

## СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ .....	3
Состав Государственной Аттестационной Комиссии.....	5
Расписание защит магистерских диссертаций.....	6
Аннотации магистерских диссертаций .....	8

---

---

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

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова перешел на двухступенчатую (бакалавр-магистр) систему подготовки высококвалифицированных специалистов, и в 2009 году выпускает первых магистров по направлению 510500 – Химия (магистерская программа 510510 «Химия твердого тела»).

Программа подготовки магистров включает в себя лекционные курсы, реализующие специальные («Химия, физика и механика материалов», «Функциональные наноматериалы») и гуманитарные дисциплины направления, дисциплины по выбору студентов, а также практические занятия, позволяющие студентам осваивать новейшее синтетическое и исследовательское оборудование, пополнению парка которого на ФНМ уделяется большое внимание. Так, магистранты 1 года обучения осваивают начальную часть спецпрактикума «Методы диагностики материалов», в рамках которой знакомятся с основными принципами работы современных приборов, используемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов. Магистранты 2 года проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума (так называемый «Приборный практикум»), основной задачей которой является подготовка квалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном оборудовании. По окончании практикума студенты пишут отчет о проделанной работе и сдают экзамен, после чего специализированной аттестационной комиссией решается вопрос о выдаче магистранту сертификата, подтверждающего его квалификацию и дающего права самостоятельно работать на соответствующем оборудовании Центра коллективного пользования ФНМ. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикума «Методы диагностики материалов» в значительной мере являются вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетного для факультета научного направления «Нанотехнологии и наноматериалы».

В весеннем семестре магистранты 1 года обучения проходят научно-исследовательскую практику в сторонних научно-исследовательских организациях. Администрация факультета всячески поощряет прохождение студентами зарубежных стажировок в рамках практики. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ведущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, практиковаться в общении на иностранных языках. В 2009 году из 18 студентов зарубежную практику прошли 13 человек. Они работали в таких учебно-научных и научных центрах, как Университет г.Утрехта (Голландия), Исследовательский центр г. Карлсруэ (Германия), компания

Сен-Гобен (Франция), Университет г. Бохума (Германия), Университет г. Гренобля (Франция), Институт физики и химии материалов г. Страсбурга (Франция), Университет г. Антверпена (Бельгия), Университет Ченг-Кунг г. Тайнаня (Тайвань), Университет г. Эйнховена (Голландия) и др. Заключительным мероприятием практики является презентационный доклад и текстовый отчет в форме проекта научной статьи по результатам работы, которые имеют статус экзамена. Но, наверное, наиболее ценными являются научные контакты и научные идеи, которыми обогатился магистрант в ходе прохождения практики, и которые закладывают фундамент его научной репутации на следующих уровнях образования (аспирантура, докторантура).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и, следовательно, выполнять квалификационные работы, не только в подразделениях Московского университета, но и в институтах РАН. Факультетом наук о материалах создано семь базовых кафедр и учебно-научных центров с участием таких институтов РАН, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт проблем химической физики (г. Черноголовка), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Институт физической химии и электрохимии, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институт физико-химических проблем керамических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников 2009 года составляет 237, из них 51 статья и 4 заявки на изобретения.

В 2009 году магистерские диссертации будут защищать 16 выпускников. Работы выполнялись, в основном, в лабораториях химического факультета МГУ, а также в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и в ООО «Контракт». Оценивать работы будет высококвалифицированная Комиссия, в состав которой, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук (6 академиков и 7 членов-корреспондентов), ведущие специалисты институтов РАН. К участию в защитах приглашены также представители российского и иностранного наукоемкого бизнеса и государственной корпорации РОСНАНО.

## СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ

- |    |  |   |
|----|--|---|
| 1  | Цивадзе<br>Аслан Юсупович<br>(председатель)      | академик РАН, доктор хим. наук, профессор, директор института физической химии РАН        |
| 2  | Третьяков<br>Юрий Дмитриевич                     | академик РАН, доктор хим. наук, профессор, декан ФНМ МГУ                                  |
| 3  | Кузнецов<br>Николай Тимофеевич                   | академик РАН, доктор хим. наук, профессор, ИОНХ РАН                                       |
| 4  | Осико<br>Вячеслав Васильевич                     | академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, директор НЦЛМТ ИОФАН                      |
| 5  | Новоторцев<br>Владимир Михайлович                | академик РАН, доктор хим. наук, профессор, директор ИОНХ РАН                              |
| 6  | Тарасова<br>Наталья Павловна                     | член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева      |
| 7  | Юртов<br>Евгений Васильевич                      | член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева                     |
| 8  | Гудилин<br>Евгений Алексеевич                    | член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ                           |
| 9  | Шпигун<br>Олег Алексеевич                        | член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ        |
| 10 | Баринов<br>Сергей Миронович                      | член-корр. РАН, доктор техн. наук, институт физ.-хим. проблем керамических материалов РАН |
| 11 | Тананаев<br>Иван Гундарович                      | член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ИФХЭ РАН                                     |
| 12 | Алымов<br>Михаил Иванович                        | член-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, зав. лабораторией, ИМЕТ РАН                 |
| 13 | Левашов<br>Евгений Александрович                 | академик РАЕН, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС                         |
| 14 | Антипов<br>Евгений Викторович                    | доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, химический ф-т МГУ                            |
| 15 | Алексенко<br>Андрей Геннадьевич                  | доктор техн. наук, профессор, начальник научно-образовательного центра МИФИ               |
| 16 | Суздалев<br>Игорь Петрович                       | доктор физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией, ИХФ РАН                                  |
| 17 | Чурагулов<br>Булат Рахметович                    | доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ   |
| 18 | Перцев<br>Александр Валерьевич                   | доктор хим. наук, профессор, зав лабораторией, химический ф-т МГУ                         |
| 19 | Юровская<br>Марина Абрамовна                     | доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ   |
| 20 | Нипан<br>Георгий Донатович                       | доктор хим. наук, в.н.с., ИОНХ РАН  |
| 21 | Добровольский<br>Юрий Анатольевич                | доктор хим. наук, зав. лабораторией, институт проблем хим. физики РАН                     |
| 22 | Путляев Валерий Иванович                         | кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ  |
| 23 | Бердоносков Петр Сергеевич                       | кандидат хим. наук, ст. преп., химический ф-т МГУ   |
| 24 | Шаталова Татьяна Борисовна<br>(ученый секретарь) | кандидат хим. наук, ст. преп., химический ф-т МГУ   |

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ  
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2009 г.**

№	ФИО	Тема работы	Место выполнения работы	Научный руководитель	Рецензент
<i>9 июня, вторник</i>					
1	Уточникова Валентина Владимировна	Газофазный синтез и свойства люминесцирующих тонких пленок нелетучих координационных соединений РЗЭ	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., докторант ФНМ Котова О.В., научный консультант д.х.н., проф. Кузьмина Н.П.	к.х.н., доц. Васильев Р.Б., ФНМ МГУ
2	Цымбаренко Дмитрий Михайлович	Новые координационные соединения калия и натрия: квантово-химические расчеты, синтез, структура и свойства	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Корсаков И.Е.	д.х.н., проф. Шевельков А.В., химич. ф-т МГУ
3	Гаврилов Антон Иванович	Гидротермальный синтез квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.	д.х.н., в.н.с. Кецко В.А., ИОНХ РАН
4	Кушнир Сергей Евгеньевич	Синтез наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой из стекла в системе SrO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Казин П.Е., аспирант ФНМ Трусков Л.А.	к.х.н., с.н.с. Самойленков С.В., Объединенный институт высоких температур РАН
5	Горожанкин Дмитрий Федорович	Исследование структуры сверхрешеток из нанокристаллов CdSe и фотонных кристаллов методом трехмерной реконструкции обратного пространства	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Елисеев А.А., ФНМ МГУ	к.х.н., с.н.с. Лысков Н.В., ИПХФ РАН
6	Саполетова Нина Александровна	Электрохимический подход к синтезу фотонно-кристаллических материалов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., м.н.с. Напольский К.С.	к.ф.-м.н., ст. преп. Федянин А.А., физич. ф-т МГУ

<i>10 июня, среда</i>					
1	Ляпина Ольга Александровна	Влияние $WSi_2$ и добавок каолина на свойства керамики на основе $MoSi_2$	лаб. физико-химич. анализа керамич. материалов, ИМЕТ РАН	д.х.н., зав. лаб. Каргин Ю.Ф., к.х.н., н.с. Чаркин Д.О.	д.х.н., в.н.с. Кецко В.А., ИОНХ РАН
2	Баранова Ольга Вадимовна	Влияние спекающих добавок $Al_2O_3$ - $CaO$ и $MgO$ - $Y_2O_3$ на свойства нитрид-кремниевой керамики	лаб. физико-химич. анализа керамич. материалов, ИМЕТ РАН	д.х.н., зав. лаб. Каргин Ю.Ф., д.х.н., в.н.с. Долгих В.А.	к.х.н., в.н.с. Иванов В.К., ИОНХ РАН
3	Кульбакин Игорь Валерьевич	Анодные материалы для электролиза алюминия на основе $Fe_2O_3$	лаб. физико-химич. анализа керамич. материалов, ИМЕТ РАН	д.х.н., зав. лаб. Каргин Ю.Ф., д.х.н., проф. Антипов Е.В.	д.ф.-м.н., зав. лаб. Белоусов В.В., ИМЕТ РАН
4	Вохмянина Дарья Владимировна	Повышение эффективности биоэлектрокатализа гидrogenазами с использованием редокс-активных полимеров. Применение для конверсии органического сырья в электроэнергию	лаб. электрохимических методов, каф. аналитич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Карякин А.А., н.с. Воронин О.Г.	к.х.н., с.н.с. Лауринавичюте В.К., химич. ф-т МГУ
5	Вавилова Наталья Александровна	Высокостабильный сенсор для определения пероксида водорода на основе гексацианоферратов переходных металлов	лаб. электрохимических методов, каф. аналитич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Карякин А.А.	к.х.н., доц. Румянцева М.Н., химич. ф-т МГУ
<i>11 июня, четверг</i>					
	Синельщикова Анна Александровна	Селективное осаждение кобальта из никельсодержащих растворов с помощью 1-нитрозо-2-нафтола	лаб. химич. термодинамики, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Успенская И.А.	к.х.н., доц. Тифлова Л.А., химич. ф-т МГУ
	Веряева Елена Сергеевна	Термодинамические свойства растворов систем $NaCl$ - $H_2O$ - $isoC_nH_{2n+1}OH$ ( $n = 2-5$ )	лаб. химич. термодинамики, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Мамонтов М.Н., к.х.н., доц. Успенская И.А.	д.х.н., доц. Каргов С.А., химич. ф-т МГУ

	Батук Мария Михайловна	Исследование нанодiamondов детонационного синтеза методами ДСК и адсорбции	лаб. химич. термодинамики, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Кобров М.В.	д.х.н., проф. Еремин В.В., химич. ф-т МГУ
4	Батук Дмитрий Николаевич	Взаимодействие U(VI) и Pu(V) с коллоидными частицами аморфного диоксида кремния	лаб. дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Калмыков С.Н.	к.х.н., н.с. Ширяев А.А., Институт кристаллографии РАН
5	Хохлов Павел Евгеньевич	Sp <sup>2</sup> углеродные проводящие пленки	лаб. №7 ООО «Контракт»	д.б.н., к.х.н., ген. директор ООО «Контракт» Лазарев П.И., д.х.н., чл.-корр. РАН Гудилин Е.А.	д.ф.-м.н., проф. Кульбачинский В.А., физич. ф-т МГУ

## Аннотации магистерских диссертаций

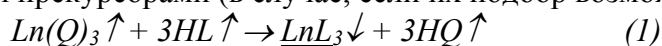
### Газофазный синтез и свойства люминесцирующих тонких пленок нелетучих координационных соединений РЗЭ

*Уточникова В.В.*

Руководитель: к.х.н., докторант Котова О.В.

