

# Биоактивные кальцийфосфатные покрытия на титане

Антонова О.С.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Смирнов В.В., к.х.н., доц. Путляев В.И.

Титан и его сплавы – это один из наиболее используемых материалов в современной медицине для изготовления костных и стоматологических имплантатов. Титан – биологически инертный материал, поэтому для повышения способности титановых имплантатов к интеграции с костной тканью на его поверхность наносят биологически активные покрытия.

Целью работы было нанесение биоактивных покрытий на титан. Для этого были выбраны три метода: биомиметический, электрохимический и нанесение керамических покрытий.

Биомиметический метод заключается в осаждении гидроксиапатита на предварительно обработанный металл в растворе SBF (Simulated Body Fluid), соответствующем плазме человека по своему составу (концентрация ионов, ммоль/л:  $\text{Na}^+$  142.0,  $\text{K}^+$  6.5,  $\text{Mg}^{2+}$  1.5,  $\text{Ca}^{2+}$  2.5,  $\text{Cl}^-$  148.0,  $\text{HCO}_3^-$  4.2,  $\text{HPO}_4^{2-}$  1.0,  $\text{SO}_4^{2-}$  0). Покрытия были получены в течение 8 – 10 недель. Были выяснены зависимости скорости образования покрытия от концентрации раствора SBF и условий предварительной обработки поверхности подложки. Электрохимический метод – это модифицированный биомиметический метод. Гидроксиапатитовые покрытия электролитически осаждали в растворе SBF в течение 17 - 18 суток.

Покрытия, полученные этими двумя методами, были исследованы методами РФА, РМА, ИК и электронной микроскопии. Покрытия независимо от способа получения образуются из нанокристаллического гидроксиапатита, представляют собой сплошную тонкую пленку, микроструктура покрытия соответствует островковому механизму роста, кристаллиты имеют вид гексагональных пластин размером около 150 нм.

Для нанесения керамических покрытий в качестве материалов покрытия были выбраны карбонатгидроксиапатит и материалы на основе карбоната кальция. Этот выбор продиктован тем, что при температуре 883 °С титан претерпевает фазовый переход и поэтому требуется биоактивная керамика, спекающаяся при более низкой температуре. Покрытия были исследованы методами РФА, РМА, был произведен scratch-тест. Было выяснено, что карбонатгидроксиапатитовые керамические покрытия имеют большую адгезию к титановой подложке, чем покрытия на основе карбоната кальция.

## Публикации выпускника:

1. Антонова О.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Ферро Д., Баринов С.М. *Изучение биомиметических покрытий на титане. Перспективные материалы*, 2007, №6, в печати.
2. Антонова О.С. *Биомиметическое формирование покрытий на титане электрохимическим методом. Перспективные материалы*, 2007, Спец. выпуск, ноябрь. С.267.
3. Antonov E.N., Fomin A.S., Antonova O.S., Popova A.V., Popov V.K., Selezneva I.I., Barinov S.M., Bagratashvili V.N. *Biomimetic coatings on laser sintered lopy(L-lactide) based composite scaffolds doped with silica and hydroxyapatite*. In:

**Abstracts of Intern. Meeting 11th Ceramics, cells and tissues. Faenza, Italy, 2 – 5 October 2007.**

4. Smirnov V., Antonova O., Shvorneva L., Zufman V., Ferro D., Barinov S. *Biomimetic formation of nanostructured surfaces. Book of abstracts. Nanostructured surfaces and interfaces.* Moscow. 18 – 22 June 2007, p. 19.
5. Попова А.В., Антонов Е.Н., Антонова О.С., Баграташвили В.Н., Баринов С.М., Бочкова С.А., Фомин А.С., Попов В.К., Селезнева И.И. *Осаждение биоактивных покрытий на поверхность имплантантов, сформированных методом селективного лазерного спекания. VIII межвузовская научная школа молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва, 2007.*
6. Смирнов В.В., Антонова О.С., Шворнева Л.И., Ферро Д., Баринов С.М. *Биомиметические покрытия на титане. Сборник тезисов докладов Всероссийского совещания «Биокерамика в медицине», Москва, 2006, С.68 - 69.*
7. Смирнов В.В., Антонова О.С., Шворнева Л.И. *Покрытия на титане на основе нанокристаллического гидроксиапатита. VI международная конференция «Химия твердого тела и современные микро и нанотехнологии», Кисловодск, 2006, с.510.*

# Взаимодействие халькогенидов элементов 14-й группы в квазитройных системах

*Волыхов А.А.*

Руководитель: к.х.н., н.с. Яшина Л.В.

Полупроводниковые твёрдые растворы являются перспективными оптоэлектронными и термоэлектрическими материалами. Для задач полупроводниковой техники представляют интерес квазитройные твёрдые растворы, так как при их использовании можно независимо задавать два параметра твёрдого раствора, например, ширину запрещённой зоны и параметр элементарной ячейки. Для получения информации о предельной взаимной растворимости при различных температурах, а также об условиях синтеза монокристаллов различного состава необходимо построение фазовых диаграмм.

Целью настоящей работы являлось построение фазовых диаграмм систем GeTe-SnTe-PbTe, PbS-PbSe-PbTe, SnS-SnSe-SnTe, SnSe-PbSe-PbTe-SnTe, SnS-PbS-PbTe-SnTe, SnS-PbS-PbSe-SnSe. Для этого решались следующие задачи: 1) анализ литературных данных, 2) экспериментальное исследование недостаточно изученных в литературе элементов фазовых диаграмм, 3) расчёт фазовых диаграмм с использованием термодинамического моделирования. Все системы были впервые описаны в едином формализме с использованием общих термодинамических данных для компонентов систем. При моделировании осуществлялось циклическое согласование с использованием различных групп данных. Модели для квазитройных систем были построены на основе параметров взаимодействия, найденных в данной работе для квазибинарных систем. При выборе виртуальных параметров для фаз, недоступных экспериментальному наблюдению, применялись найденные в данном исследовании закономерности, связывающие избыточные энергии Гиббса в квазибинарных системах с расстоянием между компонентами системы в координатах Сент-Джон-Блоха.

На основании найденных параметров взаимодействия локальная структура твёрдого раствора (отклонения от статистического распределения) описана в формализме модели четырёхчастичных кластеров. Найденны энергии образования пар одноимённых атомов в катионных и анионных подрешётках для различных систем, проведено квантово-химическое моделирование твёрдых растворов с использованием двух подходов – периодических граничных условий и кластерного подхода. Найдена корреляция между энергиями парных взаимодействий, полученными из квантово-химических и термодинамических расчётов.

Результаты моделирования использованы для предсказания величины термодинамического фактора, описывающего диффузию. Найдено, что полученные результаты позволяют предсказать характер зависимости коэффициента самодиффузии от состава в квазибинарных системах и диффузионный путь в квазитройных системах.

## **Публикации выпускника:**

1. Волыхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. *О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах: системы с ромбическими фазами. Неорганические материалы*, 2008, т. 44, № 4 (в печати).

2. Яшина Л.В., Волыхов А.А., Штанов В.И., Рыженков А.В., Худякова Е.Н. *Термодинамические аспекты взаимодействия в квазибинарных и квазитройных полупроводниковых системах. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 23-28 сентября 2007 г., Москва, сб. тезисов, с. 1158.
3. Yashina L.V., Volykhov A.A., Shtanov V.I. *Regularity of interaction parameters change in quasibinary and quasiternary semiconducting systems. XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, July 1-6 2007, Suzdal, Book of Abstracts, v. 1, p. 3S-216-217.
4. Volykhov A.A., Yashina L.V., Khudyakova E.N. *Combined theoretical and experimental study of quasiternary system SnS-SnSe-SnTe. XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia*, July 1-6 2007, Suzdal, Book of Abstracts, v. 1, p. 3S-344-345.
5. Волыхов А.А. *Теоретическое и экспериментальное исследование квазитройных систем PbS-PbSe-PbTe и SnS-SnSe-SnTe. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007»*, 11-14 апреля 2007 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, с. 235.
6. Волыхов А.А., Худякова Е.Н., Рыженков А.В., Шаталова Т.Б. *Теоретическое и экспериментальное исследование квазитройных систем PbS-PbSe-PbTe и SnS-SnSe-SnTe. VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 24-26 ноября 2006 г., Москва, сб. тезисов, с. 3.
7. Волыхов А.А. *Исследование фазовых диаграмм систем, образуемых полупроводниковыми соединениями  $A^4B^6$ . III школа-конференция молодых учёных по химической синергетике*, 3-4 июля 2006 г., Москва, сб. тезисов, с. 93-94.
8. Волыхов А.А. *Моделирование фазовых диаграмм квазибинарных систем, образованных соединениями  $A^4B^6$ . XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых*, 24-28 апреля 2006 г., Уфа, сб. тезисов, с. 37-38.
9. Волыхов А.А., Рыженков А.В. *Исследование фазовой диаграммы квазитройной системы PbS-PbSe-PbTe. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»*, 12-15 апреля 2006 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, т. 2, с. 133.
10. Волыхов А.А. *Закономерности в изменениях параметров взаимодействия в квазибинарных системах  $A^4B^6$ . Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»*, 12-15 апреля 2006 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, т. 1, с. 127.
11. Волыхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. *О взаимодействии халькогенидов германия, олова и свинца в квазибинарных системах. Неорганические материалы*, 2006, т. 42, № 6, с. 662-671.
12. Волыхов А.А. *Согласованная термодинамическая модель квазибинарных систем, образуемых соединениями  $A^4B^6$ . V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 18-22 ноября 2005 г., Москва, сб. тезисов, с. 12.
13. Волыхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. *T-x-y диаграмма квазитройной системы PbS-PbSe-PbTe. XV Международная конференция по химической термодинамике в России*. 27 июня – 2 июля 2005 г., Москва, сб. тезисов, т. 2, с. 220.
14. Яшина Л.В., Leute V., Штанов В.И., Неудачина В.С., Волыхов А.А. *Фазовая диаграмма и реакционный путь в квазитройной системе GeTe-SnTe-PbTe. XV*

- Международная конференция по химической термодинамике в России**, 27 июня – 2 июля 2005, Москва, сб. тезисов, т. 2, с. 290.
15. Волыхов А.А. *Исследование квазитройной системы PbS–PbSe–PbTe*. **XV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 25-29 апреля 2005, Волгоград, сб. тезисов, с.22-23.
  16. Волыхов А.А. *Исследование квазитройной системы PbS – PbSe – PbTe*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, 12-15 апреля 2005 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, с. 151.
  17. Штанов В.И., Веремеев К.Ю., Яшина Л.В., Волыхов А.А., Маряшкин А.В. *Экспериментальное исследование и термодинамическое моделирование T-x-y фазовых диаграмм систем Pb-Ge-Te и Sn-Ge-Te*. **«Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение»**, 31 мая – 3 июня 2004 г., Нижний Новгород, сб. тезисов, с. 316-318.
  18. Волыхов А.А. *Моделирование фазовых диаграмм квазибинарных систем, образованных соединениями  $A^4B^6$* . **XIV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 24-28 апреля 2005, Иваново.
  19. Волыхов А.А. *Термодинамическое моделирование фазовых диаграмм систем PbTe-GeTe-SnTe и PbS-PbSe-PbTe*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»**, 12-15 апреля 2004 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, с. 39.
  20. Неудачина В.С., Волыхов А.А. *Исследование области спинодального распада в квазитройной системе PbTe-SnTe-GeTe*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»**, 15-18 апреля 2003 г., Москва, сб. тезисов, секция Химия, с. 213.

# Влияние сегрегации платины и рения на каталитические свойства Pt-Re катализатора риформинга

*Воронов А.С.*

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Иванова И.И., н.с. Гурьев Ю. В.

Процесс риформинга - это процесс каталитической переработки бензиновых фракций под давлением водорода с целью повышения их октанового числа а также получения индивидуальных ароматических УВ. Процесс осуществляется при температурах 480-510 °С и давлении 0.8 – 3.5 мПа. Данный процесс является масштабным, производительность одной установки риформинга составляет несколько миллионов тонн сырья в год.

Целью настоящей работы была разработка методики исследований сегрегации Pt и Re, установление влияния сегрегации на каталитические свойства Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, поиск оптимальных условий активации и регенерации катализаторов риформинга.

Исследовали промышленные катализаторы риформинга и модельные образцы. Модельные образцы получали методом пропитки по влагоемкости носителя - оксида алюминия.

Исследование образцов проводилось методами адсорбции водорода и кислорода при комнатной температуре, термопрограммируемого восстановления водородом, спектроскопии окологкраевого рентгеновского поглощения, ИК-спектроскопии. Также свойства катализаторов изучались в каталитическом эксперименте.

Разработана методика определения сегрегации Pt и Re в катализаторах риформинга, основанная на комбинации адсорбции кислорода и водорода. Показано, что сегрегация Pt и Re приводит к увеличению селективности по изомерам и ароматическим углеводородам, а, следовательно, к увеличению октанового числа. Установлено, что гидроксिलирование поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к агрегации Pt и Re т. е. приводит к улучшению каталитических свойств в риформинге.

## **Публикации выпускника:**

1. Воронов А.С. Особенности синтеза микро-мезопористых материалов, полученных на основе зародышевой кристаллов цеолита MFI. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-05»**, 2005, Материалы конференции, т. 2, с.10.
2. Коннов С.В., Воронов А.С. Исследование каталитических свойств новоно поколения микромезопористых материалов. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-05»**, 2005, Материалы конференции, т. 2, с.20.
3. Воронов А.С. Получение микро-мезопористых молекулярных сит с использованием зародышевой кристаллов цеолитов. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»**, 2004, Материалы конференции, т. 2, с.82.

## Новые перовскитоподобные соединения с упорядоченными анионными вакансиями

Гутникова О.Ю..

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Абакумов А.М.

Твердые растворы состава  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-0.5x}$  являются структурными аналогами  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$ , предложенного ранее в качестве перспективного материала для кислородопроницаемых мембран. Структура соединений состава  $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13\pm\delta}$  является модулированной, причем значение  $\alpha$ -компоненты вектора модуляции связано с содержанием кислорода в соединении. Замещение трехвалентного катиона индия на двухвалентный катион магния позволяет задавать фиксированное стехиометрическое содержание кислорода в соединениях  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-0.5x}$  и исследовать зависимость кристаллической структуры от кислородного содержания.

Образцы состава  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-0.5x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) были получены методом твердофазного синтеза. Все полученные образцы были исследованы методами РФА, локального рентгеноспектрального микроанализа, электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения, спектроскопии импеданса. Установлено, что замещение In на Mg в структуре  $\text{Ba}_4\text{In}_6\text{O}_{13}$  происходит вплоть до  $x = 0.4$ . Методом EDX для состава  $x=0.4$  было определено соотношение катионов, которое в пределах погрешности совпало с соотношением заложенным при синтезе. Рентгенограммы образцов были проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a \approx a_p\sqrt{2}$ ,  $b \approx 20,6$ ,  $c \approx a_p\sqrt{2}$  ( $a_p$  – параметр перовскитной субъячейки). Электронномикроскопическое исследование показало для всех образцов наличие модулированной сверхструктуры с вектором модуляции  $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^*$ , структуры соединений относятся к (3+1)-мерной пространственной группе  $Xmm2(\alpha 00)0s0$  ( $X = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ ), в примитивном базисе  $Fmm2(\alpha 10)0s0$ ). Изменение содержания Mg и кислорода приводит к изменению  $\alpha$ -компоненты вектора модуляции таким образом, что  $x = 2(1-2\alpha)$ , таким образом формула соединений может быть записана как  $\text{Ba}_4\text{In}_{4+4\alpha}\text{Mg}_{2-4\alpha}\text{O}_{12+2\alpha}$ . Была предложена структурная модель, описывающая аниондефицитные слои структур как чередующиеся вдоль оси  $a$  ленты из тетрагональных пирамид и тригональных бипирамид, причем толщина лент связана с  $\alpha$ -компонентой вектора модуляции. Методом Ритвельда было проведено уточнение структур и, соответственно,  $\alpha$ -компонент векторов модуляции, уточненные значения которых совпали с теоретическими.

