K to the decomposition temperature).

Special database of thermodynamic properties and structures was created for the determination of the increment's numerical values. It includes more than 500 substances with different bond types in organic fragments, and metals (Fe, Mn, V, Ni, Mg, Hf, Re, Co, Cr, rare earth metals) with different coordination. Literature data of the temperature dependences of the heat capacities and standard entropies in the entire range of measurements were approximated with a combination of Einstein functions:

$$C_p(T) = 3R \sum_i a_i \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad S^\circ(T) = 3R \sum_i a_i \left(\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right).$$

The parameters a_i , θ_i were determined by linear regression using a special program developed in the Laboratory of chemical thermodynamics (demo version of this program is located on the web site <http://td.chem.msu.ru/>). The heat capacity curves of solids without anomalies because of phase transitions were used only for the calculation of increment's values.

Mutually agreed values of contributions to the thermodynamic functions ($C_p^\circ(T)$, $S^\circ(T)$, $H_T^\circ - H_0^\circ$) were calculated from the smoothed values of the heat capacities for the 48 structural fragments (increments) in the temperature range from 0 to 298 K. The correctness of estimation procedure at 298 K was tested for a set of organic substances. It was shown that the

proposed method of thermodynamic properties prediction for the solid organic substances is not inferior to existing methods of estimation. To the best of our knowledge, there are no any forecast methods for the complex organic compounds of metals.

The predictive ability of proposed scheme in the temperature range from 50 K to 298 K was tested on the group of complex organic compounds of copper, whose properties were not used in defining the group contributions. It was shown that the difference in the predicted and experimental values is not more than 10%.

Публикации выпускника:

1. Пушкарь Е.Р., Максимов А.И. *Инкрементная схема оценки термодинамических свойств металл-органических соединений* // **VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев - 2013»**, 2013, Санкт-Петербург, стр.219
2. Дубровский А.В., Пушкарь Е.Р., Мамонтов М.Н., Успенская И.А. *Термохимические свойства хлоридов натрия и магния в водно-пропанольных смесях* // **XVIII Международная конференция по химической термодинамике в России**, 2011, Самара, том.1, стр.84
3. Пушкарь Е.Р. *Исследование тройной системы NaCl-изобутанол-H₂O физико-химическими методами* // **X Конференция ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, стр.52.
4. Пушкарь Е.Р. *Получение стабильных золей наночастиц магнетита про нейтральных рН* // **XII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»** 2012, Звенигород, стр.46

Беляева Любовь Александровна

Термодинамические свойства сольватов оксида графита

Руководители: д.х.н., проф. Коробов М.В., к.х.н., с.н.с. Авраменко Н.В.

Оксид графита (ОГ) известен довольно давно, однако особую популярность получил сравнительно недавно. Кислород в ОГ содержится в гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и пероксидных группах, присоединённых к плоскостям графита. На данный момент существует два основных метода получения ОГ – метод Броди (окисление графита смесью хлората калия и азотной кислоты) и метод Хаммерса (окисление графита смесью перманганата калия и серной кислоты). Получаемые этими методами материалы отличаются функциональным покровом и межплоскостным расстоянием и носят названия соответственно В-GO и Н-GO. Области применения ОГ можно разделить на две группы – это применение ОГ в качестве прекурсора для получения графена и применение непосредственно оксида графита. К последнему относятся использование ОГ в солнечных батареях, органических излучающих диодах и дисплеях, биосенсорах, для доставки лекарств и визуализации процессов жизнедеятельности клетки. Также одно из возможных применений ОГ- использование его в качестве мембраны, проницаемой для воды и не проницаемой для других растворителей. Говоря о применении оксида графита, неизбежно встаёт вопрос о его взаимодействии с растворителями и возможности образования дисперсий. В литературе имеются сведения об образовании сольватов в системах ОГ-вода, метанол, диметилформамид (ДМФА).

В рамках данной работы методами ДСК, ТГА, РФА, а также изопиестическим методом велся поиск и исследование сольватов в системах В-GO-растворитель и Н-GO-растворитель, где в качестве растворителей использовались вода, метанол, этанол, ДМФА, тетрагидрофуран (ТГФ), N-метилпирролидон (N-МП) и ортоксилон. Об образо-

вании сольватов судили по результатам ДСК (состав сольвата) и РФА (изменение межплоскостного расстояния в ОГ). Обнаружены сольваты двух характерных составов $\sim 0,02$ моль/г (системы Н-GO и В-GO с метанолом и ДМФА и Н-GO с водой) и $\sim 0,012$ моль/г (системы В-GO – вода, N-МП). В первом случае происходит внедрение в межплоскостное пространство двух слоёв растворителя, во втором – одного. В системах В-GO с метанолом и ДМФА наблюдался фазовый переход, подобный инконгруэнтному плавлению. Переход сопровождался тепловым эффектом и изменением межплоскостного расстояния в ОГ. В системах с ТГФ и ортоксилолом образование сольватов методом ДСК не обнаружено. Это может быть связано с неполярностью этих растворителей, в то время как поверхность ОГ покрыта полярными функциональными группами. На примере систем В-GO и Н-GO – вода показано, что сольваты оксида графита нельзя относить к «осмотическим» сольватам. Результаты ДСК, ТГ и изопиестического экспериментов показывают, что в системах не наблюдается явлений набухания сольватов и частичного плавления внедренного растворителя при температурах, ниже температуры плавления.

Graphite oxide (GO) is a nonstoichiometric material obtained by strong oxidation of graphite. Graphite oxide is long time known material, but recently it gained special popularity among scientists. Oxygen in GO exists in form of hydroxyl, carbonyl, carboxyl and peroxide functional groups attached to the GO surface. Attachment of oxygen and $-OH$ groups to the graphene layers results in some buckling of planes, and the interlayer spacing increases to 6 Å. The structure of graphite oxide depends on the particular method used and the degree of oxidation which makes precise structure definition somewhat uncertain despite recent strong research efforts. Currently two experimental routes are the most used for synthesis of graphite oxide, Brodie approach (oxidation by reacting graphite with potassium chlorate and nitric acid) and Hummers approach (oxidation by reacting graphite with a mixture of potassium permanganate and concentrated sulfuric acid). These two materials have different surface functional groups and interplanar distances, and are named respectively B-GO and H-GO. There are two main directions of GO application – utilizing of GO as a precursor for graphene production and application of GO itself. GO itself is used in solar batteries, organic light-emitting diodes and displays, biosensors, for drug delivery and live cell imaging. One more possible application supposes to utilize GO as a membrane impermeable to liquids, vapors and gases and permeable to water. Application of graphite oxide is closely related with the problem of interaction with solvents and its solubility. There are descriptions of solvates formation in systems GO-water, methanol, dimethylformamid (DMF).

This research is dedicated to detection and investigation of solvates for systems B-GO – solvent and H-GO – solvent by means of differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and isopiestic method. Water, methanol, ethanol, dimethylformamid, tetrahydrofuran, n-methyl-2-pyrrolidone and ортоxylene were used as solvents. Solvate formation was fixed from the DSC data (solvate composition) and XRD data (change of interlayer distance in GO). Solvates with two representative formulations were observed – approximately 0,02 mol/g (in systems H-GO – water, methanol, DMF and B-GO – methanol, DMF), and approximately 0,012 mol/g (B-GO-water, n-methyl-2-pyrrolidone). In the former case two monolayers of solvent insert between the graphite oxide planes, in the second one – one monolayer inserts. Phase transition similar to incongruent melting was observed in systems B-GO – methanol, B-GO – dimethylformamid. The transition was accompanied by heat effect and change of interlayer distance in graphite oxide. No solvates were detected by the differential scanning calorimetry method in systems with tetrahydrofuran and ортоxylene. It can be caused by the nonpolar character of these solvents, while the surface of graphite oxide is covered by polar functional groups. Through the example of systems B-GO – water and H-GO – water it was demonstrated that graphite oxide solvates are not “osmotic” solvates as it was supposed elsewhere. Results of differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and isopiestic experiments indicated that phenomena of swelling and partial melting of inserted solvent at temperatures below the melting point don't occur in the systems.

Публикации выпускника:

1. Shujie You, Junchun Yu, Bertil Sundqvist, L. A. Belyaeva, Natalya V. Avramenko, Mikhail V. Korobov, and Alexandr V. Talyzin *Selective Intercalation of Graphite Oxide by Methanol in Water/Methanol Mixtures* // **The Journal of Physical chemistry C**, 2013, 117, pp. 1963-1968.
2. Mikhail V. Korobov, Dmitry S. Volkov, Natalya V. Avramenko, Lubov A. Belyaeva, Pavel I. Semenyukb and Mikhail A. Proskurnin *Improving the dispersity of detonation nanodiamond: differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders* // **Nanoscale**, 2013, 5, pp. 1529-1536.
3. Belyaeva L.A., Avramenko N.V., You S, Talyzin A.V., Korobov M.V., *Thermodynamic properties of graphite oxide solvates* // **XIX международная конференция по химической термодинамике**, 2013, Москва. Принятый устный доклад.
4. Беляева Л.А. *Термодинамические свойства сольватов оксида графита. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013»*, 2013, Москва, материалы конференции
5. Коробов М.В., Беляева Л.А. *Разработка методики получения монодисперсных материалов НАДС (наноалмазов детонационного синтеза)* // **Международная молодежная научная школа «Современная нейтронография»**, 2012, Дубна, с.16
6. Volkov D.S., Avramenko N.V., Belyaeva L.A., Davydov V.A., Proskurnin M.A., Korobov M.V. *Formation, distraction and drying of the “secondary structure” in detonationnanodiamonds* // **Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures**, 2011, St.Petersburg
7. Avramenko N.V., Kalachev A., Korobov M.V., Belyaeva L.A., Semenyuk P.I. *Comparative study of some commercial detonation nanodiamonds* // **Joint International Conference Advanced Carbon Nanostructures**, 2011 St Petersburg
8. Коробов М.В., Батук М. М., Авраменко Н. В., Беляева Л. А. *Исследование наноалмазов детонационного синтеза методами дифференциальной сканирующей калориметрии и адсорбции* // **Вестник Казанского Университета**, 2010, т.15, стр.76-79.
9. Korobov M.V., Batuk M.M., Avramenko N.V., Knyazeva E.E., Belyaeva L.A. *DSC for the Study of NANO- materials and mesoporouse bulk materials* // **XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, Abstracts, V.1, p. 102, Kazan, Russian Federation, June 29-July3, 2009.
10. Беляева Л.А., Коробов М.В. *Дезагрегация и образование вторичной структуры в наноалмазах детонационного синтеза* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011, с.15.
11. Беляева Л.А., Коробов М.В. *Применение методов ДСК и адсорбции для исследования наноалмазов* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.9.
12. Беляева Л.А., Коробов М.В. *Исследование паст наноалмаза с неводными растворителями методом ДСК* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.21.

Дзубан Александр Владимирович

Построение фазовых диаграмм трёхкомпонентных систем на основе мочевины

Руководители: д.х.н., проф. Воронин Г.Ф., к.х.н., н.с. Восков А.Л.

Мочевина – одно из самых популярных азотсодержащих удобрений и экологически безвредный компонент антигололедных препаратов. Добавление к твердой мочеvine или ее растворам солей, содержащих серу, калий, кальций и другие элементы позволяет

создавать новые виды комплексных удобрений и антиобледенителей. Разрабатываемые препараты должны удовлетворять ряду требований, среди которых основными являются доступность и невысокая стоимость компонентов, а также фазовая и химическая устойчивость смесей. В настоящей работе в качестве возможных добавок к мочеvine были выбраны нитрат, сульфат и сульфамат аммония, а также формиат калия. Изучение фазовых диаграмм интересующих систем позволяет решить многие вопросы, связанные с их стабильностью и особенностями использования. Разумной альтернативой прямым экспериментальным исследованиям таких систем (особенно многокомпонентных) является расчет фазовых равновесий. Выбор подходящих термодинамических моделей и оптимизация их параметров в бинарных системах с последующим переходом к системам большей размерности позволяет сократить время исследования новых композиций.

Таким образом, цель данной работы состояла в расчёте и построении поверхности ликвидус в тройных системах $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{HCOOK} - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Для описания избыточной энергии Гиббса жидких фаз в бинарных подсистемах использовали ряд Редлиха-Кистера. Энергию Гиббса тройного расплава рассчитывали методами Муггиану и Бонье-Тупа, представляющими собой способ проецирования свойств бинарных растворов на тройной расплав. Температуры и энтальпии фазовых переходов, необходимые для оценки недостающих параметров стабильности компонентов, измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Выборочные ДСК-измерения проводили и для проверки корректности результатов расчёта равновесий в тройных системах.

Построение изотермических сечений фазовых диаграмм проводили в программе TernAPI, разработанной в лаборатории химической термодинамики Химического факультета МГУ. При расчетах использовали алгоритм, предложенный ранее в бакалаврской работе и усовершенствованный в магистерской диссертации. Основными достижениями работы в части развития алгоритма являются ускорение процесса построения сечений более чем в 10 раз, переход к непрерывным фазовым границам и возможность их разделения, ликвидация неустойчивости работы алгоритма вблизи критических точек диаграмм.

В результате проведенных исследований предложены параметры термодинамических моделей жидких фаз двух- и трехкомпонентных систем, оптимизированы параметры стабильности сульфата аммония и бинарных стехиометрических соединений. Результаты расчетов представлены в виде изо- и политермических сечений диаграмм состояний систем, образованных мочеvine, водой, сульфатом, сульфаматом, нитратом аммония и формиатом калия. Показано, что они хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе и полученными в данной работе.

Urea is one of the most popular solid nitrogen fertilizers and ecologically benign component of de-icers. Addition of salts containing sulphur, potassium, calcium and other elements to solid urea or its solutions allows developing new complex fertilizers and anti-icers.

Developed agents must satisfy a number of demands, fundamental ones among which are accessibility and cheapness of components as well as phase and chemical stability of mixtures.

The possibility of phase transformations under temperature variations, interaction with water and atmospheric gases can lead either to destruction of solid fertilizers pellets or to solution decomposition with a precipitation of solid phase; also relatively high freezing temperatures impose constraints on conditions of shipping and storage of liquid fertilizers. These and many other problems can be solved by investigating corresponding phase diagrams.

In this work we chose ammonium nitrate, sulfate and sulfamate along with potassium formate as possible urea additives.

Usually the systems presenting a practical interest are multicomponent. In this case phase equilibria calculation is a reasonable alternative to direct experimental investigations. A

choice of suitable thermodynamic models and optimization of their parameters for binary systems followed by transition to a system of higher order allows decreasing time required for investigation of new compositions.

So, the aim of present work was in calculations and construction of liquidus surface in the following ternary systems: $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{HCOOK} - \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{NH}_4\text{NO}_3$.

The liquid phase in binary subsystem was described using the Redlich-Kister formalism (expansion of excess Gibbs energy in terms of mole fraction difference of components). Gibbs energy of ternary solution was obtained using either symmetrical Muggianu or asymmetrical Bonnier-Toop expression for excess Gibbs energy. These methods are projection of binary solutions properties to ternary one.

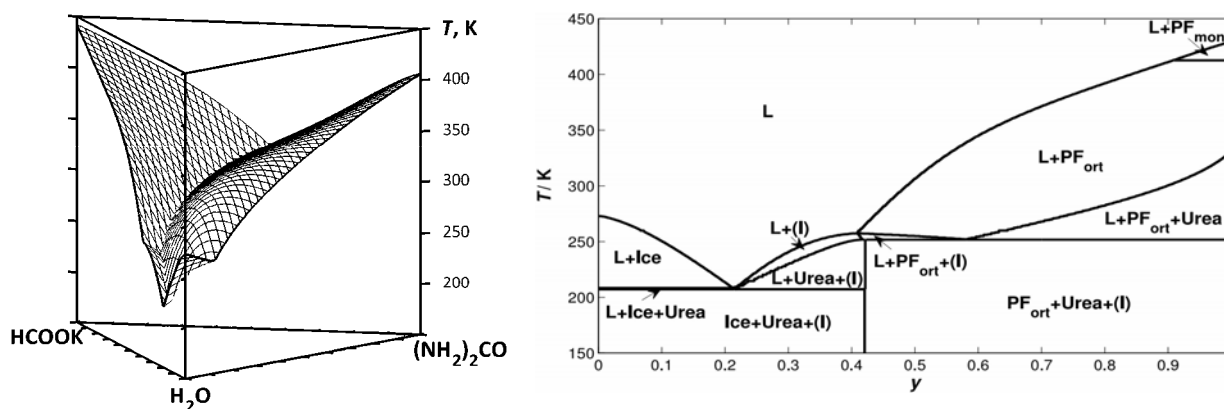
Temperatures and enthalpies of phase transitions required for estimation of lacking stability parameters of initial components were measured via differential scanning calorimetry. Selected DSC-experiments were also conducted for validation of calculation results. It should be noted that due to the problems with correct determination of liquidus in the water-salt system by DSC technique we analyzed only solidus temperatures in ternary mixtures.

The construction of isothermal sections of phase diagrams was performed by convex hull method using TernAPI software (developed in the laboratory of chemical thermodynamics, Chemical Department, MSU). We used technique suggested earlier (in bachelor graduation thesis) and implemented into TernAPI package. In this work it was refined. The most important achievements in its evolution are the follows:

- time of plotting of polythermal section from calculated set of p, T -sections was reduced to one-tenth as much (now it is less than 10 sec);
- combining of single points divided phase diagram fields into a solid lines of phase boundaries and separation of them was implemented;
- inaccuracy in determination of phase boundaries around singular points of phase diagram was eliminated.

As a result of the research performed we suggested parameters of thermodynamical models of liquid phases in two- and three-component systems, optimized stability parameters of ammonium sulfate and existing binary stoichiometric compounds. Calculation results are presented as iso- and polythermal sections of phase diagrams for systems consisted of urea, water, ammonium nitrate, sulphate, sulfamate and potassium formate. It was revealed that results of equilibria calculations are in a good agreement with experimental and reference data.

As an example calculated liquidus surface and polythermal section through stable ternary eutectic of $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - \text{HCOOK} - \text{H}_2\text{O}$ phase diagram at 270 K are shown in the figure.



Публикации выпускника:

1. Fabrichnaya O., Kriegel M.J., Pavlyuchkov D., Seidel J., Dzuban A., Savinykh G., Schreiber G. *Heat capacity for the $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and calculations* // **Thermochim. Acta**, 2013, Vol. 558, с. 74-82.

2. Дзубан А.В., Косова Д.А., Субботина Е.С. *Фазовые диаграммы систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO-HCOOK}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эксперимент и расчет* // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Санкт-Петербург, 2013, с.131-132.
3. Dzuban A.V., Aitekenov S.K., Voskov A.L., Uspenskaya I.A., Voronin G.F. *Assessment of phase diagrams of the systems based on urea and ammonium nitrate* // XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, Moscow, 2013.
4. Dzuban A.V., Voskov A.L., *Calculation of polythermal sections of ternary phase diagrams by the convex hull method* // 12th Joint European Thermodynamics Conference, Brescia, Italy, 2013.
5. Dzuban A.V., Voskov A.L., Uspenskaya I.A. *Phase diagram of $\text{HCOOK}-(\text{NH}_2)_2\text{CO-H}_2\text{O}$ system* // J. Chem. Eng. Data, in press.
6. Дзубан А.В., *Расчет политермических сечений фазовых диаграмм трехкомпонентных систем методом выпуклых оболочек* // XIX Молодежная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2012, с. 481.
7. Vanetsev A.S., Butkina E.P., Baranchikov A.E., Shaporev A.S., Dzuban A.V., Soldatov M.A., Hao Zeng, Tret'yakov Yu.D. *Microwave-assisted synthesis of spherically shaped monodisperse Y_2O_3 and $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ powders* // Dokl. Chem., 2009, Vol. 424, с. 35-38.
8. Дзубан А.В., Мескин П.Е., *Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков BaHfO_3 и люминесцентных материалов на их основе* // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2008

Шуваев Сергей Викторович

Новые люминесцентные комплексы редкоземельных элементов с ароматическими фосфорилированными лигандами

Руководитель: к.х.н. Уточникова В.В.

Фосфорсодержащие органические лиганды представляют большой интерес, как со структурно-химической, так и с фотофизической точек зрения. С одной стороны, пятивалентный атом фосфора позволяет получать трехмерные каркасные структуры, с другой стороны ароматические фосфорилы известны своей способностью сенсibilизировать люминесценцию ионов редкоземельных элементов. Среди фосфорсодержащих лигандов наиболее интересными представителями являются ароматические *о*-фосфорилированные фенолы, которые могут выступать в качестве нейтральных и анионных лигандов.

Целью настоящей работы было исследование комплексообразующих свойств анионных лигандов (рис.) на примере комплексов данных лигандов с атомами меди (II), синтез и исследование фотофизических свойств комплексов редкоземельных элементов с этими лигандами, а также синтез и исследование фотофизических свойств комплексов редкоземельных элементов с нейтральными лигандами.

Комплексы меди (II) были синтезированы согласно следующей методике: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{HL} \rightarrow \text{CuL}_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. В результате данной реакции был получен рентгеноаморфный комплекс CuL^1_2 и поликристаллический комплекс CuL^2_2 . Кристаллическая структура последнего была определена по методу Ритвельда, в то время как структура рентгеноаморфного была определена по совокупности спектральных методик, в частности ИК, КР, РФС, МС ЛДИ и ЭПР спектроскопии. Было установлено, что не зависимо от природы заместителей в лигандах, обладающих разной природой и

объемом, была выявлена хелатная, мостиковая и хелатно-мостиковая конформации лигандов в комплексах меди, что привело к образованию одномерных полимеров.

Комплексы РЗЭ были синтезированы по методике, аналогичной приведенной выше. Молекулярная структура соединений была моделирована DFT-методом и уточнена методами EXAFS спектроскопии, в то время как начальная модель была предложена на основании анализа совокупности спектральных данных (МС ЛДИ и люминесценция высокого разрешения).

Исследование фотофизических свойств комплексов РЗЭ выявили эффективную сенсibilизацию люминесценции в случае комплексов с ионами тербия, диспрозия и самария, причем в случае комплексов диспрозия был получен наибольший квантовый выход ($5,15\% \pm 0,5\%$) среди известных на настоящий момент соединений.