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

В настоящее время люминесцирующие координационные соединения (КС) находят все более широкое применение. Одним из них является их использование в качестве материалов эмиссионных слоев органических светоизлучающих устройств (ОСИД), которые являются основой различных осветительных устройств, мониторов и др. Использование именно металл-органических КС основано тем, что сочетание в одной молекуле ионов металлов и органических лигандов дает возможность целенаправленного варьирования их состава, строения, а следовательно и их свойств. Среди различных классов КС, используемых в качестве материалов эмиссионных слоев ОСИД КС редкоземельных элементов (РЗЭ) занимают особое место из-за возможности достижения высокой монохромности излучения и высокой квантовой эффективности. Их пленки можно получать различными методами, однако в случае, когда соединение нелетуче и плохо растворимо, осаждение его тонких пленок сильно затруднено. В данной работе именно для таких соединений предложен новый подход – синтез тонких пленок методом реакционного осаждения, основанный на обменной реакции в газовой фазе между летучими прекурсорами (в случае, если их подбор возможен):



Для изучения основных закономерностей протекания таких реакций в качестве объектов исследования были выбраны два класса КС РЗЭ: 1) ароматические карбокси-

латы –  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ;  $\text{HCarb} = \text{бензойная (Hbz)}, \text{салициловая (Hsal)}, \text{аминобензойная (Habz)}, \text{феноксibenзойная (Hprobz)}$  и  $\text{фенилантраниловая кислоты (HPA)}$ ); и 2) комплексы с основаниями Шиффа ( $\text{Ln} = \text{Y}$ ;  $\text{H}_2\text{SB} = \text{H}_2\text{Salen бис-салицилиден-этилендиамином}$ ). Исходными летучими прекурсорами являлись комплексы  $\text{Ln}(\text{dpm})_3$  ( $\text{Hdpm} = \text{дипивалоилметан}$ ) и соответствующий органический лиганд в протонированной форме ( $\text{HCarb}, \text{H}_2\text{Salen}$ ).

Целью работы стало: 1) изучение основных закономерностей протекания обменной реакции типа (1) в газовой фазе; 2) выбор условий осаждения тонких пленок методом реакционного осаждения и 3) исследование оптических свойств выбранных комплексов в порошке и тонкой пленке.

Исследование возможности синтеза выбранных соединений в газовой фазе проводили в горизонтальном реакторе ( $p \sim 10^{-2}$  мм рт.ст.), состоящем из двух температурных зон. В первой из них происходило испарение более летучего компонента ( $\text{HCarb}, \text{H}_2\text{SB}$ ), а вторая являлась одновременно зоной испарения менее летучего прекурсора ( $\text{Ln}(\text{dpm})_3$ ), а также зоной взаимодействия и осаждения продукта реакции. Было показано, что возможность и полнота протекания обменной реакции зависят от природы лиганда и температурного режима осаждения. Температуры зон испарения должны обеспечивать оптимальное для протекания реакции соотношение давлений паров реагентов, а температура реакционной зоны должна быть достаточной для преодоления энергетического барьера реакции, но при этом не превышать температур разложения реагентов и продуктов реакции. Показано, что обменная реакция протекает через образование разнолигандного комплекса (РЛК) состава  $\text{Ln}(\text{Carb})_3\text{-}_x(\text{dpm})_x$ , последующее нагревание которого в вакууме приводит к образованию однороднолигандного комплекса. В результате были подобраны условия газофазного синтеза комплексов  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$  ( $\text{HCarb} = \text{Hbz}, \text{Habz}, \text{Hprobz}, \text{HPA}$ ) и  $\text{Y}(\text{Salen})(\text{dpm})$ , аналогичный синтез комплекса  $\text{Ln}(\text{sal})_3$  невозможен по причине его низкой термической устойчивости.

Для нанесения тонких пленок методом реакционного осаждения был использован специально собранный реактор, который содержит три независимые температурные зоны: две из которых являются зонами испарения исходных прекурсоров ( $T_1, T_2$ ), а третья ( $T_3$ ) – зоной взаимодействия реагентов и осаждения тонкой пленки. Перенос прекурсоров к подложке осуществляется за счет потока газа-носителя, в нашей работе был использован воздух ( $p \sim 10$  мм рт.ст.). На основании серии экспериментов были подобраны условия осаждения тонких пленок и показано, что их температурная обработка: 1) влияет на их состав – происходит разложение РЛК с образованием однороднолигандных  $\text{Ln}(\text{Carb})_3$ ; и 2) способствует сглаживанию их поверхности. В результате были получены пленки, среднеквадратичная шероховатость которых составляла  $\sim 2\text{--}4$  нм. Толщина пленок зависит от количества исходных прекурсоров и условий нанесения (скорость потока газа-носителя) и составляет  $\sim 100\text{--}200$  нм.

Сравнение оптических свойств проводили только для тонких пленок комплексов тербия  $\text{Tb}(\text{Carb})_3$  ( $\text{HCarb} = \text{Hbz}, \text{Hprobz}$ ). Показано, что интенсивность фотolumинесценции и величина времени жизни возбужденного состояния  $\text{Tb}(\text{probz})_3$  выше, чем для  $\text{Tb}(\text{bz})_3$ , с другой стороны фотостабильность выше в случае  $\text{Tb}(\text{bz})_3$ . Кроме того, в обоих случаях при переходе от порошков к тонким пленкам происходит сужение диапазона длин волн возбуждения. Сопоставление спектров возбуждения ароматических карбоксилатов и  $\beta$ -дикетонатов тербия и европия показало возможность использования выбранных нами тонких пленок в качестве материалов сенсоров на различные длины волн возбуждения.

#### **Публикации магистранта:**

1. Котова О.В., Уточникова В.В., Елисеева С.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. Газофазный синтез бензоатов РЗЭ(III) ( $\text{Ln}(\text{Bz})_3$ ,  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Tb}, \text{Lu}$ ) // Коорд. Хим., 2007, т.33, №6, с.454.

2. Уточникова В.В., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Синтез в растворе и в газовой фазе разнолигандного комплекса иттрия с дивалоилметаном и бис-салицилденэтилендиамином (Y(dpm)(salen))* // **Вестн. Моск. Ун-та**, 2007, т.48, №4, с. 277.
3. Уточникова В.В., Щукина Е.М., Котова О.В., Кузьмина Н.П. *Реакции обмена лигандами в газовой фазе* // **ЖНХ**, 2008, т.53, №12, с.2008.
4. Уточникова В.В. *Изучение возможности получения бензоата тербия по реакции обмена лигандами между дивалоилметанатом тербия и бензойной кислотой* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов4**», 2004, Москва, с.81.
5. Уточникова В.В. *Разработка нового метода газофазного синтеза пленок бензоата тербия* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва, с.469.
6. Уточникова В.В. *Разработка нового метода газофазного осаждения тонких пленок координационных соединений РЗЭ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва, с.471.
7. Уточникова В.В. *Газофазный синтез нелетучих ароматических карбоксилатов РЗЭ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва, с.268.
8. Уточникова В.В. *Газофазный синтез тонких пленок нелетучих координационных соединений РЗЭ* // VI школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2006, Москва, с.32.
9. Котова О.В., Елисеева С.В., Уточникова В.В., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. *Газофазный синтез тонких пленок нелетучих карбоксилатов тербия (III) – электролюминесцентных (ЭЛ) материалов* // XVIII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии, 2007, Москва, с.331.
10. Уточникова В.В., Котова О.В., Щукина Е.М., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. *Газофазный синтез координационных соединений РЗЭ(III)* // XXIII Международная **Чугаевская конференция по координационной химии**, 2007, тезисы в печати.
11. Уточникова В.В., Котова О.В., Щукина Е.М., Самойленков С.В., Кузьмина Н.П. *Получение ароматических карбоксилатов тербия (III) и лютеция (III) методом реакционного осаждения* // VII школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2007, Москва-Звенигород, с.55.
12. Khokhlov P.E., Krivoschepov A.K., Lazarev P.I., Utochnikova V.V., *Ribtan – a new graphene-based material for electronics* // proceeding to the **OSC'08**, сентябрь-октябрь 2008, Франкфурт.
13. Уточникова В.В., Котова О.В. *Получение ароматических карбоксилатов тербия(III) методом реакционного осаждения* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2008, Москва, с.101.
14. Oxana Kotova, Valentina Utochnikova, Svetlana Eliseeva, Sergey Samoilenkov, Natalia Kuzmina *Gas Phase Reaction Deposition of Nonvolatile Terbium Benzoate (Tb(bz)<sub>3</sub>) Thin Films for OLEDs Application* // **XXI Tage der seltenen Erden, Terrae Rarae 2008**, 2008, Bochum, p.28.
15. Уточникова В.В., Котова О.В. *Исследование оптических свойств некоторых ароматических карбоксилатов тербия (Tb(bz)<sub>3</sub>, Tb(robz)<sub>3</sub>) в виде порошков и тонких пленок* // VII школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2008, Москва-Звенигород, с.60.
16. Уточникова В.В., Котова О.В. *Синтез и сравнение оптических свойств некоторых ароматических карбоксилатов тербия (Tb(bz)<sub>3</sub>, Tb(robz)<sub>3</sub>) в виде порошков и тонких пленок* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва, с.114.



17. O. Kotova, S. Eliseeva, V. Utochnikova, A. Vaschenko, L. Lepnev, A. Vitukhnovsky, N. Kuzmina *Lanthanide and Zinc Complexes as Emissive Materials for OLEDs applications* // Vth International Krutyn Summer School «**Organic Electronics: from lab to home**», in press.
18. O. Kotova, V. Utochnikova, S.Samoilenkov, N. Kuzmina *Thin Films of Tb(pobz)<sub>3</sub> (Hpoz = 2-phenoxybenzoic acid): Reactive CVD and Optical Properties* // proceeding for EuroCVD in Journal of Electrochemical society, in press.

## **Новые координационные соединения калия и натрия: квантово-химические расчеты, синтез, структура и свойства**

*Цымбаренко Д.М.*

Руководитель: к.х.н., доц. Корсаков И.Е.

Летучие координационные соединения щелочных металлов (натрия, калия) необходимы для MOCVD осаждения тонких пленок перспективных сегнетоэлектрических и магнитных материалов ( $K_{1-x}Na_xNbO_3$ ,  $La_{1-x}K_xMnO_3$ ). Чтобы быть летучими такие соединения должны иметь молекулярный тип кристаллической структуры с прочными связями металл-лиганд внутри молекулы и слабыми межмолекулярными взаимодействиями.

В данной работе такие соединения предложено искать среди разнолигандных комплексов K и Na с  $\beta$ -дикетонат-анионами ( $thd^- = 2,2,6,6$ -тетраметилгептан-3,5-дионат,  $acac^- =$  пентан-2,4-дионат,  $hfa^- = 1,1,1,6,6,6$ -гексафторацетилацетонат) и нейтральными N-донорными ( $phen = 1,10$ -фенантролином,  $bipy = 2,2'$ -бипиридиллом), O-донорными ( $diglyme = 2,5,8$ -триоксанонан,  $tetraglyme = 2,5,8,11,14$ -пентаоксапентадекан) лигандами.

Проведенные квантово-химические расчеты (B3LYP/6-31G\*) молекул  $M(\beta-dik)(bipy)$ ,  $M(\beta-dik)(phen)$ ,  $[M(\beta-dik)(phen)]_2$ ,  $M(\beta-dik)(phen)_2$  (где  $M = Na, K$ ;  $\beta-dik = acac^-, thd^-$ ) показали, что их образование энергетически выгодно. Показано, что присоединение одного нейтрального лиганда не достаточно для насыщения координационной сферы центрального иона. Повышение КЧ может происходить за счет присоединения второго лиганда либо за счет конкурирующего процесса димеризации.

Комплексообразование предсказанных соединений в растворе доказано методом масс-спектрометрии с электро-распылительной ионизацией. В отсутствие N-донорных лигандов в масс-спектрах зафиксированы олигомерные ионы  $[M(\beta-dik)_m + M^+]^+$  (где  $m=2-8$ ). Добавление N-донорного лиганда ( $Q = phen, bipy$ ) приводит к образованию в растворе только моно- и димерных молекул. В масс-спектрах обнаружены ионы  $[M(Q)_n]^+$ ,  $[M(\beta-dik)(Q)_n + Na]^+$ ,  $[M_2(\beta-dik)_2(Q)_n + Na]^+$  ( $n = 1-3$ ).

Проведены синтезы и определены кристаллические структуры 16 новых координационных соединений:  $[K_2(acac)_2(H_2O)]_\infty$  (I),  $[K_2(acac)_2(phen)(H_2O)]_\infty$  (II),  $[K_{10}(thd)_8(CO_3)] \cdot C_6H_6$  (III),  $[K_8(thd)_6(Piv)_2] \cdot 2C_6H_6$  (IV),  $[K(thd)(phen)]_2$  (V),  $[K(thd)(phen)(H_2O)]_2 \cdot H_2O$  (VI),  $[K(thd)(phen)_2] \cdot 1.5C_6H_6$  (VII),  $[Na_3(acac)_3(HO^iPr)]_\infty$  (VIII),  $[Na_2(acac)_2(phen)]_\infty$  (IX),  $[Na_2(thd)_2(H_2O)]_\infty$  (X),  $[Na(thd)(phen)]_2$  (XI),  $[Na(thd)(bipy)]$  (XII),  $[[K(diglyme)_3][K_2(hfa)_3]]_\infty$  (XIII),  $[K(hfa)(tetraglyme)]$  (XIV),  $[[Na(diglyme)_2][Na_7(hfa)_8]]_\infty$  (XV),  $[K(hfa)(tetraglyme)]$  (XVI).