Интересным упорядочением анионных вакансий, возникающим за счет упорядочения катионов стронция и РЗЭ в А-подрешетке, обладают соединения  $\text{Sr}_3\text{RCO}_4\text{O}_{10.5}$ , названные 314-фазами. В работе была поставлена задача получить новые упорядоченные железосодержащие 314-фазы и изучить упорядочение анионных вакансий в данных соединениях. Образцы состава  $\text{Sr}_3\text{RFe}_4\text{O}_{10.5}$  ( $R=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ) были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Образцы были исследованы методом РФА, просвечивающей электронной микроскопии, ТГА, мессбауэровской спектроскопии. Параметры перовскитной субъячейки коррелируют с радиусом РЗЭ, параметры

сверхструктурной ячейки составляют  $a \approx b \approx 2\sqrt{2} a_{\text{пер}} \approx 11.3 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 4c_{\text{пер}} \approx 16 \text{ \AA}$ . По результатам мессбауэровской спектроскопии установлено, что атомы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в трех неэквивалентных позициях: тетраэдр, пентагональный полиэдр, октаэдр. При комнатной температуре соединения являются магнитно упорядоченными. Для железосодержащих 314-фаз предложена структурная модель.

#### **Публикации выпускника:**

1. Хан О.Ю., Абакумов А.М., Розова М.Г., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и исследование твердых растворов  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-x/2}$* . V Школа-семинар “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”, 18-22 сентября 2005, сб. тезисов с.87.
2. Artem M. Abakumov, Marta D. Rossell, Olga Yu. Gutnikova, Gustaaf Van Tendeloo, Evgeny V. Antipov, Lyudmila S. Leonova, Yury A. Dobrovolsky *Superspace description and crystal structures of the  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-x/2}$  solid solutions*. **Chemistry of materials**, в печати.
3. Гутникова О.Ю. *Твердые растворы  $\text{Ba}_4\text{In}_{6-x}\text{Mg}_x\text{O}_{13-x/2}$  с несоразмерно модулированной структурой*. VII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”, 23-25 ноября 2007, сб. тезисов с.12.



# Синтез коллоидных квантовых точек CdTe и CdTe/CdSe

*Дирин Д.Н.*

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

Нанокристаллы полупроводников (квантовые точки, КТ) демонстрируют отличные от объемного материала квантово-размерные свойства. Большой интерес представляют квантовые точки, стабилизированные органическими молекулами (коллоидные КТ). Обладающие оптическими свойствами, зависящими от размера, большими коэффициентами экстинкции и высокой фотостабильностью, коллоидные КТ исключительно интересны для создания лазеров, светодиодов, оптоэлектронных преобразователей, маркеров, в том числе и для биологических объектов.

Целью настоящей работы было исследование закономерностей формирования и роста квантовых точек CdTe и квантовых точек типа ядро/оболочка CdTe/CdSe, анализ влияния параметров синтеза на размер и оптические свойства получаемых квантовых точек, изучение оптических свойств квантовых точек ядро/оболочка CdTe/CdSe в зависимости от толщины оболочки.

Квантовые точки получены коллоидным методом в неполярном органическом растворителе с использованием олеиновой кислоты как стабилизатора. Для получения ядер CdTe и наращивания оболочки CdSe использовали различные режимы пересыщения.

Квантовые точки CdTe со средним размером 3-4,5 нм и степенью монодисперсности 5-10% синтезированы в интервале температур роста 120-240°C. С использованием метода спектроскопии поглощения получена информация об изменении размера и концентрации квантовых точек в ходе синтеза. Показано, что формирование квантовых точек включает три стадии: появление интермедиата, образование зародышей CdTe и последующий рост зародышей. Установлено уменьшение продолжительности стадии зародышеобразования при увеличении температуры. Рассчитана энергия активации зародышеобразования для интервала температур 160-240°C, равная 52 кДж/моль. Показано, что константа скорости роста, рассчитанная в рамках кинетической модели роста, варьируется в диапазоне 0,9-2,7 нм/с для температур 160-240°C.

На ядрах CdTe синтезированы серии квантовых точек типа ядро/оболочка с толщиной оболочки CdSe до 1.5 нм. Изучение спектров поглощения образцов CdTe/CdSe в ходе роста оболочки CdSe показало постепенное уменьшение интенсивности  $1S_e-1S_h$  полосы поглощения, соответствующее уменьшению перекрывания волновых функций электрона и дырки. При этом люминесценция, отвечающая рекомбинации электрон-дырочной пары, сохраняется, и ее максимум переходит в ИК-диапазон, достигая области 850 нм, что больше, чем длина волны люминесценции объемного CdTe. Характерное время люминесценции увеличивается с 1.5 нс для ядра CdTe до 9.0-12.5 нс в квантовых точках CdTe/CdSe. Совокупность этих фактов позволяет говорить о пространственном разделении носителей заряда, отвечающем переходу тип I – тип II. В рамках приближения эффективных масс проведена оценка толщины оболочки, при которой происходит

переход тип I-тип II. Получена зависимость интеграла перекрытия волновых функций электрона и дырки от радиуса ядра и толщины оболочки.

Предварительные исследования показали возможность применения квантовых точек типа ядро/оболочка CdTe/CdSe в качестве биомаркеров для флуоресцентной диффузионной томографии глубоких тканей животных.

#### **Публикации выпускника:**

1. Дирин Д.Н. Коллоидные квантовые точки ядро/оболочка CdTe/CdSe как активный элемент солнечной батареи. **VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 23-25 ноября 2007, Звенигород, сборник тезисов, с.8.
2. Дирин Д.Н., Дорофеев С.Г., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Васильев Р.Б. *Процессы разделения зарядов и фотоотклик в системе коллоидные квантовые точки CdSe, CdTe – проводящая полупроводниковая матрица SnO<sub>2</sub>*. **VII Российской конференция по физике полупроводников**, 31 сентября-5 октября 2007 г., Екатеринбург, сборник тезисов, с.296.
3. Dirin D.N., Dorofeev S.G., Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Vasiliev R.B. *Photoresponse of colloidal quantum dots - conducting SnO<sub>2</sub> matrix composite*. **The international conference Molecular and Nanoscale Systems for Energy Conversion (MEC-2007)**, October 1-3 2007, Moscow, Russia, proceedings of the conference, p. 88.
4. Васильев Р.Б., Дирин Д.Н., Дорофеев С.Г., Жуков Е.А. *Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек типа ядро/оболочка CdTe/CdSe*. **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 23-28 сентября 2007 г., сб. тезисов, с.25.
5. Argyrakis P., Lidsky V., Vasiliev R., Dirin D., Zalunin V., Vitukhnovsky A. *Blinking as a tool of quantum dot OLEDs studies*. **27th international conference EuroDisplay-2007**, September 17-20 2007, Moscow, Russia, proceedings of the conference, S8-4, 151-154.
6. Дирин Д.Н. *Переход между режимами локализации в коллоидных гетероструктурах типа ядро/оболочка CdTe/CdSe*. **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2007»**, 11-14 апреля 2007, Москва, сборник тезисов, секция «Химия», с.238.
7. Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Дирин Д.Н., Тананаев П.Н., Козловский В.Ф. *Кристаллы упорядоченных сверхрешеток на основе коллоидных квантовых точек CdTe и CdSe*. **XII национальная конференция по росту кристаллов**, 23-27 октября 2006, Москва, сборник тезисов.
8. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Интерпретация оптических свойств коллоидных гетероструктур типа ядро/оболочка на основе халькогенидов кадмия*. **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 3-4 июля 2006, Москва, сб. тезисов, с.160.
9. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Оптические свойства коллоидных гетероструктур типа ядро-оболочка на основе халькогенидов кадмия*. **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов - 2006»**, 12-15 апреля 2006, Москва, сборник тезисов, секция «Химия», с.112.

10. Turchin I.V., Balalaeva I.V., Vasil'ev R.B., Zlomanov V.P., Plehanov V.I., Orlova A.G., Zagaynova E.V., Kamensky V.A., Kleshnin M.S., Shirmanova M.V., Dorofeev S.G., Dirin D.N. *Imaging of QDs-labeled tumors in small animals by fluorescence diffuse tomography*. **Laser Physics Letters**, 2006, 3(4), p.208-211.
11. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Оптические свойства коллоидных гетероструктур ядро-оболочка*. **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 18-22 ноября 2005, Звенигород, сборник тезисов, с.19.
12. Васильев Р.Б., Дорофеев С.Г., Дирин Д.Н., Тананаев П.Н., Знаменков К.О. *Переход тип I – тип II в гетероструктурах ядро/оболочка CdTe/CdSe на основе квантовых точек*. **VII Российской конференция по физике полупроводников**, 2005, Звенигород, сборник тезисов, с.273.
13. Дирин Д.Н. *Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек халькогенидов свинца и кадмия*. **VI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 25-29 апреля 2005, Волгоград, сборник тезисов, с.29.
14. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Синтез и оптические свойства коллоидных гетероструктур ядро-оболочка на основе CdTe/CdSe*. **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 12-15 апреля 2005, Москва, сборник тезисов, с.418-419.
15. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Синтез и исследование коллоидных квантовых точек PbSe, стабилизированных олеиновой кислотой*. **VI всероссийская молодёжная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике**, 2004, Санкт-Петербург, сборник тезисов.
16. Дирин Д.Н., Васильев Р.Б. *Синтез и оптические свойства коллоидных квантовых точек PbSe, стабилизированных олеиновой кислотой*. **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 19-23 ноября 2004, Звенигород, сборник тезисов, с.15.
17. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsova T.A. *Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid*. **Mendeleev Commun.**, 2004, 14 (4), p.169-171.
18. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D., Kuznetsova T.A. *Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid*. **7-th International Workshop on High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**, September 2004, Moscow, Russia, p. P140.

# Синтез и физико-химические свойства твердых растворов $R\text{BaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$ ( $R = \text{La}, \text{Pr}$ ) и материалов на их основе

*Калитка В.С.*

Руководители: д.х.н., с.н.с. Горбенко О.Ю., асп. Зг/о Мельников О.В.

В настоящее время интенсивно развивается технология ВТСП-кабелей второго поколения. Такой кабель представляет собой слоистый композитный материал на основе биаксиально текстурированной металлической ленты, на которую наносится оксидный буферный слой, сверху которого осаждается эпитаксиальный ВТСП-слой. Материал буферного слоя должен быть: устойчив при низких парциальных давлениях кислорода, поскольку процесс нанесения буферного слоя происходит в восстановительной среде для предотвращения окисления металлической подложки, близок по структуре и параметрам решетки к  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  для обеспечения эпитаксиального роста слоя ВТСП, иметь металлический тип проводимости, близок по КТР к материалам слоистого композита.

По структурным характеристикам подходящим материалом для буферного слоя могут быть перовскитные манганиты РЗЭ. Однако они не обладают достаточной устойчивостью в восстановительной атмосфере. В данной работе предлагается использование в качестве материала буферного слоя манганитов РЗЭ с 50% замещением А-катиона барием ( $R_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ). В них возможно упорядочение катионов А-подрешетки ( $\delta \approx 0,5$ ), при синтезе в восстановительной атмосфере. Упорядоченные манганиты стабильны при более низких парциальных давлениях кислорода по сравнению с неупорядоченными.

Целью настоящей работы было получение упорядоченных и неупорядоченных манганитов РЗЭ ( $\text{La}, \text{Pr}$ ) и бария ( $R_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ ), изучение их устойчивости к восстановлению, магнитных и электрических свойств в виде керамических образцов, моделирование области стабильности упорядоченного состояния в зависимости от содержания кислорода методом молекулярной динамики, а также получение и характеристика структуры и свойств пленок на монокристаллических подложках и буферных слоев на ленте сплава Ni-W.

Манганиты редкоземельных элементов и бария в виде керамики синтезировали из растворов нитратов. Смесь растворов пропитывались обеззоленные бумажные фильтры, которые потом высушивались и сжигались. Полученный порошок прессовался и отжигался при различных парциальных давлениях кислорода при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 20 часов. Упорядоченные манганиты синтезировали при  $p(\text{O}_2) = 10^{-17} - 10^{-23}$  бар, неупорядоченные – при  $10^{-4} - 10^{-5}$  бар. Однофазность образцов и тип упорядочения контролировали рентгенографически. Ячейка упорядоченной фазы является тетрагональной, которая получается из кубической перовскитной ячейки удвоением параметра  $c$ . На зависимости магнитной восприимчивости от температуры для образцов упорядоченных манганитов присутствует 2 перехода: ферромагнитный и антиферромагнитный.

Изучение устойчивости полученных фаз к восстановлению проводили методом термического анализа при  $p(\text{O}_2) = 10^{-23}$  бар в диапазоне температур 25-

1080<sup>0</sup>С (скорость нагрева 2,5 – 10 град/мин). Ввиду большего различия в радиусах Pr и Ba по сравнению с La и Ba, манганит празеодима-бария имеет более высокую склонность к упорядочению. Этот эффект проявляется в термическом анализе: неупорядоченный манганит празеодима-бария упорядочивается уже при скорости нагрева 5 град/мин, а манганит лантана-бария претерпевает распад с выделением MnO.

Показано, что при нанесении пленок методом CVD на монокристаллические подложки (001) MgO, (001) SrTiO<sub>3</sub> и Ni-W металлические ленты, наблюдается ориентированный рост упорядоченных перовскитных манганитов.

#### **Публикации выпускника:**

1. Калитка В.С., Ботев А.Н., Горбенко О.Ю. *Изучение твердых растворов ZnO-FeO в тонкопленочном состоянии*. **X Международная Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 15-18 апреля 2003г., Москва, сб. тезисов, с. 390.
2. Калитка В.С. *Тонкие пленки твердых растворов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ZnO*. **XI Международная Научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 12-13 апреля 2004г., Москва, сб. тезисов, с. 307.
3. Калитка В.С. *Тонкие пленки твердых растворов Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ZnO*. **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем»**, 13-24 апреля 2004г., Москва, сб. тезисов, с. 60.
4. Калитка В.С., Мельников О.В., Горбенко О.Ю. *Изучение окислительно-восстановительных реакций на поверхности лент никелевых сплавов и буферных слоев (для технологии ВТСИ материалов II поколения)*. **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 3-4 июля 2006 г., Москва, сб. тезисов, с. 161.
5. Kalitka V.S., Korchak V.N. *Catalytic activity study of lanthanum manganite, doped by silver and barium*. **Autumn School on Material Science and Electron Microscopy 2007 “Microscopy – advanced tools for tomorrow materials”**, October 8<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup> 2007, Berlin, Book of abstracts, p.39.
6. Калитка В.С., *Синтез и физико-химические свойства твердых растворов LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (Ln = La, Pr, Sm) и материалов на их основе*. **Международная научная конференция «Физика и прогресс»**, 14-16 ноября 2007г., Санкт-Петербург, сб. тезисов, с. 80.
7. Калитка В.С., *Синтез и физико-химические свойства твердых растворов LnBaMn<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (Ln = La, Pr, Sm) и материалов на их основе*. **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 23-25 ноября 2007 г., Звенигород, сб. тезисов, с.13.

# Внутренние окислительно-восстановительные реакции в Mn - содержащих феррошпинелях

*Кирдянкин Д.И.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Кнотко А.В.

Процессы в твердых растворах, ведущие к образованию концентрационных неоднородностей (флуктуаций состава) или выделению новых фаз, являются перспективным методом модификации свойств неорганических материалов. В зависимости от механизма и глубины протекания, подобные превращения вызывают образование специфических микро- и наноструктур, во многих случаях улучшающих функциональные характеристики материала. Максимальная однородность распределения выделений в матричной фазе (важная для большого числа практических применений) может быть достигнута при гомогенном зародышеобразовании или в гомогенном (т.е. сопровождающемся небольшими атомными перестройками в большом объеме материала) твердофазном процессе. Для веществ, не имеющих, согласно фазовой диаграмме, возможности перехода без изменения состава в метастабильное состояние, в котором возможны гомогенные (в обозначенном выше значении этого термина) превращения, переход в указанное состояние может быть в ряде случаев осуществлен за счет диффузии в данное вещество компонента, коэффициент диффузии которого значительно выше, чем у других компонентов или формирование второй фазы затруднено кинетически (т.н. механизм внутренней твердофазной реакции). Наиболее легко реализуемы при этом реакции внутреннего окисления (или восстановления), в которых один из реагентов (или продуктов реакции) находится в газовой фазе.