Комплексы РЗЭ с нейтральными лигандами были синтезированы согласно следующей методике: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{L}^k \rightarrow \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \text{L}_m^k \cdot l\text{H}_2\text{O}$, где $m=2$ в случае $k=3,4,5$, а $m=4$ в случае $k=6,7$. Исследование спектральных свойств выявило эффективную сенсibilизацию ионов европия, а анализ спектров и кинетики люминесценции позволил проследить зависимость молекулярной структуры на фотофизические параметры.

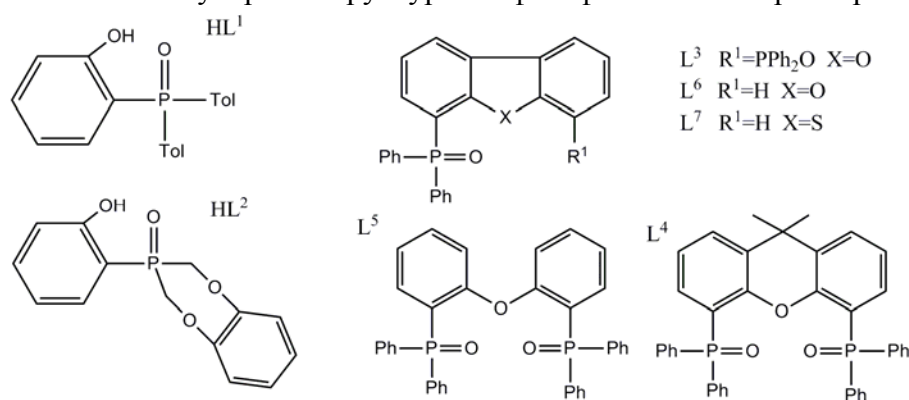


Рис. Структурные формулы лигандов, использованных в данной работе

Phosphorus-containing organic ligands attract a special interest due to several intrinsic features, as the possible introduction of three functionalized aryl rings, providing a wide diversity of possible crystal packages under complexation with metal ions. Besides unique photophysical properties lanthanide ions possess exceptionally high coordination numbers and hence diverse structural packages and polyhedra. The synergy of both aforementioned factors leads to utterly interesting structural chemistry which certainly also affects photophysical properties and further processing into electroluminescent thin films.

In present work two aromatic *o*-phosphorylated ligands HL^1 (2-di(*p*-tolyl)phosphorylphenol) and HL^2 (2-diphenylphosphoryl-4-ethylphenol) have been chosen, which differ only slightly in the type and position of alkyl substituents in aryl rings. Their sodium salts were used for synthesis of lanthanide complexes LnL_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Tm}$ and Lu), which were identified by a whole set of spectroscopic methods (NMR, MALDI, IR/Raman, UV-vis). Due to the fact that all obtained complexes were in amorphous form, indirect approaches as EXAFS spectroscopy coupled with quantum mechanical calculations and Eu^{3+} probing were used to estimate the coordination polyhedra around the lanthanide ion.

As a first step towards an assessment of sensitization abilities of the ligands, their triplet level energies were estimated and the energy gaps between estimated values and nearby resonance levels of lanthanides ion were calculated. These values were proved by means of theoretical calculations. Afterwards, to gain a deeper insight into energy transfer mechanism lifetimes of an excited state at different temperatures, as soon as quantum yields were measured. Moreover, in case of europium complexes Judd-Ofelt parameters were calculated, providing useful information about polarizability of local environment around Eu^{3+} , while analysis of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ transition made it possible to evaluate the covalency degree of Ln-O bond.

Besides terbium and europium species complexes with dysprosium, samarium and thulium ions were synthesized and characterized. Thorough photophysical study was carried out and revealed the highest quantum yield in case of DyL^1_3 (5,20%) known up to now. The quantum yield of samarium complex SmL^1_3 (2,50%) is also one of the highest reported till nowadays.

Since only terbium species possess relatively high quantum yields (ca.40%) they were chosen for further analysis to fabricate a pilot OLED. On the preliminary stage, HOMO and LUMO levels were estimated both by means of cyclic voltammetry and combination of ultraviolet and inverted photoelectron spectroscopy. Relying on these data, an appropriate combination of transport layers was suggested to obtain optimal electroluminescent properties, and an organic LED with an optimum layer structure was fabricated.

To follow structural peculiarities, copper (II) complexes with aforementioned *o*-phosphorylated ligands were synthesized and their crystal structures were determined from single crystal analysis and by means of Rietveld refinement. Additional structural data was elucidated by means of IR, Raman, NMR and XPS spectroscopy. Different coordination conformers were figured out, including bridging, chelating and mixed chelating-bridging conformers. The most important result arises by comparison with structurally similar β -diketonate complexes, where robust conjugated structure possess a strong inclination towards planar structure and therefore 1D polymer structures with angles between each of coordinating functional groups close to 180° are not observed.

The second chapter of the present work is dedicated to lanthanide complexes with neutral aromatic phosphorylated ligands. Ligand structure was tuned in such a way to provide different rigidities of the ligand as a whole and different Lewis acidities of the coordinating core. Synthesized complexes were identified by means of different spectroscopic approaches (NMR, MALDI, IR/Raman, UV-vis).

A special interest was directed onto analysis of Judd-Ofelt parameters and their comparison, taking into account only slight differences between molecular structures of initial ligands. Nevertheless, substantial distinctions were observed in case of flexible and robust structures. The latter promotes higher symmetry on the crystal site, occupied by europium (III) ion, what reflects in higher intensity of $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ transition relatively to the intensity of hypersensitive $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition. In its turn, it reflects in smaller values of Ω_2 parameter.

Another challenging issue we faced with during photophysical studies is arising of charge-transfer states. It is well-known, that such a state is utterly influenced by optical electronegativity of atoms, directly participating in complexation. Less electronegativity of an atom less energy of ligand-to-metal charge transfer state. By substituting atoms in coordination sphere by less electronegative we can considerably bathochromically shift LMCT band, what can lead to efficient quenching of europium-centred luminescence. Such a case is observed in complexes, where oxygen donor atom is substituted by sulphur one bright ionic luminescence is totally quenched. Such an observance can pave the way towards direct design of highly luminescent europium complexes by a proper choice of donor atoms. Furthermore, LMCT state can promote visible-light excitation of luminescence, what is of a great desire in a myriad of practical applications.

Публикации выпускника:

1. Sergey Shuvaev, Oxana Kotova, Valentina Utochnikova, Andrey Vaschenko, Lada Puntus, Vladimir Baulin, Natalia Kuzmina, Aslan Tzivadze *Novel terbium luminescent complexes with o-phosphorylated phenolate ligands* // **Inorganic Chem. Commun.**, 20 (2012) 73-76.
2. Sergey Shuvaev, Ivan S. Bushmarinov, Ilya Sinev, Artem O. Dmitrienko, Konstantin A. Lyssenko, Vladimir Baulin, Wolfgang Grünert, Natalia Kuzmina *Copper (II) complexes with aromatic o-phosphorylated phenols: synthesis, crystal structures and XPS study* // **European Journal of Inorganic Chemistry** (accepted manuscript)

3. Sergey Shuvaev, Oxana Kotova, Vladimir Baulin, Andrey Vaschenko, Natalia Kuzmina, Lukasz Marciniak *Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated phenols – new precursors of electroluminescent materials* // **8th International Conference on f-Elements**, 2012, Udine, Italy
4. Sergey Shuvaev, Valentina Utochnikova, Andrey Vaschenko, Natalia Kuzmina *Novel electroluminescent material based on terbium complex with aromatic o-phosphorylated phenols* // **SID-ME Spring 2013 Meeting**, 2013, Ghent, Belgium
5. Sergey Shuvaev, Andrey Vaschenko, Valentina Utochnikova *Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated phenols as prospective precursors of electroluminescent materials* // **XII International Krutyn Summer School «Solving the Worlds Energy Demands with Molecules and Nanostructures in Sunlight»**, 2012, Krutyn, Poland
6. Sergey Shuvaev, Valentina Utochnikova, Natalia Kuzmina *Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated phenols – chemical and photophysical aspects* // **20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination compounds**, 2013, Traverse City, the USA
7. Шуваев С.В., Ващенко А.А., Лепнев Л.С., Баулин В.Е., Котова О.В., Кузьмина Н.П., Цивадзе А.Ю. *Новые люминесцентные материалы на основе комплексов тербия (III) с фосфорилфенольными лигандами* // **XXV Международная чугаевская конференция по координационной химии**, 2011, Суздаль, Россия
8. С.В. Шуваев, А.А. Ващенко, Н.П. Кузьмина, В.Е.Баулин *Новые электролюминесцентные материалы на основе комплексов тербия (III) с ароматическими орто-фосфорилированными фенолами* // **II Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии»**, 2011. Киев, Украина

Булдаков Дмитрий Алексеевич

Транспортные свойства мембран анодного оксида алюминия в жидких средах

Руководители: асп. 3 г/о Петухов Д.И., к.х.н., доц. Елисеев А.А.

Процессы фильтрации, направленные на очистку жидкостей или выделение индивидуальных компонентов из растворов, относятся к одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и технологии. Как правило, для проведения процессов фильтрации используются, как неорганические, так и полимерные мембраны. Кроме того, с недавних пор наблюдается достаточно большой интерес к анодному оксиду алюминия (АОА) как перспективному материалу для создания мембран. К преимуществам анодного оксида алюминия следует отнести возможность прецизионного контроля параметров структуры в процессе синтеза мембран.

К основным характеристикам любой мембраны относятся проницаемость, селективность и стабильность. В связи с этим в рамках данной работы были исследованы транспортные свойства мембран АОА с использованием полярных и неполярных растворителей, деградиационная устойчивость мембран при использовании в жидких средах, а также продемонстрированы функциональные свойства на примере разделения смесей белков в процессе диализа и создания эмульсий методом мембранного эмульгирования.

Мембраны АОА были синтезированы путем окисления алюминия по методике одностадийного анодирования в «жестких условиях» при высоких напряжениях (100-160В), а также двухстадийным анодированием при низких напряжениях (20-60В). Анодирование проводилось в 0,3М растворе H₂C₂O₄. Толщина формируемой пленки регулировалась величиной протекшего при анодировании заряда. Для достижения

сквозной пористости синтезированных образцов проводили селективное удаление металлической подложки и барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор.

Жидкостная проницаемость мембран АА является достаточно высокой (70 и 179 л/(м²·атм·ч) по воде и ацетону соответственно для мембраны с диаметром пор 195±15 нм), при этом течение жидкости через поры может быть описано потоком Пуазейля. Кроме того, мембраны АОА обладают высокой стабильностью по отношению к органическим растворителям (этанол, ДМСО, гептан). Однако при течении воды через мембраны АА, наблюдается уменьшение скорости потока, что может быть связано с частичным растворением аморфного оксида алюминия, формирующего стенки пор, и его последующим переосаждением, приводящим к блокировке поры. Было показано, что деградационная устойчивость мембран АОА по отношению к водным средам может быть существенно увеличена при модификации поверхности стенок пор слоем аморфного углерода, полученного путем пиролиза изобутана.

В работе была продемонстрирована возможность разделения смеси белков, обладающих близкими молекулярными массами, но разными изоэлектрическими точками в процессе диализа. Разделение осуществляется за счет электростатического взаимодействия диффундирующих молекул и поверхности стенок пор, при этом фактор разделения для смеси бычий сывороточный альбумин и бычий гемоглобин для мембраны с диаметром пор 21±3 нм составляет 328. Кроме того, была показана возможность использования мембран АОА для получения эмульсий (изооктан-вода) с диаметром капель дисперсной фазы (изооктан) менее 1 мкм.

Таким образом, в работе была показана возможность создания мембран на основе АОА, являющихся стабильными в органических и водных растворителях, а также позволяющих эффективно проводить процессы мембранного эмульгирования и разделения в жидких средах.

Filtration processes for liquid purification or separation of individual components from solutions are one of the most intensively studied fields in science and technology. In such processes, both inorganic and polymeric membranes can be used. Recently, a huge interest has been revealed to anodic alumina (AA) as a perspective material for membrane fabrication. Such properties of anodic alumina like unique microstructure features (narrow pore-size distribution and low tortuosity of pores) and possibility to control precisely the parameters of membranes microstructure obviously mark out anodic alumina among other perspective materials for membrane filters.

Permeability, selectivity and stability are usually considered as the main properties of any membrane. Therefore, in this work, we studied transport properties of anodic alumina membranes relative to both polar and nonpolar solvents and stability during membrane utilization in liquid media. Furthermore, we investigated some functional properties of obtained membranes and demonstrated that AA membranes can be used for separation of proteins with different isoelectrical points and also for fabrication of emulsions by membrane emulsification.

Porous films of anodic alumina were obtained by one-stage anodic oxidation of aluminum foils under high-applied voltage (100-160V) ("hard anodization" technique) and also by two-stage anodization under low potential (20-60V) in 0,3M H₂C₂O₄. A charge passed during anodization was measured in order to control the thickness of growing porous films. On the last step, the metallic support and barrier layer were etched away to provide through-hole morphology. Furthermore, the barrier layer was dissolved with electrochemical detection of pore opening.

Anodic alumina membranes possess a quite high permeability for different liquids penetrating through the pores (pore diameter – 195±15 nm; 70 и 179 л/(м²·атм·h) for water and acetone respectively). Furthermore, the permeability linearly depends on inverse dynamic viscosity of flowing liquid. Thus, the stream of fluid penetrating through the pores can be considered as Poiseuille flow. Another confirmation of such consideration is the dependence of flux

rate on applied pressure. The flux of liquid penetrating through the pores of anodic alumina membrane linearly increases with the increase of transmembrane pressure what is in an agreement with Hagen-Poiseuille equation.

It was also found that anodic alumina membranes are high stable relative to organic solvents (ethanol, dimethyl sulfoxide; heptane). However we observed a decrease of flux during water penetration through the membrane. A flux reduction can be caused by partial dissolution of anodic alumina forming pore walls and its subsequent deposition that leads to pore blocking. The stability of anodic alumina membranes in water solutions can be significantly improved by modification of pore wall surface with amorphous carbon obtained by pyrolysis of isobutane.

In this work, we also demonstrated that anodic alumina membranes could be used for protein separation by dialysis which is based on a difference in the diffusion rates of molecules penetrating through the membrane. Firstly, we studied the diffusion of protein molecules through anodic alumina membranes. The diffusion rate is determined by two factors. These are electrostatic interaction of diffusing molecules and pore walls and adsorption of protein molecules inside the pores resulting in the decrease of effective pore diameter. Relation of pore wall and protein molecules' charges determines the contribution of these factors. Therefore, anodic alumina membranes can be used for separation of proteins with similar molecular weights (M_r) but different isoelectric points (pI). In this work, we demonstrated that mixture of bovine serum albumin ($M_r=66000\text{Da}$, $pI=4,7$) and bovine hemoglobin ($M_r=69000\text{Da}$, $pI=6,5$) can be completely separated using anodic alumina membrane with pore diameter of 21 nm. The separation factor was 328.

Furthermore, anodic alumina membranes can be used in membrane emulsification. This technique allows to obtain emulsions with small droplets of dispersed phase and its narrow size distribution. The emulsions having such parameters can be utilized for the fabrication of microcapsules what is a perspective tool for a drug delivery. We fabricated isooctane-water emulsions where isooctane and 2% water solution of Tween 80 were dispersed and continuous phase respectively. The emulsification was passed in cross-flow mode and membrane with pore diameter of 208 nm was used. The mean size of dispersed phase droplets was less than 1 μm .

Thus, we demonstrated the possibility to fabricate anodic alumina membranes possessing a high stability in both organic and water solutions. Furthermore, synthesized anodic alumina membranes can be successfully used in separation processes in liquid media and in the processes of membrane emulsification.

Публикации выпускника:

1. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана* // **Нанотехнологии в России**, 2009, №4 (5-6), с.296-301.
2. Eliseev A.A., Petukhov D.I., Buldakov D.A., Ivanov R.P., Napolskii K.S., Lukashin A.V. and Tret'yakov Yu.D. *Morphological modification of the surface of polymers by the replication of the structure of anodic aluminum oxide* // **JETP Letters**, 2010, V.92, №7, p.453-456.
3. Петухов Д.И., Елисеев А.А., Булдаков Д.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Ямпольский Ю.П. *Анодный оксид алюминия: мембраны с контролируемой проницаемостью* // **Критические технологии. Мембраны**, 2009, №3 (43), с.16-22.
4. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В. *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008.
5. Buldakov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V. *Thermal stability of porous anodic titania films* // **E-MRS 2008 Fall Meeting**, 2008.
6. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В. *Высокопроницаемые газоселективные мембраны на основе анодного оксида алюминия* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009.

7. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, 2009.
8. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Газоселективные мембраны и мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО 2009)**, 2009.
9. Булдаков Д.А. Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды // **XIX Менделеевский конкурс научных работ студентов-химиков**, 2009.
10. Petukhov D.I., Buldaikov D.A., Aziev R.V., Eliseev A.A. Gas separation membranes and flow-through catalytic membrane reactors based on porous alumina films // **Rusnanotech'09**, 2009.
11. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A. Anodic titania films as a prototype of membranes for photocatalytic water purification // **Rusnanotech'09**, 2009.
12. Булдаков Д.А., Петухов Д.И. Исследование химической стабильности мембран анодного оксида алюминия // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010.
13. Булдаков Д.А., Петухов Д.И. Анодный оксид алюминия как основа для создания газоселективных мембран // **XX Менделеевский конкурс научных работ студентов-химиков**, 2010.
14. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V. and Tret'yakov Yu.D. The chemical stability study of anodic alumina membranes // **Nanostructural materials 2010: Belarus – Russia – Ukraine**, 2010.
15. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A. Porous alumina membranes for the passing of separation processes into liquid medium // **Rusnanotech'10**, Moscow, Russia, 2010.
16. Булдаков Д.А., Петухов Д.И. Мембраны анодного оксида алюминия для проведения процессов разделения в жидкой среде // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011.
17. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A. Anodic alumina membranes for separation properties in liquid media // **XXVIII European Membrane Summer School**, Poland, 2011
18. Buldaikov D.A., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Anodic alumina membranes for separation properties in liquid media // **EUROMEMBRANE 2012**, London, 2012
19. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Елисеев А.А., Piancentini E., Giorno L. Мембраны анодного оксида алюминия для получения эмульсий // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Звенигород, 2012.

Гиль Дмитрий Олегович

Ингибирование фотохимических и фотобиологических процессов в присутствии нанодисперсного диоксида церия и твердых растворов на его основе

Руководители: д.х.н., зав.лаб. Иванов В.К., д.б.н., с.н.с. Страховская М.Г.

Диоксид церия и твердые растворы на его основе являются перспективными материалами для замены TiO_2 и ZnO в составе УФ-фильтров. Спектры оптического поглощения CeO_2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$) и диоксида титана достаточно схожи, в связи с чем диоксид церия может эффективно поглощать ультрафиолетовую часть солнечного спектра. Кро-

ме того, присущая для CeO_2 высокая кислородная нестехиометрия, дополнительно увеличивающаяся при переходе в нанокристаллическое состояние, позволяет предположить существенно меньшую по сравнению с TiO_2 подвижность свободных носителей зарядов и время их жизни, и, следовательно, существенно более низкую фотокаталитическую активность (ФКА). К настоящему времени данные о ФКА CeO_2 являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу; более того фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор не были изучены.

Целью данной работы явилось выявление особенностей протекания ряда фотохимических и фотобиологических процессов в присутствии нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, $x=0.10, 0.15, 0.20$) в форме порошков и водных золь.

Синтез нанопорошков диоксида церия осуществляли методом быстрого осаждения из раствора нитрата церия(III) (0,08-0,3М) 3М раствором аммиака с последующей термической обработкой при температурах 200, 400, 500, 600°C в течение 2 ч. Синтез водных золь CeO_2 и твердых растворов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ ($x=0.10, 0.15, 0.20$) проводили из смешанных водных растворов, содержащих нитрат церия(III), нитрат гадолиния и лимонную кислоту; в качестве осадителя использовали 3М раствор аммиака.

Фотокаталитическая активность исследуемых образцов была изучена в модельной реакции фотодегradации красителей кристаллического фиолетового и метилового оранжевого. Показано, что при уменьшении размера частиц диоксида церия наблюдается резкое уменьшение их ФКА. Впервые установлено, что с увеличением pH суспензии наблюдается резкое уменьшение скорости фотодегradации красителей. Показано, что ФКА $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ практически не отличается от фотоактивности индивидуального CeO_2 . Установлено, что в определенных условиях образцы нанодисперсного CeO_2 и $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ проявляют фотопротекторные свойства по отношению к органическим красителям. Впервые продемонстрирована способность нанодисперсного диоксида церия деактивировать синглетный кислород. Показано, что введение CeO_2 в систему, содержащую фталоцианин индия, полностью предотвращает деструкцию этого фотосенсибилизатора, вызванную действием синглетного кислорода.

Впервые показано, что нанокристаллический CeO_2 способен защищать от воздействия синглетного кислорода не только органические молекулы, но и микроорганизмы. В частности, было установлено, что золи CeO_2 эффективно защищают бактерии кишечной палочки (*E.coli*) при фотодинамическом воздействии.

Cerium dioxide and ceria-based solid solutions appear to be promising materials for TiO_2 and ZnO replacement as components of UV-filters. Light absorbance spectra of CeO_2 ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$) and titania have a lot of similarities, hence, ceria can effectively absorb UV part of solar spectrum. Moreover, high level of oxygen nonstoichiometry, that is inherent to CeO_2 in nanocrystalline state, allows considering that the mobility and the lifetime of photoinduced free charge carriers are substantially low relatively to titania. Thus, the photocatalytic activity of ceria and ceria-based materials can be proposed to be considerably low. Up to now, the data regarding ceria photocatalytic activity appears to be fragmentary and in some cases controversial. Moreover, the photocatalytic properties of ceria-based solid solutions remain unrevealed. Hence, the major goal of this work is the study of some photochemical and photobiological processes in the presence of ceria and ceria-based solid solutions ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, $\delta=0.10, 0.15, 0.20$).

Ceria nanopowders of various particle sizes used hereafter were synthesized by a rapid mixing of aqueous solution of cerium(III) nitrate (0,08M; 0,3M) and aqueous ammonia solution (3M), followed by annealing of precipitates in a muffle furnace at 50, 200, 400, 500 and 600 °C for 2h. The synthesis of aqueous sols of ceria and its-based solutions ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, $\delta=0.10, 0.15, 0.20$) were performed from mixed aqueous solutions of cerium(III) nitrate, gadolinium nitrate and citric acid; 3M aqueous ammonia solution was used as a precipitant. XRD,

TEM, BET, RAMAN-spectroscopy, EDX, UV-Vis spectroscopy were used for characterization of the samples, obtained in the course of this work.