Соединения IV, XI и XII изоструктурны и представляют собой упаковку центросимметричных димерных молекул  $[M(thd)(Q)]_2$ . По данным ТГА они количественно сублимируют в вакууме, и могут использоваться в качестве летучих прекурсоров для MOCVD. При их использовании методом MOCVD были получены однофазные высокоориентированные пленки  $KNbO_3$ .

Среди этих соединений обнаружены вещества как островного (III, IV, V, VI, VII, XIV, XVI), так и полимерного строения, в которых лиганды проявляют мостиковые функции и присутствует система водородных связей. На характер упаковки молекул в кристалле значительное влияние оказывает стэкинг-взаимодействие между phen-лигандами соседних молекул, приводя к образованию стопок и цепей и F<sup>⋯</sup>F взаимодействия.

Работа была поддержана грантами РФФИ (04-03-32670 и 07-03-01136), DAAD (программа Леонарда Эйлера) и программой «У.М.Н.И.К.»

#### **Публикации магистранта:**

1. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Kaul A.R., Kemnitz E., Troyanov S.I. *Bis(1,10-phenanthroline)(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato)potassium(I) benzene sesquisolvate* // **Acta Cryst.**, 2007, E63, m2195.
2. Kuzmina N.P., Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Starikova Z.A., Lysenko K.A., Boytsova O.V., Mironov A.V., Malkerova I.P., Alikhanyan A.S. *Mixed ligand complexes of AEE hexafluoroacetylacetonates with diglyme: Synthesis, crystal structure and thermal behavior* // **Polyhedron**, 2008, v.27, p.2811-2818.
3. Манкевич А.С., Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Фетисов Ю.К., Каменцев К.Е., Буш А.А. *Керамика и тонкие плёнки  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$*  // **Перспективные материалы**, 2008, т.6, с.308-313.
4. Kreinin O., Shuster G., Zolotoyabko E., Kuzmina N., Malkerova I., Alikhanyan A., Tsybarenko D., Lysenko K. *MOCVD growth of BST thin films using a new low-melting barium and strontium precursors* // **Chemical Vapor Deposition**, (in press).
5. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Киселева Е.А., Троянов С.И. *Кристаллические структуры гидрата пивалата калия и его аддукта с орто-фенантролином* // **Координационная химия** (в печати).
6. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Mankevich A.S., Girichev G.V., Pelevina E.D., Kaul A.R. *New Complexes of Alkali-Metals as Precursors for MOCVD of Ferroelectric (K, Na)NbO<sub>3</sub> Thin Films* // **Elect. Chem. Soc. Trans.** (in press).
7. Korsakov I., Mankevich A., Tsybarenko D., Makarevich A., Kaul A. *Epitaxial heterostructures of KNbO<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>/La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>: MOCVD preparation and properties* // **Elect. Chem. Soc. Trans.** (in press).
8. Balakhonov S.V., Tsybarenko D.M., Meskin P.E., Churagulov B.R., Goodilin E.A., Tret'yakov Y.D. *Hydrothermal synthesis of vanadia - based phase prepared in a form of whiskers* // **Chem. Mater.** (in press).
9. Tsybarenko D., Korsakov I., Mankevich A., Kaul A. *New Complexes of Alkali-Metals as Precursors for MOCVD of Ferroelectric (K, Na)NbO<sub>3</sub> Thin Films* // **EuroCVD-17**, October 2009, Vienna.
10. Korsakov I., Mankevich A., Tsybarenko D., Makarevich A., Kaul A. *Epitaxial heterostructures of KNbO<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> and KNbO<sub>3</sub>/La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>: MOCVD preparation and properties.* // **EuroCVD-17**, October 2009, Vienna.
11. Kuzmina N., Malkerova I., Alikhanyan A., Tsybarenko D., Kreinin O., Schuster G., Zolotoyabko E. *A new low-melting barium and strontium precursors for MOCVD growth of BST thin films* // **EuroCVD-17**, October 2009, Vienna.
12. Манкевич А.С., Цымбаренко Д.М., Макаревич А.М., Кузьмина Н.П., Корсаков И.Е., *Получение и свойства гетероструктур KNbO<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> и KNbO<sub>3</sub>/La<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub>* // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (**НАНО 2009**), апрель 2008, Екатеринбург.
13. Mankevich A.S., Tsybarenko D.M., Makarevich A.M., Murzina T.V., Kuzmina N.P., Korsakov I.E. *Investigation of domain structure of potassium niobate in KNbO<sub>3</sub>/LaNiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures* // The Third International Symposium «**Micro and nano-scale domain structuring in ferroelectrics**», September 2009, Ekaterinburg.

14. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Троянов С.И., Лысенко К.А., Кауль А.Р. *Разнолигандные координационные соединения калия и натрия* // **XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, июнь 2009, Санкт-Петербург.
15. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Троянов С.И., *Кристаллические структуры комплексов калия* // **XIII Национальная конференция по росту кристаллов**, ноябрь 2008, Москва.
16. Цымбаренко Д.М., *Разнолигандное комплексообразование  $\beta$ -дикетонатов щелочных металлов с нейтральными лигандами* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва.
17. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е. *Комплексообразование щелочных металлов с 1,10-фенантролином: квантово-химические расчеты и масс-спектрометрическое исследование* // VII школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2008, Звенигород.
18. Цымбаренко Д.М. *Координационные соединения щелочных металлов – прекурсоры для MOCVD* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2008, Москва.
19. Цымбаренко Д.М. *Синтез и исследование разнолигандных комплексов калия с кислород- и азот-донорными лигандами* // **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2008, Белгород.
20. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е. *Новые координационные соединения калия для MOCVD  $KNbO_3$*  // VI школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2007, Звенигород.
21. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Kaul A.R. *Complexation of potassium  $\beta$ -diketonates with 2,2'-bipyridyl and 1,10-phenanthroline in solutions* // **XVI International Conference on Chemical Thermodynamics**, July 2007, Suzdal.
22. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Лысенко К.А. *Новые координационные соединения калия* // **XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 2007, Одесса.
23. Цымбаренко Д.М. *Новые координационные соединения калия* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
24. Korsakov I., Mankevitch A., Tsybarenko D., Kaul A., Murzina T., Savinov S., Ezhov A., Aktsipetrov O. *Ferroelectric properties of  $KNbO_3$  thin films probed by optical second harmonic generation* // The European Materials Conference **EMRS Spring Meeting**, May 29-June 2, 2006, Nice, France, J0204.
25. Tsybarenko D.M., Korsakov I.E., Boytsova O.V. *Heteroligand complexation of potassium  $\beta$ -diketonates with o-phenanthroline* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва.
26. Цымбаренко Д.М., Корсаков И.Е., Троянов С.И. *Летучие координационные соединения калия* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва.
27. Цымбаренко Д.М. *Синтез и исследование новых прекурсоров калия и ниобия для получения пленок ниобата калия методом MOCVD* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва.
28. Цымбаренко Д.М., Троянов С.И., Корсаков И.Е. *Новые прекурсоры калия для получения пленок  $KNbO_3$  методом MOCVD* // V школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2005, Звенигород.
29. Цымбаренко Д. М. *Получение и исследование новых прекурсоров калия* // Всероссийский симпозиум «**Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**», 2004, Москва.

30. Цымбаренко Д. М. *Получение и исследование новых прекурсоров калия* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов», 2004, Москва.
31. Korsakov I.E., Romanov M.V., Bolshakov I.A., Tsimbarenko D.M., Batuk D.N., Kaul A.R. *MOCVD of ferroelectric KNbO<sub>3</sub> films* // 7-th International Workshop **High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering (MSU-HTSC VII)**, June 2004, Moscow.

## **Гидротермальный синтез квазиодномерных наноструктур ZnO на подложках из металлического цинка**

*Гаврилов А.И.*

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

В последнее десятилетие большой интерес вызывает получение и исследование свойств функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами. Это, безусловно, относится и к материалам на основе оксида цинка: было показано, что управление структурой оксида цинка на наноуровне может приводить к значительному улучшению функциональных свойств. Одним из наиболее перспективных и в то же время недостаточно изученных методов получения наноструктурного оксида цинка является гидротермальный синтез на подложке металлического цинка в присутствии органических реагентов. Предполагается, что использование подобного подхода позволит синтезировать упорядоченные полупроводниковые наноструктуры на проводящих металлических подложках; получаемые нанокомпозитные материалы могут найти применение в перспективных оптоэлектронных устройствах. В связи с этим, целью настоящей работы являлось получение одномерных наноструктур ZnO гидротермальным методом и установление взаимосвязи между параметрами синтеза, микроморфологией и оптическими характеристиками конечных материалов.

Для проведения гидротермального синтеза использовали цинковые пластины (Aldrich) толщиной 0.25 мм, а также специально приготовленные пластины цинка, содержащие 1; 2% Al и 1; 3% Sb. Реагентами служили растворы этилендиамина (ЭДА) в воде с концентрацией 1 (0.15 М), 3 (0.45 М), 30 (4.5 М) и 60 об. %. (9 М). Гидротермальный синтез проводили в изотермическом режиме при температурах 140, 180 и 220°C и продолжительности процесса 3, 6 и 24 часа.

Гидротермальным методом получены наноструктуры оксида цинка. Изучено влияние температуры синтеза и времени синтеза, а также концентрация этилендиамина на морфологию и фотолюминесцентные свойства конечных образцов. Установлено, что уменьшение концентрации ЭДА до 30% способствует образованию менее дефектных и более упорядоченных структур. Контрольные эксперименты свидетельствуют, что гидротермальный синтез без добавления органических реагентов не приводит к формированию наноструктур.

При укрывании образцов от конвекционных потоков в ячейке направление роста стержней определяется текстурой зерен фольги.

При формировании наностержней при малых пересыщениях (в отсутствие конвекционных потоков) в них возникает нестехиометрия по кислороду, которая проявляется в спектрах фотолюминесценции в виде возрастания интенсивности пика в зеленой области спектра.

Наностержни демонстрируют эффект лазерной генерации при наносекундном фотовозбуждении. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что определенные моды обусловлены группами схожих по размерам и ориентации наностержней.

## Публикации магистранта

1. Мескин П.Е., Иванов В.К., Гаврилов А.И., Афанасьев Д.Р., Баранчиков А.Е., Чурагулов Б.Р., Олейников Н.Н. Синтез высокодисперсных оксидных порошков в гидротермальных условиях при одновременном ультразвуковом воздействии // **Неорганические материалы**, 2004, т.40, № 10, с.1208-1215.
2. Гаврилов А.И., Гаршев А.В., Ковнир К.А., Чурагулов Б.Р., Коленько Ю.В., Третьяков Ю.Д. Гидротермальный синтез одномерных (1D) наноструктур  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  // **Известия Академии Наук, Серия химическая**, 2005, №1, с.71-73.
3. Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Pavel E. Meskin, Bulat R. Churagulov, Michel Bouchard, Christophe Colbeau-Justin, Oleg I. Lebedev, Gustaaf van Tendeloo, Masahiro Yoshimura. *Structural, textural, and electronic properties of a nanosized mesoporous  $\text{Zn}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-x}$  solid solution prepared by a supercritical drying route* // **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, v.109, p.20303-20309.
4. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Bulat R. Churagulov, Kirill A. Kovnir, Masahiro Yoshimura. *Supercritical Drying Synthesis, Structural, and Electronic Properties of a Novel Mesoporous Zn/TiO<sub>2</sub> Nanocomposite* // **4th International Conference on Materials Processing for Properties and Performance (MP3-IV)**, 2005, v.4, p.176-178.
5. Yury V. Kolen'ko, Kirill A. Kovnir, Anton I. Gavrilov, Alexei V. Garshev, Johannes Frantti, Oleg I. Lebedev, Bulat R. Churagulov, Gustaaf Van Tendeloo, Masahiro Yoshimura. *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide* // **Journal of Physical Chemistry B**, 2006, v.110, p.4030-4038.
6. 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.1-10.
7. Гаврилов А.И. Гидротермальный синтез и исследование одномерных (1D) наноструктур диоксида титана // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2004, Москва.
8. Kolen'ko Yu.V., Gavrilov A.I., Garshev A.V., Churagulov B.R. *Formation of titanium dioxide nanotubes and nanorods under hydrothermal condition* // **Sixth International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR)**, 2004, Mysore, India.
9. Гаврилов А.И., Коленько Ю.В., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез и исследование одномерных наноструктур  $\text{Na}_x\text{TiO}_2$  // Школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2004, Звенигород.
10. Гаврилов А. И. Синтез и исследование наностержней метастабильной фазы  $\text{TiO}_2$  (B) и натрий-титановой бронзы  $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$  // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва.
11. Meskin P.E., Gavrilov A.I., Shaporev A.S., Ivanov V.K., Churagulov B.R. *Ultrasonically-assisted and microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline titania* // **10-th European Conference on Solid State Chemistry**, 2005, Sheffield, The United Kingdom.
12. Гаврилов А.И. Гидротермальный синтез и исследование одномерных (1 D) наноструктур диоксида титана // **XV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, 2005, Волгоград.
13. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Bulat R. Churagulov, Masahiro Yoshimura. *Synthesis by a Hydrothermal route and Characterisation of Nanorods Based on Titanium Dioxide* // **The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2005)**, 2005, Honolulu, USA.