Исследованные в данной работе твердые растворы на основе Mn - содержащих ферритов со структурой шпинели являются удобным модельным объектом для исследования влияния катионного состава и условий окисления на механизм реакции. Причем, вопрос возможности и условий протекания окисления по механизму внутренней твердофазной реакции в литературе не рассматривался. Поскольку в этой системе при окислении наблюдается диффузия не двух типов ионов с существенно разной подвижностью (что соответствует условиям протекания внутренней твердофазной реакции согласно), а поток ионов одного типа по присутствующим в кристалле вакансиям, скомпенсированный потоком электронов или дырок, внутреннее окисление в данном случае может реализовываться только за счет достаточно быстрой диффузии при относительно медленной реакции на границе фаз.

В результате выполнения работы комплексом физико-химических методов исследования были установлены условия (температура,  $pO_2$ , состав) протекания окисления и восстановления по механизму внутренней твердофазной реакции в шпинельных сложных оксидах  $Ni_xMn_{1-x}Fe_2O_4$  и  $Zn_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ , показана корреляция кинетики (и механизма) протекающих реакций с распределением разнозарядных катионов по структурным позициям.

## **Публикации выпускника:**

1. Knotko A.V., Garshev A.V., Pulkina M.N., Kirbyankin D.I., Geyer A.V., Putlayev V.I., Liu R.S. *The internal oxidation in solid solutions  $Bi_{2.1-x}Pb_xSr_{2-y}Ca_{1-z}Y_{y+z}Cu_2O_{8+d}$* . **Mendeleev Communication**, 2004, v.14, №4, p.181.

2. Garshev A.V., Knotko A.V., Pulkin M.N., Kirlyankin D.I., Geyer A.V., Putlayev V.I. *Internal oxidation in solid solutions  $Bi_{2.1-x}Pb_xSr_{2-y}Ca_{1-z}R_{y+z}Cu_2O_{8+d}$  ( $R = Y, Nd$  or  $La$ )*. **MRS symposium proceedings**, 2005, v.848, p.FF6.21.1.
3. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Путляев В.И. *Внутреннее окисление в твердых растворах  $Bi_{2.1-x}Pb_xSr_{2-y}Ca_{1-z}R_{y+z}Cu_2O_{8+d}$  ( $R = Y, Nd$  или  $La$ )*. **Неорганические материалы**, 2005, т.41, №8, с. 966 - 970.
4. Knotko A.V., Kirlyankin D.I., Kuznetsov A.V., Korolyov D.V., Garshev A.V., Putlayev V.I. *The homogeneity area of the solid solutions based on  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  with substitution of alkaline earth elements on  $La, Pr, Nd$* . **Abstracts of 9th European conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, Germany, 2003, 3-6.09. p.P082.
5. Knotko A.V., Garshev A.V., Pulkin M.N., Kirlyankin D.I., Geyer A.V., Putlayev V.I., Liu R.S. *Internal oxidation in solid solutions  $Bi_{2.1-x}Pb_xSr_{2-y}Ca_{1-z}R_{y+z}Cu_2O_{8+d}$  ( $R = Y, Nd$  or  $La$ )*. **Abstracts of 7-th International workshop «High - temperature superconductors and novell inorganic materials engineering»**, Moscow, 2004, 20-25.06. p. P12.
6. Garshev A.V., Knotko A.V., Pulkin M.N., Kirlyankin D.I., Chelpanov V.I., Meledin A.A., Putlayev V.I. *Effect of Pb-doping on microstructure and properties of Sr-hexaferrite*. **Abstracts of 10<sup>th</sup> European conference on solid state chemistry**, Sheffield, 2005, 29.08-01.09. p. P084.
7. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Челпанов В.И., Меледин А.А., Путляев В.И. *Внутреннее окисление ряда оксидных твердых растворов как метод создания нанокмполитов на их основе*. **Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы»**, Киев, Украина, 2005, 26-30 сентября, с.723-724.
8. Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Смирнов Е.А., Кирдянкин Д.И., Давыдова И.Б., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твердых растворов*. **Международная конференция «HighMatTech-2007»**, Киев, Украина, 2007, 15-19.10, с.250.

# Электропроводность керамических композитов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ .

*Климашин А.А.*

Руководители: д.ф.-м.н., зав.лаб. Белоусов В.В. к.х.н., с.н.с.  
Метлин Ю.Г.

Известно, что межфазные границы могут существенно влиять на транспортные свойства керамических композитов. В настоящее время наиболее полно изучено влияние межфазных границ «катионный проводник – изолятор», однако, межфазные границы «анионный проводник – изолятор» изучены недостаточно. В этой связи, целью данной работы является установление влияния межфазных границ «анионный проводник – изолятор» на электропроводность керамических композитов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  и  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ .

Композиты  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10,30,50\text{об.}\%\text{MgO}$  и  $\text{CaF}_2\text{-}20,30,40\text{об.}\%\text{MgO}$  синтезировали керамическим и дисперсоидным методами. Исходные вещества:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (осч),  $\text{CaF}_2$ (осч),  $\text{MgO}$ (осч, средний размер гранул 1 мкм и 70 нм). Микроструктуру композитов характеризовали методами материалографии (Struers) и сканирующей электронной микроскопии (LEO 1420). Электропроводность образцов измеряли четырёхзондовым методом на постоянном токе.

Обнаружено повышение электропроводности (по сравнению с чистым  $\text{CaF}_2$ ) как в обычных, так и в нанокompозитах  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ . Показано, что электропроводность нанокompозита  $\text{CaF}_2\text{-}30\text{об.}\%\text{MgO}$  более чем на два порядка величины выше, чем у чистого  $\text{CaF}_2$ . Электропроводность керамических композитов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  ниже, чем у чистого  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . На основании полученных экспериментальных данных сделан вывод о существенном влиянии межфазных границ на электропроводность керамических композитов  $\text{CaF}_2\text{-MgO}$ .

## **Публикации выпускника:**

1. Klimashin A.A., Belousov V.V. *Transport properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  composites*, **J. Eur. Ceram. Soc.** (submitted).



# Биорезорбируемые порошковые материалы на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$

Ковалёва Е.С.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., к.х.н., асс. Вересов А.Г.

Научный консультант: к.х.н., в.н.с. Фадеева И.В.

В настоящее время остро стоит проблема замены костной ткани, утерянной вследствие различных факторов (болезни, раковые опухоли, операции, травмы и др.). Оптимальным, широко используемым в клинической практике материалом считается синтетический гидроксиапатит кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП). Такой материал обладает рядом недостатков: низкой скоростью биорезорбции *in vivo*, слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани (остеоиндукцией).

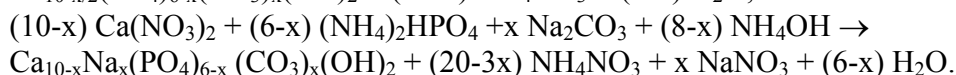
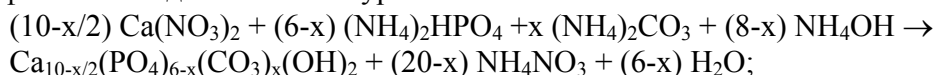
Одним из известных способов повышения резорбируемости и остеоиндукции является переход к химическому модифицированию гидроксиапатита. Известно, что в качестве изоморфных примесей в кристаллическую решетку ГАП могут входить различные катионы и анионы. По медико-биологическим причинам круг возможных допантов ограничен. С кристаллохимической точки зрения замена катиона или аниона эффективна для изменения энергии решетки кристалла и кислотно-основных свойств поверхности.

Перспективным считается материал на основе карбонатсодержащего гидроксиапатита  $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$  (КГА), который более точно воспроизводит состав костной ткани по сравнению с немодифицированным ГАП и обладает повышенной биорезорбцией вследствие микроискажений, возникающих при вхождении карбонат-иона в структуру апатита. Использование приема частичного замещения фосфатных групп в структуре гидроксиапатита позволяет увеличить растворимость биоматериала с целью получения биорезорбируемых имплантатов.

**Задача работы:** синтез Ca-Na-карбонатапатита заданного состава, исследование взаимосвязи: содержание  $\text{CO}_3^{2-}$  - микроструктура - растворимость, подготовка образцов для испытаний *in vivo*.

**Методы исследования:** РФА, ИК, ПЭМ, РЭМ, РСМА, БЭТ, ТГА/ДТА, ионометрия растворов (рН, рСа), АЭС с индуктивно-связанной плазмой (ИСП), волюмометрия.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился по стандартной жидкофазной методике согласно уравнениям:



Показано, что в результате образуется КГА смешанного А-Б типа (замещение на карбонатные группы происходит как в позиции ОН-групп – А-тип, так и в позиции  $\text{PO}_4^{3-}$  – Б-тип):  $\text{Ca}_{10-(x+y)}\text{Na}_{x+y}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-y}(\text{CO}_3)_y$ . Исследована термическая стабильность полученных порошков. Исследование биоактивности полученных материалов в модельных растворах показало большую биоактивность и резорбируемость модифицированных образцов по сравнению с

немодифицированным гидроксилapatитом. В ЦНИИС были проведены эксперименты *in vivo* по замещению дефекта бедренной кости крысы фракцией керамических гранул размером 300-500 мкм. Показано, что керамика из карбонатгидроксиapatита является биосовместимой, не токсичной. Новообразования костной ткани наблюдаются уже через 10 дней после имплантации.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектами РФФИ: 05-03-32768, 05-08-50256, 06-08-01112, 07-08-00576 и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОНТРАКТ № 02.513.11.3159, № 02.513.11.3160).

### **Публикации выпускника:**

1. Ковалева Е.С., Вересов А.Г., Соин А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Сравнительный анализ биоактивности материалов. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2007, №11, с. 72-76.
2. Синицина О.В., Вересов А. Г., Ковалева Е.С., Коленко Ю.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Получение гидроксиapatита гидролизом  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>*. **Известия Академии наук**, 2005, серия химическая, №1, с. 78-85.
3. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред. Вестник молодых ученых МГУ*, 2005, выпуск 2, с. 221-225.
4. Ковалева Е.С., Кузнецов А.В., Соин А.В., Вересов А.Г. *Исследование биоактивности материалов с использованием модельных сред. Доклады Академии наук*, 2005, т.405, №1, с. 1-4.
5. Ковалёва Е.С., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Сравнительный анализ биоактивности различных материалов с использованием модельных сред. I Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине»*, 21-22 ноября 2006, Москва, сб. тезисов, с. 70-71.
6. Ковалёва Е.С., Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Влияние сульфатного аниона на состав и микроморфологию кальцийфосфатной керамики. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 23-28 сентября 2007, Москва, сб. тезисов, с. 826.
7. Barinov S.M., Sergeeva N.S., Sviridova I.K., Kirsanova V.A., Achmetova S.A, Fadeeva I.V., Komlev V.S., Kovaleva E.S., Shvorneva L.I. *Porous magnesium-substituted hydroxyapatite granules for medical application. XVIII Mendeleev congress on general and applied chemistry*, 23-28 of September, 2007, Moscow, Book of abstracts, p. 608.
8. Barinov S.M., Gurin A.N., Komlev V.S., Fadeeva I.V., Kovaleva E.S., Smirnov V.S., Shvorneva L.I. *Porous ceramic carbonate-hydroxyapatite granules for medical application. XVIII Mendeleev congress on general and applied chemistry*, 23-28 of September, 2007, Moscow, Book of abstracts, p. 2033.
9. Kovaleva E., Veresov A., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Influence of sulphate on composition and micromorphology of calcium phosphate ceramics. XVIII Mendeleev congress on general and applied chemistry*, 23-28 of September, 2007, Moscow, Book of abstracts, p. 808.
10. Баринов С.М., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Фадеева И.В., Комлев В.С., Ковалёва Е.С., Шворнева Л.И., Куцев С.В. *Пористые керамические гранулы из магнийзамещённого гидроксиapatита для*

- заполнения костных дефектов. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 23-28 сентября 2007, Москва, сб. тезисов, с.632.
11. Баринов С.М., Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А., Фадеева И.В., Комлев В.С., Ковалёва Е.С., Шворнева Л.И., Куцев С.В. *Пористые керамические гранулы из магнийзамещённого гидроксиапатита для заполнения костных дефектов. XVIII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов»*, 23-25 октября 2007, Обнинск, сб. тезисов, с. 76.
  12. Ковалёва Е.С. *Сравнительный анализ биоактивности материалов с использованием модельных растворов. XVI Менделеевская конференция молодых ученых*, 24-28 апреля 2006, Уфа, сб. тезисов, с.23-24.
  13. Ковалёва Е.С. *Исследование биоактивности материалов на основе фосфатов кальция. Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем» посвященный памяти лауреата Нобелевской премии И.Р. Пригожина*, 13-24 апреля 2004, Москва, сб. тезисов, с. 64.
  14. Шабанов М.П., Ковалёва Е.С. *Кинетика осаждения гидроксилатапатита в водных растворах. XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007»*, 11-14 апреля 2007, Москва, МГУ, материалы конференции, с. 258.
  15. Ковалёва Е.С. *Влияние сульфатного аниона на состав и микроморфологию продуктов реакции спекания гидроксилатапатита. XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007»*, 11-14 апреля 2007, Москва, МГУ, материалы конференции, с. 228.
  16. Ковалёва Е.С. *Кинетика осаждения гидроксилатапатита в водных растворах. XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»*, 12-15 апреля 2006, Москва, МГУ, материалы конференции, с. 426.
  17. Ковалёва Е.С. *Сравнительный анализ биоактивности материалов с использованием модельных сред. XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»*, 12-15 апреля 2005, Москва, МГУ, материалы конференции, с. 432-433.
  18. Ковалёва Е.С. *Исследование биоактивности материалов на основе фосфатов кальция. XI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»*, 12-15 апреля 2004, Москва, МГУ, сб. тезисов, с. 310.
  19. Ковалёва Е.С. *Гидролиз трикальциевого фосфата. X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»*, 15-18 апреля 2003, Москва, МГУ, материалы конференции, с. 393.
  20. Ковалёва Е.С., Шабанов М.П. *Биорезорбируемые порошковые материалы на основе  $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$ . VII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 23-25 ноября 2007, Звенигород, сб. тезисов, с. 19.
  21. Ковалёва Е.С., Соин А.В. *Кинетика осаждения гидроксилатапатита в водных растворах. VI Школа молодых учёных «Актуальные проблемы*

- современной неорганической химии и материаловедения», 24-26 ноября 2006, Москва, сб. тезисов, с. 8.
22. Ковалёва Е.С., Перистый А.А. *Модельные среды для проверки биоактивности различных материалов. VI Школа молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 24-26 ноября 2006, Москва, сб. тезисов, с. 9.
23. Ковалёва Е.С., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Анализ биоактивности материалов с использованием биомиметических модельных сред. V Школа-семинар молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 18-22 ноября 2005, Звенигород, сб. тезисов, с. 34.
24. Ковалёва Е.С. *Сравнительный анализ биоактивности различных материалов с использованием модельных сред. III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике*, 3-4 июля 2006, Москва, ИОНХ РАН, сб. тезисов, с. 94-96.
25. Ковалёва Е.С. *Влияние сульфатного аниона на состав и микроморфологию продуктов реакции спекания гидроксиапатита. Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова*, 23 января 2007, Москва, сб. тезисов, с. 24.

# Изучение взаимодействия компонентов в тройной системе Ce-Pd-Si при 800°C

*Липатов А.В.*

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Грибанов А.В.

На протяжении последних трех десятилетий не ослабевает внимание исследователей к интерметаллическим соединениям редкоземельных элементов с переходными металлами. Среди них особенно выделяются соединения церия, которые из-за сложного характера взаимодействия электронов на уровне Ферми с сильно локализованными 4f электронами атомов Ce, обладают ярко выраженными аномальными физическими свойствами, такими как Кондо-эффект, тяжелофермионное состояние вещества, сосуществование сверхпроводимости и магнитного порядка, флуктуации валентности атомов Ce. Результаты изучения и объяснения этих явлений могут составить весомое дополнение в современное материаловедение и теорию твердого тела.

Целью настоящей работы было исследование взаимодействия компонентов в тройной системе Ce-Pd-Si, поиск новых тройных соединений, изучение их кристаллической структуры и физических свойств.