The photocatalytic activity of obtained samples was studied in the model reactions of dye (in particular, crystal violet and methyl orange) photodegradation. It was admitted, that ceria particle size predetermines its photocatalytic properties. Particularly, as the particle size of CeO_2 decreases the photocatalytic activity also goes down. For the first time it was pointed that as the value of pH increases the rate of dye photodegradation decreases significantly in the presence of ceria. Also, in the course of this work it was shown that photocatalytic properties of ceria-based solutions ($\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$, $\delta=0.10, 0.15, 0.20$) are well comparable to the properties of individual cerium dioxide. Hence, it was considered that in some conditions nanocrystalline ceria and its-based solid solutions show significant photoprotective properties towards organic dyes.

It is important to underline, that for the first time we have demonstrated the ability of nanocrystalline ceria to deactivate singlet oxygen. In particular, the injection of ceria nanopowders in the system, containing indium phthalocyanine, leads to the total prevention of photosensitizer destruction, caused by the influence of singlet oxygen.

Moreover, in the course of this work we have shown that nanocrystalline ceria is capable of protecting microorganisms from the singlet oxygen impact. It was admitted that aqueous sols of ceria effectively protects *E.coli* bacteria while photodynamic treatment. In its turn, the protection efficiency of $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ sols was considered to be lower comparing to the individual cerium dioxide.

Публикации выпускника:

1. Лапкина Л.Л., Горбунова Ю.Г., Гиль Д.О., Иванов В.К., Константинов Н.Ю., Цивадзе А.Ю. *Synthesis, spectral properties, cation-induced dimerization and photochemical stability of tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninato indium(III)* // **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 2013, *in press*;
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия* // **Наносистемы: Физика, Химия, Математика**, 2013, т.4, №1, с. 1-4;
3. Шекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность золь диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом* // **Наносистемы: Физика, Химия, Математика**, 2013, т.4, №1, с. 4-6
4. Иванова О.С., Гасимова Г.А., Гиль Д.О., Щербаков А.Б., Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. *Полиольный синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного неодимом, европием, гадолинием и иттербием* // **Доклады академии наук**, 2012, т. 443, №2, с. 82-85;
5. Иванова В.К., Полежаева О.С., Щербаков А.Б., Гиль Д.О., Третьяков Ю.Д. *Гидротермально-микроволновой синтез стабильных золь нанокристаллического диоксида церия для биомедицинских применений* // **Журнал неорганической химии**, 2010, т. 55, №1, с. 3-8;
6. Иванов В.К., Шапоров А.С., Гиль Д.О., Шумов А.Ю., Борисевич Е.И., Япрынцева А.Д., Третьяков Ю.Д. *Синтез коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия в неполярных растворителях* // **Доклады академии наук**, 2010, т. 430, №3, с. 334-336;
7. Иванов В.К., Полежаева О.С., Гиль Д.О., Копица Г.П., Третьяков Ю.Д. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия* // **Доклады академии наук**, 2009, т. 426, №5, с. 632-634;
8. Иванов В.К., Шапоров А.С., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Гиль Д.О., Кичигина Г.А., Козик В.В., Бузник В.М., Третьяков Ю.Д. *Синтез полимерных композитов на*

- основе нанокристаллических ZnO и CeO_2 // Доклады академии наук, 2010, т. 430, №5, с. 630–633;
9. Шапорев А.С., Иванов В.К., Гиль Д.О., Ванецев А.С., Третьяков Ю.Д. Сольвотермальный синтез коллоидных растворов оксидов переходных элементов (Fe, Co, Mn) // Доклады академии наук, 2010, т. 433, №6, с. 770–772;
 10. Гиль Д.О., Полежаева О.С., Иванов В.К. Формирование одномерных наноструктур диоксида церия // Конференция «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии», 2008, с. 143-145;
 11. Гиль Д.О., Полежаева О.С., Иванов В.К., Щербаков А.Б., Шапорев А.С., Баранчиков А.Е. Синтез и биомедицинские применения нанокристаллического диоксида церия // Конференции «Нанотехнологии в онкологии 2009», 2009, с.55;
 12. Гиль Д.О., Иванов В.К., Полежаева О.С. Формирование одномерных структур диоксида церия // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», 2008, с.28;
 13. Гиль Д.О. Синтез коллоидных растворов диоксида церия, полученных методом высокотемпературного сольволиза и исследование их свойств // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010, с.35;
 14. Гиль Д.О., Шапорев А.С. Метод получения коллоидных растворов нанокристаллических оксидов Zn, Ce, Eu, Yb // Школа-конференция «Неорганические соединения и функциональные материалы», 2010, с.18;
 15. Гиль Д.О. Синтез коллоидных растворов диоксида церия, полученных методом высокотемпературного сольволиза, и исследование их свойств // X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», 2010, с. 20;
 16. Гиль Д.О., Иванов В.К., Баранчиков А.Е. Исследование фотокаталитических свойств нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе // XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, с. 11;
 17. Гиль Д.О. Фотопротекторные свойства нанодисперсных CeO_2 и $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ // Всероссийская молодежная научная конференция «Инновации в материаловедении», 2013, тезисы приняты к публикации.
 18. Гиль Д.О., Иванов В.К., Копица Г.П. Фотокаталитическая активность нанокристаллического диоксида церия // XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011, с. 9;
 19. Гиль Д.О., Фотопротекторные свойства нанокристаллического диоксида церия и твердых растворов на его основе // III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии, 2013, с. 23

Поляков Александр Юрьевич

Синтез и свойства нанокомпозитов $Au-WS_2$ и $Au-MoS_2$

Руководитель: к.х.н., асс. Григорьева А.В.

Нанокомпозиты золото-полупроводник привлекают повышенное внимание исследователей, благодаря возникающим у них уникальным электронным и оптическим свойствам, не проявляющихся у индивидуальных компонентов. Данные материалы находят применение в фотокатализе ($Au-TiO_2$, $Au-CeO_2$, $Au-ZnO$, $Au-ZrO_2$), газовых сенсорах ($Au-УНТ$) и биомедицинских технологиях ($Au-Si$, $Au-УНТ$). Углеродные нанотрубки, а также нанотрубки и наностержни TiO_2 и ZnO , модифицированные наночастицами

золота, являются перспективными материалами для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния.

Целью настоящей работы было создание нанокompозитов Au-WS₂ и Au-MoS₂ на основе нанотрубок WS₂ (НТ-WS₂) и луковичных наноструктур MoS₂ (ЛНС-MoS₂) методами «мокрой» химии и анализ влияния условий синтеза на физико-химические свойства получаемых композитов.

Для создания нанокompозитов в работе было опробовано прикрепление предварительно синтезированных коллоидных частиц золота к поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂, а также синтез наночастиц золота с использованием восстановителей (например, цитрата натрия) в присутствии суспензий НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂. Однако при этом не удалось достичь удовлетворительного покрытия поверхности дисульфидов частицами золота, вследствие чего нами был разработан метод выращивания наноструктур золота непосредственно на поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ в результате реакции с водными растворами HAuCl₄ без использования дополнительных восстановителей и стабилизирующих агентов. Для данного метода было исследовано влияние температуры и соотношения HAuCl₄:MS₂ (M = W, Mo) на морфологию и оптические свойства нанокompозитов. Полученные материалы были исследованы методами РФА, ПЭМ, ПЭМ ВР, РЭМ, рамановской спектроскопии, оптической спектроскопии поглощения и фемтосекундной нестационарной спектроскопии поглощения.

Было показано, что добавление суспензий НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ в кипящие водные растворы HAuCl₄ на 3 минуты с последующим охлаждением до комнатной температуры в течение ≈ 30 мин приводит к эффективному формированию золотых наноструктур на поверхности WS₂ и MoS₂. Изменение температуры проведения синтеза значительно влияет как на количество реакционных центров на поверхности WS₂ и MoS₂, так и на скорость процесса. Варьирование мольного соотношения HAuCl₄:MS₂ (M = W, Mo) в диапазоне 1:56 – 1:3 позволяет варьировать средний размер индивидуальных наночастиц золота на поверхности НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ в пределах 5-30 нм. При дальнейшем увеличении данного соотношения наблюдается активное сращивание отдельных наночастиц в «наноостровки» и фрагменты наноцепочек. Формирование наночастиц золота также было подтверждено данными оптической спектроскопии поглощения. Предложен механизм формирования наночастиц золота, включающий в себя восстановление растворённых форм Au(III) за счёт их взаимодействия с частично перешедшими в раствор WS₂ и MoS₂ (наиболее интенсивно протекает около поверхностных дефектов НТ-WS₂ и ЛНС-MoS₂ – в местах наибольшего пересыщения по сульфидам), закрепление зародышей золота на поверхности наноструктур WS₂ и MoS₂ с образованием связи Au-S, дальнейший рост и частичное сращивание соседних наночастиц золота.

Gold-semiconductor nanocomposites have attracted growing attention due to their unique electronic and optical properties, which are not shown by the individual components of the composites. Such the materials have found different applications in photocatalysis (Au-TiO₂, Au-CeO₂, Au-ZnO, Au-ZrO₂), gas sensors (Au-CNT) and biomedical technologies (Au-Si, Au-CNT). Carbon nanotubes as well as TiO₂ and ZnO nanotubes/nanorods represent the prospective SERS-active materials and substrates.

The main goal of the present research was to synthesize Au-WS₂ and Au-MoS₂ nanocomposites based on WS₂ nanotubes (INT-WS₂) and “fullerene-like” MoS₂ nanoions (IF-MoS₂) using “wet chemistry” approaches and to analyze the effect of the synthesis conditions on physicochemical properties of the composites obtained.

Two different approaches were attempted for the design of the Au-WS₂ and Au-MoS₂ nanocomposites: (i) attachment of pre-synthesized colloidal gold nanoparticles (AuNPs) to the surface of INT-WS₂ and IF-MoS₂ and (ii) synthesis of AuNPs using reducing agents (e.g. sodium citrate) in presence of INT-WS₂ and IF-MoS₂ suspensions. However these approaches did not lead to a satisfactory covering of the disulfide surface by gold nanoparticles and there-

fore we developed a facile technique for growing of gold nanostructures in the surface of WS₂ and MoS₂ by direct reaction with HAuCl₄ aqueous solutions without any additional reducing agents and stabilizers. The effect of the temperature and HAuCl₄:MS₂ molar ratios (M = W, Mo) on the morphology and optical properties of the nanocomposites was studied. The obtained materials were characterized by means of XRD, TEM, HRTEM, SEM, Raman spectroscopy, UV-Vis absorption spectroscopy and femtosecond transient absorption spectroscopy.

Addition of INT-WS₂ and IF-MoS₂ suspensions into boiling aqueous solutions of HAuCl₄ for 3 min with subsequent cooling down to room temperature for 30 min was found to result in effective growth and attachment of gold nanostructures onto the sidewalls of the INT-WS₂ and the surface of IF-MoS₂. The effect of disulfide nanostructures addition into the boiling chloroauric acid solution and its influence on the number of surface reaction sites is revealed and a variation of HAuCl₄:MS₂ molar ratios (M = W, Mo) in the range of 1:56 – 1:3 allows tuning the mean AuNP size at least in the range of 5-30 nm. Higher HAuCl₄:MS₂ molar ratios (M = W, Mo) lead to an active merging of gold nanoparticles into nanoislands and nanochains. Formation of gold nanoparticles was also proved by UV-Vis absorption spectroscopy. Suggested mechanism of the gold nanoparticles formation involves reduction of dissolved Au(III) species by reaction with partly dissolved WS₂ and MoS₂ (this reaction is strongly pronounced near the surface defects of INT-WS₂ and IF-MoS₂ where supersaturation by sulfides is maximal), attachment of gold nuclei to the surface of disulfide nanostructures involving Au-S bond formation, further growth and merging of gold nanoparticles.

Публикации выпускника:

1. Sorkina T.A., Polyakov A.Yu., Kulikova N.A., Goldt A.E., et. al. *Soluble Nature-Inspired Iron-Rich Humic Compounds: synthesis, structure and application for chlorosis treatment* // **J Soil Sediment**, 2013. Accepted. DOI: 10.1007/s11368-013-0688-0
2. Polyakov A.Yu., Goldt A.E., Sorkina T.A., Perminova I.V., Pankratov D.A., Goodilin E.A. *Mossbauer spectroscopy of frozen solutions for stepwise control in preparation of biocompatible humic-stabilized feroxyhyte nanoparticles* // **Hyperfine Interactions**, 2013, 219, 1-3, pp. 113-120. DOI: 10.1007/s10751-013-0812-y
3. Polyakov A.Yu., Goldt A.E., Sorkina T.A., Perminova I.V., Pankratov D.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. *Constrained growth of anisotropic magnetic nanoparticles in the presence of humic substances* // **CrystEngComm**, 2012, 14, pp. 8097-8102. DOI: 10.1039/C2CE25886B
4. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Соркина Т.А., Давыдова Г.А., Гудилин Е.А., Перминова И.В., *Синтез биосовместимых магнитных наночастиц с различной морфологией и их стабилизация гуминовыми кислотами* // **Перспективные материалы**, 2010, 9, с.204-210.
5. Поляков А.Ю. *Синтез и исследование магнитных наночастиц на основе оксидов железа с использованием методов химической гомогенизации* // **Перспективные материалы**, 2008, 5, с. 438-443.
6. Казенас Е.К., Волченкова В.А., Кряжков И.И., Поляков А.Ю. *Изучение минерального состава органов животных и накопления нанопорошка карбида вольфрама в них методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)* // **Аналитика и контроль**, 2007, 11(1), с. 28-34.
7. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А., Tenne R. *Контролируемое выращивание наночастиц золота на поверхности нанотрубок WS₂* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2013, материалы конференции, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», с. 114.
8. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А., R. Tenne. *Одностадийная модификация поверхности неорганических нанотрубок WS₂ наночастицами золота* // **Всероссийская молодёжная научная школа «Химия и технология полимерных и композиционных материалов»**, 2012, сборник материалов, с. 246.

9. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А., R. Tenne. *In situ* синтез наночастиц золота на поверхности неорганических нанотрубок WS_2 // **XII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, сборник тезисов, с. 45.
10. Alexander Polyakov, Tatiana Sorkina, Denis Pankratov, Anastasia Goldt, Irina Perminova, Eugene Goodilin. *Mechanism of Humic-Stabilized Feroxyhyte Nanoparticles Formation: Mössbauer Study of Frozen Multicomponent Reaction Mixture* // **Second International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies «Natural and engineered nanoparticles in clean water and soil technologies»**, 2012, book of abstracts, p. 44.
11. Polyakov A.Yu., Sorkina T.A., Goldt A.E., Pankratov D.A., Perminova I.V., Goodilin E.A. *Study of the superparamagnetic feroxyhyte nanoparticles formation in presence of humic substances by Mössbauer spectroscopy of the frozen solutions* // **XII международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения»**, 2012, с. 73.
12. Соркина Т.А., Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Панкратов Д.А., Перминова И.В. *Изучение образования зеленых ржавчин в присутствии гуминовых веществ методом мессбауэровской спектроскопии* // **XII международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и её применения»**, 2012, сборник материалов, с. 119.
13. Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Панкратов Д.А., Гольдт А.Е., Третьяков Ю.Д. *Контролируемый рост анизотропных магнитных наночастиц δ' -FeOOH в среде гуминовых веществ* // **Вторая Всеукраинская конференция молодых учёных «Современное материаловедение: материалы и технологии»**, 2011, сборник тезисов, с. 19.
14. Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Гольдт А.Е., Перминова И.В., Гудилин Е.А. *Макромолекулы гуминовых веществ в синтезе биосовместимых магнитных гидрозолей на основе анизотропных наночастиц оксигидроксидов железа* // **Третья Всероссийская школа-конференция для молодых учёных «Макромолекулярные объекты и полимерные наноконпозиты»**, 2011, сборник тезисов, с. 41.
15. Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Гольдт А.Е., Перминова И.В., Гудилин Е.А. *Использование природных полиэлектролитов в синтезе наночастиц оксидов железа* // **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2011, Том 2, с. 505.
16. Соркина Т.А., Поляков А.Ю., Панкратов Д.А., Перминова И.В. *Использование мёссбауэровской спектроскопии для исследования зелёных ржавчин, стабилизированных гуминовыми веществами* // **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2011, тезисы докладов, Том 4, с. 226.
17. Поляков А.Ю. *Синтез и исследование биосовместимых магнитных наночастиц фероксигита (δ' -FeOOH), in situ стабилизированных гуминовыми веществами* // **XXI Менделеевская конференция молодых учёных**, 2011, с. 37.
18. Поляков А.Ю. *Исследование in situ стабилизации наночастиц гидратированных оксидов железа с использованием природных гуминовых макролигандов* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011»**, 2011, с. 97.
19. Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Гольдт А.Е., Перминова И.В., Гудилин Е.А. *Синтез нанодисперсных частиц δ' -FeOOH, in situ стабилизированных природными макромолекулами, для биомедицинского применения* // **IV Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2011»**, 2011, с. 116.
20. Alexander Polyakov, Tatiana Sorkina, Anastasia Goldt, Eugene Goodilin, Irina Perminova, *Synthesis of Biocompatible Feroxyhyte (δ' -FeOOH) Magnetic Nanoparticles Using in situ Stabilization with Polyfunctional Humic Macroligands* // **First International Conference on Humics-based Innovative Technologies «Natural and Synthetic Polyfunctional Compounds and Nanomaterials in Medicine and Biomedical Technologies»**, 2010, p.33.
21. Поляков А.Ю., Соркина Т.А., Гольдт А.Е., Гудилин Е.А., Перминова И.В. *In situ стабилизация магнитных наночастиц фероксигита с использованием гуминовых кислот* //

- X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», 2010, с. 50.**
22. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Соркина Т.А., Перминова И.В. *Синтез магнитных наночастиц ферроксигута (δ -FeOOH), стабилизированных гуминовыми кислотами* // **Вторая всероссийская школа-конференция для молодых учёных «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2010, с. 47.**
 23. Polyakov A.Y., Goldt A.E., Sorkina T.A., Goodilin E.A., Perminova I.V. *Stabilization of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Different Morphology in Aqueous Suspensions Using Humic Substances* // **XV Meeting of the International Humic Substances Society, 2010, Vol. 3, p. 363-366.**
 24. Sorkina T., Goldt A., Polyakov A., Dubov A., Toth I., Hajdu A., Goodilin E., Tombacz E., Perminova I. *Protolytic Properties of Alkoxysilylated versus Natural Humic Materials Aimed at Use as Stabilizers for Magnetic Fluids* // **XV Meeting of the International Humic Substances Society, 2010, Vol. 3, p. 371-374.**
 25. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Соркина Т.А. *Синтез и стабилизация гуминовыми кислотами биосовместимых магнитных наночастиц на основе оксидов и оксигидроксидов железа (III)* // **XX Менделеевская конференция молодых учёных, 2010, с. 36.**
 26. Поляков А.Ю., Соркина Т.А. *Стабильность суспензий магнитных наночастиц δ -FeOOH в условиях, близких к физиологическим* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010», 2010, с. 127.**
 27. Поляков А.Ю., Гольдт А.Е., Соркина Т.А., Гудилин Е.А., Перминова И.В. *Исследование стабилизации суспензий магнитных наночастиц различной морфологии с применением гуминовых кислот* // **V Всероссийская конференция «Гуминовые вещества в биосфере», 2010, том I, с. 432-438.**
 28. Поляков А.Ю. *Стабилизация гуминовыми кислотами биосовместимых магнитных наночастиц с различной микроморфологией* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009», 2009, с. 88.**

Ирхина Анастасия Александровна

Синтез плазмонных наночастиц на основе сульфидов меди

Руководитель: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

В последние годы нанокристаллические полупроводниковые материалы привлекают большой интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и с точки зрения их применения в электронных и оптических устройствах. В связи с этим получению полупроводниковых наночастиц с высокой концентрацией свободных носителей заряда, а также проводящих тонких пленок р- и n- типа на их основе уделяется особое внимание. Наиболее интересным материалом в данной области исследований является сульфид меди (I), что связано с характерной для данного соединения высокой нестехиометрией, проявлением уникальных электронных и оптических свойств и возможностью синтеза наночастиц с различной морфологией и кристаллической структурой. Получение коллоидных наночастиц сульфида меди (I) с высокой концентрацией дырок является перспективной задачей с точки зрения возможного проявления локального поверхностного плазмонного резонанса в оптических спектрах поглощения.

Цель данной работы – разработка условий получения коллоидных монодисперсных плазмонных наночастиц сульфида меди со структурой ковеллита в неполярном растворителе.

Синтез проводился методом быстрой инъекции прекурсора серы к прекурсоры меди в неполярном высококипящем растворителе при постоянном токе аргона. Температура инъекции варьировалась в диапазоне 120 - 200°C. В качестве прекурсоров исполь-

зовались хлорид меди (I) и элементарная сера. Додециламин, гексадециламин и олеиламин использовались в качестве стабилизаторов. После инжектирования время роста наночастиц варьировалось от 1 до 6 минут.

Характеризация полученных образцов проводилась с помощью метода оптической спектроскопии поглощения, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции, методом рентгенофазового анализа, методом ИК-спектроскопии, а также методом динамического светорассеяния.

Исследована зависимость морфологии, состава и кристаллической модификации полученных наночастиц от условий синтеза. Установлены условия получения зольей наночастиц сульфида меди со структурой ковеллита размером от 10 до 40 нм в неполярном растворителе с использованием длинноцепочечных аминов в качестве стабилизатора.

Показано, что увеличение времени роста частиц от 1 до 6 минут при фиксированной температуре роста 175°C позволяет получить наночастицы в форме нанодисков. Увеличение времени роста частиц приводит к изменению коэффициента анизотропии наночастиц, а также к изменению формы граней. Установлена характерная самосборка частиц в стеки при увеличении размера частиц.

Для всех полученных образцов показано формирование плазмонного резонанса в спектральной области от 1000 до 1300 нм, что соответствует концентрации свободных носителей заряда порядка 10^{21} см^{-3} . Данная величина отвечает состоянию вырожденного полупроводника. Установлен синий сдвиг полосы плазмонного поглощения полученных нанокристаллов с повышением времени роста от 1 до 3 минут, дальнейшее увеличение времени роста приводит к красному сдвигу спектра поглощения. Показано, что увеличение температуры синтеза приводит к батохромному сдвигу полосы плазмонного поглощения.