14. Yury V. Kolen'ko, Anton I. Gavrilov, Kirill A. Kovnir, Alexei V. Garshev, Bulat R. Churagulov. *Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nanorods of Various Titanates and Titanium Dioxide* // **Seventh International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR)**, 2006, Sendai, Japan.
15. Гаврилов А.И. *Разработка новых методов получения и применения нанокристаллических материалов на основе диоксида титана* // Конкурс инновационных проектов студентов и аспирантов «**Индустрия наносистем и материалы**», 2006, Зеленоград.
16. Гаврилов А.И. *Синтез, структурные, оптические и фотокаталитические свойства нового мезопористого нанокompозита  $Zn_xTi_{1-x}O_{2-x}$*  // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
17. Гаврилов А.И. *Гидротермальный синтез одномерных наноструктур ZnO на подложке из металлического цинка* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва.

## **Синтез наночастиц гексаферрита стронция с высокой коэрцитивной силой из стекла системы $SrO-Fe_2O_3-B_2O_3$**

*Кушнин С.Е.*

Руководители: д.х.н., проф. Казин П.Е., аспирант 3 г/о Трусов Л.А.

Материалы на основе гексаферрита стронция  $SrFe_{12}O_{19}$  являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для создания постоянных магнитов и в качестве высокочастотных устройств, а также перспективны для магнитной записи высокой плотности. Гексаферрит стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Подобные частицы могут характеризоваться как повышенными значениями коэрцитивной силы, так и проявляют суперпарамагнитное поведение при уменьшении их размеров до нескольких нанометров. Для достижения высокой плотности магнитной записи информации необходимы частицы гексаферрита минимального размера, обладающие достаточной коэрцитивной силой (более 3000 Э). Удобным методом синтеза однодоменных частиц гексаферритов является стеклокерамический метод, при котором стекло подвергается термической обработке.

Целью данной работы являлась разработка стеклокерамического метода синтеза высококоэрцитивных частиц гексаферрита стронция с минимально возможным размером.

Синтезировали стекла следующих номинальных составов:  $14SrO \times 6Fe_2O_3 \times 12B_2O_3$  и  $(1+n)SrO \times 6Fe_2O_3 \times nB_2O_3$ , где n принимало значения 6, 10, 12, 16 и 24. Получение стёкол осуществляли путём быстрой закалки оксидного расплава между вращающимися стальными валками. Синтезированные стёкла подвергли термической обработке при температурах 550-950°C.

Изучение процессов кристаллизации, проходящих при отжиге стекла проводили на стекле состава  $14SrO \times 6Fe_2O_3 \times 12B_2O_3$ . Стекло подвергли дифференциально-термическому анализу (ДТА), который показал наличие эндотермического процесса при 535 °С, соответствующего температуре стеклования, и три экзотермических пика. Для определения процессов, соответствующих выявленным экзотермическим эффектам, образцы стекла отожигали в том же режиме, что и при проведении ДТА, а затем исследовали методами магнитометрии, рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии.

В интервале температур 580-630°C происходит медленное формирование суперпарамагнитных наночастиц  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . В интервале 630-680°C происходит резкая кристаллизация частиц гексаферрита, обладающих высокой коэрцитивной силой. До температуры 740 °C преобладает процесс зародышеобразования, и кристаллизуются наночастицы гексаферрита (диаметр < 100 нм). При более высоких температурах средний размер частиц скачком увеличивается в результате рекристаллизации.

В образцах серии  $(1+n)\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times n\text{B}_2\text{O}_3$  также наблюдается рост коэрцитивной силы с повышением температуры отжига. В зависимости от состава коэрцитивная сила образцов достигает значений 4900 - 6300 Э при температуре отжига 900°C.

Путём растворения стеклокерамики состава  $14\text{SrO} \times 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 12\text{B}_2\text{O}_3$  в разбавленной уксусной кислоте были выделены наночастицы гексаферрита обладающие коэрцитивной силой до 3900 Э и субмикронные частицы гексаферрита с коэрцитивной силой до 6000 Э.

### **Публикации магистранта:**

1. Dmitri D. Zaitsev, Pavel E. Kazin, Ekaterina A. Gravchikova, Lev A. Trusov, Sergey E. Kushnir, Yuri D. Tretyakov, Martin Jansen *Synthesis of magnetic glass ceramics containing fine  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles* // **Mendeleev Communications**, 2004, №4, p.171-173.
2. Zaitsev D.D., Kushnir S.E., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of the  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ -based magnetic composites via boron oxide glass devitrification* // **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2006, №301, p.489-494.
3. Зайцев Д.Д., Васильев А.В., Кушнир С.Е., Казин П.Е., Петров Н.А., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Получение магнеторезистивного композита на основе  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3-x}$  из боратного стекла* // **Доклады Академии Наук**, 2007, т.412, №4, с.498-499.
4. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез и магнитные свойства стеклокерамики на основе гексаферрита свинца и стронция* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов**», 2004, Москва.
5. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Gravchikova E.A., Trusov L.A., Kushnir S.E., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Preparation of magnetic glass-ceramics containing fine  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  particles* // 7-th International Workshop «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**», 2004, Москва.
6. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез и магнитные свойства стеклокерамики на основе гексаферрита свинца и стронция* // «**Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**», 2004, Москва.
7. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стекла* // IV школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2004, Звенигород.
8. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стёкол* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов**», 2005, Москва.
9. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic composites containing  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  submicroparticles from the oxide glasses* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, 2005, Москва.
10. Кушнир С.Е. *Получение магнитных композитов, содержащих гексаферрит стронция, термической и СВЧ обработкой стекла* // **XV Менделеевская школа-конференция молодых учёных**, 2005, Волгоград.
11. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Получение магнитных композитов с различным содержанием гексаферрита стронция в системе  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - $\text{SrB}_2\text{O}_4$*  // V школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2005, Звенигород.

12. Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез магнитных стеклокерамических композитов, содержащих  $(La,Sr)MnO_{3-x}$*  // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов**», 2006, Москва.
13. Kushnir S.E. *Preparation of the  $SrFe_{12}O_{19}$ -based magnetic composites via boron oxide glass devitrification* // III школа-конференция молодых учёных по химической синергетике, 2006, Москва.
14. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Gravchikova E.A., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of  $SrFe_{12}O_{19}$  or  $(La,Sr)MnO_{3-x}$  based magnetic composites from the oxide glasses* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, 2006, Санкт-Петербург.
15. Трусов Л.А., Гравчикова Е.А., Кушнир С.Е., Иванова А.С. *Синтез магнитных наноматериалов кристаллизацией оксидных стёкол* // Всероссийская конференция инновационных проектов аспирантов и студентов «**Индустрия наносистем и материалы**», 2006, Зеленоград.
16. Кушнир С.Е., Васильев А.В., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе манганитов* // VI Международный семинар «**Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении**», 2006, Астрахань.
17. Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А., Гравчикова Е.А., Кушнир С.Е., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокompозиты на основе гексаферрита стронция* // VI Международный семинар «**Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении**», 2006, Астрахань, с.19-20.
18. Кушнир С.Е., Васильев А.В., Зайцев Д.Д. *Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе манганитов* // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов**», 2007, Москва.
19. Васильев А.В., Кушнир С.Е., Зайцев Д.Д. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе манганита лантана-стронция* // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов**», 2007, Москва.
20. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Tretyakov Yu. D., Jansen M. *Synthesis of the Magnetic Composites Containing Fine Strontium Hexaferrite Particles from the Oxide Glasses* // **International Conference on Nanoscale Magnetism**, 25-29 June 2007, Istanbul, Turkey, p.110.
21. Кушнир С.Е. *Синтез магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе  $(La,Sr)MnO_3$*  // VII конференция «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2007, Звенигород, с.21.
22. Кушнир С.Е., Трусов Л.А., Гордеева К.С., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Синтез наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекла* // VIII конференция «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2007, Звенигород, с.32.
23. Васильев А.В., Кушнир С.Е. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе манганита лантана-стронция* // **Первый международный форум по нанотехнологиям 2008**, 2008, Москва.
24. Гордеева К.С., Кушнир С.Е., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Изучение стекла состава  $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$*  // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам**, 2009, Екатеринбург, с.648-649.



# Исследование структуры сверхрешеток из нанокристаллов CdSe и фотонных кристаллов методом трехмерной реконструкции обратного пространства

Горожанкин Д.Ф.

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

В работе предложен метод исследования структуры твердых тел, основанный на трехмерной реконструкции обратного пространства. Данный метод обладает большей информативностью по сравнению с обычной монокристалльной или порошковой рентгеновской дифракцией и электронной дифракцией. С помощью данного метода в работе были исследованы два класса объектов: сверхрешетки из нанокристаллов CdSe и фотонные кристаллы (природные и искусственные опалы). 3D-сверхрешетки CdSe размером до 100 микрон геометрически подобны кристаллической решетке, в которой роль атомов играют отдельные нанокристаллы селенида кадмия диаметром 3-6 нм, покрытые оболочкой из олеиновой кислоты. Синтез сверхрешеток проводился с использованием подходов, предложенных в [1], структура изучалась методом ПЭМ ВР. Фотонные кристаллы получали самосборкой полистирольных микросфер диаметром порядка 500 нм методом вертикального осаждения из раствора на подложку из ИТО в поле силы тяжести или при наложении внешнего электрического поля (серия экспериментов по напряжениям от +1.5 V до -1.5 V). Структуру исследовали методом СЭМ. Все образцы, за исключением природного опала австралийского месторождения, были синтезированы в лаборатории неорганического материаловедения (часть из них – автором).

Эксперименты по дифракции рентгеновского излучения проводили в Европейском центре синхротронных исследований (ESRF, Гренобль). Для 3D-реконструкции обратного пространства держатель с образцом вращали вокруг вертикальной или горизонтальной оси на  $180^\circ$  с шагом 1 градус,  $\lambda=0,71668 \text{ \AA}$ . Регистрация рассеянного излучения проводилась на двухкоординатных детекторах с CCD-камерой (Mar 345 и Photonic Science). Для автоматизированной обработки дифракционных данных в рамках дипломной работы автором в программной среде MathCad было разработано специальное приложение («3D-RRS»). К настоящему моменту в литературе не описаны случаи, когда 3D-реконструкция обратного пространства сопровождается корректным вычитанием фона, вызванного, в основном, неупругим рассеянием. В работе автором были предложены и реализованы алгоритмы сглаживания, фильтрации и определения фона, благодаря которым можно снизить приборную погрешность и надежно выделять полезный сигнал, если его интенсивность на уровне фона составляет более 0.2-0.5%, что превосходит возможности коммерческого п.о., в частности, известный программный пакет CrysAlis или [2]. После вычитания фона матрица данного изображения умножается на матрицу поворота, определяемую углом поворота образца в эксперименте. В результате из массива дифракционных картин формируется единое трехмерное поле данных (матрица  $n \times 4$ ,  $n=1 \div 10 \cdot 10^6$ ) - (x,y,z) координаты точек в обратном пространстве и их интенсивность. Преобразование изображений в трехмерный массив производится с учетом геометрии эксперимента, формы образца и кривизны сферы Эвальда. Визуа-

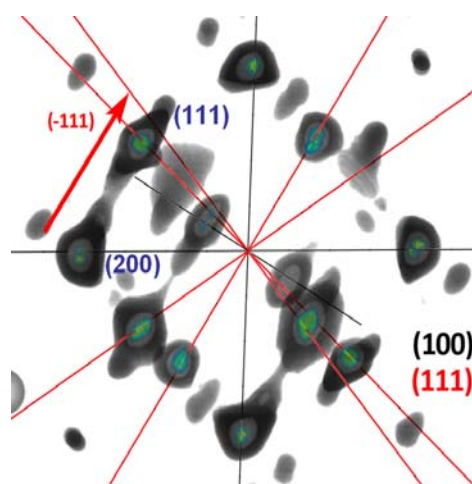


Рис. 1. Обратное пространство сверхрешетки из нанокристаллов CdSe

лизация обратного пространства выполняется на трехмерном графике в MathCad с произвольными заданными осями, при этом используется градиент цвета для разделения рефлексов по интенсивности (рис.1). Особенность приложения состоит также в возможности построения распределения интенсивности вдоль заданных направлений и развертки сферы заданного радиуса в обратном пространстве в  $\varphi$ - $\theta$  карты.