Исследование выполнено на 115 образцах системы Ce-Pd-Si. Сплавы синтезировались методом электродуговой плавки, приводились в состояние термодинамического равновесия при температуре 800 °С и изучались методами физико-химического анализа: порошковым методом рентгеновской дифракции и методом рентгеноспектрального микроанализа. На основе полученных данных построено изотермическое сечение тройной системы Ce-Pd-Si при 800 °С. В ходе исследования было обнаружено новое тройное интерметаллическое соединение  $Ce_3Pd_4Si_4$  и методом монокристаллической рентгеновской дифракции определена его кристаллическая структура. Структура другого нового тройного соединения  $Ce_3PdSi_3$  была определена по данным порошковой рентгеновской дифракции. В системе Ce-Pd-Si также обнаружены другие неизвестные ранее фазы  $Ce_8Pd_{46}Si_{46}$ ,  $Ce_{22}Pd_{67}Si_{11}$  и уточнен состав фазы  $Ce_{29}Pd_{49}Si_{22}$ . Установлена родственность между кристаллическими структурами соединений  $Ce_3Pd_4Si_4$ ,  $Ce_3PdSi_3$  и  $CePd_2Si_2$  и проанализирована взаимосвязь структур соединений  $Ce(Pd_xSi_{1-x})_2$  со структурами типа  $AlB_2$  и  $ThSi_2$ . Уточнены границы области гомогенности фазы  $CePd_{2-x}Si_{2+x}$ .

## **Публикации выпускника:**

1. Griбанov A., Tursina A., Murashova E., Seropegin Y., Rogl P., Kaldarar H., Lackner R., Bauer E., Hilscher G., Michor H., Lipatov A. *New orthorhombic modification of equiatomic CePdAl*. **15<sup>th</sup> International Conference on Solid Compounds of Transition Elements**, 15-20 July, 2006, Krakow, Poland, Book of Abstracts, p. 25.
2. Lipatov A.V., Skornyakova O.V., Grytsiv A.V., Griбанov A.V., Seropegin Y.D., Rogl P. *Homogeneity ranges of  $AlB_2$  and  $ThSi_2$  type structures in  $Ce(Pd_xSi_{1-x})$* . **X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds**, 17-20 September, 2007, Lviv, Ukraine, Book of abstracts, p. 52.
3. Shlyahtin A.V., Lipatov A.V., Seropegin Y.D., Rogl P. *Homogeneity range of  $CePd_{2-x}Si_{2+x}$  ( $0 < x < 0.275$ )*. **X International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds**, 17-20 September, 2007, Lviv, Ukraine, Book of abstracts, p. 53.

# Перовскитоподобные оксиды переходных металлов со смешанным типом проводимости

*Ломаков М.В.*

Руководитель: к.х.н., доц. Истомина С.Я.

В настоящее время активно ведется изучение различных оксидов переходных металлов со смешанным типом проводимости. Соединения с такими свойствами могут использоваться в качестве компонентов различных электрохимических устройств: катодов твердооксидных топливных элементов, мембран для отделения кислорода, кислородных насосов. Вместе с тем, возможные применения накладывают ряд дополнительных требований и ограничений на такие материалы.

Целью данной работы являлся синтез, изучение кристаллической структуры и физических свойств некоторых сложных оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой. В качестве объектов исследования были выбраны сложные оксиды  $BaY_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ ),  $Sr_4Fe_6O_{12+\delta}$  ( $\delta=0.66, 0.8$ ) и  $(Sr,Sm)_3(Mn,Co)_2O_{7-\delta}$ . При синтезе изученных фаз использованы разнообразные методы, такие как стандартный керамический, цитратный и золь-гель. Показаны преимущества и недостатки каждого из них.

В качестве методов исследования структур использовали рентгеновскую и электронную дифракцию, а также электронную микроскопию высокого разрешения. Кислородное содержание новых фаз определяли методом иодометрического титрования, а катионный состав - при помощи локального рентгеноспектрального анализа. Температурная зависимость кислородного содержания оксидов исследована при помощи термогравиметрии. Измерены ключевые физические свойства фаз, важные для их практического использования в высокотемпературных электрохимических устройствах, такие как кислородная проницаемость мембран, высокотемпературная электропроводность, коэффициенты термического расширения.

Показано, что  $BaY_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ ) имеют идеальную кубическую ячейку перовскита. Для  $Sr_4Fe_6O_{12+\delta}$  ( $\delta=0.66, 0.8$ ) при помощи рентгеновских и электронно-микроскопических исследований обнаружены различные типы сверхструктурного упорядочения. В соединении  $Sr_{1.4}Sm_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$  установлено наличие искажения структуры 2-го гомолога ряда Раддлсдена-Поппера путем поворота кислородных октаэдров в перовскитном блоке.

Для сложных оксидов  $BaY_xCo_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 0.4$ ) измерена кислородная проницаемость на мембранах различной толщины. Сделано предположение о диффузионно-контролируемом механизме кислородной проницаемости. Полученные значения проницаемости составили до  $3,2 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>2</sup>/сек при 950°C.

Для соединений  $(Sr,Sm)_3(Mn,Co)_2O_{7-\delta}$  измерены коэффициенты термического расширения и высокотемпературная электропроводность. Показано снижение КТР для анизотропных перовскитоподобных структур по сравнению с идеальной кубической структурой при сохранении приемлемых значений электропроводности.

Проделанная работа позволяет делать выводы о взаимосвязи структуры перовскитоподобных оксидов и некоторых их свойств. Часть результатов о структурах соединений создает базу для дальнейших исследований механизмов ионного транспорта в таких веществах. Обсуждены возможности практического применения полученных соединений.

**Публикации выпускника:**

1. Rossell, M. D.; Abakumov, A. M.; Van Tendeloo, G.; Ломаков, М. В.; Istomin, S. Ya.; Antipov, E. V. *Transmission Electron Microscopic Study of the Defect Structure in  $Sr_4Fe_6O_{12+x}$  Compounds with Variable Oxygen Content.*, **Chemistry of Materials**, 2005; 17(18), p. 4717-4726.
2. Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Новые сложные оксиды кобальта  $Ba(Co_{1-x}Y_x)O_{3-y}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )*. «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 19-23 ноября 2004г, Звенигород. Программа лекций и тезисы докладов, с. 33.
3. Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Новые сложные оксиды кобальта  $Ba(Co_{1-x}Y_x)O_{3-y}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )*. «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 18-22 ноября 2005г, Звенигород. Программа лекций и тезисы докладов, с 47.
4. Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Новые сложные оксиды кобальта  $Ba(Co_{1-x}Y_x)O_{3-y}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, 12-15 апреля 2005 г., Москва. Тезисы докл., секция Химия, с. 86.
5. Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Новые сложные оксиды кобальта  $Ba(Co_{1-x}Y_x)O_{3-y}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )*. **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, 12-15 апреля 2006 г., Москва. Тезисы докл., секция Химия, с. 122.
6. Ломаков М.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Новые сложные оксиды кобальта  $Ba(Co_{1-x}Y_x)O_{3-y}$  ( $0.15 \leq x \leq 0.33$ )*. «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 24-26 ноября 2006г, Москва. Программа лекций и тезисы докладов, с 16.
7. Ломаков М.В., Курлов А.В., *Сложные оксиды кобальта в качестве материалов катодов твердооксидных топливных элементов*. «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 23-25 ноября 2007г, Звенигород. Программа лекций и тезисы докладов, с 27.

# Исследование адсорбции ПАВ на границах раздела жидкость-газ и жидкость-твердое тело с помощью атомарного трития

*Ломакова Е.В.*

Руководители: м.н.с., Тясто З.А., к.х.н., доц., Бадун Г.А.

В настоящее время для изучения структурной организации сложных молекулярных систем, в том числе и адсорбционных слоев поверхностно-активных веществ (ПАВ), используют бомбардировку исследуемых объектов атомами трития, получаемыми при термической каталитической диссоциации молекул трития на вольфраме. В данной работе рассматривается возможность использования атомарного трития как инструмента для исследования структурной организации ПАВ на границе раздела фаз.

Цели настоящей работы: разработка методики определения потока «горячих» атомов трития на отдельные участки реакционного сосуда; исследование адсорбции ПАВ на границах раздела жидкость-газ и жидкость - твердое тело; получение изотерм адсорбции неионогенного ПАВ на полимерных подложках.

В работе использовали ПАВ различной природы: катионные, анионные и неионогенные. Меченые вещества получали, используя метод термической активации трития, подобрав оптимальные условия введения метки с помощью полиэтиленового монитора.

Разработана методика исследования ПАВ на границе раздела жидкость-газ. Получена зависимость коэффициента ослабления от концентрации ПАВ, найдено, что адсорбционные слои додецилсульфата натрия (SDS) ослабляют поток атомов трития от 3,4 до 8,5 раз. Исследовано влияние длины углеводородных хвостов алкилтриметиламмоний бромидов, меняющихся в диапазоне C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>. Получено, что основной вклад в ослабление потока вносят гидрофильные головки, влияние длины углеводородного хвоста оказалось слабым, что хорошо согласуется со структурной организацией адсорбционных слоев этих веществ.

Впервые были получены изотермы адсорбции неионогенного ПАВ (Бридж-35) на полимерных подложках. При концентрации до ККМ наблюдается Лэнгмюровский характер изотерм, при превышении ККМ - полимолекулярная адсорбция. При исследовании адсорбции ПАВ на границе жидкость - твердое тело был использован метод автордиографии. Комбинированный подход с использованием меченных тритием веществ и обработка исследуемых объектов атомарным тритием позволил получить информацию о равномерности нанесения адсорбционных слоев ПАВ на полимерные подложки, а из данных по проницаемости этих слоев для атомов трития удалось сделать предположения об их структурной организации. Было показано, что при адсорбции ПАВ из растворов концентрации выше ККМ на поверхности твердых подложек образуются неоднородные покрытия (так называемые островковые структуры).

## **Публикации выпускника:**

1. Михалина Е.В., Кузьмичева О.Н. *Мониторинг потока атомов трития в реакторе с плоским дном в методе термической активации трития.*



- Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2003»**, 15-18 апреля 2003 г., Москва, сб. тезисов, секция химия. Т.2, с.325.
2. Михалина Е.В., Бадун Г.А. *Изменение реакционной способности атомарного трития (1500-2000 К) при столкновениях с холодными стенками (77 К). Исследование с помощью полиэтиленового монитора.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2004»**, 12-15 апреля 2004 г., Москва, сб. тезисов, секция химия. Т.1., с. 151.
  3. Бадун Г.А., Тясто З.А., Михалина Е.В. *Определение доли атомов трития, вступающих в реакцию с полиэтиленом при первом столкновении, в методе термической активации.* **XVI Всероссийский Симпозиум «Современная химическая физика»** 20 сентября-1 октября 2004 г., Туапсе, сб. тезисов, с. 118.
  4. Михалина Е.В., Чернышева М.Г., Тясто З.А. *Ослабление потока атомов трития адсорбционными слоями алкилтриметиламмоний бромидов.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2005»**, 12-15 апреля 2005 г., Москва, сб. тезисов, секция химия. Т.2., С. 119.
  5. Бадун Г.А., Волкова С.В., Кузьмичева О.Н., Михалина Е.В., Тясто З.А.. *Мониторинг потока «горячих» атомов трития в методе термической активации.* **Радиохимия**, 2005, № 2, Т. 47, С. 178-181.
  6. Badun G.A., Chernysheva M.G., Mikhailina E.V., Pozdnyakova V.Yu., Tyasto Z.A., Fedoseev V.M. *Investigations of nonequilibrium processes in the interaction of hot tritium atoms generated on tungsten filaments with cooled solid targets: probability of reaction during first collision and characteristic size of reaction zone.* **7th Russian-Finnish Symposium on Radiochemistry “Modern Problems of Radiochemistry – 2005”**, November 16 - 18, 2005, Saint-Petersburg, Russia, Proceed., P.59-60.
  7. Михалина Е.В. *Проницаемость адсорбционных слоев додецилсульфата натрия атомарным тритием.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006»**, 12-15 апреля 2006 г., Москва, сб. тезисов, секция химия, Т.1, с. 94.
  8. Бадун Г.А., Михалина Е.В., Тясто З.А.. *Определение вероятности реакции атомов трития с полиэтиленом при первом соударении в условиях метода термической активации.* **Радиохимия**, 2006, № 5, Т. 48, с. 468-469.
  9. Михалина Е.В., Тясто З.А., Бадун Г.А., Федосеев В.М.. *Проницаемость адсорбционных слоев ПАВ атомарным тритием.* **Пятая Российская Конференция по радиохимии «Радиохимия 2006»**, 23-27 октября 2006 г., Дубна, сб. тезисов, с. 328-329.
  10. Михалина Е.В. *Проникновение реакционных атомов трития через адсорбционные слои ПАВ, нанесенные на полимерные подложки.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007»**, 11-14 апреля 2007 г., Москва, сб. тезисов секция химия, с. 396.
  11. Тясто З.А., Михалина Е.В., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. *Неравновесные процессы при взаимодействии горячих атомов трития с охлажденными твердыми мишенями. Ослабление потока атомов трития адсорбционными*

слоями бромидов алкилтриметиламмония. *Радиохимия*, 2007, № 2, Т. 49, с. 163-165.

12. Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Тясто З.А., Михалина Е.В. *Исследование адсорбции ПАВ с помощью атомарного трития. XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»*, 2007, Казань, сб. тезисов, с. 20.
13. Тясто З.А., Михалина Е.В., Коробков В.И., Бадун Г.А. *Адсорбция неионогенных ПАВ на гидрофобных подложках: исследование с помощью тритиевой метки. XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем»*, 2007, Казань, с.240.
14. Badun G.A., Chernysheva M.G., Tyasto Z.A., Mikhailina E.V. *Studying of structural organization of surface layers of solids by atomic tritium. Международный симпозиум по современной радиохимии «Радиохимия: достижения и перспективы» в рамках XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 23-28 сентября 2007 г., Москва, сб. тезисов, Т.5. С. 263.*

# Влияние микроморфологии на электрохимические характеристики нанокристаллического $\text{CeO}_2$

*Макаев С.В.*

Руководитель: к.х.н., н.с. Брылёв О.А.

Диоксид церия является перспективным материалом для создания ионных проводников, катализаторов, сенсоров, фильтров УФ-излучения, кроме того он выступает в качестве компонента современных твердотельных топливных элементов и трехмаршрутных катализаторов. Сравнительно недавно было показано, что  $\text{CeO}_2$  может быть использован в качестве анодного материала для литиевых источников тока. Необходимо подчеркнуть, что в большинстве приложений необходимо использовать нанокристаллический диоксид церия с заданными размерами частиц, удельной поверхностью и степенью агрегации.

Целью настоящего исследования является изучение влияния вышеперечисленных факторов на электрохимические характеристики  $\text{CeO}_2$ . Для получения диоксида церия был выбран метод осаждения аммиаком из раствора нитрата церия (III) в водно-спиртовой смеси (вода/изопропанол и вода/этанол). В ходе выполнения дипломной работы были решены следующие задачи:

- 1) исследование влияния параметров осаждения  $\text{CeO}_2$  раствором аммиака из водно-спиртовых растворов нитрата церия (III) на его микроморфологию;
- 2) изучение влияния микроморфологии (размеров и агрегации) полученных порошков на процессы интеркаляции-деинтеркаляции лития.

Результаты рентгенофазового анализа образцов (РФА) свидетельствуют о том, что при осаждении аммиаком из водно-спиртовых растворов формируется практически однофазный диоксид церия со структурой флюорита. По данным термогравиметрического анализа при нагревании образцов  $\text{CeO}_2$ , полученных из водно-спиртовых растворов (соотношение «изопропанол:вода» 1:1 и 19:1) с концентрациями  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  0.02M, 0.08M, 0.3M, 0.8M потеря массы наблюдается при температурах до 1100°C. Основная потеря массы происходит до 400°C, и, видимо, связана с удалением сорбированной воды. Размеры областей когерентного рассеяния растут с увеличением концентрации  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (с 3 нм при концентрации 0.02M до 13 нм при концентрации 0.8M) и практически не зависят от соотношения «изопропанол:вода», что также подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Из данных по низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ) следует, что с увеличением концентрации исходного нитрата церия увеличивается диаметр межкристаллитных пор, но уменьшается удельная поверхность синтезируемых порошков. Размер частиц, рассчитанный по данным ВЕТ, практически совпадает с данными, полученными с использованием РФА и ПЭМ.