Over the last years nanocrystal semiconductor materials have been the subject of much interest for fundamental investigations and especially for applied studies. Such materials can be successfully applied in electronic and optical devices. According to this one of main direction of nanoscience is devoted to synthesis of semiconductor nanoparticles with high concentration of free charge carriers and fabrication of highly conducting p-/n- type films based on such objects.

One of the most promising and interesting materials in this field is copper sulfide (I) because of characteristical high nonstoichiometry, unique electron and optical properties and possibility for synthesis of nanoparticles with different morphology and crystal structure. Finding of conditions for the fabrication of colloidal copper sulfide nanoparticles with high concentration of holes as free charge carriers is very important scientific goal from the viewpoint of possible observation of local surface plasmon resonance in optical absorption spectra.

The main goal of this work is synthesis of colloidal monodisperse plasmonic copper sulfide nanocrystals with covellite crystal structure in nonpolar solvent.

The method of synthesis is high speed injection of copper precursor to sulfur precursor in nonpolar high-boiling solvent under an argon atmosphere. Temperature of injection was varied from 120°C to 200°C. In the capacity of precursors copper chloride (I) and elementary sulfur were used. Dodecylamine, hexadecylamine and oleylamine were used as stabilizers for obtained nanoparticles. After the injection time of growth of nanoparticles was varied from 1 minute to 6 minutes.

Investigations of synthesized samples was carried out by optical absorption spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction. Method of X-ray diffraction, infrared spectroscopy and dynamic light scattering method were also used for characterization of nanoparticles.

Dependence of morphology, composition and crystal modification of obtained nanoparticles on synthesis conditions has been investigated. Experimental conditions of preparation of stable and high concentrated sols of copper sulfide (I) nanoparticles with covellite structure in

nonpolar solvent with using of long-chain amines as stabilizers have been found. By using of TEM size and morphology of nanoparticles have been determined. Average size of nanoparticles lies in the range from 10 to 40 nm.

It has been established that increasing of growing time of nanoparticles from 1 minute to 6 minutes under the conditions of fixed temperature (175°C) leads to synthesis of copper sulfide nanodiscs. Increasing of growing time observably changes anisotropy coefficient of nanoparticles and form of nanoparticles faces. It was found that with increasing of size of uniform nanoparticles self-assembly into nanostructures with face-to-face stacks starts to be a tendency.

For all obtained samples high intensive local surface plasmon resonance has been registered in optical spectra. It lies in the spectrum range from 1000 to 1300 nm that corresponds to concentration to free charge carrier of the order of 10^{21} cm^{-3} . This value is behavioral for degenerated semiconductors.

Blue shift of local surface plasmon resonance absorption for synthesized nanoparticles has been found in case of increasing of time of its growth from 1 to 3 minutes. Further increasing of time leads to red shift of plasmonic maximum. Such behavior can be result of different contribution of size and morphology of nanoparticles to this type of absorption. Increasing of synthesis temperature from 120°C to 200°C is also shifted of absorption peak position into long-wave region. Influence of different stabilizers on plasmonic absorption has been also investigated.

For the measurement of conductivity long-chain stabilizer of sample with highest concentration of free charge carriers was changed to short-chain pyridine. The sample was deposited to the ceramic substrate with gold electrodes.

Публикации выпускника:

1. Yuanzhao Yao, Takashi Kuroda, Dmitry N. Dirin, Anastasia A. Irkhina, Roman B. Vasiliev, Kazuaki Sakoda. *Exciton states of II-VI tetrapod-shaped nanocrystals* // **Optical Materials Express**, 2013 (принята в печать).
2. Дроздов К.А., Крылов И.В., Ирхина А.А., Васильев Р.Б., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. *Влияние примеси олова на энергетический спектр и фотоэлектрические свойства тонких наноструктурированных пленок In_2O_3* // **Физика и техника полупроводников**, 2013 (принята в печать).
3. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез плазмонных наночастиц на основе сульфидов меди* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013»**, 2013.
4. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Исследование оптических и магнитных свойств наногетероструктур типа I и типа II на основе коллоидных квантовых точек ядро/оболочка* // **XII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, Звенигород.
5. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез и исследование коллоидных нанокристаллов оксида индия, легированного оловом* // **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2011, Волгоград, Материалы конференции, с. 330.
6. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез и исследование коллоидных нанокристаллов оксида индия, легированного оловом* / **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011»**, 2011, Материалы конференции, с. 56.
7. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез и исследование коллоидных нанокристаллов оксида индия, легированного оловом* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, Звенигород.

8. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез проводящих коллоидных нанокристаллов ИТО* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Материалы конференции, с.26.
9. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Синтез проводящих коллоидных нанокристаллов ИТО* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010»**, 2010, Материалы конференции, с. 58.
10. Ирхина А.А., Васильев Р.Б. *Исследование интермедиата в системе олеат кадмия и триоктилфосфин теллурид* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009»**, 2009, Материалы конференции, с.42.

Соколова Мария Сергеевна

Квазидвумерные коллоидные наночастицы CdSe и гетероструктуры CdSe/CdS на их основе

Руководитель: к.х.н., доц. Васильев Р.Б.

Полупроводниковые коллоидные нанокристаллы обладают уникальными физическими свойствами, ключевую роль в которых играет размерный эффект, проявляющийся в зависимости электронных и оптических свойств от линейных размеров нанокристаллов. В настоящее время разработаны методы синтеза коллоидных нульмерных (квантовые точки) и одномерных систем (наностержни, нанопроволоки и нанотрубки) в виде коллоидных частиц. Актуальной задачей представляется получение двумерных полупроводниковых коллоидных наночастиц (нанопластинок).

Целью данной работы был синтез квазидвумерных коллоидных наночастиц CdSe и изучение влияния условий синтеза на их структуру и морфологию, исследование их оптических свойств, а так же разработка подходов к синтезу гетероструктур CdSe/CdS на основе квазидвумерных наночастиц CdSe.

Квазидвумерные наночастицы CdSe получали коллоидным методом, синтез велся в инертной атмосфере при температурах 170-250°, в качестве стабилизатора выступала олеиновая или миристиновая кислота. Введение ацетата кадмия подавляет рост формирующихся в реакционной смеси зародышей в направлении $\langle 001 \rangle$ (или $\langle 111 \rangle$), дальнейший рост плоскостей $\{220\}$ приводит к формированию нанопластинок. Все объекты охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, спектроскопии люминесценции и поглощения в видимой и ближней ИК-области.

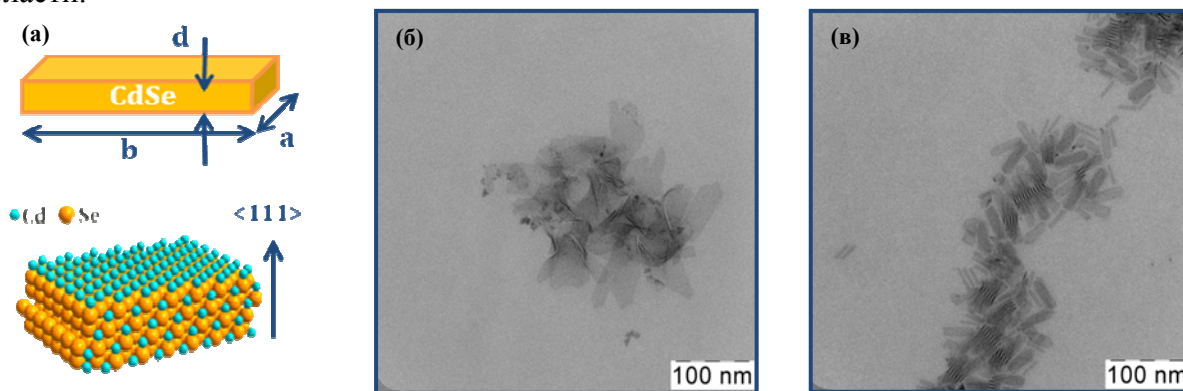


Рисунок 1. (а) - Схематическое изображение нанопластинок CdSe; (б) и (в) - микрофотографии квазидвумерных наночастиц CdSe (3 и 4 монослы CdSe соответственно).

Квазидвумерные наночастицы CdSe представляют собой пластинки толщиной 1,5 - 2 нм, латеральные размеры которых составляют десятки нанометров (рис. 1). Уникаль-

ность данных объектов заключается в том, что они могут быть получены в виде популяций наночастиц строго определенной толщины. Толщина нанопластинок определяется размерами зародышей и в ходе роста пластины не изменяется. Так как энергия размерного квантования определяется меньшим в системе размером, то есть толщиной квазидвумерной наночастицы, то однородность наночастиц по толщине обуславливает наличие чрезвычайно узких полос поглощения и испускания, положение которых для конкретной популяции фиксировано. Были получены 3 популяции квазидвумерных наночастиц CdSe различной толщины (3, 4 и 5 монослоев CdSe, см. рис. 2) с узкими спектральными полосами (ширина полосы фотolumинесценции на полувысоте не превосходит 10 нм), квантовый выход нанопластинок CdSe достигает 30%. Показано, что варьирование температуры формирования зародышей позволяет получить популяции квазидвумерных наночастиц различной толщины, изменение других условий, таких как время синтеза и температура роста нанопластинок, оказывает влияние только на их латеральные размеры.

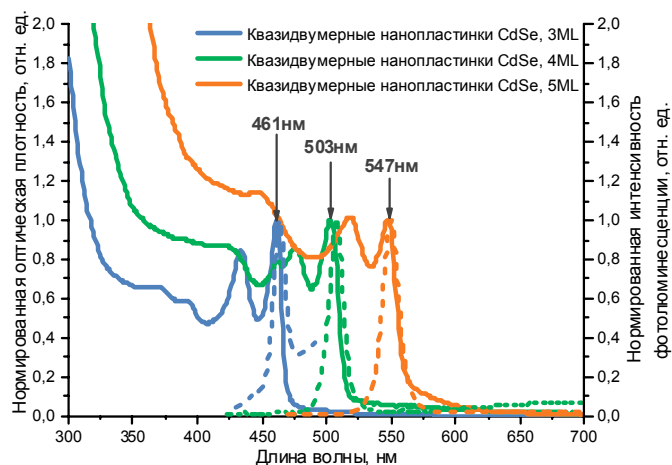


Рисунок 2. Оптические характеристики различных популяций квазидвумерных наночастиц CdSe.

В данной работе предложены два подхода к синтезу гетероструктур на основе нанопластинок CdS. Первый подход - это рост на затравках, когда рост оболочки CdS осуществляется в результате реакции кадмиевого и сульфидного прекурсоров на поверхности уже имеющихся квазидвумерных наночастиц CdSe. В этом случае экспериментально наблюдался сдвиг полос поглощения в красную область (до 38 нм для образца CdSe, 3 монослоя) и их значительное уширение (приблизительно в 2 раза для для всех образцов).

Второй подход предполагает формирование гетероструктуры из смеси сульфидного и селенидного прекурсоров. В этом случае сначала происходит образование зародышей CdSe, а осаждение CdS на поверхности растущей пластинки ведет к формированию гетероструктуры. Варьирование мольного соотношения Se:S позволило получить ряд гетероструктур CdSe/CdS. По данным просвечивающей электронной микроскопии полученные гетероструктуры представляют собой нанопластины, латеральные размеры которых составляют десятки нанометров. В спектрах поглощения наблюдается синий сдвиг полос и их значительное уширение с увеличением содержания серы в реакционной смеси.

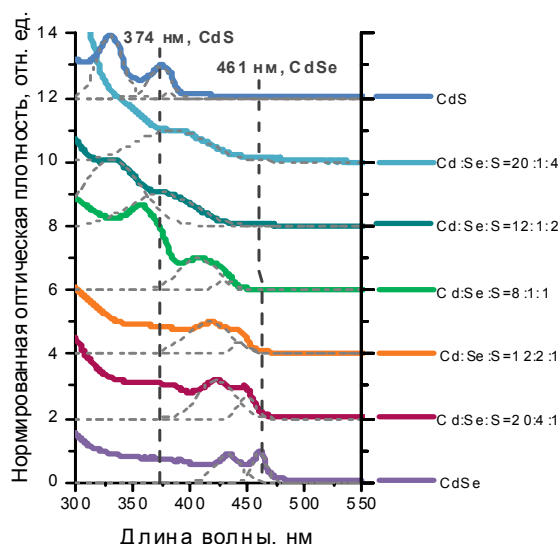


Рисунок 3. Оптические характеристики гетероструктур CdSe/CdS.

Colloidal semiconductor nanocrystals possess unique physical properties, in which the key role plays the concept of quantum confinement and dimensional control of the density of electronic states. Their size/shape-dependent properties coupled with excellent solution processability are being actively explored for applications in biomedical labeling, solar cells, light-emitting diodes, etc. Well documented procedures to grow zero-dimensional systems (quantum dots) and one-dimensional systems, wires and tubes, as colloidal particles in solution have been reported. In contrast, there are no methods of preparation that yield colloidal two-dimensional particles. Yet, ultrathin films (quantum wells) of II-IV and III-V semiconductors epitaxially grown on substrates by molecular beam epitaxy have proven extremely useful for both fundamental studies and a wealth of applications in optoelectronics. As for now, the synthesis of two-dimensional colloidal nanocrystals, nanoplatelets, or nanodisks is limited to a few examples of metal and lanthanide oxide materials as well as CuS and NiS. Thus, it seems to be the perspective task to establish reproducible procedures for size/shape-controlled synthesis of one-dimensional quantum confined and colloidal stable nanostructures.

Our research is aimed to obtain different populations of colloidal quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles, to investigate the influence of synthetic conditions on their structure and morphology, to study optical properties of quasi-two-dimensional nanoparticles, and to work out synthetic approaches for formation of heterostructured CdSe/CdS colloidal nanoplatelets.

Colloidal quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles were prepared by colloidal method. Synthesis was performed at 170-250° under constant argon flow. Oleic and myristic acids were chosen as stabilizer agents. The platelet formation is induced by the presence of acetate salt in the reaction medium. In general, two-dimensional growth occurs by lateral extension of the formed at the first stage CdSe seeds by the continuous reaction of Cd and Se precursors.

According to TEM observations quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles represent nanoscaled platelets with rectangular shape with lateral dimensions from several to hundred nanometers with thicknesses controlled at the atomic level. Interestingly, the nanoplatelets could be obtained as populations of nanoparticles with defined thickness quantified by one CdSe monolayer. The nanoplatelet thickness depend on the size of the seeds and doesn't change during the platelet growth. It is well-known that the energy of optical transitions is defined by the smallest parameter in the system, in our case by the nanoplatelet thickness. High uniformity of nanoplatelet thickness within one population causes extremely narrow peaks in absorption and luminescence spectra with positions fixed for each population. In our work three populations of quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles with different thicknesses (3, 4, and 5 CdSe monolayers) were obtained. The emission spectra for each nanoplatelet population have full width half-maximums (fwhm) about 10-15 nm and the Stokes shift between the first exciton and the platelet emission is less than 20 meV, in contrast with the

large Stokes shifts observed in case of quantum dots and quantum rods. The very narrow fwhm measured in spite of the large lateral platelet size distribution observed in TEM implies that the platelet aspect ratio has only little influence on their emission wavelength. The major difference between the platelet populations seems to be their thickness. The quantum yield of platelet solution can reach 40%.

In our research we developed two approaches for synthesis of colloidal CdSe/CdS nanoheterostructures based on quasi-two-dimensional CdSe nanoparticles. The first approach is so-called seeded growth than the heterostructure formation can be described as deposition of CdS due to the reaction of cadmium and selenium precursors on the surface of CdSe nanoplatelets. In this case we experimentally observed the red shift of absorption bands (up to 38 nm for the thinnest nanoplatelet population) with their significant broadening (up to two times for all samples). Unexpectedly, after the heterostructure formation the quantum yield of nanoplatelets dropped to zero.

The second approach is the formation of heterostructured nanoplatelets from reaction media contained both sulfur and selenium precursor simultaneously. The idea is completely plain - CdSe as more reactive agent will nucleate at the first stage and then the deposition of CdS on the surface of growing CdSe nanoplatelet will lead to formation of CdSe/CdS heterostructure. In order to prove this assumption we conduct several experiments using reaction mixtures with different Se:S ratios (4:1, 2:1, 1:1, 1:2, and 1:4) for CdSe/CdS nanoplatelet syntheses. According to TEM data this approach allows to synthesize very thin platelets with various lateral sizes. It should be mentioned, that the quasi-two-dimensional geometry remains unchanged. Optical data show the blue shift of absorption bands and their broadening with increasing sulfur concentration in the reaction mixture.

Публикации выпускника:

1. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Dorofeev S.G., Vitukhnovsky A.G., Gaskov A.M. *Growth of near-IR luminescent colloidal CdTe/CdS nanoheterostructures based on CdTe tetrapods* // **Mendelevov Communications**, 2009, 19, pp.128-130.
2. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б., Соколикowa М.С., Гаськов А.М. *Синтез, морфология и оптические свойства коллоидных наногетероструктур CdTe/CdSe и CdTe/CdS на основе тетраподов CdTe* // **Неорганические материалы**, 2011, том 47, №1, с 1-6.
3. Vasiliev R.B., Dirin D.N., Sokolikova M.S., Roddatis V.V., Vasiliev A.L., Vitukhnovsky A.G., Gaskov A.M. *Facet-selective growth and optical properties of CdTe/CdSe tetrapod-shaped nanocrystal heterostructures* // **Journal of Material Research**, 2011, vol. 26, № 13, pp. 1621-1626.
4. Dirin D.N., Sokolikova M.S., Gaskov A.M., Vasiliev R.B. *Extinction and luminescence coefficients of CdSe/CdTe, CdTe/CdSe, and CdTe/CdS heterostructures based on colloidal CdSe and CdTe nanocrystals* // **Journal of Optical Technology**, 2011, 78, pp. 693-698
5. Соколикowa М.С., Васильев Р.Б. *Синтез коллоидных нанокристаллов CdTe/CdS типа «ядро/оболочка» на основе тетраподов* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных**, 2009, сборник тезисов.
6. Соколикowa М.С., Васильев Р.Б. *Оптические свойства коллоидных нанокристаллов «ядро/оболочка» CdTe/CdS на основе тетраподов* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, сборник тезисов, с.105.
7. Соколикowa М.С., Васильев Р.Б. *Рост и оптические свойства коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe на основе тетраподов* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, сборник тезисов, с.152.
8. Соколикowa М.С., Васильев Р.Б. *Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe* // **XVIII Международная конфе-**

- ренция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011, сборник тезисов, с.108.
9. Соколик М.С., Васильев Р.Б. *Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов CdTe/CdSe на основе тетраподов CdTe // II Всеукраинская конференция молодых ученых "Современное материаловедение: материалы и технологии"*, 2011, сборник тезисов, с. 205.
 10. Trifonov A.S., Vasiliev R.B., Ezubchenko I.S., Sokolikova M.S., Britov D.R., Presnov D.E., Snigirev O.V. *STM study of single tetrapod-shaped CdTe and CdTe/CdSe nanocrystal // International conference «Micro- and Nanoelectronics-2012»*, 2012, book of abstracts, p. 219.

Лебедев Дмитрий Николаевич

Фермент-содержащие системы на основе магнитных наночастиц Fe₃O₄@Au: получение и свойства

Руководитель: д.х.н., проф. Клячко Н.Л.

Возможность дистанционного воздействия на биологические молекулы и процессы в настоящее время привлекает большое внимание исследователей в связи с большим количеством различных перспективных применений. Например, в случае адресной доставки лекарств, дистанционное внешнее воздействие может быть использовано для выпуска лекарства из контейнера внутри организма. Различные существующие методы дистанционных воздействий (температура, давление, излучение) либо вовсе не могут быть применены *in vivo*, либо имеют существенные недостатки. В этой связи важна разработка новых методов и подходов, которые позволят эффективно дистанционно воздействовать на биологические молекулы и процессы. Одним из наиболее перспективных подходов в настоящее время является иммобилизация биомолекул на магнитных наночастицах. Большая часть работ в этой области посвящена эффекту локального нагрева (гипертермии). Однако данная работа связана с наличием иного механизма действия: низкочастотное магнитное поле может приводить к поворотам (колебаниям) магнитных наночастиц. Механические силы, возникающие в результате таких колебаний, могут приводить к изменению каталитической активности иммобилизованного на магнитных наночастицах фермента за счёт изменения его нативной конформации.

В данной работе магнитные наночастицы Fe₃O₄ были синтезированы из водного раствора хлоридов Fe²⁺ и Fe³⁺ соосаждением при помощи раствора аммиака. Затем полученные наночастицы магнетита были покрыты золотой оболочкой восстановлением HAuCl₄ цитратом натрия. В дальнейшем, поверхность наночастиц была модифицирована смесью лигандов: липоевая кислота и полиэтиленгликоль (HS-PEG-OMe, M = 5000 г/моль) в различных соотношениях. Полученные наночастицы Fe₃O₄@Au были охарактеризованы методами ПЭМ, оптической спектроскопии, ААС, NTA, магнитными методами (весы Фарадея).

В качестве модельного был взят фермент, α-химотрипсин, за изменением свойств которого легко следить по его функции – катализу реакций гидролиза различных соединений. Иммобилизация α-химотрипсина была проведена по поверхностным карбоксильным и аминок группам белка и карбоксильным группам липоевой кислоты с использованием карбодиимидного метода с последующей очисткой от «несвязавшегося» фермента. Активность α-химотрипсина определялась спектрофотометрически при длине волны 380 нм по накоплению продукта реакции гидролиза - п-нитроанилина.

Для выявления эффекта влияния переменного магнитного поля (50Гц, 110кА/м) на систему α-химотрипсин – наночастицы, активность иммобилизованного фермента измеряли после выдержки кюветы в поле. Влияние магнитного поля оценивали как от-

ношение активности иммобилизованного фермента в кювете, подвергаемой действию поля, к контрольной кювете. В результате работы было выявлено изменение активности фермента под действием поля. Установлено, что в случае частиц, стабилизированных липоевой кислотой, остаточная активность достигала 60% от исходной. Результаты, полученные с использованием различных субстратов, а так же при добавлении субстрата после выдержки кюветы с иммобилизованным ферментом в поле указывает на то, что магнитное поле влияет на фермент, а не на конкретную каталитическую реакцию.