Применение приложения позволило сделать ряд уникальных выводов о структуре сверхрешеток и фотонных кристаллов. В частности, было показано, что сверхрешетки CdSe, как правило, имеют гцк структуру с большим количеством дефектов упаковки отдельных нанокристаллов. В ряде кристаллов были обнаружены плоские дефекты типа  $1/3 [111]$  в направлении роста сверхрешетки. В обратном пространстве это соответствует протяженным рефлексам («стержня») (рис.1). Кроме того, была установлена корреляция ориентации кристаллографических осей сверхрешетки и отдельных нанокристаллов.

Исследование фотонных кристаллов показало, что для них характерна случайная гексагональная плотнейшая упаковка микросфер, причем наибольшая упорядоченность структуры (т.е. доля гцк слоев в сгпу, которая оценивалась количественно на основании модели Вилсона [3]) достигается при минимальном напряжении (-1.5 V). При этом структура природных и искусственных опалов оказывается принципиально различной.

В целом значительная часть диплома посвящена обсуждению принципов работы приложения 3D-RRS и его функциональным возможностям. В другой части описывается исследование структуры объектов с помощью данного приложения. В третьей части изучаются физико-химические свойства объектов и их корреляция со структурой.

#### **Использованная литература:**

1. Redl F. X., Cho K.-S., Murray C. B., O'Brien S. *Three-dimensional binary superlattices of magnetic nanocrystals and semiconductor quantum dots.* // Nature, 2003, 423, p.968.
2. <http://www.chemistry.mcmaster.ca/facilities/xray/MAX3D.htm>
3. Loose W., Ackerson B.J. *Model calculations for the analysis of scattering data from layered structures.* // J. Chem. Phys., 1994, 101, p.7211.

#### **Публикации магистранта:**

1. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Gorozhankin D.F., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V., Vorobiev A.A., Görnert P. *The Use of Mesoporous Systems for Preparation of One-Dimensional Ordered Magnetic Nanowires* // **Mat. Res. Soc. Symp. Proc.**, 2004, v.788, L6.1.1. (Available at MRS website).
2. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Кнотько А.В., Максимов Ю.В., Суздалев И.П., Гернерт П., Третьяков Ю.Д. *Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния* // **Доклады Академии Наук, Химия**, 2004, т.396, №6, с.784-787.
3. Eliseev A.A., Gorozhankin D.F., Zaitsev D.D., Lukashin A.V., Knotko A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P. *Preparation of strontium hexaferrite nanowires in the mesoporous silica matrix (MCM-41)* // **J. Magn. Magn. Mater.**, 2005, v.290–291, p.106–109.
4. Горожанкин Д.Ф., Бурова Л.И. *Синтез и исследование самособирающихся монослоев (ССМ) пара-этиниланилина и 1-бromo-этинилбензена на поверхности Si (111)* // X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**О.Ломоносов**», 2003, Москва, с.380-381.
5. Горожанкин Д.Ф. *Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния* // XI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2004, Москва, с.297.
6. Горожанкин Д.Ф. *Получение и свойства наночастиц оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния* // Всероссийский симпозиум «**Современные**

- проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем», посвященный памяти И.Р. Пригожина, 2004, Москва, с.47.**
7. Gorozhankin D.F., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu. D., Goernert P. *Preparation of iron oxide and strontium hexaferrite nanoparticles in the mesoporous silica matrix* // 7th International Workshop «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**» (MSU-HTSC 7), 2004, Moscow. P-149.
  8. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Зайцев Д.Д., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Магнитные наноматериалы на основе оксидов железа в матрице мезопористого диоксида кремния (МСМ-41)* // V Международная конференция «**Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении**», 2004, Воронеж, с.134-136.
  9. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Зайцев Д.Д., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокмозиты на основе  $Fe_2O_3$  и  $SrFe_{12}O_{19}$  в матрице мезопористого диоксида кремния (МСМ-41)* // IV Международная школа-семинар «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2004, Звенигород, с.11.
  10. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Зайцев Д.Д., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокмозиты на основе  $Fe_2O_3$  и  $SrFe_{12}O_{19}$  в матрице мезопористого диоксида кремния (МСМ-41)* // 1-ая Всероссийская конференция по наноматериалам «**НАНО-2004**», 2004, Москва, с.191.
  11. Горожанкин Д.Ф. *Формирование магнитных нанонитей оксидов железа и гексаферрита стронция в матрице МСМ-41* // XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2005, Москва, с.413-414.
  12. Горожанкин Д.Ф. *Магнитные нанокмозиты на основе  $Fe_2O_3$  и  $SrFe_{12}O_{19}$  в матрице мезопористого диоксида кремния (МСМ-41)* // **XV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2005, Волгоград, с.25.
  13. Горожанкин Д.Ф. *Получение нитевидных наночастиц гексаферрита стронция в мезопористых матрицах* // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2006, Москва, с.410.
  14. Горожанкин Д.Ф. *Получение и свойства наночастиц гексаферрита стронция в мезопористых матрицах* // **III школа – конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва, с.102-104.
  15. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А., Васильев Р.Б., Чернышев Д.Ю. *Трехмерная реконструкция обратного пространства как метод исследования структуры твердых тел. Особенности строения сверхрешеток на основе квантовых точек CdSe и фотонных кристаллов* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, RUSNANO-2008**, 2008, Москва, с.80-82.
  16. Горожанкин Д.Ф., Елисеев А.А. и Чернышев Д.Ю. *Исследование структуры сверхрешеток из нанокристаллов CdSe методом трехмерной реконструкции обратного пространства* // XLIII Зимняя школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния «**ФКС-2009**», 2009, Репино, Санкт-Петербург, с.43.
  17. Горожанкин Д.Ф. *Исследование структуры сверхрешеток из нанокристаллов CdSe методом трехмерной реконструкции обратного пространства* // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2009, Москва, с.26.

# Электрохимический подход к синтезу фотонно-кристаллических материалов

*Саполетова Н.А.*

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Напольский К.С.

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

В рамках данной работы была оптимизирована методика получения фотонных кристаллов и инвертированных структур на их основе. На первом этапе работы был разработан новый метод получения ФК на основе полистирольных микросфер (ПМ) на проводящих подложках, представляющий собой вертикальное осаждение микросфер при наложении внешнего электрического поля. На основании результатов трехмерной реконструкции обратного пространства показано, что формируемые на катоде покрытия из отрицательно заряженных полистирольных микросфер характеризуются преимущественно ГЦК структурой, тогда как пленки, образующиеся на аноде, представляют собой случайную гексагональную плотнейшую упаковку микросфер.

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза инвертированных структур путем электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах коллоидных кристаллов из полистирольных микросфер с последующим растворением матрицы в толуоле. Следует отметить, что использованный подход позволяет добиться наиболее полного заполнения пустот ФК требуемым веществом, что не достижимо при использовании стандартных методов пропитки. Хроноамперометрические кривые, получаемые в процессе заполнения пустот ФК, содержат информацию, как о структуре исходной матрицы, так и о самом процессе заполнения. Также была показана возможность прецизионного контроля толщины получаемых при электроосаждении инвертированных структур. Установлено, что оптические свойства металлических инвертированных фотонных кристаллов чрезвычайно чувствительны к однородности пленок по толщине.

## **Публикации магистранта:**

1. Hilhorst J., Abramova V.V., Sinitskii A., Sapoletova N.A., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Vasilieva A.V., Bouwman W.G., Kvashnina K., Snigirev

- A., Grigoriev S.V., and Petukhov A.V. *Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres* // **Langmuir**, 2009, in print.
2. Napolskii K., Sapoletova N., Eliseev A., Tsirlina G., Rubacheva A., Gan'shina E., Kuznetsov M., Ivanov M., Valdner V., Mishina E., van Etteger A. and Rasing Th. *Magnetophotonic properties of inverse magnetic metal opals* // **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2009, v.321, is.7, p.833-835.
  3. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Оптические свойства наночастиц  $\gamma$ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **Письма в ЖТФ**, 2008, т.34, №7, с.36-43.
  4. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Optical properties of nanostructured gamma iron oxide* // **Доклады Академии Наук**, 2007, т.415, №2, с.176-179.
  5. Харламова М.В., Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Магнитные свойства наночастиц  $\gamma$ -оксида железа в матрице мезопористого оксида кремния* // **Письма в ЖТФ**, 2007, т.85, №9, с.538-543.
  6. Gorelsky S.I., Ilyukhin A.B., Kholin P.V., Kotov V.Y., Lokshin B.V., Sapoletova N.A. *Dihydrohexacyanoferrates of N-heterocyclic cations* // **Inorganica Chimica Acta**, 2007, v.360, is.8, p.2573-2582.
  7. Chernysheva M.V., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P. *Formation of ordered cobalt nanowire arrays in the mesoporous silica channels* // **Pure and Applied Chemistry**, 2006, v.78, is.9, p.1749-1757.
  8. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kynast U. *The synthesis of monodisperse trioctylphosphine oxide-capped  $\text{EuF}_3$  nanoparticles* // **Optical Materials**, 2006, v.28, is.6-7, p.606-609.
  9. Zhuravleva N.G., Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kynast U. *The synthesis of  $\text{EuF}_3/\text{TOPO}$  nanoparticles* // **Materials Science and Engineering: C**, 2005, v.25, is.5-8, p. 549-552.
  10. Саполетова Н.А., Напольский К.С. *Электрохимический дизайн фотонно-кристаллических материалов* // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам «**Нано-2009**», 2009, Екатеринбург, с.793.
  11. Sapoletova N.A., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Electrochemical design of inverted photonic crystals* // Spring Meeting «**MRS 2009**», 2009, San Francisco CA, USA.
  12. Саполетова Н.А., Напольский К.С., Третьяков Ю.Д. *Электрохимический дизайн фотонно-кристаллических материалов* // **Международный форум по нанотехнологиям**, 2008, Москва, с.69-71.
  13. Саполетова Н.А., Напольский К.С. *Электрохимический дизайн фотонно-кристаллических материалов* // Конференция молодых ученых «**Физикохимия нано- и супрамолекулярных систем**», 2008, Москва, с.10.
  14. Саполетова Н.А., Напольский К.С. *Электрохимический дизайн фотонно-кристаллических материалов* // VIII Международная конференция «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2008, Звенигород, с.48.
  15. Саполетова Н.А., Напольский К.С. *Технология получения металлических инвертированных фотонных кристаллов* // **XVIII Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2008, Белгород.
  16. Eliseev A.A., Kolenik I.V., Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Developing ordered magnetic nanowire arrays in one-dimensional solid state nanoreactors* // **7<sup>th</sup> International Conference Solid State Chemistry**, 2006, Pardubice, Czech Republic, p.73.

17. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Kolenik I.V., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Chemical design of magnetic nanocomposites* // **International Conference on Magnetism**, 2006, Kyoto, Japan, p.215.
18. Eliseev A.A., Napolskii K.S., Kolenik I.V., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Goernert P., Grigorieva N.A., Grigoriev S., Eckerlebe H. *Chemical design of anisotropic nanostructures in one-dimensional solid state nanoreactors* // Spring Meeting «**E-MRS 2006**», 2006, Nice, France, A-358.
19. Саполетова Н.А., Елисеев А.А. *Получение магнитных наночастиц кобальта на основе мезопористого оксида кремния* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2006, Уфа, с.28.
20. Саполетова Н.А. *Получение магнитных наночастиц кобальта на основе мезопористого оксида кремния* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2006, Москва, с.461.
21. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Napolskii K.S., Sapoletova N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigorieva N.A., Grigoriev S.V. *Developing Ordered Magnetic Nanowire arrays in one-dimensional solid state nanoreactors* // **Moscow International Symposium on Magnetism**, 2005, Moscow, p.74.
22. Sapoletova N.A., Nikiforov M.P., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Use of Mg-Al layered double hydroxides as a matrix for preparation of depot pharmaceuticals* // Spring Meeting «**E-MRS 2005**», 2005, Strasbourg, France, C12/12.
23. Sapoletova N.A., Zhuravleva N.G., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kynast U., Muenster F.H. *The synthesis of EuF<sub>3</sub> monodispersed nanoparticles covered with TOPO* // Spring Meeting «**E-MRS 2005**», 2005, Strasbourg, France, H17/18.
24. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // **XV Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2005, Волгоград, с.57.
25. Саполетова Н.А. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2005, Москва, с.473-474.
26. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // IV Международная конференция «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», 2004, Звенигород, с.51.
27. Саполетова Н.А., Елисеев А.А., Никифоров М.П., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // V Международная конференция «**Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении**», 2004, Воронеж, с.90.
28. Sapoletova N.A., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Nikiforov M.P., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *The Use of Mg-Al layered double hydroxides as a matrix for preparation of depot pharmaceuticals* // International Workshop on High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering «**MSU-HTSC VII**», 2004, Moscow, P137.
29. Саполетова Н.А. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // Международный симпозиум «**Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**», 2004, Москва, с.120.
30. Саполетова Н.А. *Использование Mg-Al СДГ в качестве матриц для создания лекарств пролонгированного действия* // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2004, Москва.

# Влияние $WSi_2$ и добавок каолина на свойства керамики на основе $MoSi_2$

Ляпина О.А.

Руководители: д.х.н., зав. лаб. Каргин Ю.Ф., к.х.н., н.с. Чаркин Д.О.

В настоящее время актуален вопрос разработки новых материалов, способных работать в окислительных атмосферах при высоких температурах. Дисульфид молибдена является наиболее известным среди дисульфидов тугоплавких металлов тем, что способен противостоять коррозии в газовых окислительных средах вплоть до температур 1600-1700°C, поэтому получил применение в качестве нагревателей в высокотемпературных печах. Однако использование этого материала в чистом виде тормозят ряд недостатков  $MoSi_2$ , к которым относятся хрупкость при низких и средних температурах, значительная ползучесть при высоких температурах, окисление на воздухе при 500°C в незащищённом плёнкой  $SiO_2$  состоянии, а также низкое начальное сопротивление.

Целью настоящей работы было исследование взаимодействия порошков дисульфидов молибдена и вольфрама в системе  $Mo_xW_{1-x}Si_2$ , где  $x$  – от 0 до 0,9, а также влияния добавки каолина к керамике  $Mo_xW_{1-x}Si_2$ , вводимой в различных количествах.  $WSi_2$  и каолин позволяют управлять важными для практических применений свойствами  $MoSi_2$ .

Исходные порошки  $MoSi_2$  и  $WSi_2$  получены методом СВС, охарактеризованы петрографическим, гранулометрическим и рентгенофазовым анализами. Керамику  $Mo_xW_{1-x}Si_2$  получали методом полусухого прессования порошков с использованием каучука в качестве связующего и последующим обжигом заготовок при температурах 1650, 1700, 1750°C в атмосфере аргона. Выбор температур основан на дилатометрических кривых спекания керамики на основе  $MoSi_2$ . Керамику с добавлением каолина получали после определения оптимального соотношения  $MoSi_2$  к  $WSi_2$  в керамике. Образцы были охарактеризованы методами РФА, ЛРСА, СЭМ; измерены такие характеристики, как открытая пористость, прочность, микротвёрдость, электросопротивление.

Зависимость параметров ячеек для ряда составов от  $x$  показывает линейную зависимость в пределах ошибки, то есть выполняется закон Вегарда. Показано, что наибольшая относительная плотность достигается при  $T$  обжига 1700°C кроме образца  $Mo_{0,9}W_{0,1}Si_2$ , содержащего большое количество  $MoSi_2$ , который менее тугоплавок, чем  $WSi_2$ . Максимальная относительная плотность в 95% достигается для состава  $Mo_{0,7}W_{0,3}Si_2$  при  $T = 1700°C$ . Последний образец показывает наибольшее значение прочности на изгиб, так как обладает не только большой плотностью, но и меньшей пористостью, что подтверждают микрофотографии его скола. Измерена микротвёрдость этого образца. Изучено влияние добавок каолина в количестве 1; 3; 5 масс.% на характеристики керамики на основе  $MoSi_2$  и на процесс её низкотемпературного окисления. Исследована микроструктура керамики, содержащей каолин.

## Публикации магистранта:

1. Orlov A., Vanetsev A.S., Kovalenko A.A., Lyapina O.A., Tret'yakov Yu.D. *Manufacture of High-Density BaCeO<sub>3</sub>-Based Ceramics Using Microwave Processing* // **Doklady Chemistry**, 2005, v.403, part 1, p.118–120.
2. Lyapina O.A., Baranov A.N., Panin G.N., Knotko A.V., Kononenko O.V. *Synthesis of ZnO Nanotetrapods* // **Inorganic Materials**, 2008, v.44, №.8, p. 845-851.
3. Ляпина О.А., Баранов А.Н., Панин Г.Н., Кнотько А.В., Кононенко О.В. *Синтез нанотетраподов ZnO* // **Неорганические Материалы**, 2008, т.44, №8, с.958-965.

4. Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Ляпина О.А., Юрков Г.Ю., Куцев С.В., Шворнева Л.И. *Наночастицы оксида титана в опаловой матрице* // **Неорганические материалы**, в печати.
5. Третьяков Ю.Д., Баранов А.Н., Кононенко О.В., Панин Г.Н., Соколов П.С., Ляпина О.А., Коваленко А.А., Капитанова О.О., Шестаков М.В. *Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения* // **Российские нанотехнологии**, 2008, т.3, №5-6, с. 36-38.
6. Ляпина О.А. *Получение порошков  $VaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  ( $X = 0.3-1$ ) керамическим методом и определение границ твёрдого раствора в системе  $VaCeO_3-Y_2O_3$*  // XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2005, Москва.
7. Ляпина О.А. *Порошки  $VaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$  ( $X = 0, 0.005, 0.01, 0.02$ ) с различной химической предысторией* // **XV Менделеевский конкурс студентов-химиков**, 2005, Волгоград.
8. Ляпина О.А. *Синтез тетраподов  $ZnO$*  // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2007, Москва.
9. Ляпина О.А. *Синтез тетраподов  $ZnO$*  // **XVIII Менделеевская школьная конференция студентов-химиков**, 2008, Белгород.

## **Влияние спекающих добавок $Al_2O_3-CaO$ и $MgO-Y_2O_3$ на свойства нитридокремневой керамики**

*Баранова О.В.*

Руководители: д.х.н., зав.лаб. Каргин Ю.Ф., д.х.н., в.н.с. Долгих В.А.

Нитрид кремния – является перспективным высокотемпературным материалом, т.к. обладает высокой рабочей температурой (до 1400 °С). Материалы на основе нитрида кремния отличаются высокой износостойкостью, химической инертностью, повышенной прочностью и трещиностойкостью. Для получения плотной керамики на основе нитрида кремния требуется введение добавок, способствующих уплотнению образцов при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния.

Целью настоящей работы является получение плотной (относительная  $\rho > 95\%$ ) керамики на основе порошка нитрида кремния, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), со спекающими добавками в системах  $Al_2O_3-CaO$  и  $Y_2O_3-MgO$  и изучение влияния содержания добавки на свойства полученной керамики.

Предварительно синтезированы спекающие добавки эвтектического состава и охарактеризованы методами ДТА, РФА, петрографии, СЭМ, ЛРСА, лазерной гранулометрии. Для получения керамики из подготовленной смеси порошка нитрида кремния с активаторами спекания в количестве 3-15 масс.% использовались различные методы (спекание без приложения давления и горячее прессование). Показано, что спеканием без приложения давления получена пористая керамика с относительной плотностью образцов не превышающей 54% с прочностью не превышающей 310МПа. При использовании метода горячего прессования после подбора оптимальных условий спекания получена плотная керамика с хорошими керамическими, механическими и коррозионными свойствами. Например, для образца, содержащего 10% добавки в системе  $Al_2O_3-CaO$ , плотность составила 3.17г/см<sup>3</sup> (отн.  $\rho > 95\%$ ), прочность на изгиб 850Мпа, микротвердость 17ГПа.

Образцы керамики на основе нитрида кремния, армированные волокнами SiC (10масс%), с добавками в системе  $Al_2O_3-CaO$  получены методом горячего прессования. Нитевидные кристаллы карбида кремния предварительно синтезировались при спека-



нии без давления таблеток нитрида кремния при высоких температурах (1800<sup>0</sup>С) без засыпки и охарактеризованы методами РФА, РЭМ, ДСК. В порошок смеси нитрида кремния и спекающей добавки нитевидные волокна были добавлены с помощью ультразвуковой обработки. Исследована микроструктура, механические и коррозионные свойства полученных образцов керамики.

#### **Публикации магистранта:**

1. Баранова О.В. *Взаимодействие поверхности монокристаллов PbSe с сухим и влажным кислородом // XV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков, 2005, Волгоград.*
2. Баранова О.В. *Получение и исследование физико-химических и термических свойств непрерывных базальтовых волокон // XVIII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков, Белгород.*

## **Анодные материалы для электролиза алюминия на основе Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Кульбакин И.В.*

Руководители: д.х.н., зав. лаб. Каргин Ю.Ф., д.х.н., проф. Антипов Е.В.

Одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения является электролитическое получения чистых металлов, в частности, алюминия. На данный момент производство алюминия является самым масштабным электрохимическим производством в мире, при этом потребление алюминия и сплавов на его основе в последнее время возрастает. Интерес исследователей вызывает поиск альтернативных материалов инертных анодов для электролизеров, заменяющих традиционно применяемые графитовые. Основные требования, применяемые к материалу анода - малоизнашиваемость в процессе электролиза в коррозионно агрессивной среде фторидного расплава при температуре 900 – 950 <sup>0</sup>С, устойчивость к окислению выделяющимся на аноде кислородом и восстановлению присутствующим в расплаве алюминием. Кроме того, данный материал должен быть термо- и износостойким, прочным, достаточно электропроводным и недорогим.

В настоящей работе для создания электропроводящих материалов анода, устойчивых к воздействию фторидных расплавов, были рассмотрены керамические материалы на основе оксида железа Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различными типами модифицирующих добавок. В качестве добавок использовали металлические Fe, Co, Ni, Cu, оксиды титана, меди и никеля, кобальтиты лантана и лантана-стронция. Предполагалось, что введение модифицирующих добавок различного типа улучшит реакционное спекание получаемых материалов, что позволит получить образцы с минимальной пористостью и максимальной плотностью, а также улучшить электропроводящие свойства образцов.

Твердофазным обжигом предварительно спрессованных в столбики и балки образцов при температуре 950 - 1350 <sup>0</sup>С получены керамические материалы разного химического состава: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Fe; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5%Ni; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO (1:1); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiO (1:1); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + NiO (1:1) + 5%Ni; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuO (1:1) + 5%Me (Fe, Co, Ni, Cu); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xTiO<sub>2</sub> (x = 2,5%; 5%; 7,5%; 10%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> (1:1); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xTiO<sub>2</sub>\*nH<sub>2</sub>O (x = 2,5%; 5%; 7,5%; 10%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xLaCoO<sub>3</sub> (x = 5%; 10%; 15%; 20%); Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xLa<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>CoO<sub>3</sub> (x = 5%; 10%; 15%; 20%). Показано, что повышение температуры синтеза приводит к уплотнению образовавшейся керамики, и при температуре обжига 1350 <sup>0</sup>С удается достичь наиболее плотный, а, следовательно, наименее пористый материал с плотностью более 90% от рассчитанной. Все полученные образцы охарактеризованы методом РФА, показано образование твердых растворов замещения Fe<sub>2-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3+δ</sub>. Методами РЭМ и ЛРСМА изучена микроструктура полученных керамических материалов, пока-

зано образование различных типов фаз. Наблюдаемые значения электропроводности для большинства образцов при стандартных рабочих температурах электролиза 900 °С, измеренные четырёхзондовым методом, составляют от 1 до 100 См/см. Максимальное полученное значение электропроводности  $\sigma$  при температуре 900 °С составило  $6 \cdot 10^3$  См/см для образца  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 + 5\% \text{Ni}$ .