Электрохимические исследования проводили методом гальваностатического циклирования в ячейке с литиевым катодом, литиевым электродом сравнения и анодом, состоящим из 80%  $\text{CeO}_2$ , 10% поливинилиденфторида и 10% ацетиленовой сажи. В качестве электролита использовался 1M  $\text{LiClO}_4$  в смеси «пропиленкарбонат-диметоксиэтан». Результаты электрохимических экспериментов по интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития показали, что размер частиц диоксида церия оказывает значительное влияние на емкость электродов на

основе  $\text{CeO}_2$ . Начальная ёмкость соответствует внедрению  $\sim 0.2$  моль  $\text{Li}^+$  на 1 моль  $\text{CeO}_2$  при размере частиц последнего  $\sim 7-8$  нм. Было установлено, что начальная разрядная ёмкость анодов на основе  $\text{CeO}_2$  возрастает с 26 мАч/г до 54 мАч/г при уменьшении размеров частиц с 11 до 5 нм.

**Публикации выпускника:**

1. Брылёв О.А., Макаев С.В., Ванцев А.С. *Исследование процессов фазообразования в системе Li-Ti-O. VI Всероссийская конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалов)»*, Воронеж, 15-19 октября 2007 г.

# Гетерометаллические РЗЭ(III)-Ni(II) координационные соединения: поиск новых прекурсоров никелатов РЗЭ

*Макаревич А.М.*

Руководители: д.х.н., в.н.с. Кузьмина Н.П., к.х.н. Самойленков С.В.

4f-3d гетерометаллические координационные соединения (ГМКС) представляют интерес не только как объекты координационной химии, но и в связи с их использованием в качестве прекурсоров при синтезе сложных оксидных материалов со структурой перовскита. Сохранение высокой степени гомогенизации и точной стехиометрии металлов-компонентов в случае использования ГМКС позволяет значительно увеличить скорость формирования оксидной фазы и понизить температуру этого процесса, что особенно важно в случае оксидов, неустойчивых при высоких температурах. Примером таких соединений являются никелаты РЗЭ ( $\text{LnNiO}_3$ ), трудность получения которых связана с неустойчивостью состояния Ni(III). Стабильность никелатов уменьшается по ряду РЗЭ, при этом, начиная с никелата самария, их невозможно получить в объемном виде при нормальном давлении.

Данная работа посвящена выявлению роли РЗЭ(III)-Ni(II) ГМКС в процессе образования тонких пленок никелатов РЗЭ. Она включает в себя синтез и характеристику ГМКС методами рентгенофлуоресцентного, ИК спектроскопического, элементного (C, H, N), рентгенофазового, термогравиметрического и рентгеноструктурного анализа, а также подбор метода осаждения тонких пленок  $\text{LnNiO}_3$  в зависимости от свойств полученных комплексов и характеристику пленок никелатов РЗЭ методами рентгенофазового, рентгеноспектрального микроанализа и сканирующей электронной микроскопии. В работе исследованы прекурсоры следующих типов: (1) комплексонаты  $\text{LnNi}(\text{DTPA})$  ( $\text{H}_5\text{DTPA}$  – диэтилентриаминпентауксусная кислота), в которых ионы РЗЭ и никеля объединены в полимерные цепи за счет мостиковых карбоксильных групп полидентатного лиганда  $\text{DTPA}^{5-}$ ; (2) комплексы  $\text{Ni}(\text{SB})\text{LnL}_3$  на базе O,N-донорных оснований Шиффа ( $\text{H}_2\text{SB}$ ), в которых «лиганды» Ni(SB) за счет стерически доступных донорных атомов кислорода насыщают координационную сферу РЗЭ в  $\text{LnL}_3$  – соединениях с лигандами  $\text{L}^-$  низкой дентатности.

ГМКС  $\text{Ni}(\text{SB})\text{Ln}(\beta\text{-dik})_3$  с фторированными  $\beta$ -дикетонатами РЗЭ обладают уникальной способностью переходить в газовую фазу без разложения. Однако при высоких температурах ( $>400^\circ\text{C}$ ) происходит их диссоциация на монOMETаллические компоненты, что приводит к нарушению стехиометрического соотношения между металлами-компонентами. Изучена возможность синтеза оксидных пленок из летучих ГМКС при низких температурах ( $<350^\circ\text{C}$ ) с использованием метода MOCVD с парами воды. Определены оптимальные параметры нанесения пленок с соотношением  $\text{Nd}/\text{Ni} = 1$  (прекурсоров  $\text{NdNiO}_3$ ).

В случае комплексонатов  $\text{LnNi}(\text{DTPA})$  и ГМКС состава  $\text{Ni}(\text{SB})\text{Ln}(\text{NO}_3)_{3-x}(\text{MeCOO})_x$  ( $x = 1-3$ ) для получения пленок никелатов РЗЭ на подложках  $\text{SrTiO}_3(001)$  использовался метод центрифугирования. Состав ГМКС в растворах изучен методом электроспрей масс-спектрометрии, результаты которого хорошо коррелируют с данными о составе твердых продуктов. Образование пленок гетерометаллических прекурсоров доказывали методами масс-спектрометрии с

лазерной десорбционной ионизацией. По данным масс-спектрометрических методов анализа определены наиболее перспективные прекурсоры для синтеза пленок никелатов РЗЭ.

При использовании водных растворов ГМКС SmNi(DTPA) образование SmNiO<sub>3</sub> происходит при отжиге при 500°C в течение 3 ч в токе кислорода. А из растворов [Ni(mosalen)Nd(NO<sub>3</sub>)(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] и NdNi(DTPA) в результате отжига при 600°C в течение 1 ч в токе кислорода получены ориентированные пленки NdNiO<sub>3</sub>(001). Таким образом, в работе впервые показана эффективность использования ГМКС при синтезе пленок неустойчивых никелатов РЗЭ.

### **Публикации выпускника:**

1. Макаревич А.М. *Получение никелатов РЗЭ из гетерометаллического прекурсора* **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов - 2004”**, 12-15 апреля 2004, Москва, сборник тезисов, с. 315.
2. Макаревич А.М., Абдюшев П.Р., Кузьмина Н.П. *Получение эпитаксиальных пленок никелата самария методом Spin-Coating*. **IV школа-семинар “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”**, 19-23 ноября 2004 г., Звенигород, тезисы докладов, с. 35.
3. Макаревич А.М. *Синтез эпитаксиальных пленок никелата самария из раствора Sm-Ni-гетерометаллического прекурсора*. **XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2005”**, 12-15 апреля 2005 г., Москва, сборник тезисов, с. 454.
4. Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Макаревич А.М., Kuzmina N.P., Tretyakov Yu.D., Danilkin M.I. *Synthesis And Luminescence Of SiO<sub>2</sub> Three-Dimensional Photonic Crystal With HEuEDTA*. **Physics, Chemistry And Application Of Nanostructures Reviews and Short Notes to Nanomeeting-2005**, 24-27 May 2005, Minsk, Belarus, p. 191.
5. Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Макаревич А.М., Kuzmina N.P., Tretyakov Yu.D., Danilkin M.I. *Synthesis And Luminescence Of SiO<sub>2</sub> Three-Dimensional Photonic Crystal With HEuEDTA*. **Physics, Chemistry And Application Of Nanostructures**. 2005. p. 191.
6. Григорьев А.Н., Антипов А.Б., Макаревич А.М., Абдюшев П.Р., Кузьмина Н.П., Кауль А.Р. *Гетерометаллические этилендиаминтетраацетаты и диэтилентриаминпентаацетаты в синтезе ультрадисперсных порошков и тонких пленок сложных оксидов с перовскитной структурой*. **XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 20-24 июня 2005 г., Кишинев, сборник тезисов, с. 112.
7. Макаревич А.М., Киммель Б.Г., Абдюшев П.Р., Кузьмина Н.П. *Строение 4f-3d-гетерометаллических комплексов в водном растворе: метод электро-спрей масс-спектрометрии*. **XXII Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 20-24 июня 2005 г., Кишинев, сборник тезисов, с. 420.
8. Klimonsky S.O., Sinitskii A.S., Danilkin M.I., Makarevich A.M., Vitukhnovsky A.G., Kuznetsov V.D., Tretyakova Y.D. *Properties of SiO<sub>2</sub> photonic crystals with HEuEDTA phosphor*. **Proceedings of the Eighth International Conference on**

**Inorganic Scintillators and their Use in Scientific and Industrial Applications «SCINT-2005»**, Alushta, Crimea, Ukraine, September 19-23, 2005, p. 142.

9. Макаревич А.М. “4f-3d-комплексонаты как прекурсоры оксидных материалов”. V школа-семинар **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, 18-22 ноября 2005 г., Звенигород, тезисы докладов, с. 48.
10. Макаревич А.М. Синтез тонких пленок никелата самария из гетеробиметаллического прекурсора  $(NiSalen)Sm(NO_3)_3 \cdot H_2O$ . XIII **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных “Ломоносов-2006”**, 12-15 апреля 2006 г., Москва, сборник тезисов, т. 4, с. 438.
11. Макаревич А.М., Kuzmina N.P., Kimmel B.G. *Electrospray mass spectrometry study of 4f-3d polynuclear complexonates in water solutions*. Vth **Conference on Cluster’s Chemistry and Polynuclear Compounds “Cluster-2006”**, September 4-8, 2006, Astrakhan, p. P56.
12. Grigoriev A.N., Antipov, Макаревич А.М., A.B., Korsakov I.E., Kuzmina N.P., Kaul A.R. *Polynuclear 4f-3d complexonates in synthesis of complex oxides materials with perovskite structure*. Vth **Conference on Cluster’s Chemistry and Polynuclear Compounds “Cluster-2006”**, September 4-8, 2006, Astrakhan, p. O32.
13. Макаревич А.М. Гетеробиметаллические комплексы  $[(NiSB)Ln(NO_3)_3 \cdot nH_2O]$  как прекурсоры тонких пленок никелатов РЗЭ. VI школа молодых ученых “**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**”, 24-26 ноября 2006 г., Москва, тезисы докладов, с. 17.
14. Макаревич А.М., Абдюшев П.Р., Сорокина Н.М., Корсаков И.Е., Кузьмина Н.П. Гетерометаллический диэтилентриаминпентаацетат самария(III)-никеля(II) – исходное соединение для синтеза пленок никелата самария. **Журнал координационной химии**, 2006, т. 32, № 10, с. 738-742.
15. Макаревич А.М. *Электроспрей масс-спектрометрическое исследование растворов 4f-3d комплексов  $[(M(SB))Ln(NO_3)_3(H_2O)_n]$* . XIV **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов-2007”**, Секция “Химия”, 11-14 апреля 2007 г., Москва, с. 250.
16. Григорьев А.Н., Макаревич А.М., Харченко А.В., Осипов К.Б., Кардашев С.В., Лысенко К.А. Гетеробиметаллические комплексы с основаниями Шиффа  $[Ni(SB)LnL_3]$  как прекурсоры оксидных пленок никелатов РЗЭ. XXIII **международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 4-7 сентября 2007, Одесса, тезисы докладов, с. 110.
17. Макаревич А.М., Кардашев С.В., Григорьев А.Н., Кузьмина Н.П. *Исследование растворов смеси нитратов РЗЭ(III) и комплексов никеля(II) с основаниями Шиффа методом электроспрей масс-спектрометрии*. XXIII **международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 4-7 сентября 2007, Одесса, тезисы докладов, с. 510.
18. Макаревич А.М., Харченко А.В., Осипов К.Б., Кардашев С.В., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н. 4f-3d гетерометаллические комплексы как прекурсоры тонких пленок сложных оксидов со структурой перовскита. XVIII **Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2007 г., Москва, тезисы докладов, секция 2 “Химия материалов и нанотехнологии”, т. 2, с. 894.

19. Макаревич А.М., Киммель Б.Г., Кузьмина Н.П. *Электроспрей масс-спектры водных растворов 4f-3d гетерометаллических комплексонов.* **Журнал неорганической химии**, 2007, т. 52, № 11, с. 1885.
20. Stafeeva V.S., Mitiaev A.S., Abakumov A.M., Tsirlin A.A., Макаревич А.М. and Antipov E.V. *Crystal structure and chemical bonding in tin(II) acetate.* **Polyhedron**, 2007, v. 26, № 18, p. 5365.
21. Макаревич А.М., Харченко А.В. *Гетерометаллические PЗЭ(III)-Ni(II) координационные соединения как прекурсоры никелатов PЗЭ.* **VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной и неорганической химии и материаловедения»**, 23-25 ноября 2007 г., Звенигород, тезисы докладов, с. 28.



# Низкоразмерные системы гетерометаллических связей никель-непереходный металл 13-15 групп в кристаллах низших смешанных халькогенидов

Макаревич О. Н.

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

В рамках химии связей металл-металл в последнее время возросло внимание к соединениям с гетерометаллическими связями: часто проявляемые ими уникальные физические свойства позволяют использовать их для создания новых материалов. Для нас наибольший интерес представляют низкоразмерные соединения, содержащие бесконечные системы связей *d*-металл–*p*-металл, особенно перспективные с точки зрения ярко выраженной анизотропии физических свойств. Фундаментальной целью работы является выявление закономерностей образования и строения фаз с гетерометаллическими фрагментами никель–*p*-металл.

В настоящей работе был осуществлен поиск новых соединений в ряде тройных систем типа Ni-M-Q (M=Al, Ga, In, Ge, Sn, Sb; Q=S, Se, Te). Исследовались составы Ni<sub>x</sub>MQ<sub>2</sub> с различным соотношением *d*- и *p*-металлов, направленным на получение соединений с разным типом структур на основе систем связей никель–*p*-металл. Основным методом поиска - высокотемпературный ампульный синтез (отжиг – несколько суток при 750°C, медленное охлаждение) с последующим анализом продуктов рентгеновскими методами (РФА, ЛРСА и РСТА), ДТА и с помощью Мессбауэровской спектроскопии. Также проводились неэмпирические квантовохимические расчеты электронной структуры.

В системах Ni-Al-Q были обнаружены три новые фазы Ni<sub>6-x</sub>AlQ<sub>2</sub> (Q=S, Se, Te), их рентгенограммы проиндексированы в предположении об изоструктурности фазам типа Ni<sub>6-x</sub>MQ<sub>2</sub>, которые построены из чередующихся гетерометаллических и никель-халькогенидных блоков. На основании рентгеновских данных нами была построена модель структуры Ni<sub>6-x</sub>AlSe<sub>2</sub>. По данным расчетов зонная структура этой фазы близка к структурам других фаз данного типа. Полученное соединение является металлическим проводником и парамагнетиком Паули, а также должно проявлять заметную пространственную анизотропию проводимости.

В системах Ni-M-Q (M=Ga, In, Ge, Sn, Sb) получены семейства новых соединений состава Ni<sub>3-x</sub>MTe<sub>2</sub>, которые являются аналогами известных в литературе фаз Ni<sub>2</sub>SbTe<sub>2</sub> и Ni<sub>2.95</sub>GeTe<sub>2</sub>. Для одного из монокристаллов в системе Ni-Sn-Te, состав которого был уточнен как Ni<sub>2.58</sub>SnTe<sub>2</sub>, был проведен РСТА. Полученная модель кристаллической структуры представляет собой слои гетерометаллических связей, образованные фрагментами <sup>2</sup><sub>∞</sub>[Ni<sub>2</sub>Sn]. Гетерометаллические слои ограничены атомами теллура, между ними в ван-дер-ваальсовой щели присутствуют частично заселенные позиции атомов Ni.

Изменение параметров элементарных ячеек соединений в системе Ni<sub>3-x</sub>SnTe<sub>2</sub> в совокупности с результатами Мессбауэровской спектроскопии на <sup>119</sup>Sn, указывают на то, что при увеличении количества никеля, происходит постепенное заполнение позиции атома никеля в ван-дер-ваальсовой щели и появление еще одной позиции в гетерометаллическом слое. Данные рентгеновской дифракции позволяют распространить этот вывод и на остальные системы с другими *p*-

элементами. Кроме того, все структуры характеризуются модуляциями, связанными с неполной заселенностью позиций атомов никеля. По данным физических измерений соединения являются немагнитными металлическими проводниками.

Полученные данные позволили выделить некоторые закономерности образования, строения и устойчивости новых фаз с бесконечными системами связей никель–*p*-металл.