Полученные результаты указывают на возможность дистанционного управления биохимическими реакциями в системах биомолекулы – магнитные наночастицы за счет приложения внешнего низкочастотного магнитного поля.

The remote control of biochemical processes and remote influence on biological molecules attracts significant attention of scientists due to large amount of different perspective applications. For example, in case of targeted drug delivery, remote control can be used for performing drug release from nanocontainer inside the organism. Different well-known methods to modulate remotely chemical reactions (e.g. temperature, pressure, radiation) are almost inapplicable or less effective speaking about use in vivo. Therefore, development of new effective methods and approaches for remote control of biochemical reactions is required. Nowadays, the most perspective approaches are connected with immobilization of biomolecules on surface of magnetic nanoparticles. The majority of existing methods is connected with effect of local heating in high frequency magnetic field, so-called hyperthermia. However, such approach has a number of disadvantages (e.g. difficulty of temperature control), which limit wide use of hyperthermia. Current research is connected with another existing mechanism of magnetic nanoparticles behavior in magnetic field: low frequency magnetic field can cause oscillations (turns) of magnetic nanoparticles. If an enzyme is immobilized on the surface of these particles, mechanical forces arisen by such oscillations will affect its native structure and thus change enzymatic activity.

In this work, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles were synthesized by co-precipitation from solution of iron chlorides in ammonia aqua solution. These nanoparticles were subsequently coated with gold shell by reduction of HAuCl_4 in sodium citrate solution. Finally, nanoparticles were separated from uncoated Fe_3O_4 via Sephadex G100 size-exclusion chromatography and stabilized by mixture of ligands: lipoic acid and polyethylene glycol in different ratios.

Obtained nanoparticles were characterized by TEM, AAS, optical spectroscopy, NTA, magnetic measurements. According to TEM images, diameter of initial magnetite particles was 9 ± 3 , diameter of gold coated particles - 16 ± 3 nm. Concentrations of colloidal solutions of nanoparticles (typically $5 \cdot 10^9 - 10^{11}$ part/ml) and particle size distributions were estimated by NTA measurements. Obtained colloidal solutions are stable at room temperature (almost no precipitate and no change of solution optical density were observed after 3 months).

Immobilization of alpha-chymotrypsin on the surface of nanoparticles was made with the use of carboxyl groups of lipoic acid and surface amine and carboxyl groups of enzyme. Effective carbodiimide method with the use of EDC (1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide) and S-NHS (N-hydroxysulfosuccinimide) was utilized. Two different immobilization procedures were used. In one-step immobilization procedure all reagents (particles, citric acid, EDC, S-NSH, chymotrypsin) were mixed simultaneously. In order to avoid full cross-linking of the system, appropriate concentrations of coupling agents, citric acid and enzyme were chosen. In case of two-step immobilization procedure, nanoparticles initially were mixed with EDC and S-NSH after that the system was purified from coupling agents via Sephadex G25 size-exclusion chromatography, and finally, alpha-chymotrypsin was added. In both cases the system was separated from an excess of enzyme by using centrifuge filters (300kDa). According to NTA data, in case of one-step procedure significant broadening of particle size distribution was observed. This can be explained by formation of cross-linked aggregates of

nanoparticles and enzyme molecules. In case of two-step immobilization procedure, no broadening of particle size distribution was detected.

For measuring of enzymatic activity two different substrates: N-benzoyl-L-tyrosine-p-nitroanilide and N-succinyl-Ala-Ala-Pro-Phe-p-nitroanilide were used. Enzyme activity was determined spectrophotometrically at 380 nm by measuring the hydrolysis product (p-nitroaniline) appearance.

In order to reveal the effect of low-frequency magnetic field (50Hz, 110kA/m) on alpha-chymotrypsin – nanoparticles system, enzymatic activity was measured after exposure of cuvette with immobilized enzyme to magnetic field. The effect of magnetic field was estimated as the ratio of enzymatic activity in exposed cuvette to control one. As a result, exposure in magnetic field leads to the changes in the enzyme activity. It was found that the residual activity of 60% of initial can be reached in case of system based on nanoparticles stabilized by lipioic acid with no PEG. The decrease of enzymatic activity was observed only for samples, obtained with one-step immobilization procedure. This indicates that formation of aggregates of enzyme molecules with several nanoparticles is crucial for observed effect. Results obtained with the use of different substrates and by adding the substrate after exposure of immobilized enzyme to magnetic field indicate that the field affects the enzyme molecule and not the chemical reaction itself.

Molecular dynamic simulation studies indicate that mechanical forces of 100-200 pN applied to the enzyme surface amine groups are enough for changing hydrogen-bond net in enzyme structure, which will certainly affect enzyme activity. Such forces could be achieved by oscillations of magnetic nanoparticles in low-frequency magnetic field.

Obtained results indicate the ability of a control of biochemical reactions in systems biomolecules - magnetic nanoparticles by applying of external low-frequency magnetic field.

Публикации выпускника:

1. Charkin D.O., Lebedev D.N., Kazakov S.M. *Multiple cation and anion substitutions into the structures of Bi_2WO_6 and $PbBi_3WO_8Cl$* // **Journal of Alloys and Compounds**, 2012, V.536, p.155-160.
2. Чаркин Д.О., Лебедев Д.Н., Казаков С.М. *Синтез и кристаллическая структура слоистых оксогалогенидов $BaPbBi_3Nb_2O_{11}X$ ($X=Cl, Br$)* // **Журнал неорганич. химии**, 2012, т.57, с.991-996.
3. Charkin D.O., Lebedev D.N., Stefanovich S.Yu., Kazakov S.M. *Uranium substitution for tungsten in the Bi_2WO_6 - Bi_2UO_6 system: Formation of a broad high-temperature solid solution* // **Solid State Sciences**, 2010, V.12, p.2079-2085.
4. Чаркин Д.О., Казаков С.М., Лебедев Д.Н. *Исследование катионного замещения в Bi_2WO_6 и производных структурах в рамках модульного подхода* // **Журнал неорганич. химии**, 2010, т.55, с.1323-1332.
5. Чаркин Д.О., Лебедев Д.Н. *Синтез и кристаллическая структура $Bi_{3.5}La_{0.5}Nb_{0.6}W_{0.4}Cs_{0.6}O_8Cl_2$ и родственных соединений* // **Альтернативная Энергетика и Экология**, 2008, т.57, с.40-43.
6. Lebedev D.N., Kuznetsov A.A., Majouga A.G., Golovin Yu.I., Kabanov A.V., Klyachko N.L. *Enzyme-containing systems based on $Fe_3O_4@Au$ magnetic nanoparticles: preparation and properties* // **4th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances and Safety and Ecology Issues»**, 2013, Heraklion, Crete, Greece.
7. Лебедев Д.Н. *Исследование влияния магнитного поля на каталитические свойства альфа-химотрипсина, иммобилизованного на магнитных наночастицах $Fe_3O_4@Au$* // **Материалы XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2013.
8. Лебедев Д.Н., Кузнецов А.А., Мажуга А.Г., Головин Ю.И., Кабанов А.В., Клячко Н.Л. *Получение и свойства фермент-содержащих систем на основе магнитных наночастиц $Fe_3O_4@Au$* // **VII Московский международный конгресс «Биотехно-**

- логия: состояние и перспективы развития», Москва, 2013, Материалы конгресса, ч.2, с.157.
9. Лебедев Д.Н. *Исследование взаимодействия блок-сополимеров полилизина – полиэтиленгликоля с LysK - ферментом, лизирующим клетки Staphylococcus aureus* // **Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2012, с. 534.
 10. Лебедев Д.Н., Филатова Л.Ю., Новожилов И.А., Кабанов А.В., Клячко Н.Л. *Исследование влияния на стабильность фермента LysK, лизирующего клетки Staphylococcus aureus, блок-сополимера mPEG_{5k}-b-PLKC₃₀* // **Международная научно-практическая конференция «Фармацевтические и медицинские биотехнологии»**, Москва, 2012.
 11. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. Казаков С.М., Стефанович С.Ю. *Новые слоистые перовскитоподобные оксогалогениды висмута* // **XVII Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов**, Санкт-Петербург, 2011, Сборник тезисов, с. 48.
 12. Чаркин Д.О., Акинфиев В.С., Лебедев Д.Н., Казаков С.М. *Влияние замещения W^{VI} на U^{VI} и V^{V} в висмутсодержащих слоистых перовскитах на структурообразование и свойства* // **Всероссийская конференция «Радиохимия – наука настоящего и будущего»**, Москва, 2011, Сборник тезисов, с. 75.
 13. Лебедев Д.Н., Новицкий И.М., Чаркин Д.О. *Поиск и исследование соединений со структурой, производной от γ -Bi₂WO₆* // **II Конференция-школа для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам»**. Черноголовка, 2010, Программа и тезисы докладов, с. 68.
 14. Лебедев Д.Н. *Исследование соединений со структурой, производной от γ -Bi₂WO₆, в рамках модульного подхода* // **Материалы XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**. Москва, 2010 г.
 15. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Поиск новых слоистых перовскитных оксогалогенидов висмута в рамках модульного подхода* // **V Национальная кристаллохимическая конференция**. Казань, 2009, Программа и тезисы докладов. с. 165.
 16. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Кристаллохимические закономерности в составах сложных перовскитных оксогалогенидов висмута* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, Программа лекций и тезисы докладов. с. 43.
 17. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Поиск новых слоистых перовскитных оксогалогенидов висмута в рамках модульного подхода* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2009, Материалы конференции. с. 74.
 18. Лебедев Д.Н. *Исследование соединений со структурой, производной от γ -Bi₂WO₆, в рамках модульного подхода* // **Материалы XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009, с. 23.
 19. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Новые перовскитные оксогалогениды висмута: перспективы модульного подхода* // **VIII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва – Звенигород, 2008, Программа лекций и тезисы докладов. с. 36.
 20. Charkin D.O., Lebedev D. N. *Advantages of modular approach in prediction and synthesis of layered materials* // **8th Conference on Solid State Chemistry**, 2008 Bratislava, Slovak Republic, Book of abstracts, p.107.
 21. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Новые перовскитоподобные оксогалогениды висмута* // **Школа конференция для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам»**. Черноголовка, 2008, Тезисы докладов, с.27.

22. Лебедев Д.Н., Чмовж Т.Н. *Новые перовскитные оксогалогениды висмута со слоистой структурой* // **Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.59.
23. Лебедев Д.Н., Чаркин Д.О. *Новые нестехиометрические оксогалогениды висмута со структурой, производной от γ - Bi_2WO_6* // **VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2007, Программа и тезисы, с. 25.

Пыхова Анастасия Дмитриевна

Структурная и электронная динамика в производных фуллеренов с внутри- и внешнесферным переносом заряда

Руководитель: д.ф.-м.н., с.н.с. Иоффе И.Н.

Фуллерены являются перспективным классом соединений для использования в различных областях прикладной науки. Наибольшее распространение получили исследования применения фуллеренов в полупроводниковой технике и нанoeлектронике для создания на их основе фотодиодов, транзисторов и солнечных батарей. Фуллерены, обладая высокой электроотрицательностью, легко образуют комплексы с переносом заряда, что может быть использовано при создании донорно-акцепторных диад фуллерен - фотоактивный донор, где под действием света происходит фотоиндуцированный электронный переход. Другая активно исследуемая область применения фуллеренов относится к биомедицинской сфере, где они рассматриваются в качестве радиопрепаратов (при внедрении радиоактивных атомов), контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии или каких-либо иных меток. Здесь особенно перспективны эндоэдральные металлофуллерены, содержащие атомы металлов внутри углеродного каркаса. Последний обеспечивает практически абсолютную защиту от контакта эндоэдральных частиц с внешней средой и возможных неблагоприятных последствий такого контакта для организма.

Целью настоящей работы являлось теоретическое исследование процессов переноса заряда в системах с участием фуллеренов. Процессы внешнесферного электронного переноса были рассмотрены на системах с фотовозбуждённым переходом в стандартной системе C_{60} -TDAE в рамках теории Маркуса. Различные аспекты внутрисферного переноса электронов были изучены на примере эндоэдральных производных, в которых перенос заряда осуществляется между эндоэдральным кластером и фуллереновым каркасом. Основной целью исследования был анализ влияния внешнесферной функционализации фуллеренового каркаса органическими аддендами на структурные и электронные свойства соединений на примере $Sc_3N@C_{80}$ -N(этил)пирролидина и $Sc_3N@C_{80}$ -бензола, а также проверка возможности теоретического предсказания ЭПР спектров для эндоэдральных производных фуллеренов.

Расчёты были проведены методом функционала плотности с использованием ряда квантово-химических программных пакетов. В ходе исследования были найдены энергетические характеристики процессов электронного переноса. Для эндоэдральных соединений были выявлены наиболее устойчивые конформеры для различных зарядовых состояний, а также барьеры их взаимопреобразования. Были рассчитаны эффективные заряды, спиновая плотность и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на атомах скандия, показана чувствительность распределения спиновой плотности к положению атомов скандия внутри углеродного каркаса. При этом было обнаружено явление спин-зарядового разделения, заключающееся в преимущественной локализации заряда на кластере, а спина — на углеродном каркасе.

The fullerenes, discovered in 1985 by researchers at Rice University, are a family of carbon allotropes named after Buckminster Fuller. They are molecules composed entirely of carbon, in the form of a hollow sphere, ellipsoid, or tube. Unique electrochemical, photophysical, and pharmacological properties of fullerenes make them a promising class of compounds for a variety of practical applications. One can particularly mention the field of semiconductor electronics and nanoelectronics where fullerenes can be used as building blocks in the synthesis of organic materials for light emission diodes, transistors and solar cells. Remarkable electron withdrawing properties of fullerenes may be conveniently utilized in the design of donor-acceptor dyads involving appropriate photoactive donors that exhibit photoinduced charge transfer and separation upon light irradiation. Another promising area where fullerenes can find applicability is biology and medicine, thanks to their antibacterial and antioxidant properties, as well as to their ability to encapsulate various atoms and molecules. The latter is especially important for magnetic resonance tomography where fullerene derivatives can be, therefore, used as contrast agents or other radioactive labels. This primarily applies to such fullerene compounds as endohedral metallofullerenes that contain metal atoms or clusters inside the fullerene cage: perfect isolation of metal atoms from the environment by the carbon shell advantageously eliminates toxicity of the contrast agent. Endohedral metallofullerenes are characterised by the fact of electron transfer from the metal atom to the fullerene cage and that the metal atom takes a position off-center in the cage.

The principal aim of the present work is theoretical investigation of the electron transfer processes in fullerene-based systems. We investigate the exohedral charge transfer in the C_{60} -organic donor complexes by means of the CDFT charge- and spin-constrained technique and Marcus theory of electron transfer that demonstrates the importance of the solvent and leads the way to the calculation of the Gibbs free energy of activation, using the polarization properties of the solvent, the size of the reactants, the transfer distance and the Gibbs free energy of the redox reaction.

Various aspects of endohedral charge transfer were studied in the organic derivatives of the stable endohedral compound $Sc_3N@C_{80}$, that exists only in the form of endohedral derivatives, where the endohedral cluster donates its electrons to the fullerene cage. Our work was focused on the effect of exohedral functionalization with organic addends on the structural and electronic properties of the metallofullerene and on the computational reproduction and explanation of its ESR data, an important source of information on structure and dynamics. The computations were carried out at the density functional theory (DFT) and CDFT levels using several quantum-chemical packages. With DFT, the properties of a many-electron system can be determined by using functionals for the spatially dependent electron density. Constrained density functional $\square$ CDFT $\square$ to describe the charge localized $\square$ diabatic $\square$ states of long-range electron transfer reactions by applying external potential to achieve the target constraint value. $\square$ CDFT-CI improves upon CDFT by including high-level treatments of electronic correlation which are not readily available in DFT

We report key energetic characteristics of the electron transfer in the exemplary exohedral complexes of C_{60} with donor amines. Exohedral charge transfer was studied in systems $C_{60} - TDAE$ and $C_{60} - TPA$. For the endohedral fullerene derivatives, we have identified the most stable conformers for different charged states, as well as activation barriers for their inter-conversion. It was shown that organic functionalization constraints lability of the cluster inside the cage, that is even more evident for anionic states. We demonstrate that effective atomic charges, spin density and hyperfine coupling constants with ^{45}Sc are highly sensitive to the cluster orientation. Scandium atoms don't remain equivalent in ESR spectrum in comparison with non-functionalized structures. Interesting effects of spin-charge separation are found in the anionic molecules where the spin density is mostly localized on the endohedral cluster while the excess charge is distributed over the fullerene cage.

Публикации выпускника:

1. Нежметдинова Р.А., Елинсон В.М., Подлесная О.А., Юровская М.А., Овчинникова Н.С., Пыхова А.Д. Поверхностные свойства хитозана, модифицированные ионно-плазменными методами и производными фуллерена [60] // **Вакуумная техника, материалы и технология**, 2011, с.161-165
2. Нежметдинова Р.А., Елинсон В.М., Нестеров С.Б., Наумкин А.В., Юровская М.А., Пыхова А.Д. Изменение химического состава на поверхности пленок хитозана при модифицировании различными методами ионно-плазменной технологии // **Вакуумная техника и технология**, 2012, с.35-40.
3. Elliott B., Pykhova A.D., Rivera J., Cardona C., Dunsch L., Popov A.A., Echegoyen L. Spin Density and Cluster Dynamics in Sc₃N@C₈₀ upon [5,6] Exohedral Functionalization: an ESR and DFT Study // **J. Phys. Chem.**, 2013, 117, 2344–2348.
4. Пыхова А.Д. Модификация наноструктурированных плёнок хитозана органическими производными фуллерена C₆₀ для изучения их биологической активности // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с.130.
5. Пыхова А.Д. Полимерные наноматериалы на основе фуллерена и хитозана как перспективные средства для раневой терапии // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, с.96.
6. Pykhova A.D., Gracheva Yu.A., Ovchinnikova N.S., Milaeva E.R., Yurovskaya M.A. Antioxidant activity of some fullerene C₆₀ derivatives // **Joint international conference «Advanced Carbon Nanostructures-2011»**, 2011, p.288.
7. Пыхова А.Д. Полимерные наноматериалы на основе фуллерена и хитозана как перспективные средства для медицинских применений // **II Всеукраинская конференция молодых ученых «Современное материаловедение: материалы и технологии»**, 2011, с.198.
8. Пыхова А.Д. Теоретическое исследование эндоэдральных производных фуллерена C₈₀ методом функционала плотности // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013.

Самойлова Наталия Александровна

Дифторметиленовые производные фуллеренов C₆₀ и C₇₀. Связь особенностей их строения со спектро- и электрохимическими свойствами

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А.

С момента открытия фуллеренов в 1985 году было получено свыше десяти тысяч соединений на их основе. При этом большинство процессов функционализации каркаса сопровождается разрушением π-системы: атомы углерода в местах присоединения аддендов становятся sp³-гибридными. Известно лишь несколько способов функционализации с сохранением всех каркасных атомов в sp²-гибридном состоянии: внедрение мостиковой группы CH₂ по ординарной C–C [5,6]-связи [1], замещение атомов углерода атомами азота [1], изомеризация углеродного каркаса в высших фуллеренах в ходе хлорирования [2], а также присоединение дифторкарбена :CF₂ к C₆₀ [3]. Было показано, что синтезированные [6,6]-открытые (гомофуллереновые) производные C₆₀(CF₂)_n, n=1 и 2, обладают высоким сродством к электрону (СЭ) и способностью образовывать долго живущие анион-радикалы.

В настоящей работе осуществлена модификация каркасов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ внедрением дифторкарбена :CF₂, генерируемого *in situ*. Методами РСА и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹⁹F и ¹³C было установлено строение двух изомеров C₇₀(CF₂), C₆₀(CF₂) и

двух изомеров $C_{60}(CF_2)_2$. В зависимости от того, по какой из двух типов двойных $C=C$ [6,6]-связей фуллерена C_{70} идет присоединение, образуется либо [6,6]-открытый гомофуллерен $C_{70}(CF_2)$, либо [6,6]-закрытый метанофуллерен $C_{70}(CF_2)$. Методом циклической вольтамперометрии были изучены особенности электрохимического поведения синтезированных соединений. Первый восстановительный потенциал гомофуллерена $C_{70}(CF_2)$ смещен на 0.14 В в анодную область относительно метанофуллерена $C_{70}(CF_2)$, что обусловлено различием в электронном строении двух изомеров. Методом спектроскопии ЭПР с привлечением квантово-химических расчетов было исследовано влияние зарядового состояния на молекулярную конфигурацию диформметиленовых производных фуллеренов. Показано, что восстановление метанофуллерена $C_{70}(CF_2)$ сопровождается разрывом $C-C$ [6,6]-связи, несущей группу CF_2 , что подтверждает возможность управления молекулярной конфигурацией путем ионизации молекулы.

Список литературы:

1. Сидоров Л. Н., Юровская, М. А., Борщевский, и др. "Фуллерены", М: Экзамен, 2004; Hirsch A., Brettreich M., "Fullerenes", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
2. Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I., Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 5904 (2009).
3. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva T.V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Vorobiev A.Kh., Sidorov L.N. Dalton Trans., 6886 (2008).

Since the discovery of fullerenes in 1985 more than ten thousands fullerene-based compounds have been obtained. Overwhelming majority of developed methods of functionalization leads to disturbance of π -electronic system of fullerene because of sp^3 -hybridization of cage carbon atom bearing of attached group. There are only several ways of fullerenes functionalization which conserve cage carbon atoms in sp^2 -hybride state: insertion of CH_2 moiety into a single $C-C$ [5,6]-bond [1], substitution of carbon atoms by nitrogen ones [1], carbon cage isomerization of higher fullerenes during chlorination processes [2], as well as addition of $:CF_2$ to C_{60} [3]. It has been demonstrated, that [6,6]-open (homofullerene) compounds $C_{60}(CF_2)_n$, $n=1$ and 2, possess high electron affinities and able to form long-lived anion-radicals.