#### **Публикации магистранта:**

1. Кульбакин И.В. *Поиск новых слоистых перовскитов на основе оксогалогенидов висмута* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2005, Москва, с.440-441.
2. Кульбакин И.В. *Поиск новых слоистых перовскитов на основе оксогалогенидов висмута* // **XV Менделеевская школа-конференция студентов химиков**, 2005, Волгоград.
3. Кульбакин И.В. *Синтез и свойства новых слоистых оксогалогенидов висмута* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2006, Москва.

## **Повышение эффективности биоэлектрокатализа гидрогеназами с использованием редокс-активных полимеров. Применение для конверсии органического сырья в электроэнергию**

*Вохмянина Д. В.*

Руководители: д.х.н., проф. Карякин А.А., н.с. Воронин О.Г.

Во всем мире активно развиваются технологии получения водорода при переработке органических соединений гетеротрофными микроорганизмами. По оценкам специалистов к 2020 году от 10% до 30% производимого водорода будет иметь биологическое происхождение. Себестоимость выделяемого биоводорода крайне низка, но он значительно загрязнен побочными продуктами жизнедеятельности бактерий, что не позволяет использовать его без дополнительной очистки в традиционных системах, таких как низкотемпературные топливные элементы (ТЭ), либо сжигать.

Ранее в нашей лаборатории было показано, что подобные проблемы успешно решаемы при использовании явления биоэлектрокатализа. Гидрогеназа (фермент, катализирующий в природе реакции окисления/выделения водорода) может быть использована для катализа электродной реакции окисления водорода. Явление биоэлектрокатализа основано на переносе электрона между активным центром фермента и электродом и впервые было продемонстрировано 30 лет назад учеными Химического факультета. Как было установлено ранее, гидрогеназа обратимо ингибируется монооксидом углерода и не отравляется соединениями серы, содержащимися в дешевом неочищенном водороде, практически нечувствительна к низким концентрациям кислорода, который может диффундировать в ТЭ через мембрану, снижая общее КПД системы, и активна в диапазоне рН, оптимальном для культивирования большинства микроорганизмов. При этом ключевую роль играет ориентация фермента на поверхности электрода.

В данной работе для достижения правильной ориентации гидрогеназы и эффективного сопряжения ферментной и электродной реакций поверхность углеродных электродов модифицировали полимерами, содержащими виологеновые и анилиновые группы, а также разработали метод послойной сборки, заключающийся в нанесении на поверхность электрода чередующихся слоёв виологен-содержащего полимера и фермента. Характеристики разработанных водородных ферментных электродов были ис-

следованы при различных условиях, в том числе, в среде гетеротрофных микроорганизмов. Исследована электрохимическая кинетика реакций окисления-образования водорода на водородных ферментных электродах.

Показано, что использование полимеров позволяет значительно увеличить эффективность биоэлектрокатализа. Токовые характеристики разработанных электродов с несколькими слоями активного фермента более чем в четыре раза превысили характеристики электродов, не модифицированных полимерами. Разработанные ферментные электроды были успешно интегрированы в биореактор для поглощения водорода, продуцируемого консорциумом гетеротрофных микроорганизмов при переработке органических соединений.

#### Публикации магистранта:

1. Воронин О.Г., Федотенков Ф.А., Вохмянина Д.В. *Установка для получения электрической энергии из органических отходов через промежуточное образование биоводорода* // Конкурс молодежных проектов в рамках Российского молодежного инновационного конвента, 2008, Москва, с.154-155.
2. Elena E. Karyakina, Darya V. Vokhmyanina, Tatyana G. Sazontova, Aytugan N. Sabitov, Anastasiya V. Borisova, Yury V. Arkhipenko, Vsevolod A. Tkachuk, Yury A. Zolotov, Arkady A. Karyakin. *Kinetic approach for evaluation of total antioxidant activity in food samples* // **Talanta** (in press).

## Высокостабильный сенсор для определения пероксида водорода на основе гексацианоферратов переходных металлов

Вавилова Н.А.

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

Определение пероксида водорода является важной аналитической задачей для клинической диагностики и контроля состояния окружающей среды. Его содержание необходимо определять в грунтовых водах и атмосферных осадках; а также в пищевой промышленности, где он используется для дезинфекции тары пищевых продуктов. Пероксид водорода может выступать в роли надежного маркера оксидативного стресса. Последний является осложнением диабета, нарушения функции почек, и рассматривается как один из основных факторов риска развития таких заболеваний, как атеросклероз, рак, процессов старения и др. Данный факт открывает перспективы использования датчиков для определения пероксида водорода в целях клинической диагностики и мониторинга состояния пациента *in vivo*.

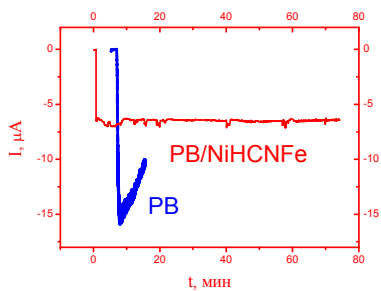


Рис.1 Зависимость токового отклика на  $10^{-3}$  М  $H_2O_2$  для БЛ и БЛ/НиНСНFe

На настоящий момент одним из лучших электрокатализаторов восстановления пероксида водорода является берлинская лазурь (БЛ), однако пленка БЛ характеризуется малой операционной стабильностью.

Целью работы явилось исследование возможности стабилизации каталитического покрытия БЛ гексацианоферратами переходных металлов.

В работе предложены способы стабилизации БЛ гексацианоферратом никеля путем совместного электроосаждения из растворов солей и путем послойного электроосаждения «из раствора в раствор».

Электроактивные покрытия гексацианоферратов синтезировали методом циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Параметры

каталитической активности пленок (токовые отклики, константы инактивации и электрохимические константы) исследованы методом хроноамперометрии в batch-режиме и при постоянном потоке определяемого вещества с использованием wall-jet электрода. Транспортные характеристики пленок изучены методом спектроскопии электрохимического импеданса. Методом АСМ исследована морфология и толщина синтезированных покрытий.

Показана возможность установления соответствия между электрохимическими свойствами покрытия (положениями и высотами максимумов токов редокс-активности) и его каталитическими свойствами. Подобраны оптимальные условия для синтеза пленок катализатора путем одностадийного и послойного электроосаждения. В качестве параметров оптимизации выступали концентрации исходных реагентов и фонового электролита, диапазон потенциалов, скорость развертки потенциала, время синтеза; а также дополнительно количество слоев и их толщина в случае синтеза «из раствора в раствор».

При двухкратном уменьшении токовых откликов на определенную концентрацию пероксида водорода удалось понизить значение константы инактивации  $k_{in}$  на три порядка величины. На рис. 1 представлено сравнение значений токовых откликов на  $10^{-3}$  М  $H_2O_2$  для датчиков на основе БЛ и БЛ/ $NiHCNFe$ . Значения токовых откликов согласуются со значениями электрохимических констант скорости гетерогенной реакции ( $1 \cdot 10^{-2}$  см/с и  $3 \cdot 10^{-3}$  см/с для БЛ и БЛ/ $NiHCNFe$  соответственно).

#### **Публикации магистранта:**

1. Natalya A. Vavilova, Ivan A. Bolshakov, Arkady A. Karyakin, *The Super-Stable Microsensor for Hydrogen Peroxide Detection based on Mixed Nickel-Iron Hexacyanoferrate Electrocatalyst* // International Conference on Electrochemical Sensors «**Matrafured 2008**», 2008, Dogobogoke, Hungary, p.80.
2. Natalya A. Vavilova, Arkady A. Karyakin, *High stable micro sensor for hydrogen peroxide detection based on mixed nickel-iron and cobalt-iron hexacyanoferrate electrocatalyst* // **Biotechnology: state of the art and prospects of development**, 2009, Moscow, p.489.
3. Вавилова Н.А., Большаков И.А., Карякин А.А., *Разработка датчиков для определения пероксида водорода на основе берлинской лазури, стабилизированной гексацианоферратами никеля и кобальта* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2008, Москва.
4. Ivan A. Bolshakov, Natalya A. Vavilova, Arkady A. Karyakin, *Microsensors based on nanosized structures of Prussian blue for hydrogen peroxide detection* // **Sensors for Environment, Health and Security: Advanced Materials and Technologies**, 2007, Vichy, France.
5. Большаков И.А., Вавилова Н.А., Карякин А.А., *Микросенсоры для определения пероксида водорода на основе наноразмерных структур берлинской лазури* // **Аналитика России 2007**, 2007, Туапсе.
6. Bolshakov I.A., Vavilova N.A., Karyakin A.A. *Microsensors based on nanosized structures of Prussian blue for hydrogen peroxide detection* // **Biotechnology: state of the art and prospects of development**, 2008, Moscow, p.86.
7. Вавилова Н.А., Большаков И.А., Карякин А.А. *Микросенсоры для определения пероксида водорода на основе наноразмерных структур берлинской лазури* // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», 2007, Москва.
8. Большаков И.А., Борисова А.В., Вагин М.Ю., Воронин О.Г., Вавилова Н.А., Карякин А.А., Карякина Е.Е., Морозов С.В., Трашин С.А., Яшина Е.И. *Биокаталитические системы для создания биосенсорных технологий* // Итоговая конференция по результатам выполнения мероприятий за 2007 год в рамках приоритетного направления «**Живые системы**», 2007, Москва.

9. Большаков И.А., Борисова А.В., Вагин М.Ю., Вавилова Н.А., Виноградова Д.В., Воронин О.Г., Карякина Е.Е., Корнеева Л.Х., Трашин С.А., Вохмянина Д.В., Яшина Е.И., Карякин А.А. *Высокоэффективные (био)сенсоры на основе новых наноразмерных электрокатализаторов* // **Выставка инновационных проектов 2008 года**, 2008, Москва.

## **Селективное осаждение кобальта из никельсодержащих растворов с помощью 1-нитрозо-2-нафтола**

*Синельщикова А.А.*

Руководитель: доцент к.х.н. Успенская И.А.

При переработке никелевых руд в раствор переходит не только никель, но и другие металлы, в частности кобальт. Традиционно соли кобальта оставались в отходах пирометаллургических производств, так называемых, «хвостах», либо переходили в смешанный продукт кобальта и никеля, требующий трудоемкого разделения. Учитывая высокую стоимость кобальта и его токсичность, в последнее десятилетие возникла необходимость выделения кобальта из никельсодержащих растворов с последующей его переработкой. Для селективного осаждения кобальта из никельсодержащих растворов сотрудниками компании ВНРBilliton предложено использовать аналитический реагент 1-нитрозо-2-нафтол (НР).

Целью настоящей работы было выяснение возможности селективного отделения кобальта от никеля с использованием 1-нитрозо-2-нафтола и оптимизация условий разделения этих металлов. Объектами исследования стали синтетические растворы, по составу и рН имитирующие промышленные растворы, полученные выщелачиванием никелевой руды.

Решение этой задачи с использованием современных расчетных методов химической термодинамики осложнено недостатком данных о термодинамических свойствах соединений, образующихся в системах  $\text{Co}^{\text{II(III)}} - \text{Ni}^{\text{(II)}} - \text{SO}_4^{2-} - \text{HR}$  и  $\text{Co}^{\text{II(III)}} - \text{Ni}^{\text{(II)}} - \text{NH}_3 - \text{HR}$ . Поэтому в работе определен ряд недостающих термодинамических свойств, а также проведено экспериментальное изучение взаимодействия кобальта и никеля с 1-нитрозо-2-нафтолом с целью выяснения условий селективного осаждения Со.

В ходе эмпирической проверки селективного осаждения кобальта варьировались среда растворов, соотношение металлов и количество реагента. Показано, что в кислых сульфатных растворах преимущественно осаждается комплекс кобальта с 1-нитрозо-2-нафтолом. При большом избытке никеля по сравнению с кобальтом в растворах, имитирующих составы смесей в технологических процессах, часть Ni тоже переходит в осадок, однако, в отличие от комплекса кобальта, нитрозо-нафтолат никеля растворим в разбавленных минеральных кислотах, поэтому после соответствующей обработки кобальтовый продукт может быть очищен от никеля.