#### **Публикации выпускника:**

1. Макаревич О.Н., Кузнецов А.Н.  $Ni_{3-x}SnTe_2$ : новое семейство теллуридов с двумерно-бесконечной системой гетерометаллических связей. **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 23-25 ноября 2007, Звенигород, Тезисы докладов, с. 29.
2. Макаревич О.Н.  $Ni_{3-x}SnTe_2$ : новый представитель теллуридов с двумерно-бесконечной системой гетерометаллических связей. **Молодежная научная конференция «Физика и прогресс»**, 14-16 ноября 2007, Санкт-Петербург, Сборник тезисов, с. 88.
3. Литвиненко О.Н., Кузнецов А.Н., Оленев А.В., Поповкин Б.А. Новые смешанные теллуриды никеля с металлами 13-14 групп  $Ni_{3-x}MTe_2$  ( $M=Sn, In, Ga$ ). **Известия Академии наук. Серия химическая**, 2007, т. 56, № 10, с. 1879-1882.
4. Kuznetsov A.N., Litvinenko O.N.  $Ni_{3-x}SnTe_2$  and  $Ni_{3-x}InTe_2$ : New Mixed Tellurides of Nickel and Main-Group Metals with Extended Heterometallic Fragments. **The 11-th European Conference of Solid State Chemistry**, 11-13 September 2007, Caen, France, Book of abstracts, p. 206.
5. Литвиненко О.Н., Кузнецов А.Н.  $Ni_{2+x}SnTe_2$ : синтез и строение нового смешанного теллурида никеля-олова. **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007 г., Материалы конференции, с. 235.
6. Литвиненко О.Н.  $Ni_{6-x}AlS_2$  и  $Ni_{6-x}AlSe_2$ : синтез и характеристика первых низкоразмерных блочных халькогенидов, содержащих алюминий. **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, 2006 г., Материалы конференции, с.435-436.

# **Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез высокоэффективных фотокатализаторов на основе $\text{TiO}_2$**

*Максимов В.Д.*

Руководители: в.н.с., д.х.н. Чурагулов Б.Р.; с.н.с., к.х.н. Иванов В.К.

Нанокристаллический диоксид титана широко используется как материал для газовых сенсоров, диэлектрической керамики, как белый пигмент для красителей и др. В настоящее время диоксид титана привлекает особое внимание исследователей как эффективный фотокатализатор. Фотокаталитическая очистка сточных вод имеет целый ряд преимуществ перед применяемыми в настоящее время методами - озонированием, хлорированием, электрохимическим окислением, разложением с использованием перекиси водорода и перманганата калия.

Цель настоящей работы – синтез нанокристаллических порошков диоксида титана гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами из растворов сульфата титанила различного состава и концентрации, исследование их фотокаталитических свойств и использование полученной информации для выявления взаимосвязи между параметрами синтеза, фазовым составом, микроморфологией и фотокаталитической активностью полученных порошков  $\text{TiO}_2$ .

Нанокристаллические порошки диоксида титана были синтезированы из растворов сульфата титанила гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом с добавлением серной или азотной кислоты. Параллельно, в аналогичных условиях, были получены образцы диоксида титана, допированные ионами металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Полученные порошки были охарактеризованы методами РФА, ПЭМ, ТГА, методом капиллярной адсорбции азота (БЭТ), РФЭС, УФ-видимой спектроскопией диффузного отражения. Фотокаталитическая активность порошков была исследована в модельной реакции фотодегградации диазокрасителя метилового оранжевого. Согласно данным РФА, все полученные образцы представляли собой метастабильную модификацию  $\text{TiO}_2$  - анатаз, с размерами ОКР от 10 до 60 нм. По данным просвечивающей электронной микроскопии, получаемые частицы в большинстве случаев имеют правильную форму и содержат мезопоры размером 1-4 нм. По данным термогравиметрического анализа потеря массы всех полученных образцов при нагреве до  $1000^\circ\text{C}$  составляет менее 5%, что свидетельствует о высокой чистоте полученных образцов. Площадь поверхности всех полученных образцов варьируется в пределах  $20\text{-}50\text{ м}^2/\text{г}$ . Анализ спектров диффузного отражения образцов, допированных ионами  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  показал, что пик поглощения диоксида титана сдвигается в область больших длин волн (500-600 нм).

Показано, что использование микроволновой обработки позволяет добиться уменьшения среднего размера частиц анатаза до 10-15 нм и увеличения удельной площади поверхности до  $120\text{-}150\text{ м}^2/\text{г}$ . Тем не менее, это не приводит к увеличению фотокаталитической активности, что может быть обусловлено высокой дефектностью образцов, полученных гидротермально-микроволновым методом. Проведение дополнительного отжига при  $300\text{-}700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. существенно повышает фотокаталитическую активность образцов, синтезированных в

гидротермально-микроволновых условиях. Выявлены зависимости фотокаталитической активности полученных образцов от состава прекурсоров и условий гидротермальной обработки. Определены оптимальные условия (температура, продолжительность гидротермального синтеза, состав прекурсора) для получения высокоэффективных фотокатализаторов, превосходящих по своей фотокаталитической активности лучший коммерческий препарат P25 фирмы Degussa.

#### **Публикации выпускника:**

1. Торхов Д.С., Бурухин А.А., Чурагулов Б.Р., Румянцева М.Н., Максимов В.Д. *Нанокристаллические порошки SnO<sub>2</sub> синтезированные гидротермальным методом для сенсоров.* **Неорганические Материалы**, 2003, т.39, № 11, с. 1158-1162.
2. Kolen'ko Yu.V., Maximov V.D., Burukhin A.A., Muhanov V.A., Churagulov B.R. *Synthesis of ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanocrystalline powders by hydrothermal process.* **Materials Science & Engineering C**, 2003, V.23, p.1033-1038.
3. Yury V. Kolen'ko, Victor D. Maximov, Alexei V. Garshev, Pavel E. Meskin, Nikolai N. Oleynikov, Bulat R. Churagulov *Hydrothermal synthesis of nanocrystalline and mesoporous titania from aqueous complex titanyl oxalate acid solutions.* **Chemical Physics Letters**, 2004, V.388, p.411- 415.
4. Коленько Ю.В., Максимов В.Д., Гаршев А.В., Муханов В.А., Олейников Н.Н., Чурагулов Б.Р. *Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония, синтезированного из водных растворов хлорида и нитрата цирконии гидротермальным методом.* **Журнал Неорганической химии**, 2004, т.49, №8, с.1237-1242.
5. Максимов В.Д., Мескин П.Е., Чурагулов Б.Р. *Синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария гидротермально-микроволновым методом.* **Неорганические Материалы**, 2007, т.43, №9, с.1102-1108.
6. Мескин П.Е., Гаврилов А.И., Максимов В.Д., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. *Гидротермально-микроволновой и гидротермально-ультразвуковой синтез нанокристаллических диоксидов титана, циркония, гафния.* **Журнал Неорганической химии**, 2007, т.52, №11, с.1755-1764.
7. Максимов В.Д., Мескин П.Е., Чурагулов Б.Р. *Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния.* **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, в печати.
8. Максимов В.Д., Чурагулов Б.Р. *Синтез нанокристаллического диоксида циркония из водных растворов хлорида цирконии гидротермальным методом.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2003».** Отделение «Фундаментальное материаловедение». Москва, 15-18 апреля 2003, с. 400.
9. Максимов В.Д. *Кристаллизация нанокристаллического диоксида циркония при гидротермальных условиях.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2004».** Отделение «Фундаментальное материаловедение». Москва, 12-15 апреля 2004, с. 316.
10. Максимов В.Д. *Кристаллизация нанокристаллического диоксида циркония при гидротермальных условиях.* **Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем» посвященный памяти лауреата Нобелевской премии И. Р. Пригожина.** Москва, 13-24 апреля 2004. с. 73.

11. Максимов В.Д. *Кристаллизация нанокристаллического диоксида циркония при гидротермальных условиях.* **XIV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков.** Россия, Иваново, 11-14 мая 2004.
12. Maximov V. D., Yury V. Kolen'ko, Bulat R. Churagulov, Nikolai N. Oleynikov *Mechanism of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> crystallization from ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and ZrOCl<sub>2</sub> aqueous solutions under hydrothermal conditions.* **Sixth international conference on solvothermal reactions.** India, Mysore, April 2004.
13. Максимов В.Д. *Кристаллизация нанокристаллического диоксида циркония при гидротермальных условиях.* **V Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении».** Воронеж, 3-5 октября 2004. с. 89.
14. Максимов В.Д. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида циркония.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2005».** Отделение «Фундаментальное материаловедение». Москва, 12-15 апреля 2005. с. 445.
15. Максимов В.Д. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида циркония.* **V Школа «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения».** Звенигород, ноябрь 2005.
16. Максимов В.Д., Мескин П.Е. *Гидротермально-микроволновой синтез простых и сложных оксидов.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2006».** Отделение «Фундаментальное материаловедение». Москва, 12-15 апреля 2006.
17. Максимов В.Д., Мескин П.Е., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария с использованием ультразвукового и микроволнового воздействия.* **III Школа – Конференция молодых ученых по химической синергетике.** Москва, 3-4 июля 2006. с. 97.
18. Максимов В.Д., Мескин П.Е. *Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния.* **VI Международная конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении».** Астрахань, 22-25 ноября 2006. с. 87.
19. Максимов В.Д., Мескин П.Е., Иванов В.К. *Гидротермально-ультразвуковой и гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков BaZrO<sub>3</sub> и BaHfO<sub>3</sub>.* **Ежегодная конференция студенческих работ ИОНХ РАН.** Москва, декабрь 2006.
20. Максимов В.Д. *Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария при микроволновом и ультразвуковом воздействии.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов–2007».** Секция «Фундаментальное материаловедение». Москва, 11-14 апреля 2007. с.237.
21. Victor D. Maximov, Vladimir K. Ivanov *Investigation of photocatalytic activity of nanocrystalline powders TiO<sub>2</sub> obtained by hydrothermal and hydrothermal-microwave methods.* **Autumn School on Materials Science and Electron Microscopy 2007 «Microscopy - advanced tools for tomorrow's materials».** Germany, Berlin, 8-11 October 2007. p. 35.
22. Максимов В.Д., Мескин П.Е., Иванов В.К. *Гидротермальный синтез высокодисперсных порошков цирконата и гафната бария с использованием ультразвукового и микроволнового воздействия.* **VI Всероссийская школа-**

**конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Россия, Москва, 14-20 октября 2007. с. 148.**

# Синтетические и стереохимические исследования хиральных ортозамещенных фенилэтиламинов

*Мараев М. В.*

Руководители: к.х.н., доц. Демьянович В.М., к.х.н., асс. Шишкина И.Н.

Проблема синтеза оптически активных соединений является одной из наиболее важных проблем современной органической химии, тем более что постоянно увеличивается потребность в них в связи с развитием производства биологически активных веществ, в том числе лекарственных препаратов, для которых требование оптической чистоты становится всё более важным, а иногда и необходимым.

Большинство природных соединений хиральны, причем биологическая активность, как правило, определяется конфигурацией элементов хиральности, имеющих в молекуле. Поэтому создание определенной конфигурации хиральных элементов имеющих в молекуле играет важную роль при получении лекарственных препаратов. Не менее значима проблема определения абсолютной конфигурации хиральных элементов в природных соединениях и получаемых синтетически расщеплением рацематов или асимметрическим синтезом, что наиболее актуально на сегодняшний день.

Целью настоящей работы является разработка методов направленного синтеза хиральных ортозамещенных фенилэтиламинов, в частности  $\delta$ -аминокетонов и их производных на основе доступного в обеих энантиомерных формах – 1-фенилэтиламина.

Ключевой стадией синтеза являлась реакция ортолитоирования (S)-N,N-диметил-1-фенилэтиламина с последующей конденсацией литиего производного с соответствующими галогенангидридами и сложными эфирами карбоновых кислот. Дальнейшая модификация полученных аминокетонов шла по пути получения бифункциональных производных, аминокетонов и диаминов. Также была разработана методика получения хиральных гетероциклических соединений – замещенных 1,3-дигидроизобензофуранов (фталанов). В реакциях модификации аминокетонов исследовалось влияние существующего хирального центра и структуры заместителя при карбонильной группе на стереоселективность образования второго хирального центра в одной из возможных конфигураций. Строение полученных веществ исследовали методами ИК, ЯМР- спектроскопии, а также методом РСА.

## **Публикации выпускника:**

1. Мараев М.В. *Синтез хиральных 2-(1-диметиламиноэтил)-фениларилкетонов. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-2007»*, Москва, 2007, Материалы конференции.

# Синтез и строение фаз внедрения на основе туллуругалогенидов висмута

*Маркелов А.В.*

Руководитель: д.х.н., гл.н.с. Поповкин Б.А.

Важной проблемой современного материаловедения является поиск новых термоэлектрических материалов. Одним из путей решения этой задачи является создание разупорядоченных длиннопериодичных структур. В качестве перспективных фаз, для этого поиска, в настоящей работе выбраны соединения типа  $A^V B^{VII} C^{VII}$ , а также низшие иодиды висмута. Наличие Ван-дер-Ваальсовых щелей в этих структурах обуславливает возможность эффективной модификации. Кроме того, исходные термоэлектрические характеристики позволяют считать их перспективными для поиска.

Целью настоящей работы было исследование путей эффективного модифицирования соединений  $A^V B^{VII} C^{VII}$  и анализ структурных особенностей фаз на их основе.

На основании полученных ранее данных о возможности внедрения больших количеств висмута в структуру  $BiTeI$  и  $BiTeBr$ , были проведены эксперименты по определению концентрационных границ областей существования соединений внедрения висмута в теллуругалогениды висмута. Была предложена общая модель описания этих структур на основании данных рентгеновской дифракции. Данные электронной дифракции и электронной микроскопии высокого разрешения подтвердили наличие разупорядочения чередования слоёв, а также показали необходимость описания фаз внедрения в терминах модулированных структур. Помимо вставок висмута исследовалась возможность внедрения слоёв сурьмы, пятислойных пакетов  $Bi_2Te_3$  и теллуридов металлов (Pb, Sn, Ge). Однако, по результатам рентгенофазового анализа, взаимодействия в данных системах обнаружено не было.

Для получения гомогенных образцов, исходные компоненты (простые вещества, а в случае  $BiTeBr - BiBr_3$ ) переплавляли в эвакуированных кварцевых ампулах и закаляли в воду. Полученные образцы подвергались механохимической активации с последующим длительным твердофазным отжигом. Эксперименты по росту монокристаллов  $Bi_3TeI$  по методу Бриджмена не позволили получить пригодные для структурного анализа кристаллы. Впервые для синтеза подобного рода соединений был применён метод сольвотермального синтеза. После подбора условий проведения данного синтеза были получены исходные теллуругалогениды, но фазы внедрения получить не удалось.

## **Публикации выпускника:**

1. Маркелов А.В. *Неорганические двумерные наноконпозиты металл-диэлектрик, III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике*, 3-4 июля 2006 г., Москва, сб. трудов, с. 166-167;
2. Маркелов А.В. *Двумерные наноконпозиты металл – полупроводник в системе  $Bi - BiTeHal$  ( $Hal = I, Br$ )*, XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 11-14 апреля, 2007, Москва, сб. трудов, секция фундаментальное материаловедение, с. 238;



3. Маркелов А.В. Поиск и синтез новых термоэлектрических материалов на основе теллуругалогенидов висмута, **Молодёжная научная конференция «Физика и прогресс»**, 14-16 ноября, 2007, Санкт-Петербург, сб. тезисов, с. 89.
4. Маркелов А.В. Поиск и синтез соединений внедрения висмута на основе теллуругалогенидов висмута, **VII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 23-25 ноября, 2007, Звенигород, сб. тезисов, с. 31.

# Синтез и исследование материалов на основе $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ ( $y < x$ ) для применения в локальной гипертермии

*Маркелова М.Н.*

Руководители: д.х.н., с.н.с. Горбенко О.Ю., асп. З г/о Мельников О.В.

Локальная гипертермия (ЛГ) – это способ интенсивной терапии при лечении раковых опухолей. В методе ЛГ локальный перегрев достигается на клеточном уровне за счет введения в область раковой опухоли ферромагнитных веществ, нагреваемых переменным магнитным полем. В последнее время ведутся активные поиски веществ с температурой Кюри ( $T_c$ )  $\approx 42-47^\circ\text{C}$ , так как применение таких материалов решает задачу автоматического контроля температуры в объеме опухоли в процессе лечения.