In the present work, fullerenes C_{60} и C_{70} have been modified by insertion of generated *in situ* difluorocarbene. Structures of two isomers of $C_{70}(CF_2)$, $C_{60}(CF_2)$, as well as two isomers of $C_{60}(CF_2)_2$ were determined by means of single crystal X-ray structural analysis and ^{19}F , ^{13}C NMR spectroscopy. It was found, [6,6]-open and [6,6]-closed isomers of $C_{70}(CF_2)$ are formed, depending on the type of derivatized $C-C$ [6,6]-double bond. Electrochemical properties of obtained copounds have been studied by means of cyclic voltammetry. Anodic shift (0.14 V) of first reduction potential of the homofullerene $C_{70}(CF_2)$ w.r.t. the reduction potential of methanofullerene $C_{70}(CF_2)$ takes place caused by dramatic difference of π -electronic structure of these two isomers. Changing of the molecular configurations of difluoromethylenated fullerenes during negative charging has been determined by means of ESR spectroscopy studies of its anion-radicals and quantum chemical calculation at the DFT level of theory. We have found, that electron transfer to [6,6]-closed $C_{70}(CF_2)$ leads to the breaking of bonding between CF_2 -bridgehead carbon atoms, that confirms the possibility of tuning of the molecular configuration of compounds under study during ionization.

References:

1. Hirsch A., Brettreich M., "Fullerenes", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004.
2. Ioffe I.N., Goryunkov A.A., Tamm N.B., Sidorov L.N., Kemnitz E., Troyanov S.I., Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 5904 (2009).
3. Goryunkov A.A., Kornienko E.S., Magdesieva

T.V., Kozlov A.A., Vorobiev V.A., Avdoshenko S.M., Ioffe I.N., Nikitin O.M., Markov V.Yu., Khavrel P.A., Vorobiev A.Kh., Sidorov L.N. Dalton Trans., 6886 (2008).

Публикации выпускника:

1. Самойлова Н.А., Горюнков А.А., Козлов А.А. *Функционализация $C_{60}CF_2$ по реакции Бингеля* // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», 2009.
2. Самойлова Н.А. *Получение арил-замещенных производных $C_{60}CF_2$* // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», 2010.
3. Самойлова Н.А., Горюнков А.А. *Синтез арил-замещенных производных $C_{60}CF_2$* // V Всероссийская конференция «ФАГРАН-2010», Воронеж, 2010, с. 811.
4. Самойлова Н.А. *Синтез и определение структуры дифторметиленовых производных C_{70}* // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011.
5. Самойлова Н.А. *Исследование свойств $C_{60}CF_2$* // XXI Менделеевская конференция молодых учёных, 2011, с.18.
6. Samoylova N.A., Semivrazhskaya O.A., Belov N. M., Markov V. Yu., Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A. *CF_2 -derivatives of C_{70} : synthesis and structure* // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2011.
7. Samoylova N.A., Rybalchenko A.V., Semivrazhskaya O.A., Belov N.M., Nikitin O.M., Ovchinnikova N.S., Magdesieva T.V., Speiser B., Goryunkov A.A. *Structures and spectroscopy of neutral and charged forms of [6,6]-closed and [6,6]-open fullerene CF_2 -derivatives* // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2013
8. Bernd Speiser, Alexey Rybalchenko, Nataliya Samoylova, Nikita Belov, Oleg Nikitin, Alexey Goryunkov, Tatiana Magdesieva. *[6,6]-Closed and [6,6]-Open Difluoromethylenated [60]- and [70]fullerenes: Electrochemical and Theoretical Studies* // The 63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry for Advanced Materials, Technologies and Instrumentation, 2012, Prague, Czech Republic.

Асмолова Екатерина Александровна

Исследование взаимодействия водорода с соединениями составов RSi ($R - Ce, Dy$) и $TbNi_{0,4}Co_{0,6}$

Руководители: н.с. Аникина Е.Ю., д.х.н., проф. Вербецкий В.Н.

Целью работы является получение гидридов на основе синтезированных силицидов и интерметаллического соединения (ИМС) $TbNi_{0,4}Co_{0,6}$ с ожидаемым магнетокалорическим эффектом и исследование влияния водорода на структуру и свойства этих соединений.

Выбор соединений RSi ($R - Ce, Dy$) и $TbNi_{0,4}Co_{0,6}$ для исследования их взаимодействия с водородом был обусловлен тем, что они кристаллизуются в родственных друг другу структурных типах FeB, CrB и MoB. Силициды церия и диспрозия состава 1:1 показывают рекордный магнитный момент для соединений этих редкоземельных металлов (РЗМ). В соединениях RSi наблюдается антиферромагнитное упорядочение, но магнитная восприимчивость ведет себя как в ферромагнетике. Исследование магнетокалорического эффекта $TbNi_{0,4}Co_{0,6}$ выявило относительно большие значения по сравнению со многими изученными соединениями.

Соединения получали плавлением в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым катодом навесок чистых исходных компонентов рассчитанной массы в соответствии с формульным соотношением (в атмосфере чистого аргона под давлением 1.0-1.5 атм). После синтеза проводился гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 900⁰С в течение 10-20 суток. Пригодные для дальнейшего исследования взаимодействия с водородом образцы определялись методом рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа. Калориметрическое исследование взаимодействия с водородом проводили на дифференциальном калориметре «ДАК-12», оснащенном установкой дозированной подачи водорода.

Для получения гидридов силицидов церия и диспрозия использовали установку для гидрирования ИМС и сплавов и измерения РСТ–изотерм в области давлений до 3000 атм.

Полученные гидриды анализировались на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX–2500, а измерения намагниченности и исследования магнитных свойств синтезированных гидридных фаз проводились на вибрационном магнитометре в температурном интервале 16-300К.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что внедрение водорода в структуру исследованных соединений приводит к сильному смещению температур Кюри в область низких температур. Полученные гидриды могут быть использованы в качестве эффективных магнетокалорических материалов для магнитных рефрижераторов, работающих в области температур ниже 20К.

This work is devoted to synthesis of hydrides based on pre-obtained cerium and dysprosium silicides and intermetallic compound (IMC) TbNi_{0,4}Co_{0,6} with possible magnetocaloric effect and investigation of hydrogen's influence on structure and properties of the substances obtained.

Such compounds as RSi (R stands for Ce, Dy) and TbNi_{0,4}Co_{0,6} were chosen for this study because all of them are crystallized in similar structural types FeB, CrB and MoB, formed from the same fragments – trigonous prisms [R₆] with transition metal in the center. Silicides of cerium and dysprosium with element ratio of 1:1 have the highest magnetic moment among the variety of compounds of these transition metals. Antiferromagnetic alignment takes place in RSi compounds though curve of magnetic susceptibility versus temperature is similar to one for ferromagnetic compound (the Curie/Neel temperature is above zero and it results in presence of a peak on the dependence of magnetic susceptibility from temperature).

Investigation of new magnetocaloric materials is very topical for study of different physical processes taking place under magnetic phase transformations and for evaluation and measurement of exchange, magnetocrystalline and magnetoelastic impacts to energy and entropy of magnetically ordered substances and materials. Also such materials deserve to be investigated due to their role in magnetic refrigerators.

The original samples were obtained in electric arc furnace with non-consumable wolfram cathode by melting of weighted quantities of pure elementary components counted according the stoichiometry of desired compound. The process was performed under the atmosphere of pure argon with pressure of 1-1,5*10⁵ Pa. After the synthesis the samples were exposed to annealing in evacuated quartz ampoules at 900⁰ C for 10-20 days. The annealing was done for homogenization of the substance. Then the samples were examined with means of X-ray phase analysis and X-ray spectral microanalysis to select ones appropriate for study of their further interaction with hydrogen.

Calorimetric investigation of the interaction between samples and hydrogen was conducted by means of differential calorimeter “DAC-12” equipped with the system of dosed hydrogen delivery. The amount of absorbed or emitted hydrogen was estimated from the variation of pressure in the chamber. The enthalpy of the reaction was estimated according the following equation $\Delta H = W \cdot S / \Delta n$, where W stands for coefficient characteristic for this calorime-

ter, S is square under the curve of heat liberation, Δn is the number of hydrogen moles in this reaction.

Basing ourselves on literature data, to obtain the highest values of magnetocaloric effect we have to obtain a stable phase of hydride with composition like $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{H}$ or $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{H}_2$. The hydrides were synthesized at room temperature with the help of a machine exposing the samples to hydrogen with pressure that can be established at any value below 150 atmospheres. The hydrogenation was done with the use 99.9999% pure hydrogen obtained by desorption from LaNi_5 intermetallic compound.

To obtain hydrides of cerium and dysprosium silicides we used the setup providing alloys and intermetallic compounds hydrogenation and measurement of absorption isotherms within the range of pressures below 3000 atmospheres. The phase composition of hydrides obtained were analysed by X-ray diffractometer Rigaku D/MAX-2500. The magnetization and other magnetic properties of phases obtained were performed in vibromagnetometer in temperature range 16-300 K.

Hydrogen atom introduction into the lattice of crystalline compound results in anisotropic distortion of coordinational polyhedrons. On the average, internuclear distances R-R as well as R-Si increase. And their increase in its turn leads to change of structural type of original substances with their saturation with hydrogen, the magnetic properties of the hydrides formed undergo changes also.

Summarizing the results we can conclude that intercalation with hydrogen of the substances investigated lead to a significant displacement of Curie temperature to the lower temperature region. Investigation of magnetocaloric effect in $\text{TbNi}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$ showed rather high values of in comparison with most substances already investigated.

The hydrides obtained can be applied as high-efficiency magnetocaloric materials for magnetic refrigerators able to work under the temperatures below 20 K.

Осипова Мария Сергеевна

Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений состава $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$ ($\text{R}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Er}$, $\text{T}=\text{Co}, \text{Ni}$)

Руководитель: д.х.н., проф. Вербцкий В.Н.

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС) представляют большой интерес в качестве объектов исследования, который обусловлен широкими возможностями их практического использования. Приоритетные направления прикладного использования гидридов ИМС в настоящее время связаны с созданием устройств для хранения и транспортировки водорода и магнитными материалами. ИМС состава $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$, (где R- атом редкоземельного металла, T – атом переходного металла), кристаллизующиеся в структурном типе W_2CoB_2 , являются достаточно новыми и мало изученными материалами для этих целей. Интерес к данному типу соединений связан с особенностями их кристаллической структуры, имеющей большое число пустот, доступных для абсорбции водорода.

Цель настоящей работы состояла в выявлении влияния водорода на структуру и магнитные свойства ряда ИМС состава $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$, где $\text{R}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Er}$, $\text{T}=\text{Co}, \text{Ni}$.

Интерметаллические соединения указанного состава получали сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи в атмосфере чистого аргона, затем в течение длительного времени подвергали гомогенизирующему отжигу. Полученные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Для дальнейших исследований были выбраны $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ и $\text{Er}_2\text{Co}_2\text{Al}$, поскольку остальные образцы были многофазными с большим содержанием примесных фаз. Выбранные образцы подвергли гидрированию при температуре 298 К и

давлении водорода 0,1 атм. Исследование кристаллической структуры синтезированных гидридов показало, что абсорбция водорода сопровождается анизотропным увеличением параметров элементарной ячейки, при этом пространственная группа исходного ИМС сохраняется.

Исследование магнитных свойств включало измерение температурной зависимости намагниченности ИМС и их гидридов в интервале температур 80 – 350 К и измерение полевой зависимости намагниченности в полях до 15 кЭ. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ выше температуры Кюри подчиняется закону Кюри-Вейсса, а $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al-H}$ демонстрирует зависимость, характерную для антиферромагнетиков. На диаграммах циклического перемагничивания $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al-H}$ кривые намагничивания образуют петлю гистерезиса, что может указывать на стабилизацию ферромагнитного состояния в слабых полях.

Hydrides of intermetallic compounds are of great interest as objects of study, due to wide possibilities of their practical use. Priority directions of applied use of hydrides intermetallics are now associated with the creation of devices for storing and transporting hydrogen and magnetic materials. The intermetallic compounds of $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$, (where R - rare earth metal atom, T - transition metal atom), which crystallize in the structural type W_2CoB_2 , are relatively new and little-studied materials for this purpose. These compounds are of interest because their crystal structure has a large number of voids available for hydrogen absorption. The structure can be represented as the rows of double prisms are connected by sharing the two triangular bases of each prism, resulting two-dimensional slabs of isooriented prisms.

Previous studies have shown that the compound $\text{Nd}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ is capable of forming a hydride $\text{Nd}_2\text{Ni}_2\text{AlH}_6$ at low pressure of hydrogen, and $\text{Nd}_2\text{Ni}_2\text{AlH}_7$ at high pressure. On the other hand, $\text{Dy}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ forms a hydride $\text{Dy}_2\text{Ni}_2\text{AlH}_7$ at low pressure of hydrogen. Also, we have a model that suggests how the filling of interstitial lattice atoms of hydrogen. The formation of hydrides in the other $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$ systems as yet has not been studied. Also of interest is the study of the magnetic properties of these hydrides. One of the phenomena that is to be expected in such systems is the metamagnetism.

The aim of this work was to determine the effect of hydrogen on the structure and magnetic properties of a number of $\text{R}_2\text{T}_2\text{Al}$, where R = Ce, Sm, Er, T = Co, Ni.

Intermetallic compounds were prepared by melting of the elements in the electric furnace in an atmosphere of pure argon. The resulting alloys were exposed to prolonged homogenizing annealing. The samples were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. For further studies were selected $\text{Er}_2\text{Co}_2\text{Al}$ and $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al}$, since the rest of the samples were found polyphasic. Selected samples were subjected to hydrogenation at a temperature of 298 K and a hydrogen pressure of 0.1 atm. The crystal structure of the synthesized hydrides showed that the absorption of hydrogen is accompanied by an anisotropic increase in the parameters of the unit cell. Nevertheless, space group *Immm* of initial intermetallic compound is maintained.

The magnetic properties included the measurement of the temperature dependence of the magnetization of the intermetallic compounds and their hydrides in the temperature range 80 - 350 K and the measurement of the field dependence of the magnetization in fields up to 15 kOe. The temperature dependence of the magnetic susceptibility $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ above the Curie temperature obeys the Curie-Weiss law and $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{AlH}_6$ shows the dependence of the characteristic of antiferromagnets. On the diagram of the cyclic magnetization $\text{Sm}_2\text{Ni}_2\text{Al}$ curves form a hysteresis loop, which may indicate a stabilization of the ferromagnetic state in weak fields.

Образование продуктов реакции восстановления кислорода на катодах литий-воздушных аккумуляторов

Руководитель: к.х.н., н.с. Иткис Д.М.

Одной из важнейших задач с точки зрения охраны окружающей среды и снижения потребления углеводородов является создание электромобиля. Отсутствие энергоёмких источников тока лимитирует решение этой проблемы, и поэтому в настоящий момент интерес исследователей направлен на поиск новых источников тока, перспективным представителем которых является литий-воздушный аккумулятор (ЛВА). В общем случае ЛВА содержит литиевый отрицательный электрод, отделённый от пористого положительного электрода ионопроводящей средой. При разряде происходит перенос ионов лития от отрицательного электрода к положительному, при этом на положительном электроде кислород из внешней среды восстанавливается, образуя различные соединения с литием, что сопровождается протеканием тока через нагрузку. В качестве пористого электрода хорошо зарекомендовал себя углерод, обладающий малым весом, достаточным уровнем электропроводности и технологически регулируемой пористостью. Однако в ЛВА с углеродным электродом существует ряд фундаментальных проблем: низкая циклируемость и уменьшение ёмкости при увеличении тока разряда. Для решения этих проблем необходимо чётко понимать механизм образования продуктов реакции восстановления кислорода на положительном углеродном электроде ЛВА. Исследование данного механизма и являлось целью работы.

В качестве методов исследования протекающих химических и электрохимических реакций использовалась *in situ* рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на синхротронном излучении на базе линии ISSIS (синхротрон BESSY II) и линии Spectromicroscopy (синхротрон ELETTRA).

Для проведения электрохимических измерений с возможностью получения РФЭС спектров с поверхности углеродного электрода, была разработана специальная конструкция электрохимической ячейки (Рис.1.).

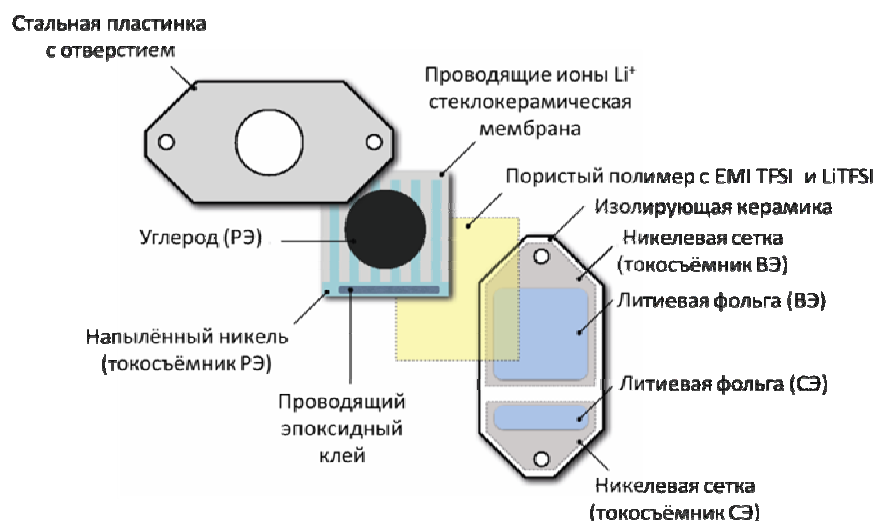


Рис.1. Схема электрохимической ячейки ЛВА.

Рабочим электродом является углерод, нанесённый на никелевые полоски, напылённые на ионопроводящую стеклокерамическую мембрану. В качестве токосъёмника с

рабочего электрода используется стальная пластина с отверстием для обеспечения доступа рентгеновского излучения. Электролитом в данной системе выступает пористый полимер, пропитанный смесью бис(трифлуорометиленсульфонил)имида лития и 1-этил-3-метиллимидазол бис(трифлуорометиленсульфонил)имида. Вспомогательным электродом и электродом сравнения является литиевая фольга, напрессованная на никелевый токосъёмник. Благодаря использованию твёрдой ионопроводящей мембраны исключаются реакции углерода и продуктов реакции восстановления кислорода с компонентами электролита.

В результате анализа РФЭ спектров, полученных в процессе разряда ЛВА в атмосфере кислорода, была предложена схема реакций, протекающих на положительном электроде (Рис.2). На трёхфазной границе углерод-электролит-кислород из молекулярного кислорода, иона лития из электролита и электрона из внешней цепи образуется супероксид лития Li^+O_2^- . Далее супероксид лития может либо диспропорционировать на углеродной поверхности и образовать пероксид лития и молекулярный кислород, либо вступить в химическую реакцию с углеродной поверхностью и образовать органический или неорганический карбонат лития и эпокси группы на углероде. Образование и разложение карбоната лития в процессе функционирования ЛВА ведёт к постепенному разрушению углеродной матрицы.

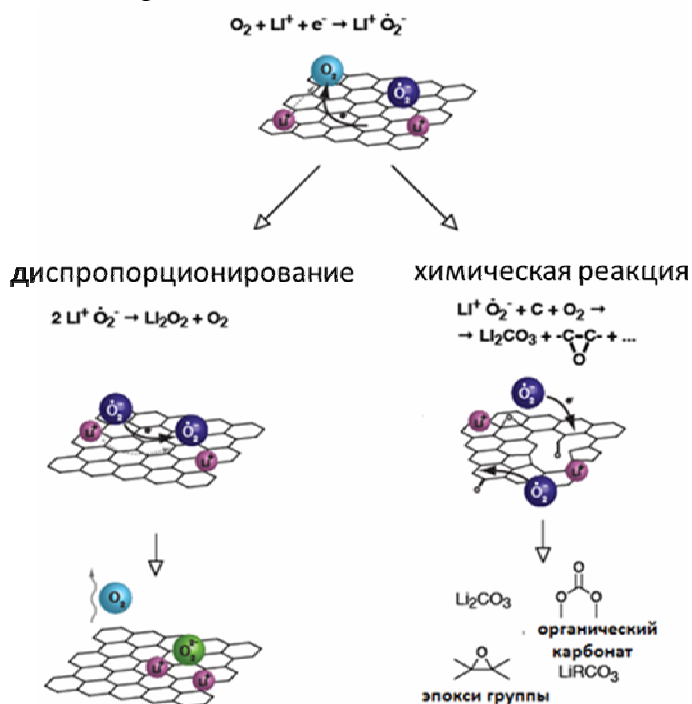


Рис. 2. Предлагаемая схема протекающих реакций на положительном углеродном электроде ЛВА в процессе разряда

Кинетика образования карбоната лития исследовалась на восстановленном оксиде графита (ВОГ) и терморасширенном графите (ТРГ). Данные материалы обладают сходной морфологией, но различаются количеством функциональных групп ($\text{C}/\text{O}=26,3$ у ТРГ и $7,3$ у ВОГ согласно исследованию РФЭС). Результаты фитирования $\text{C}1\text{s}$ РФЭ спектров показали, что адсорбция и диффузия кислорода вглубь углеродного электрода не является лимитирующей стадией реакции образования карбоната лития. На углеродной поверхности ВОГ, активированной функциональными группами и дефектами, карбоната лития образуется в 2 раза больше, чем на более структурно совершенной поверхности ТРГ.

Power sources that utilize the reaction of lithium and oxygen have become a great challenge since first works in 1996. Such a battery comprises of a metallic lithium anode that is

dissolved during discharge, Li^+ -conductive electrolyte, that provide lithium transport to the cathode represented by a porous conductive carbon where lithium ions react with environmental oxygen/ Products that can possibly form during discharge at the cathode include lithium peroxide (Li_2O_2) and lithium oxide (Li_2O).

Today lithium-air batteries (LAB) attract new wave of attention due to its promise to provide specific energy of more than 1 kWh per kg at cell level (0.2 kWh/kg for state-of-art li-ion batteries) enabling skyrocketing expansion of electric vehicle market. However, practical use of LAB is limited by low cycleability and low rate capability. For solving these problems pathways and kinetics of the oxygen reduction reactions have to be well understood. Therefore, study of the ORR on the carbon positive electrode in LAB was the aim of this work.

XPS observation of the operating electrochemical cells was used to reveal the reaction intermediates and products forming on positive electrode at different oxygen pressures. Photo-emission spectra were collected at ISSIS beamline (BESSY II synchrotron) and Spectromicroscopy beamline (ELETTRA synchrotron). For the such in situ experiments the special electrochemical cell was designed (Fig.1.). A thin film of reduced graphene oxide (RGO) or thermally exfoliated graphite (TEG) flakes was deposited onto solid glass-ceramic electrolyte and employed as a working electrode; the reference and counter electrodes were made of metallic lithium foil. The working electrode comprised a highly developed triple-phase interface between conductive RGO flakes, solid lithium conductor and oxygen from gas phase. All-solid electrode design allows as well to avoid side reactions with liquid electrolyte and to study the basic reaction mechanism undisturbed.