В данной работе в качестве веществ с  $T_c = 42-47^\circ\text{C}$  предлагается использовать твердые растворы со структурой перовскита на основе манганита лантана, допированного серебром ( $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  - LAMO). В работе проведено исследование состава (атомно-эмиссионная спектроскопия, йодометрическое титрование, рентгеноспектральный микроанализ), структуры и магнитных свойств серий образцов с различными  $P(\text{O}_2)$ -Т условиями синтеза и различным уровнем допирования серебром ( $y$ ). Выбран оптимальный состав для ЛГ:  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\delta = -0,08$ ), синтезированный при 1 атм  $\text{O}_2$ ,  $800^\circ\text{C}$ .

Для синтеза наночастиц  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$  предложен метод пиролиза аэрозолей нитратов  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ . Проведена оптимизация метода для получения частиц с наиболее узким распределением по размерам. Оптимизированы следующие параметры: концентрация исходных растворов, поток газа-носителя, мощность генерации аэрозоля и концентрация химических добавок ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Синтезирован порошок  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_{0,1}\text{MnO}_{3+\delta}$  с  $T_c = 43^\circ\text{C}$  и средним размером частиц 200 нм. Форма петли гистерезиса для такого порошка является типичной для ферромагнетиков, но коэрцитивная сила заметно меньше, чем для образца с крупными агломерированными частицами. Удельное поглощение энергии ВЧ-поля (SAR) составило  $\approx 50$  Вт/г. Для увеличения стабильности суспензий LAMO проведено получение магнитной жидкости путем модифицирования поверхности частиц функциональными группами. Показано, что данный материал является биосовместимым.

Не менее важной задачей ЛГ является мониторинг процессов на клеточном уровне в течение всего терапевтического сеанса. Для этого предложено получение гибридного материала, состоящего из неорганического ядра LAMO с контролируемой  $T_c$  и адсорбированной функциональной оболочки, обладающей флюоресцентными свойствами. Для создания люминесцентной оболочки были опробованы аддукты солей европия с фенантролином ( $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Eu}(\text{phen})_2\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO})_3$ ). Адсорбцией на поверхность LAMO получены люминесцентные слои  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . Эти слои являются однородными и обладают хорошей адгезией к поверхности LAMO, а процесс их нанесения не приводит к изменению

$T_c$  материала. Спектры фотолюминесценции LAMO с адсорбированными аддуктами нитрата и ацетата европия близки к спектрам исходных комплексов, но наблюдаются небольшие отличия в соотношениях интенсивностей линий, их ширинах и расщеплениях. Это говорит об изменении симметрии координационного окружения иона  $\text{Eu}^{3+}$ . Для исследования процессов, протекающих при адсорбции комплексов на поверхности LAMO, были получены тонкие эпитаксиальные пленки  $\text{La}_{0,8}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  методом MOCVD с последующей адсорбцией комплексов  $\text{Eu}(\text{phen})_2(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Eu}(\text{phen})(\text{CH}_3\text{COO})_3$ . Измерение угла смачивания и атомно-силовая микроскопия подтверждают адсорбцию данных комплексов на поверхности LAMO.

#### **Публикации выпускницы:**

1. Muysdinov R., Попова М., Kaul A., Stiens D., Wahl G. *Development and characterization of thin-film perovskite membranes with oxygen permeability*, **Materials Research Society**, 2005, Vol.835, K3.16.1-K3.16.6.
2. Муйдинов Р.Ю., Попова М.Н., Кауль А.Р. *Получение и изучение тонкопленочных кислородных мембран на основе  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$* , **Доклады Академии Наук**, 2005, т.402, №2, с.1-4.
3. Muysdinov R., Parfenova A., Blednov A., Попова М., Mudretzova S., Kaul A. *Development and characterization of ceramic and film oxygen membranes*, **High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (MSU-HTSC VII)**, June 20-25, 2004, Moscow, Book of abstracts, p.149.
4. Ruslan Muysdinov, Maria Popova, Anna Parfenova, Andrey Kaul, Dirk Stiens, Georg Wahl, *Development and characterization of thin-film perovskite membranes with oxygen permeability*, **MRS 2004**, November 29 – December 3, 2004, Boston, MA, Book of abstracts, K3.16, p.190-191.
5. Попова М.Н., *Получение и исследование керамических мембран состава  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$* , **XI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 12-15 апреля, 2004, Москва, сб. тезисов, секция фундаментальное материаловедение, выпуск 11, с.331-332.
6. Попова М.Н., Муйдинов Р.Ю., Кауль А.Р., *Исследование керамических мембран состава  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$* , **XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 12-15 апреля, 2005, Москва, сб. тезисов, секция фундаментальное материаловедение, выпуск 15, с.458.
7. Muysdinov R., Filimonov D., Pokholok K., Попова М., Kaul A. *Investigation of  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{2,78}$  by Mössbauer spectroscopy*, **International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2005)**, September 5-9, 2005, Montpellier, France, Book of abstracts.
8. Муйдинов Р.Ю., Никонов А.В., Попова М.Н., Кауль А.Р., Иванов В.В., Липилин А.С., Спиринов А.В., Хрустов В.Р., *Кислородопроницаемость тонкой керамики на основе  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$*  **III Всероссийский семинар с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе»**, 31 января- 3 февраля, 2006, Екатеринбург, Россия, сб. тезисов, с.140-142.
9. Мельников О.В., Горбенко О.Ю., Попова М.Н., *Свойства керамических образцов на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$* , **Актуальные проблемы современной**

- неорганической химии и материаловедения, 18-22 ноября, 2005, Звенигород, сб. тезисов, с.53.
10. Попова М.Н., Мельников О.В., *Получение магнитных наночастиц  $La_{0.8}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  для гипертермии*, XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 12-15 апреля, 2006, Москва, сб. тезисов, секция фундаментальное материаловедение, с.455-456.
  11. Мельников О.В., Попова М.Н., Горбенко О.Ю., Кауль А.Р., Ацаркин В.А., *Получение магнитных наночастиц  $La_{0.8}Ag_{0.15}MnO_{3+\delta}$  для локальной гипертермии*, 12-я Международная Плеская конференция по Магнитным Жидкостям, 30 августа-2 сентября, 2006, Плес, Россия, сб. трудов, с.327-331.
  12. Попова М.Н., Мельников О.В., *Синтез и изучение нано- и микропорошков  $La_{1-x}Ag_yMnO_{3+\delta}$  для клеточной гипертермии*, III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике, 3-4 июля 2006 г., Москва, сб. трудов, с.100-102.
  13. Попова М.Н., Мельников О.В., *Синтез и изучение нано- и микропорошков  $La_{1-x}Ag_yMnO_3$  ( $y < x$ ) для клеточной гипертермии*, VI Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 24-26 ноября, 2006, Москва, сб. трудов, с.24.
  14. Попова М.Н., Мельников О.В., *Гибридные материалы на основе порошков  $La_{1-x}Ag_yMnO_{3+\delta}$  ( $y < x$ ) для клеточной гипертермии и флюоресцентной томографии*, XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 11-14 апреля, 2007, Москва, сб. трудов, секция фундаментальное материаловедение, с.244-245.
  15. Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Popova M.N., Kaul A.R., Odintsov B.M., Roy E.J., Atsarkin V.A., *Hybride nanomaterials with adjustable Curie temperature for tumor hyperthermy, MRI and fluorescence imaging*, E-MRS 2007 Spring Meeting, May 28 - June 1, 2007, Strasbourg, France, Symposium O.
  16. Мельников О.В., Горбенко О.Ю., Попова М.Н., Кауль А.Р., *Синтез и свойства керамических материалов на основе  $La_{1-x}Ag_yMnO_{3+\delta}$* , XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 23-28 сентября, 2007, Москва, сб. трудов, том 2, с.390.
  17. Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Popova M.N., Kaul A.R., Atsarkin V.A., Demidov V.V., Odintsov B.M., Roy E.J., *Hybrid nanomaterials with adjustable Curie temperature for tumor hyperthermia*, International Conference “Functional Materials” – ICFM, October 1-6, 2007, Partenit, Crimea, Ukraine, Book of abstracts, p.513.
  18. Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Popova M.N., Kaul A.R., Atsarkin V.A., Demidov V.V., *Synthesis and characterization of nanoparticles of  $La_{1-x}Ag_yMnO_3$  for medical application*, International Conference “Functional Materials” – ICFM, October 1-6, 2007, Ukraine, Crimea, Partenit, Book of abstracts, p.514.
  19. Маркелова М.Н., Мельников О.В., *Гибридные материалы на основе  $La_{1-x}Ag_yMnO_{3+\delta}$  и комплексов РЗЭ для применения в флюоресцентной томографии*, VII школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 23-25 ноября, 2007, Звенигород, сб. тезисов, с.32.

20. Маркелова М.Н., Мельников О.В., Горбенко О.Ю., Синтез, состав и свойства твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$ , перспективных материалов для клеточной гипертермии, **Молодежная научная конференция «Физика и прогресс»**, 14-16 ноября, 2007, Санкт-Петербург, сб. тезисов, с.90.
21. Горбенко О.Ю., Маркелова М.Н., Мельников О.В., Получение гибридного материалы на основе  $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_y\text{MnO}_{3+\delta}$  и комплексов РЗЭ для применения в флюоресцентной томографии, **5-я Курчатовская молодежная научная школа**, 19-21 ноября, 2007, Москва, сб. тезисов, с.134.
22. Melnikov O.V., Gorbenko O.Yu., Popova M.N., Kaul A.R., Odintsov B.M., Roy E.J., Atsarkin V.A., Demidov V.V., Hybrid nanoparticles with adjustable Curie temperature for tumor hyperthermia, MRI and fluorescence imaging, **Sensor Letters**, submitted.

## Безводные нитраты *d*-металлов 4-6 групп. Синтез, строение, нитрующие свойства.

*Паламарчук Д.В.*

Руководитель: к.х.н., доц. Морозов И.В.

Интерес к безводным нитратам 3*d*-металлов вызван рядом особенностей кристаллического строения и свойств этих соединений. В частности некоторые безводные нитраты 4-6 групп проявляют свойства нитрующих агентов. В литературе имеется незначительная информация об этих соединениях. Для молибдена и вольфрама такие соединения неизвестны, а для металлов подгруппы ванадия известны лишь единичные примеры.

В данной работе с использованием нового синтетического подхода были получены оксонитраты и оксонитратные комплексы *d*-металлов 4-6 групп, в том числе ранее неизвестные соединения. Данным методом удалось значительно упростить синтез нитрата ванадила  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  – желтой вязкой неустойчивой на воздухе жидкости, проявляющей свойства сильного нитрующего агента.

Впервые получены и исследованы методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа три новых соединения:  $\text{Cs}[\text{VO}_2(\text{NO}_3)_2]$ ,  $\text{Cs}[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$ ,  $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Все они легко гидролизуются и неустойчивы на воздухе. Первое из них, оксонитратованадат цезия, представляет собой оранжевые кристаллы. Структура этого соединения состоит из бесконечных анионных цепей, между которыми располагаются катионы цезия, Тригонально-бипирамидальное окружение атома ванадия образовано двумя мостиковыми и одним концевым атомом кислорода, а также двумя монодентатными нитратными группами. Второе соединение, оксонитратомолибдат цезия, имеет островную структуру, состоящую из анионов  $[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_3]$ - и катионов цезия. Окружение атома молибдена в анионе представляет собой сильно искаженный октаэдр, образованный двумя концевыми атомами кислорода, одной бидентатной и двумя монодентатными нитратными группами находящимися в транс-положении по отношению к друг другу Нитрат молибденила, состоит из нейтральных бесконечных цепей. Пентагонально-бипирамидальное окружение атома молибдена в цепи образовано двумя мостиковыми и одним концевым атомом кислорода и двумя бидентатными нитратными группами. Согласно проведенному исследованию нитрат молибденила растворяется в азотнокислом олеуме с образованием сильно концентрированных растворов. В литературе данное вещество описывается как бесцветная жидкость. Было сделано предположение о существовании мономерной формы в растворе, которая кристаллизуется в форме полимера.

Для изучения строения этого соединения в форме мономера был проведен неэмпирический квантовохимический расчет. Выбор набора базисов (StECP-97/cc-pVPDZ) был произведен на примере родственного соединения –  $\text{CrO}_2(\text{NO}_3)_2$ , строение которого известно в литературе по данным электронной дифракции. С использованием этого базисного набора была определена геометрия нитрата молибденила в газовой фазе и растворе. Из сопоставления строения этого соединения в полимерной и мономерной формах было следует, что для полимеризации этого соединения достаточно лишь незначительных структурных изменений. С применением этого же базисного набора и использованием

континуальной модели была определена структура нитрата ванадила в жидкости. Она оказалась близка к строению этого соединения в газовой фазе. Полученные данные были подтверждены сопоставлением расчетного и теоретического ИК-спектров.

Нитрующие свойства безводных нитратов и оксонитратов были изучены на примере реакций нитрования толуола и нафталина. Было показано, что в мягких условиях (-5 – 0 °С, 30 мин) нитрование протекает вплоть до динитропроизводных. При этом не происходит образования побочных продуктов окисления. Все изученные нитрующие агенты по проявленной региоселективности в реакции нитрования толуола напоминают азотную кислоту и  $N_2O_5$  (отношение орто-/пара-изомеров близко к единице). В реакциях нитрования нафталина активность нитрующих агентов падает в следующем ряду:  $VO(NO_3)_3 \gg (NO_2)[Zr(NO_3)_5] > MoO_2(NO_3)_2 \gg VO(NO_3)_3 \cdot CH_3CN$ . На основании проведенных исследований был предложен механизм реакций нитрования с использованием этих веществ, объясняющий различия в их активности.

Таким образом, в работе были получены безводные нитраты 4-6 групп, три новых соединения изучены рентгеноструктурно. Методом квантовохимического расчета определены строение нитрата молибденила и нитрата ванадила в растворе и газовой фазе. Показано, что новые оксонитраты – удобные нитрующие агенты в реакциях нитрования ароматических соединений.

#### **Публикации выпускника:**

1. Паламарчук Д.В., Фёдорова А.А., Морозов И.В. *Синтез и исследование новых нитратных комплексов циркония. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-03»*, 2003, тезисы докладов, с. 407.
2. Федорова А.А., Кузнецова Н.Р., Романов И.А., Паламарчук Д.В. *Первые нитратные комплексы d-металлов с цепочным строением, Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»*, 2004, тезисы докладов, с. 33.
3. Паламарчук Д.В. *Неэмпирический квантовохимический расчет геометрии и термодинамических свойств нитратов 3d-металлов. Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»*, 2004, тезисы докладов, с. 325-326.
4. Морозов И.В., Федорова А.А., Паламарчук Д.В., Троянов С.И. *Синтез и кристаллическое строение нитратных комплексов циркония(IV):  $(NO_2)[Zr(NO_3)_3(H_2O)_3]_2(NO_3)_3$ ,  $Cs[Zr(NO_3)_5]$ ,  $(NH_4)[Zr(NO_3)_5](HNO_3)$ . Известия Академии Наук; серия химическая*, т. 1, с. 92-97.
5. Паламарчук Д.В., Морозов И.В., Троянов С.И. *Получение и свойства новых нитратных комплексов V и Mo:  $VO(NO_3)_3$ ,  $Cs[VO_2(NO_3)_2]$ ,  $MoO_2(NO_3)_2$ ,  $Cs[MoO_2(NO_3)_2]$ . Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-05»*, 2005, тезисы докладов, с. 96.
6. Fedorova A.A., Morozov I.V., Kuznetsova N.R., Palamarchuk D.V., Romanov I.A., Troyanov S.I. *First nitrate complexes with chain structure. 23rd European Crystallographic Meeting*, 6-11 August 2006, Leuven, Belgium, abstracts, p. 275.
7. Паламарчук Д.В., Морозов И.В., Троянов С.И. *Получение и свойства новых нитратных комплексов V и Mo:  $VO(NO_3)_3$ ,  $Cs[VO_2(NO_3)_2]$ ,  $MoO_2(NO_3)_2$ ,  $Cs[MoO_2(NO_3)_2]$ . V школа-конференция «Актуальные проблемы*

современной неорганической химии и материаловедения», 2005, тезисы докладов, с. 59.