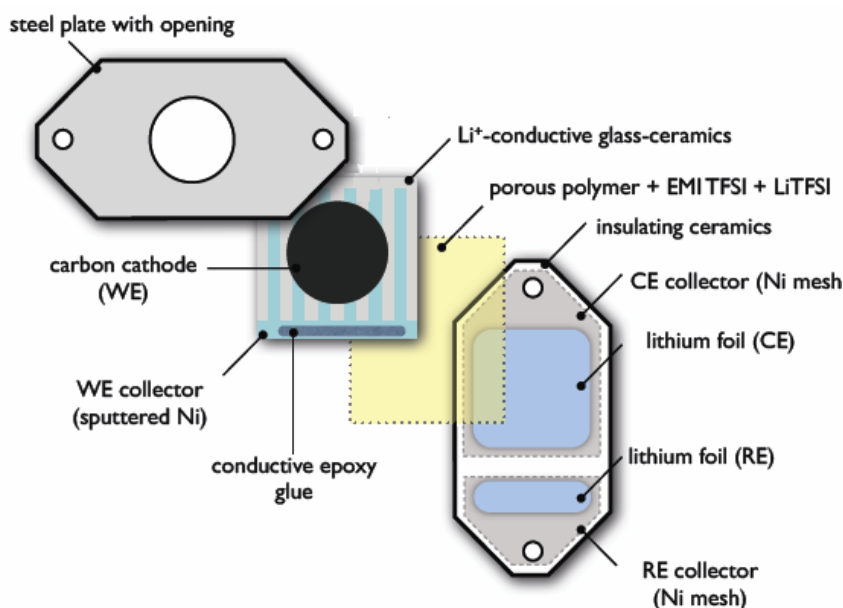


Fig.1. Electrochemical cell design for in situ high-pressure XPS studies.

As the result of the collected spectra analysis the scheme of chemical processes on carbon surface is proposed (Fig.2.). At first the lithium superoxide Li^+O_2^- is formed during initial one-electron electrochemical process. Than a multiply reaction pathways may be eventual. Lithium superoxide can be converted to a desirable Li_2O_2 product and molecular oxygen via “disproportionation” reaction on the carbon surface or it can attack sp^2 carbon network and form lithium carbonate, probably pure organic carbonate species and epoxy groups on the carbon surface. Forming and oxidation of the carbonates during LAB operation lead to the drastic carbon electrode degradation and therefore, low cycleability.

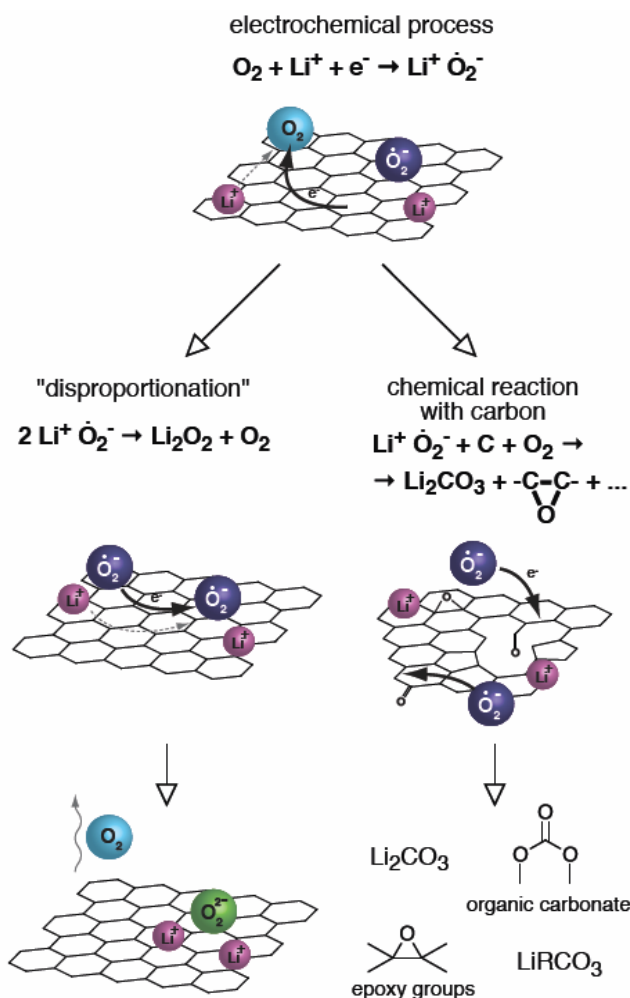


Fig.2. Scheme of the chemical processes on carbon surface during discharge the cell.

The obtained results also showed that the kinetics of lithium carbonate formation has no dependence on oxygen partial pressure. Therefore neither oxygen adsorption nor its primary binding with olefin bonds could be the rate-limiting processes. Most probably the slowest step of the process is rearrangement of functional groups transforming gradually into Li₂CO₃ and/or organic carbonate in the presence of lithium ions at room temperature thus making the graphene sheets more defective.

The influence of initial imperfections of sp² carbon materials on the carbonate production kinetics seems to be essential. Indeed, TEG has a smaller concentration of functional groups than RGO reveals (C:O ratios are 18:1 and 7:1 according to XPS data, respectively). TEG is also characterized by a much smaller amount of defects which are observed as a rise of the D band in the Raman spectra. This difference between TEG and RGO results in different carbonate generation kinetics. The total amount of carbonate produced on TEG surface is more than two times smaller in comparison to that for the RGO cathode meaning that a smaller part of carbon on the surface is converted to carbonate after superoxide radical attack. This fact evidences that only carbon-carbon bonds that are activated by some functional groups associated with defects are vulnerable to a superoxide radical attack.

Публикации выпускника:

1. Катаев Э.Ю. Газодинамические расчёты в установке CVDотпна методом конечных объёмов // Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика», 2009, Москва, сб. тезисов, с.64.

2. Катаев Э.Ю., Симунин М.М. Строганов А.А. *Газодинамические расчёты в установке CVDотпа методом конечных объёмов* // **Наноиндустрия**, 2009, т.14, №2, с. 35-44.
3. Сиротин С.В., Катаев Э.Ю. *Разработка материала положительного электрода литиевого аккумулятора на основе композита нанотрубок и литированных оксидов марганца* // **Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика»**, 2010, Москва, сб. тезисов, с.43.
4. Катаев Э.Ю., Строганов А.А. *Катод литиевого аккумулятора на основе композита нанотрубок и оксида ванадия* // **Международная научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика»**, 2010, Москва, сб. тезисов, с.86.
5. Катаев Э.Ю. *Носимый телекоммуникационный комплекс мониторинга функционального состояния человека* // **Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов «Микроэлектроника и информатика»**, 2010, Москва, сб. тезисов, с.85.
6. Kataev E. Yu., Stroganov A.A. *Li-ion battery cathode based on nanotubes composite and lithium treated manganese oxides* // **III Congress Rusnanotech**, 2009, Moscow, Book of abstracts, p. 187.
7. Катаев Э.Ю. *Катод литиевого аккумулятора на основе композита нанотрубок и литированных оксидов марганца* // **XVIII Международная научная конференция «Ломоносов»**, 2013, Материалы конференции.
8. Kataev E. Yu., Zakharchenko T.K. *Carbon Materials Impact On Electrochemical Properties of Positive Electrode Compound Based on LiFePO₄* // **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 2012, Dubna.
9. Катаев Э. Ю. *Влияние углеродных материалов на электрохимические свойства композитного положительного электрода на основе феррофосфата лития* // **VII Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2012»**, 2012, Москва, сб. тезисов, с.35.
10. Сиротина А.П., Катаев Э.Ю., Ионова С.М. *In situ исследование кинетики адсорбции-десорбции молекулярного кислорода на углеродных материалах методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого давления* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2013**, Материалы конференции.
11. Ионова С.М., Катаев Э.Ю., Сиротина А.П. *Селективное восстановление оксида графита* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2013, Материалы конференции.

Курносков Никон Михайлович

Синтез, структура и свойства новых комплексов 3d-металлов с N-донорными лигандами, содержащими пиразольный фрагмент

Руководитель: к.х.н., ст. преподаватель Долженко В.Д.

Координационные соединения переходных элементов с N-донорными лигандами имеют широкое применение в качестве катализаторов, молекулярных переключателей (SCO), красителей для солнечных элементов (DSSC). Поиск координационных соединений с подходящими свойствами ведёт к необходимости синтеза новых лигандов и исследованию подходов к получению комплексов с заданной структурой. С точки зрения наличия магнитных свойств и для применения в качестве катализаторов особый интерес

представляют комплексы, имеющие два и более металлических центров, поскольку для таких соединений возможно взаимодействие металл-металл.

Таким образом, целью настоящей работы является синтез и исследование комплексов 3d-переходных элементов с N-донорными лигандами, содержащими пиразольный фрагмент. В качестве лигандов в работе используются 2,6-бис(пиразолил)пиридины и производные 3,6-бис(пиразолил)-1,2,4,5-тетразина. Преимуществом выбранных лигандов является возможность получения большой библиотеки лигандов с разными заместителями в пиразольном кольце.

Используемые в работе лиганды содержат по крайней мере два гетероциклических фрагмента: относительно легко модифицируемый пиразольный, введение заместителей в который и позволяет влиять на свойства лигандов, а значит и комплексов и шестичленный гетероциклический фрагмент (пиридиновый, тетразиновый). Для синтеза лигандов возможно использование различных методов: синтез бисгетероциклической системы из производного пиразола, из производного второго гетероциклического фрагмента лиганда (тиофен, пиридин, тетразин) или кросс-сочетание двух готовых гетероциклических фрагментов. Для синтеза 3,6-бис(пиразолил)тетразина был использован первый подход, а для синтеза 2,6-бис(пиразолил)пиридина были использованы второй и третий. Однако, для селективного получения несимметричных бис(пиразолил)пиридина оказалось возможным использование только последнего подхода.

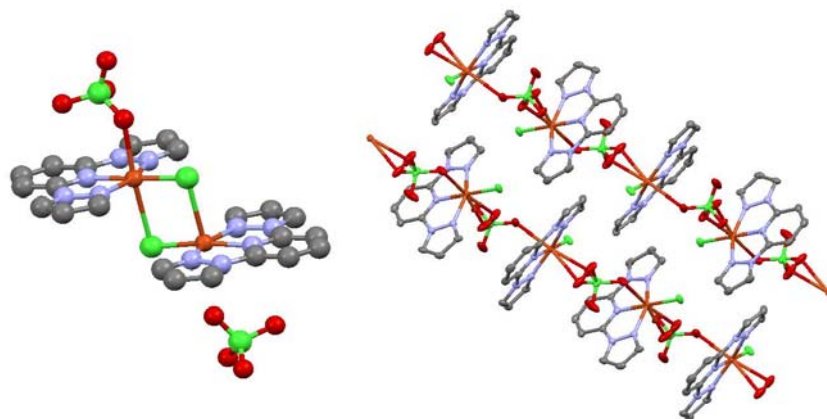


Рис. 1. Структуры $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (слева) и $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})(\text{ClO}_4)]$ (справа).

В работе получены различные симметрические и несимметрические 2,6-бис(пиразолил)пиридины с высоким выходом, причём выход сильно зависел от размера заместителей в пиразольном кольце (так например, для 3-*трет*-бутил-5-метил-пиразола выход не превышал 60%). Синтезированные лиганды использовались для синтеза комплексов железа, кобальта, никеля и меди. Полученные комплексы исследованы методами ЭПР, электронной спектроскопии, масс-спектрометрии, ИК- и КР-спектроскопии, измерены и рассчитаны их магнитные свойства. Структуру некоторых комплексов удалось охарактеризовать методом рентгеноструктурного анализа. В случае железа и кобальта комплексы с 2,6-бис(пиразолил)пиридинами имели мономерное строение независимо от используемых противоионов и введения дополнительных лигандов, способных выступать в качестве мостиковых — галогенид- и азид-анионов. Димерные комплексы с мостиковыми анионами удалось получить для меди и никеля. Для димерных комплексов меди со структурой $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]_2(\text{ClO}_4)_2$ наблюдалось слабое ферромагнитное взаимодействие, рассчитанная константа взаимодействия для которого находится в согласии с экспериментальными данными. При этом при введении объёмных заместителей в пиразольное кольцо происходит искажение плоского фрагмента $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]^{2+}$ и расстояние медь-медь возрастает. Для незамещённого пиразола впервые удалось получить 1-мерную цепочку с мостиковым перхлорат-анионом.

Для железа и кобальта комплексы, содержащие более одного металлического центра удалось получить только при использовании 3,6-бис(пиразолил)тетразина в качестве мостикового лиганда. При этом для меди бис(пиразолил)тетразин претерпевал гидролиз и образовывались комплексы продуктов гидролиза.

Coordination compounds of transition elements with N-donor ligands are widely used as catalysts, molecular switches (SCO), dye-sensitized solar cell (DSSC). Searching of coordination compounds with suitable properties leads to the necessity of synthesis of new ligands and complexes with given complexes structure. Complexes containing two or more metal centers are objects of the interest since they have specific magnetic properties and catalytic activity.

Thus, the aim of this work is the synthesis and study of complexes of 3d-transition elements with N-donor ligands containing pyrazole moiety. 2,6-Bis(pyrazolyl)pyridine and derivatives of 3,6-bis(pyrazolyl)-1,2,4,5-tetrazine are used as ligands. The advantage of these ligands is a possibility of synthesis of large libraries of ligands with different substituents in the pyrazole ring.

All used ligands contain at least two heterocyclic rings: relatively easily modifiable pyrazole ring and six-membered heterocyclic ring (pyridine, tetrazine). For the synthesis of ligands may use different methods: synthesis of bisheterocyclic system from a pyrazole derivative, from the derivative of another heterocyclic ring (thiophene, pyridine, tetrazine), or cross-coupling of two heterocyclic rings. First approach was used for the synthesis of 3,6-bis(pyrazolyl)tetrazine, and for 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines were used second and third methods. However, for the selective preparation of unsymmetrical bis(pyrazolyl)pyridines only the latter approach was suitable.

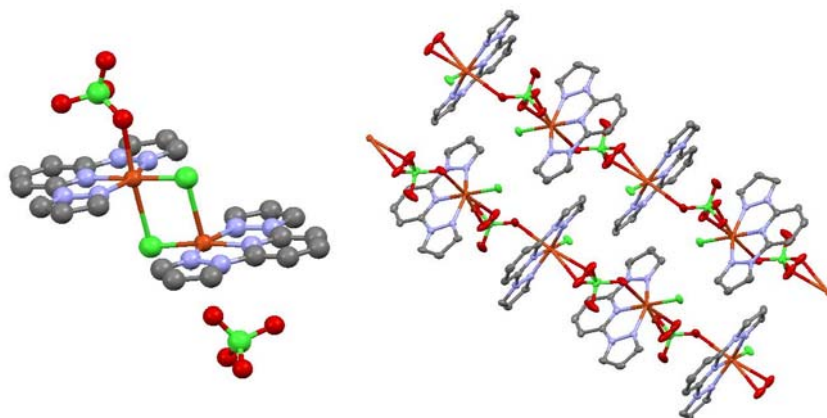


Fig. 2. Structures of $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (left) and $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})(\text{ClO}_4)]$ (right).

Various symmetric and non-symmetric 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines were obtained in a high yield, the yield was highly dependent on the size of the substituents in the pyrazole ring (such as, for 3 - *tert-butyl-5-methyl-pyrazole* yield does not exceed 60%). Synthesized ligands was used for the synthesis of iron, cobalt, nickel and copper complexes. The resulted complexes were investigated by ESR spectroscopy, electron spectroscopy, mass spectrometry, infrared and Raman spectroscopy, their magnetic properties were measured and calculated. For some complexes crystals suitable for X-ray structure analysis were obtained. In the case of iron and cobalt complexes of 2,6-bis(pyrazolyl)pyridines have a monomeric structure regardless of counterions and the introduction of additional ligands capable of acting as bridging ligands – halide- and azide- anions. Dimeric complexes with bridging ligands could be obtained for copper and nickel. There is a weak ferromagnetic interaction for dimeric copper complexes with the structure $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]_2(\text{ClO}_4)_2$ (Fig 1.), calculated coupling constant for which is in agreement with the experimental data. Then the introduction of bulky substituents in the

pyrazole ring causes distortion of square-planar unit $[\text{Cu}(\text{Cl})(\text{bPzPy})]^{2+}$ and the copper-copper distance increases. For non-substituted pyrazole one-dimensional chain with perchlorate-bridging was obtained in the first time (Fig 1.).

Iron and cobalt complexes containing two metal centers were obtained only when using 3,6-bis(pyrazolyl)tetrazine as a bridging ligand. As for copper bis(pyrazolyl)tetrazine undergoes hydrolysis and the hydrolysis products form complexes.

Публикации выпускника:

1. Курносов Н.М. Синтез N-донорных лигандов, содержащих пиразольный фрагмент // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», 2010, с.82.
2. Курносов Н.М. Тиенилпиразолы как потенциальные лиганды // III Международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвящённая 95-летию со дня рождения Алексея Николаевича Коста, 2011, с. 122.
3. Курносов Н.М. Синтез N-донорных лигандов, содержащих пиразольный фрагмент, и их комплексов // V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», 2011, с.69.
4. Курносов Н.М. Синтез бис(пиразолил)пиридинов и их комплексов с медью и никелем // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», 2011, с.96.
5. Курносов Н.М. Синтез N-донорных лигандов с пиразольным фрагментом и их комплексов с медью и никелем // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011, с.58.
6. Курносов Н.М., Киселёв Ю.М. Синтез N-донорных лигандов с пиразольным фрагментом и их комплексов с медью и никелем // XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии, 2011, с. 75.
7. Курносов Н.М. Пиразолсодержащие лиганды и их комплексы с переходными элементами // Международная конференция «Современное материаловедение: Материалы и Технологии-2011», Киев, Украина, 2011, с. 156.
8. Курносов Н.М. Синтез комплексов переходных металлов с бис(пиразолил)пиридинами // XIX Международная конференция студентов, аспирантов, молодых учёных «Ломоносов-2012», 2012, с. 261.
9. Курносов Н.М. Комплексы переходных металлов с бис(пиразолил)пиридинами как потенциальные красители // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», 2012, с. 89.
10. Курносов Н.М. Комплексы меди и никеля с бис(пиразолил)пиридинами // VI Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Менделеев-2012», 2012, с. 119.
11. Королёв В.В., Курносов Н.М. Комплексы переходных металлов с несимметрично-замещёнными симм-триазидами // VI Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Менделеев-2012», 2012., с. 101.
12. Kurnosov N.M. The synthesis of 1-aryl-3-aryl-pyrazoles // Chemistry of Nitrogen Containing Heterocycles, CNCH-2012, Kharkiv, 2012., p. 206.
13. Курносов Н.М. Новые комплексы 3d-переходных металлов с 2,6-бис(пиразолил)пиридинами: синтез, структура и свойства // XIX Международная конференция студентов, аспирантов, молодых учёных «Ломоносов-2013», 2013, с. 161.
14. Курносов Н.М. Синтез и комплексы бисгетероциклических систем, содержащих пиразольный фрагмент // Кластер конференций по органической химии, ОргХим-2013, 2013. в печати.
15. Долженко В.Д., Косарев А.И., Курносов Н.М. Синтез тиенилпиразолов // Химия гетероцикл. соединений, рецензирование.

Синтез, строение и свойства ферроселенидных сверхпроводников состава $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

Руководители: к.х.н., доц. Болталин А.И., к.ф.-м.н., с.н.с. Волкова О.С.

Недавно открытое семейство сверхпроводящих (СП) ферроселенидов $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ti}$; T_C около 31 К) характеризуется нестехиометрическим составом и фазовой неоднородностью на микро- и наноуровне с сочетанием СП и антиферромагнетизма, что существенно отличает эти соединения от представителей других семейств железосодержащих СП и вызывает повышенный интерес исследователей. В данной работе были впервые синтезированы СП монокристаллические образцы состава $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ с частичным замещением калия на натрий и проведено всестороннее исследование их микроструктуры и физических свойств.

Возможность образования твердого раствора $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ и примерные границы его существования были установлены в результате твердофазного отжига (600°C , 180 ч) образцов состава $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($z=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$). Исследование полученных образцов с помощью рентгеновской дифракции показало, что степень замещения калия на натрий в условиях проведения эксперимента не превышает 50%.

На следующем этапе кристаллизацией из расплава (т.н. метод self-flux) были получены монокристаллы состава $(\text{Na}_z\text{K}_{1-z})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($z=0, 0.30, 0.40$) в виде крупных (до 1 см) пластин бронзового цвета с металлическим блеском. Изучение полученных образцов методом магнитной восприимчивости показало, что все они являются сверхпроводниками с T_C от 24 до 32.4 К, причем наилучшими СП свойствами обладает образец со степенью замещения $z=0.3$ состава $(\text{Na}_{0.32(2)}\text{K}_{0.68(2)})_{0.95(4)}\text{Fe}_{1.75(2)}\text{Se}_2$ (образец I).

Наряду с классическим высокотемпературным синтезом для получения ферроселенидов с частичным замещением калия на другой щелочной металл были применены альтернативные методы: выращивание монокристаллов из хлоридного расплава в постоянном температурном градиенте, а также синтез поликристаллических образцов в среде жидкого пиридина замещением калия в $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ на натрий или литий, или путем интеркаляции щелочного металла в межслоевое пространство $t\text{-FeSe}$. Анализ полученных результатов показывает, что высокотемпературный синтез позволяет получить более качественные образцы.

Изучение транспортных свойств образца I четырехконтактным методом показало, что абсолютные значения удельного сопротивления и общий вид зависимостей хорошо соответствуют литературным данным для незамещенных образцов $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. В отличие от ферроарсенидных семейств 111 и 122 удельное сопротивление при относительно низких температурах пропорционально величине T^3 , что может свидетельствовать о преобладании спин-орбитального взаимодействия. При температуре 32.5 К наблюдается резкий переход в сверхпроводящее состояние. Измерение магнитной восприимчивости на монокристалле с размерами $6\times 3\times 0.2\text{ мм}^3$ хорошо согласуется с данными по удельному сопротивлению и указывает на наличие близкого к 100% эффекта Мейснера.

Исследование полученных образцов методом мессбауэровской спектроскопии свидетельствует о наличии в образце трех фаз, различающихся локальным окружением железа, две из которых проявляют антиферромагнитное упорядочение, а третья является парамагнитной и по-видимому, отвечает за проявление сверхпроводящих свойств. При изменении степени замещения калия на натрий соотношение между тремя фазами в образцах изменяется.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ, гранты 12-03-31717 мол, 12-03-91674-ЭРА а и 12-03-01143-а.

Публикации выпускника:

1. Z.Q. Cao, M. Liu, H.L. Zhao, Q. Sun, S. P. Kang *Autonomous Underwater Vehicles control system design* // **Journal of machine design**, 2008, vol.24, №12.
2. M. Liu, Q. Sun, Q. Zhao, F.J.Zhou *Research on RoboCup Robot Soccer Technology* // **Robot Technique and Application**, 2009, vol.13, №8.
3. Roslova M.V., Ovchenkov E.A., Morozov I.V., Presniakov I.A., Sobolev A.V., Liu M., Boltalin A.I., Vasiliev A.N. *A novel superconducting $(K_{1-z}Na_z)xFe_{2-y}Se_2$ composite: synthesis, structure, properties* // **VII Национальная кристаллохимическая конференция**, Суздаль, 2013, тезисы докладов, принято к печати.
4. Лю Минь, Морозов И.В. *Синтез, строение и свойства ферроселенидных сверхпроводников состава $(Na_zK_{1-z})_xFe_{2-y}Se_2$* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2013.

Кушнир Алексей Евгеньевич

Получение и свойства коллоидных растворов частиц гексаферрита стронция в органических растворителях

Руководители: д.х.н., проф. Казин П.Е., к.х.н. Саполетова Н.А.

Гексаферрит стронция является перспективным материалом для магнитной записи, микроволновых устройств и магнитной сепарации. Коллоидный раствор на основе магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция может быть промежуточным этапом получения высокотекстурированной и одновременно высококоэрцитивной плёнки гексаферрита стронция, необходимой для магнитной записи и микроволновых устройств. Кроме того, оптические свойства таких коллоидных растворов обратимо изменяются под действием небольших магнитных полей. Однако, для реализации широкого спектра применений наночастиц гексаферрита стронция необходимо решить задачу синтеза стабильных коллоидных растворов на основе индивидуальных частиц.

Наряду с тем, что устойчивые коллоидные растворы $SrFe_{12}O_{19}$ в органических растворителях слабо изучены, методика синтеза коллоидных растворов путём перевода наночастиц гексаферрита стронция из водной среды в органическую может не только расширить область применения подобных магнитных жидкостей, но стать основой для более универсальной методики перевода коллоидных частиц различной природы из водной среды в органическую. Целью моей работы является синтез коллоидных растворов наночастиц гексаферрита стронция в органических растворителях.

Первый этап работы заключался в получении водных коллоидных растворов гексаферрита стронция. Для синтеза частиц гексаферрита использовали метод кристаллизации из стекла. Путём закалки оксидного расплава между вращающимися стальными валками были получены образцы стёкол номинального состава: $12SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 8B_2O_3$ и $14SrO \cdot 6Fe_2O_3 \cdot 12B_2O_3$. Образцы стеклокерамики получали с помощью нагревания стёкол до температур 680 – 740°C. В результате ультразвуковой обработки стеклокерамики в растворе уксусной кислоты были выделены наночастицы гексаферрита в виде порошков и коллоидных растворов. Для дальнейшей работы использовали два коллоидных раствора, образованных магнитотвёрдыми ($H_c = 3,2$ кЭ и 3,1 кЭ) пластинчатыми наночастицами, характеризующихся положительным дзета-потенциалом (38 и 60 мВ) и проявляющих магнитнооптические свойства.

На втором этапе работы методом безэмульгаторной эмульсионной полимеризации стирола синтезировали коллоидные растворы полистирольных микросфер различного диаметра (400 - 600 нм), характеризующиеся отрицательным дзета-потенциалом.

На заключительном этапе осуществляли получение коллоидных растворов наночастиц гексаферрита стронция в органических растворителях путём перевода частиц из водной среды при помощи полистирольных микросфер. Для этого тщательно перемешивали смесь коллоидных растворов $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и полистирола, а затем добавляли к взвеси органический растворитель и перемешивали повторно. Предположительно в результате описанного процесса происходит агрегирование частиц гексаферрита стронция на поверхности частиц полистирола за счёт кулоновского притяжения в результате разного знака дзета-потенциала исходных коллоидных растворов. После добавления органического растворителя такие агрегаты экстрагируются в органическую среду с последующим растворением полистирольной фазы. Данный механизм перевода зависит от множества факторов, поэтому для достижения максимальной степени перехода (свыше 70%), данный процесс был исследован в зависимости от концентрации полистирольных микросфер, их размера, природы органического растворителя и дзета-потенциала коллоидного раствора наночастиц.

Публикации выпускника:

1. Кушнир А. Е., Мельников О.В. *Физико-химические свойства новых твердых растворов в системе La-Ag-Mn-O* // «Ломоносов-2008», 2008, Москва, с. 56.
2. Кушнир А.Е. *Исследование области гомогенности твёрдых растворов в системе La-Ag-Mn-O* // «Ломоносов-2009», Москва, сб. тезисов, с. 60.
3. Маркелова М.Н., Кушнир А.Е. *Наноразмерные магнитные материалы для клеточной гипертермии рака* // «Второй международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий», 2009, Москва, сб. тезисов, с. 799-801.
4. Кушнир А.Е. *Исследование магнитных свойств твёрдых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$* // «Ломоносов-2010», 2010, Москва, сб. тезисов, с. 85.
5. Кушнир А.Е., Маркелова М.Н. *Влияние лимонной кислоты на магнитные свойства пиролизных образцов в системе La-Ag-Mn-O* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород, сб. тезисов, с. 45.
6. Кушнир А.Е. *Синтез и исследование высокодисперсных порошков $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, Москва, 2011, с. 85.
7. Kushnir A.E., Markelova M.N., Kaul A.R. *Study of magnetic properties of solid solutions $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$* // **E-MRS 2011 Spring Meeting**, 2011.
8. Kushnir A.E., Markelova M.N., Kaul A.R. *Synthesis and investigation of $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ fine particles* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, 2011, с. 768.
9. Кушнир А.Е. *Синтез и исследование высокодисперсных $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_{3+d}$* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, Звенигород, сб. тезисов, с. 30.
10. Кушнир А.Е. *Синтез и исследование эпитаксиальных тонких плёнок BaZrO_3 в качестве буферного слоя для сверхпроводниковых материалов 2 поколения* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, Москва, 2012.
11. Кушнир А.Е., Нагендра Б.С. *Синтез и исследование тонких плёнок AlN* // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, Звенигород, с. 32.
12. Кушнир А.Е. *Получение и свойства коллоидных растворов частиц гексаферрита стронция в органических растворителях* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 2013.

Визгалов Виктор Анатольевич

Разработка твердых литий-проводящих электролитов для литий-воздушных аккумуляторов

Руководители: к.х.н., Иткис Д.М., к.х.н. Трусов Л.А.

Литий-воздушные аккумуляторы привлекают все больший интерес со стороны научного сообщества, поскольку являются одним из перспективных вариантов решения основной проблемы современных устройств хранения энергии - достижение значительно больших удельных энергий, по сравнению с современными литий-ионными аккумуляторами. Текущие оценки удельной энергии для литий-воздушных аккумуляторов превышают 1000 Вт·ч/кг, что более чем в пять раз превышает аналогичный параметр лучших литий-ионных систем (160 Вт ч/кг) [1]. Тем не менее созданию практически применимых прототипов литий-воздушных аккумуляторов препятствует ряд проблем, одной из которых является разработка способа защиты металлического литиевого анода от взаимодействия с компонентами воздуха, способными диффундировать через жидкие литий-проводящие электролиты. Наиболее перспективным способом решения этой задачи является отделение металлического лития от положительного электрода при помощи тонких газоплотных литий-проводящих мембран [2].

В рамках данной работы производилась разработка твердого литий-проводящего стеклокерамического электролита на основе $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) со структурой NASICON. Такая стеклокерамика позволяет получать заведомо газоплотные мембраны, кроме того изменение режима кристаллизации стекла позволяет контролировать микроструктуру образцов, и таким образом оптимизировать функциональные характеристики. Было показано, что путем кратковременной термообработки можно получать стеклокерамику с малым размером частиц кристаллической фазы. Подобное уменьшение размера частиц, что сопровождается заметным увеличением ионной проводимости ($1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для стеклокерамики со средним размером частиц 120 нм по сравнению с $4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для образцов со средним размером частиц 260 нм). Разбавление стекла боратом лития (до 20 мол.%) приводит к дальнейшему уменьшению кристаллитов и росту ионной проводимости до $3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является рекордным значением для данной системы. Однако полученные в данной системе стекла проявляют склонность к гетерогенной кристаллизации, что согласуется с предсказаниями, полученными в рамках существующих теорий кристаллизации стекла [3] (соотношение $T_g/T_m = 0.66$, в то время как критерием гомогенной кристаллизации является $0.54 < T_g/T_m < 0.58$). Это приводит к неравномерной кристаллизации в объеме образцов и делает полученные мембраны неприменимыми на практике в силу неоднородности свойств. Для решения данной проблемы впервые для данной системы было предложено использование зародышей для кристаллизации - частиц Y_2O_3 и Au.

В результате работы были получены тонкие газоплотные мембраны с ионной проводимостью, в 3 раза превосходящей таковую для лучших коммерчески доступных твердых электролитов ($10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) [4].

Список литературы:

1. McCloskey B. et al., J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1(14), 2193;
2. Christensen J. et al., J. Electrochem. Soc., 2012, 159(2), R1;
3. Zanolto E., J. Non-Cryst. Solids, 1987, 89, 361;
4. <http://www.ohara-inc.co.jp/en/product/electronics/licgc.html>

In recent years lithium-air batteries have received significant attention of scientific soci-

ety and companies, due to this technology being one of the most promising ways to solve main problem of modern electrochemical energy storage - overcoming current limitations of lithium-ion batteries. Current estimations for specific energy values of future lithium-air batteries exceed 1000 Wh/kg, while lithium-ion batteries only reach values about 160 Wh/kg [1]. Nevertheless, bundle of problems have to be solved until first prototypes of lithium-air batteries (fig. 1) will be created. Due to high reactivity, lithium metal anode requires protection from air components, that are able to diffuse through liquid electrolyte from cathode. The most challenging way to cope with this problem is separation of anode and cathode battery parts with thin gas-tight lithium-conductive membranes (grey area in fig. 1) [2].

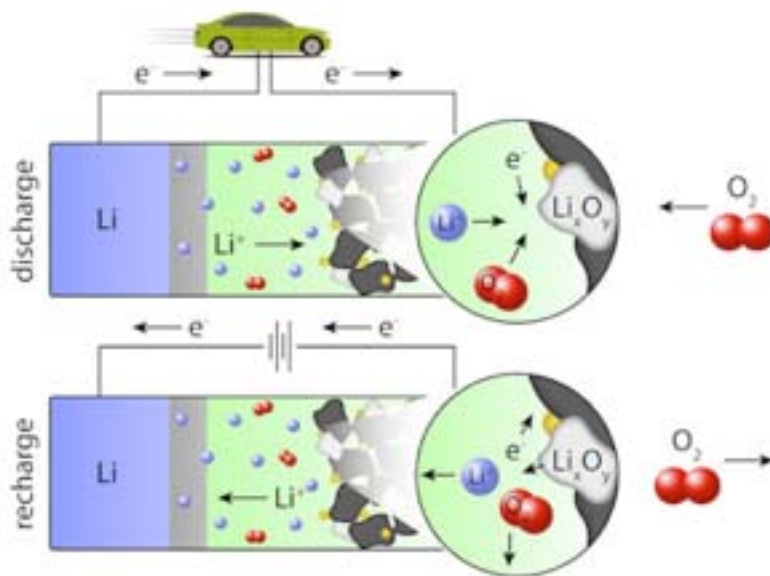


Figure 1. Lithium-air battery.

In present thesis solid lithium-conductive electrolytes were developed from glass $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ system (LAGP) crystallized in NASICON-type structure. Such glass ceramics inherit gas-tightness of initial glass, while crystallization techniques allow us to tailor microstructure, thus making it possible to optimize functional parameters of glass ceramic samples to required level. We observed that short-time annealing of LAGP near crystallization temperature results in obtaining glass ceramic with small particle size. We have shown that glass ceramic electrolytes with smaller particle size (around 120 nm) demonstrate higher ionic conductivity $1 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$ than that with larger crystallites (around 260 nm) – $4 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$. Glass dilution with lithium borate allowed us to decrease crystallite size and reach ionic conductivity value of $3 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$, that is the highest in LAGP system. However, we observed tendency towards heterogeneous crystallization in glasses of LAGP and LAGP- LiBO_2 systems, that correlates with thermodynamic criteria described by Zanotto [3] (measured T_g/T_m ratio is 0.66, while homogeneous glass crystallization is observed in case of T_g/T_m ratio lying between 0.54 and 0.58). Such crystallization type leads to nonuniformity in bulk samples for instance cavities inside electrolyte membranes. To deal with this impediment we have suggested utilizing Y_2O_3 and Au additives as heterogeneous crystal nucleating agent.

In summary, we have succeeded in development of thin gas-tight membranes demonstrating high ionic conductivity more than 3 times higher than that in the current best commercially available solid electrolytes ($10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$) [4].

References:

1. McCloskey B. et al., J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1(14), 2193;
2. Christensen J. et al., J. Electrochem. Soc., 2012, 159(2), R1;
3. Zanotto E., J. Non-Cryst. Solids, 1987, 89, 361;
4. <http://www.ohara-inc.co.jp/en/product/electronics/licgc.html>

Публикации выпускника:

1. Визгалов В.А., Захарченко Т.К., Трусов Л.А., Семененко Д.А., Jaiser S. *Композитные твердые электролиты для литий-воздушных аккумуляторов* // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики**, 2012, Звенигород.
2. Визгалов В.А., Езепов И.С., Захарченко Т.К., Плешаков Е.А., Семененко Д.А. *Стеклокерамические твердые электролиты на основе структуры NASICON для литий-воздушных батарей* // **XII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, 2012, Краснодар.
3. Zakharchenko T.K., Vizgalov V.A., Trusov L.A. *The Effect of Boron Oxide Addition on Lithium Conductivity of Glass-Ceramic Membranes with NASICON Structure* // **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 2012, Dubna.
4. Васильев А.В., Визгалов В.А., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Магниторезистивные композиты $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ – ПММА* // **Доклады Академии Наук**, 2012, т. 445, №2, 168.
5. Визгалов В.А., Васильев А.В., *Магниторезистивные композиты $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ – полиметилметакрилат* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения**, 2011, Звенигород, материалы конференции, 6.
6. Визгалов В.А., Васильев А.В. *Композиты $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ – полимер с туннельным магнитосопротивлением* // **XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011, Москва, материалы конференции, 23.
7. Визгалов В.А., Васильев А.В., *Синтез и исследование фазовых равновесий в системе $LaO_{1.5}-BO_{1.5}-MnO_x$* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород, материалы конференции, 71.
8. Визгалов В.А., Васильев А.В. *Структурированные композиты из магнитных частиц* // **XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, Москва, материалы конференции, 26.
9. Визгалов В.А., Васильев А.В. *Магнитные композиты в матрице коллоидных кристаллов* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, Москва, материалы конференции, 18.

Ширяев Михаил Александрович

Синтез наноразмерного оксида цинка для биоаналитических измерений

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

ZnO обладает свойствами, необходимыми для биоаналитических применений: он является нетоксичным, биосовместимым, обладает химической стабильностью, а также высоким значением энергии связи экситона и возможностью излучения в видимом и УФ-диапазоне.

Целью данной работы являлся синтез наночастиц оксида цинка для биоаналитических применений. В процессе работы решались следующие задачи: синтез оксида цинка различной морфологии и исследование его свойств, модификация поверхности

ZnO (пришивание линкеров, иммобилизация антител), изучение свойств коллоидной системы (размер частиц, устойчивость) на разных стадиях модификации.

Синтез нанокристаллического оксида цинка был произведен с использованием различных методик. Для синтеза наностержней ZnO был использован метод синтеза из солевых матриц. Смесь $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, NaCl и Li_2CO_3 нагревалась до 700 °C в течение 2 часов, а после охлаждения продукт выделялся с помощью многократного промывания. Для получения сферических частиц ZnO использовали двухстадийный синтез из диэтиленгликоля. В качестве прекурсора оксида цинка выступал ацетат цинка. Модификация полученных наночастиц ZnO происходила в несколько этапов. Были опробованы четыре методики модификации, включавшие в себя использование органических линкеров, таких как 3-аминопропилтриметоксисилана (APTS), глутаральдегида (GA), а также полиэтиленimina (PEI). Последний компонент был использован для обеспечения устойчивости взвеси наночастиц в фосфатном буфере (PBS). В дальнейшем производилась иммобилизация моноклональных антител на CPR. В процессе модификации наночастиц были использованы такие методы, как РФА, СЭМ, ИК-спектроскопия, динамического светорассеяния (DLS). Количество присоединившихся к поверхности оксида цинка антител контролировали методом Брэдфорд.

Исследование полученных наноструктур показало, что они обладают однородным распределением по размеру и представляют собой оксид цинка в фазе вюрцита. С помощью метода ИК-спектроскопии была показана успешность модификации поверхности ZnO, а изучение иммобилизации антител методом Брэдфорд продемонстрировало способность модифицированной поверхности к присоединению биоматрицы (вплоть до 92%). Изучение устойчивости системы, осуществлявшееся путем измерения размеров частиц и их дзета-потенциала, показало существенное уменьшение агрегации в PBS после введения в систему полимера.

ZnO possesses properties which are necessary for bioanalytical applications. Firstly, it is non-toxic, biocompatible, chemically stable, in addition, it possesses high exciton binding energy, possibility to UV and visible emission.

The aim of this work is synthesis of zinc oxide nanoparticles for bioanalytical applications. There were several main tasks in the course of the work such as synthesis of zinc oxide with various morphologies and investigation of its properties, modification of ZnO surface (attachment of linkers, immobilization of antibodies), study of colloidal system properties (particle size, stability) during different modification steps.

Synthesis of nanocrystal zinc oxide was conducted using various techniques. ZnO nanorods were obtained by the salt mixture synthesis. The mixture of $(\text{ZnOH})_2\text{CO}_3$, NaCl and Li_2CO_3 was heated for 2 hours at 700 °C, and after cooling nanocrystals were isolated by repeated washing. The two-step synthesis in diethylene glycol was used to obtain spherical ZnO nanoparticles while zinc acetate was the precursor for the ZnO. Modification of the obtained ZnO nanoparticles was conducted in stages. Four different modification techniques were applied, involving usage of organic linkers, such as 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS), glutaraldehyde (GA), as well as polyethylenimine (PEI). The last substance was used to provide stability of ZnO nanoparticle system in phosphate buffered saline (PBS). Hereafter immobilization of monoclonal anti-C-reactive protein (CPR) antibodies was conducted. XRD, SEM, IR-spectroscopy, DLS methods were used in the process of nanoparticle modification. The amount of antibodies attached on ZnO surface was controlled by Bradford protein assay.

Nanostructure study displayed that ZnO nanoparticles possessed narrow size distribution and represent zinc oxide wurtzite phase. IR-spectroscopy showed that the ZnO surface modification passed successfully, and study of antibody immobilization using Bradford protein assay demonstrated the ability of modified surface for biomatrix attachment (up to 92%). Investigation of system stability by particle size and dzeta-potential measurement showed significant decrease of aggregation level in PBS after polymer inclusion to the system.

Публикации выпускника:

1. Shiryaev M., Safronova T., Putlyaev V.I. *Calcium phosphate powders synthesized from calcium chloride and potassium hydrophosphate* // **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2010, V. 101, №2, p. 707 – 713.
2. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Досовицкий Е.А., Иванов В.К. *Материалы на основе порошков фосфатов кальция, содержащих KCl* // **Перспективные материалы**, 2008, спец. выпуск №6, с. 20 –24.
3. Сафронова Т.В., Ширяев М.А., Путляев В.И., Мурашов В.А., Проценко П.В. *Керамика на основе ГАП, синтезированного из хлорида кальция и гидрофосфата калия* // **Стекло и керамика**, 2009, №2, с. 23-26.
4. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Керамические материалы на основе порошка брусита, содержащего KCl* // **Все материалы. Энциклопедический справочник**, 2009, №3, с. 26-28.
5. Ширяев М.А., Сафронова Т.В. *Синтез порошков фосфатов кальция для получения многофазной керамики* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, Москва, сб. тезисов, с. 116.
6. Ширяев М.А. *Синтез биосовместимых материалов для медицинского применения* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, Москва, сб. тезисов, с.126.
7. Shiryaev M., Safronova T., Putlyaev V. *Calcium phosphate powders synthesized from calcium chloride and potassium hydrophosphate* // **10th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis**, 2009, Zaczopane, Poland, Book of abstracts, p. 146.
8. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Материалы на основе порошков фосфатов кальция, содержащих KCl* // **I международная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества»**, 2008, Суздаль.
9. Ширяев М.А. *Биоматериалы на основе системы ГАП – дигидрофосфат калия* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганического материаловедения»**, 2010, Звенигород, сб. тезисов, с. 58.
10. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез высокодисперсных порошков на основе фосфатов кальция* // **VIII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганического материаловедения»**, 2008, Звенигород.
11. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Композиционные материалы на основе гидроксиапатита и пирофосфата кальция* // **XIV Менделеевская конференция молодых учёных**, 2009, Санкт-Петербург.
12. Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Физико-химические превращения в системе гидроксиапатит – KH_2PO_4* // **IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, 2010, Пермь.
13. Ширяев М.А. *Синтез наноструктур оксида цинка для биоаналитических измерений* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, Москва.
14. Ширяев М.А., Баранов А.Н. *Синтез и модификация наноструктур ZnO для создания кондуктометрического иммуносенсора* // **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013 (в печати).
15. Ширяев М.А., Еремин С.А., Баранов А.Н. *Биосенсоры на основе оксида цинка* // **Российские нанотехнологии**, 2013 (в печати).