8. Паламарчук Д.В., Морозов И.В., Троянов С.И., Саидаминов М.И.. *Синтез и строение новых оксонитратных комплексов ванадия (V) и молибдена (VI):  $VO(NO_3)_3$ ,  $Cs[VO_2(NO_3)_2]$ ,  $MoO_2(NO_3)_2$ ,  $Cs[MoO_2(NO_3)_2]$* . **IV Национальная кристаллохимическая конференция**, Черногоровка, 26-30 июня 2006 г., сборник тезисов, с. 232-233.



# Синтез и свойства гидридов интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса в условиях высоких давлений

Сивов Р.Б.

Руководитель: к.х.н., н.с. Зотов Т.А.

До настоящего времени гидриды интерметаллических соединений (ИМС) с высоким давлением диссоциации представляли исключительно научный интерес. Однако в последние годы хранение и транспортировка водорода при высоком давлении все больше привлекает внимание автомобильных и энергетических компаний, что переводит гидриды ИМС высокого давления в разряд перспективных материалов. ИМС  $ZrFe_2$  обладает относительно высокой обратимой водородной емкостью – 1.7 масс. %, однако имеет очень высокие равновесные давления абсорбции (690 атм) и десорбции (325 атм) водорода. Кроме того, для осуществления первоначального насыщения водородом требуется давление 1200 атм. Целью настоящей работы является изучение возможности увеличения водородной емкости и снижения равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода сплавов на основе ИМС  $ZrFe_2$  путем частичного замещения Zr и Fe более легкими металлами - титаном и алюминием и введением редкоземельных металлов. С этой целью были синтезированы и исследованы сплавы  $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$  ( $x = 0.2, 0.4$ ),  $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$  ( $x = 0.5, 0.8$ ;  $y = 0.1 - 0.8$ ) и  $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$  ( $R = Gd, Dy, Y$ ).

ИМС были получены из чистых металлов в электродуговой печи с водоохлаждаемым медным подом в атмосфере аргона. С целью гомогенизации образцы переплавлялись 3 – 4 раза. Фазовый состав сплавов определялся методом РФА и методами электронно-зондового микроанализа. Взаимодействие с водородом исследовалось методом построения РСТ-изотерм в установке высоких газовых давлений (до 3000 атм) при температурах от -20 до 40 °С. Гидриды исследованных ИМС являются пирофорными, однако в большинстве случаев удалось провести их исследование методом РФА.

При исследовании взаимодействия водорода со сплавами состава  $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$  определено, что повышение содержания в системе Ti и Al приводит к значительному уменьшению емкости сплавов. Для всех изученных образцов рассчитаны термодинамические значения реакции десорбции водорода. На основании полученных значений для соединений  $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$  проведена более точная, чем по литературным данным, оценка термодинамических характеристик системы  $TiFe_2 - H_2$  ( $\Delta H = 10.0$  кДж/моль,  $\Delta S = 123.8$  Дж/(моль\*К),  $P_{22C} = 4000$  атм).

Изучены структура и водородсорбционные характеристики ИМС  $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$  ( $R = Y, Dy, Gd$ ); установлено, что заметное растворение R в фазах Лавеса наблюдается только для Y и Dy. Обнаружено каталитическое действие редкоземельных элементов (Y, Dy, Gd) в ИМС на основе  $ZrFe_2$  - гидрирование проходит без индукционного периода и начинается при небольшом давлении водорода. Частичное замещение циркония на Dy и Y приводит к снижению давления диссоциации гидридной фазы на 25 % для Y и на 10 % для Dy и не приводит к снижению емкости образцов. Для сплава  $Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$  практически не

обнаружено различий между первой и третьей абсорбцией водорода, что наряду с относительно низким давлением диссоциации, легкостью гидрирования и достаточно высокой емкостью делает его перспективным для использования в аккумуляторах водорода высокого давления и МН компрессорах.

**Публикации выпускника:**

1. Сивов Р.Б. *Взаимодействие с водородом при давлениях до 3000 атм ИМС АВ<sub>2</sub>-типа (A = Ti, Zr, Hf; B = Fe, Co, Cr).* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-07»**, 2007, Материалы конференции.
2. Сивов Р.Б. *Гидриды ИМС на основе ZrFe<sub>2</sub> с высоким давлением диссоциации водорода.* **VII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”**, 2007, Материалы конференции, с. 46.
3. Иткис Д.М., Померанцева Е.А., Сивов Р.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Изучение магнитных и транспортных характеристик CaCuMn<sub>6</sub>O<sub>12</sub>.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»**, 2004, Материалы конференции.
4. Померанцева Е.А., Иткис Д.М., Сивов Р.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Исследование влияния состава и условий синтеза на микроструктуру и свойства твердого раствора CaCu<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»**, 2004, Материалы конференции.
5. Сивов Р.Б. *Предыстория синтеза и свойства фазы CaCuMn<sub>6</sub>O<sub>12</sub>.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-04»**, 2004, Материалы конференции.
6. Сивов Р.Б. *Разработка методики получения керамического композита CaCuMn<sub>6</sub>O<sub>12</sub>/ CaCu<sub>x</sub>Mn<sub>7-x</sub>O<sub>12</sub> с колоссальным магнетосопротивлением.* **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-05»**, 2005, Материалы конференции.
7. Itkis D.M., Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Sivov R.B., Lobanov M.V., Greenblatt M., Noudem J.G., Tretyakov Yu.D. *Processing-dependent CMR properties of Ca(Mn,Cu)<sub>7</sub>O<sub>12</sub> manganites.* **Mendeleev Commun.**, 2004, p.153-155.

# Транспортные свойства керамических композитов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$

Щелкунов В.А.

Руководители: д.ф.-м.н. Белоусов В.В., к.х.н., с.н.с. Метлин Ю.Г.

Керамические материалы с высокой смешанной кислород-ион-электронной проводимостью могут найти применение в таких электрохимических устройствах, как топливные элементы, керамические мембранные реакторы, сепараторы кислорода и др. В некоторых керамических материалах со структурой перовскита и твердых растворах семейства BIMEVOX уже достигнуты достаточные для практического использования уровни электронной и ионной проводимости. Однако указанные многокомпонентные материалы имеют ряд существенных недостатков, затрудняющих их практическое применение. В частности, они имеют низкую скорость обмена кислорода на поверхности, недостаточно устойчивы при 700-900°C и испытывают проблемы сегрегации. Высокую смешанную ионно-электронную проводимость и термодинамическую стабильность показывают керметы:  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Pd}$ ,  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Pd}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ . Однако их применение затруднено по экономическим соображениям (содержат дорогие благородные металлы). В этой связи, поиск новых материалов с высокой смешанной проводимостью является важной задачей научного материаловедения.

Цель работы - создание новых керамических мембран с высокой проницаемостью и селективностью кислорода на основе керамических композитов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  со смешанной ионно-электронной проводимостью.

Композиты  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\div 50\text{об.}\%\text{NiO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}3\div 40\text{об.}\%\text{In}_2\text{O}_3$  синтезировали традиционным керамическим методом. Микроструктуру композитов характеризовали методами материалграфии (Struers) и сканирующей электронной микроскопии (LEO 1420). Электропроводность образцов измеряли четырёхзондовым методом на постоянном токе. Число переноса ионов кислорода в композитах измеряли кулоновольюметрическим методом. Поток кислорода через мембраны на основе композитов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  измеряли газохроматографическим методом.

Показано, что керамические композиты  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  обладают высокой смешанной кислород-ион-электронной проводимостью в температурном интервале 730-800°C, что позволяет использовать их в качестве электрохимических мембран для разделения воздуха.

Установлено, что коэффициент проницаемости кислорода в мембранах на основе керамических композитов  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3$  составляет  $4.7 \cdot 10^{-5}$  и  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3 \cdot \text{см} / (\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{смHg})$  при 770°C.

## Публикации выпускника:

1. Anna I. Tursina, Natalia G. Bukhan'ko, Alexandr V. Griбанov, Viktor A. Shchelkunov, Yulia V. Nelyubina. *A new ternary aluminide,  $\text{CePt}_3\text{Al}_5$* , **Acta Crystallographica**, 2005, E61, i285-i286.
2. Shelkunov V.A., Belousov V.V. *Mixed Ionic-Electronic Conductors Based on Bismuth and Nickel Oxides*, **Solid State Ionics**, (submitted).

# Получение и изучение свойств неуглеродных носителей для катализаторов низкотемпературных топливных элементов

*Чжао Цзинь*

Руководители: к.х.н., в.н.с. Добровольский Ю.А.,  
к.х.н., в.н.с. Архангельский И.В.

Топливные элементы (ТЭ) являются высокоэффективными и экологически чистыми устройствами преобразования энергии. Существует несколько типов ТЭ, среди которых низкотемпературные ТЭ с протонно-обменной мембраной (PEMFC) получили самое широкое распространение. Низкая рабочая температура позволяет использовать такие топливные элементы для питания различных типов сложных электронных устройств. Но стоимость топливных элементов довольно высокая. Поэтому, сегодня значительные средства и силы направлены на снижение затрат на производство ТЭ, в первую очередь электрокатализаторов.

Целью данной работы является синтез и исследование свойств неуглеродных носителей электрокаталитических систем на основе наноструктурированной платины для низкотемпературных водородно-воздушных ТЭ. Объектом исследования данной работы были выбраны водородно-вольфрамовые бронзы.

Синтез водородно-вольфрамовых бронз и катализаторов на их основе проводили двумя методами: химическим восстановлением вольфрамовой кислоты и ионно-плазменным напылением. Химическое восстановление катализаторов ( $\text{Pt}/\text{H}_x\text{WO}_3$ ) осуществляли восстановлением вольфрамовой кислоты и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  боргидридом в кислой среде при  $25^\circ\text{C}$ . Ионно-плазменное напыление осуществляли по следующей методике: сначала получали пленку аморфного оксида вольфрама на газодиффузионном слое в  $\text{Ag}$ /воздушной атмосфере, а затем уже в атмосфере аргона на полученную пленку распыляли платину, чтобы частицы  $\text{Pt}$  могли инкапсулироваться в аморфный оксид вольфрама на газодиффузионном слое (подложке).

Для измерения проводимости водородно-вольфрамовых бронз и количественного разделения ионной и электронной ее составляющих использовали четырех-электродные электрохимические ячейки с ионными и электронными потенциальными зондами. Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Состав полученных образцов исследовали методом РФА и методом рентгеноспектрального микроанализа. Для измерения толщины пленок, полученных методом ионно-плазменного напыления, использовали метод степ-профилометрии. Электрокаталитическую активность синтезированных катализаторов на основе водородно-вольфрамовых бронз исследовали в составе низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов. Исследованы зависимость максимальной мощности ТЭ от содержания  $\text{Pt}$  на поверхности  $\text{H}_x\text{WO}_3$  и термическое поведение образцов в аргоне и на воздухе.

## **Публикации выпускника:**

1. Герасимова Е.В., Моргун С.А., Володин С.А., Цзинь Ч., Тарасов А.Б., Куюнко Н.С., Куш С.Д., Добровольский Ю.А., Тарасов Б.П. *Новые*

электрокатализаторы для водородно–воздушных топливных элементов на основе углеродных волокон с нанесенными наноразмерными кластерами платины. **8-е Международное совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела»**, Черногоровка, 13-16 июня 2006, С.367-368.

2. Arsatov A., Lyskov N., Zhao J., Leonova L.S. *Synthesis and investigation of non-carbon based catalyst support for proton-exchange membrane fuel cells based on SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> composites* // **8th International Symposium on Systems with fast ionic transport**. Vilnius, Lithuania, 23-27 May 2007, P.101.
3. Yury Dobrovolsky, Ekaterina Gerasimova, Andrei Arsatov, Nikolay Lyskov, Jin Zhao, Alexei Volodin, Lyudmila Leonova, Boris Tarasov. *Synthesis and investigation of carbon and non-carbon based catalyst support for proton-exchange membrane fuel cell*. **16-th International Conference on Solid State Ionics**, Shanghai, China, 1-6 July 2007, p.642.
4. Арсатов А.В., Лысков Н.В., Чжао Ц., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. *Термические и электрохимические свойства неуглеродных носителей платиновых катализаторов на основе SnO<sub>2</sub> и H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> для низкотемпературных топливных элементов*. **Четвертая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики»**, Санкт-Петербург, 26-28 ноября 2007, С.126-127.

# Взаимодействие водорода с аморфными сплавами циркония

*Ярополов Ю.Л.*

Руководители: д.х.н., зав.лаб. Вербецкий В.Н., д.ф.-м.н. проф. Соменков В.А., РИЦ «Курчатовский институт»

Одним из возможных путей взаимодействия кристаллических интерметаллидов с водородом является реакция аморфизации. Процесс аморфизации представляет собой промежуточный этап при переходе от кристаллического гидрида ИМС к многофазному образцу, получающемуся в результате реакции гидрогенолиза (более выгодной с термодинамической точки зрения, но затрудненной при низких температурах). Причины и механизмы этого процесса до сих пор до конца не изучены. Было бы интересно подойти к проблеме с другой стороны, а именно исследовать процессы, происходящие в исходно аморфизированных сплавах металлов при их обработке водородом, тем более что существует ряд отличий от кристаллических ИМС в характере их взаимодействия с водородом. Полученные результаты, возможно, помогут прояснить механизмы процесса аморфизации.

Целью настоящей работы было исследование процесса взаимодействия аморфных сплавов циркония с водородом. В качестве объектов исследования были выбраны сплавы составов  $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$  и  $Zr_{1-x}Be_x$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ).

В ходе работы был проведен ряд экспериментов по гидрированию сплавов при различных условиях. Аморфный сплав  $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$  подвергался обработке водородом (или дейтерием) при температурах от 20 до 450°C в диапазоне давлений от 35 до 2000 атм. Аморфные сплавы  $Zr_{1-x}Be_x$  обрабатывались водородом при температурах 200-300°C и давлениях 50-2125 атм. Металлические стекла и прогидрированные образцы исследовались методами нейтронной и рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и калориметрическими методами.

Для аморфных сплавов циркония были определены значения температур, при которых начинаются процессы кристаллизации.

Установлено, что при гидрировании при температуре 450°C и давлении 50 атм сплав  $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$  распадается с образованием мелкокристаллического дейтерида циркония. При температурах 200-300°C и давлении выше 150 атм происходит поглощение водорода с образованием твердого раствора водорода в аморфном сплаве. На воздухе водород медленно десорбируется и прогидрированный сплав практически возвращается в исходное состояние.

Сплавы  $Zr_{1-x}Be_x$  до давления 2125 атм не взаимодействуют с водородом. Исключением является сплав состава  $Zr_{50}Be_{50}$ , который при давлении 800 атм и температуре 300°C реагирует с водородом с образованием кристаллической фазы.

Для изучения десорбции водорода из прогидрированных сплавов использовался метод термогравиметрии. Исходя из результатов этих исследований, была проведена оценка содержания водорода в изучаемых образцах. Все сплавы после десорбции водорода исследовались также методом рентгеновской дифракции.

**Публикации выпускника:**

1. Соменков В.А., Агафонов С.С., Вербецкий В.Н., Сырых Г.Ф., Ярополов Ю.Л. *Фазовые превращения в аморфных сплавах  $Pd_{0.3}Zr_{0.7}$ , индуцированные высоким давлением водорода. Конференция по физике конденсированного состояния, сверхпроводимости и материаловедению*, 26-30 ноября 2007, Москва.
2. Ярополов Ю.Л. *Исследование взаимодействия аморфных сплавов  $Zr_{0.7}Pd_{0.3}$  и  $Zr_{1-x}Vex$  ( $x=0.3, 0.4, 0.5$ ) с водородом.. VII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, 23-25 ноября 2007, Звенигород, Материалы конференции, с. 60.
3. Ярополов Ю.Л., Агафонов С.С., Вербецкий В.Н., Соменков В.А., Сырых Г.Ф. *Фазовые превращения в аморфных сплавах  $Pd_{0.3}Zr_{0.7}$ , индуцированные высоким давлением водорода. VI национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов*, 12-17 ноября 2007, Москва.
4. Ярополов Ю.Л. *Взаимодействие  $Ce_3Al$  с водородом. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2007»*, 1-14 апреля 2007.
5. Khasanova N., Yaropolov Yu., Antipov E. *Investigation of layered cobaltites  $M_xCoO_2$  ( $M=Na, K$ ). International workshop «High-temperature superconductors and novel inorganic materials engineering MSU-HTSC VII»*, 20-25 июня 2004, Москва.