Проведенные исследования показали, что в аммиачных растворах селективно выделить нитрозо-нафтолат кобальта не удастся, поскольку при соотношениях  $\text{Co}:\text{Ni} = 1:1; 1:2$  в осадок переходят комплексы обоих металлов, а при большом избытке никеля ( $\text{Co}:\text{Ni}=1:16$ ) – осаждается чистый  $\text{NiR}_2$ . Основываясь на этом, в работе проведена оценка неизвестной константы устойчивости нитрозо-нафтолата никеля. Термодинамические свойства  $\text{NiR}_2$  также рассчитаны по результатам измерений теплоемкости методом адиабатической калориметрии. Получены температурные зависимости теплоемкости  $c_p(T)$ , стандартной энтропии  $S^0(T)$ , изменения энтальпии  $H^0(T) - H^0(0)$  и приведенной энергии Гиббса  $\Phi^0(T)$ .

Для извлечения кобальта из осажденного нитрозо-нафтолата и получения обогащенного металлом продукта предложено проводить его термолиз или обработку рас-

твором сульфида натрия. В работе подобраны условия термоллиза  $\text{CoR}_3$  на воздухе. Показано, что при использовании сульфида натрия комплекс  $\text{CoR}_3$  разрушается с образованием сульфида кобальта и продуктов частичного восстановления RH.

Работа выполнена при финансовой поддержке компании BHP Billiton.

#### **Публикации магистранта:**

1. Pentin I.V., Grosheva A.A., Kozhemyakina N.V. *The miscibility gap in cadmium, mercury and zinc telluride systems: Theoretical description* // **Calphad**, 2006, V.30, Is.2, P.191-195.
2. Watling H.R., Perrot F.A., Shiers D.W., Grosheva A., Richards T.N. *Impact of the copper solvent extraction reagent LIX 984N on the growth and activity of selected acidophiles* // **Hydrometallurgy**, 2009, V.95, Is.3-4, P.302-307.
3. Sinelshchikova A.A., Ryumin M.A., Tyurin A.V. *Thermodynamic properties of nickel complex with 1-nitroso-2-naphthol* // **XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, 2009, Kazan, to be published.
4. Синельщикова А.А. *Кучное выщелачивание никелевых латеритов в колоннах* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, 2009, Санкт-Петербург, в печати.
5. Грошева А.А. *Селективное осаждение кобальта из никельсодержащих растворов в кислой и щелочной среде* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва.
6. Grosheva A.A., Bykov M.A., Emelina A.L., Kiskin M.A., Dobrokhotova J.V. *The investigation of complex pivalates of samarium, gadolinium and ferrum (III) thermolysis by differential scanning calorimetry and thermogravimetry* // **XVI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, 2007, Suzdal, 2/S-126.
7. Грошева А.А. *Изучение термоллиза комплексных пивалатов методами ДСК и ТГ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
8. Грошева А.А. *Изучение термического распада комплексных пивалатов железа(III) и самария(III) методом дифференциальной сканирующей калориметрии* // **XVI Менделеевская конференция молодых ученых**, 2006, Уфа.
9. Грошева А.А. *Исследование термического распада комплексных пивалатов железа(III) и самария(III) методом ДСК* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва, с.134.
10. Пентин И.В., Грошева А.А. *Расплавление твердых растворов в системах теллурид кадмия-теллурид цинка, теллурид ртути-теллурид цинка* // XV Российская молодёжная научная конференция «**Проблемы теоретической и экспериментальной химии**», посвященная 85-летию Уральского государственного университета им. А. М. Горького, 2005, Екатеринбург, с.205.
11. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системах CdTe-ZnTe, HgTe-ZnTe* // **XV Менделеевская конференция молодых ученых**, 2005, Волгоград, с.28.
12. Грошева А.А. *Расплавление твердых растворов в системах CdTe-ZnTe, HgTe-ZnTe* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва, с.157.
13. Pentin I.V., Grosheva A.A., Griбанov A.V., Molchanova L.V., Uspenskaya I.A. *Miscibility gap in ZnTe-CdTe solid solution* // 7-th International Workshop «**High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**», 2004, Moscow, P114.
14. Пентин И.В., Грошева А.А. *Фазовые равновесия в полупроводниковых системах типа АПВIV* // XIV Российской студенческой научной конференции «**Проблемы теоретической и экспериментальной химии**», посвященная 80-летию со дня рождения профессора В.Ф. Барковского, 2004, Екатеринбург, с.158-159.

15. Пентин И.В., Грошева А.А. *Расплавление твердых растворов в системе CdTe-ZnTe* // Всероссийский симпозиум «Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюция сложных систем», 2004, Москва, с.90.
16. Грошева А.А., Пентин И.В. *Расплавление твердых растворов в системе CdTe-ZnTe* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов», 2004, Москва, с.299.

## Термодинамические свойства растворов систем NaCl – H<sub>2</sub>O- isoC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH (n = 2-5)

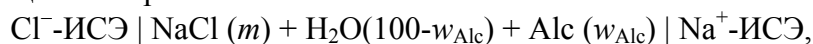
*Веряева Е.С.*

Руководители: к.х.н., с.н.с. Мамонтов М.Н., к.х.н., доц. Успенская И.А.

Одной из актуальных задач современной химической промышленности является снижение финансовых и временных затрат за счет разработки новых и усовершенствования существующих технологий. Термодинамическое моделирование<sup>1</sup> сложных многокомпонентных систем на основе водно-органических растворов неорганических солей, позволяет, например, оптимизировать такие технологические процессы, как нефтеперегонка, газификация угля, очистка сточных вод и многие др. Для того, чтобы термодинамические расчеты обладали хорошей прогнозирующей способностью, необходимо иметь минимальный набор экспериментальных данных в системах меньшей размерности. Это позволит тестировать новые модели и уточнять параметры уже существующих для априорной оценки условий фазовых равновесий многокомпонентных систем.

Целью настоящей работы было получение набора экспериментальных данных, необходимых для определения параметров моделей Питцера и Питцера-Симонсона в системе хлорид NaCl – H<sub>2</sub>O – isoC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH (n = 2-5).

Исследования проводились методом электродвижущих сил (ЭДС) с ионселективными электродами на ионы натрия и хлора. Для каждой серии экспериментов собиралась следующая электрохимическая ячейка:



ЭДС которой связана со среднеионным коэффициентом активности соотношением

$$E = E_0 + \frac{2RT}{F} \ln(m \cdot \gamma_{\pm}^{\text{NaCl}}).$$

Корректность работы такого концентрационного элемента проверялась на системах H<sub>2</sub>O - NaCl и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH - H<sub>2</sub>O – NaCl. Исследованные тройные системы и условия проведения эксперимента представлены в таблице:

Спирт	вес. % спирта в растворителе	Температура, °С
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	10; 20; 30; 40; 50; 60	25; 50
iso-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	3; 4.5; 5; 6	25; 45
iso-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	2	25; 50

Из значений стандартных ЭДС получены энергии Гиббса переноса хлорида натрия из воды в смешанный растворитель, которые согласуются с литературными данными. С использованием моделей Питцера и Питцера-Симонсона рассчитаны температурно-концентрационные зависимости среднеионных коэффициентов активности

<sup>1</sup> Под термодинамическим моделированием подразумевают получение функциональных зависимостей термодинамических потенциалов фаз системы от переменных Т,р,х, с помощью которых могут быть рассчитаны любые равновесия в интересующей системе в широком интервале изменения переменных.

хлорида натрия в квазибинарных и тройных растворах. Интегрированием этих зависимостей по методу Даркена определены энергии Гиббса смешения растворов, принадлежащих к выбранным квазибинарным сечениям тройной системы. Сопоставление результатов расчета избыточной энергии Гиббса по модели Питцера-Симонсона и прямого интегрирования по Даркену доказало корректность модельного описания трехкомпонентного раствора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и компании УРАЛХИМ.

#### **Публикации магистранта:**

1. Ковба М.Л., Сколис Ю.Я., Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов иттрия и диспрозия* // **Журнал Физической Химии**, 2006, т.80, №1, с.55-58.
2. Sáez-Araoz R., Ennaoui A., Kropp T., Veryaeva E., Niesen T.P., Lux-Steiner M.Ch. *Use of different Zn precursors for the deposition of Zn(S,O) buffer layers by chemical bath for chalcopyrite based Cd-free thin-film solar cells* // **Physica Status Solidi**, 2008, V.205 (10), p.2330-2334.
3. Веряева Е.С., Константинова Н.М., Мамонтов М.Н., Успенская И.А. *Термодинамические свойства водно-спиртовых растворов хлорида натрия. Система NaCl - H<sub>2</sub>O - iso-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH* // **Журнал Вестник КГТУ**, XVII Russian International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT), 2009, Казань, в печати.
4. Веряева Е.С. *Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системе Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O<sub>2</sub>* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2004, Москва.
5. Kovba M.L., Skolis Yu.Ya., Veryaeva E.S., Sukhushina I.S. *Thermodynamic properties of alkaline-earth (Ca, Sr) and rare-earth (Y, Nd, Dy) manganites* // «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**» (MSU-HTSC VII), Moscow, 2004, p.43.
6. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Gd, Nd* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва.
7. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Ho, Gd, Nd* // **XV-ая менделеевская школа-конференция студентов химиков**, 2005, Волгоград.
8. Веряева Е.С. *Синтез и термодинамические свойства манганитов редкоземельных элементов Dy, Ho, Gd, Nd* // **XV Российская молодежная научная конференция**, 2005, Екатеринбург.
9. Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов Nd, Dy, Ho и расчет фазовых диаграмм систем R-Mn-O (R=Nd, Dy, Ho)* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва.
10. Веряева Е.С. *Термодинамические свойства манганитов Nd, Dy, Ho и расчет фазовых диаграмм систем R-Mn-O (R=Nd, Dy, Ho)* // **XVI Менделеевская школа-конференция студентов химиков**, 2006, Уфа.
11. Веряева Е.С. *Расчет фазовых диаграмм систем Dy-Mn, Ho-Mn* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
12. Веряева Е.С., Успенская И.А. *Расчет фазовых диаграмм систем Dy-Mn, Ho-Mn* // **XVI Russian International Conference on Chemical Thermodynamics (RCCT)**, 2007, Суздаль.
13. Веряева Е.С. *Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH-NaCl-H<sub>2</sub>O* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва.



# Исследование наноалмазов детонационного синтеза методами дифференциальной сканирующей калориметрии и адсорбции

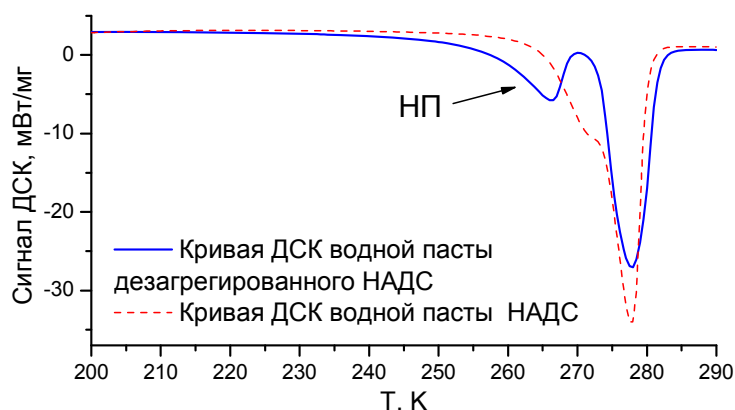
Батук М.М.

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

Наноалмаз детонационного синтеза (НАДС) представляет собой материал, состоящий из алмазных частиц ( $d = 4.5$  нм) склеенных в крупные агрегаты (50 нм-1 мкм). НАДС используется в гальванике, полировании, в качестве добавок к маслам. Большой интерес представляет собой материал, состоящий из изолированных кристаллов наноалмаза; он является перспективным для медико-биологических применений, получения тонких алмазных плёнок и других областях. В литературе уже описано несколько способов получения дезагрегированных наноалмазов (ДНА).

В настоящей работе предложена методика, позволяющая однозначно отличать пасты и сухие образцы НАДС от образцов ДНА; получены доказательства формирования «структуры» дезагрегированного наноалмаза в пасте и сухом порошке. В работе использовались методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и адсорбции азота при 77 К, а также метод динамической десорбции, изопиестический метод, динамическое светорассеяние (ДСР), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), ИК, КР-спектроскопия, малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР).

Методом ДСК исследованы водные и неводные пасты различных образцов наноалмазов (в общей сложности 11 типов образцов разного производства и степени очистки). Показано, что независимо от способов дезагрегирования НАДС, приготовления паст и модифицирования поверхности исходного образца, ДСК-кривая пасты образцов ДНА имеет вид, представленный на рисунке. Хорошо воспроизводимые параметры низкотемпературного пика (НП) позволяют определить размер и общий объём пустот в образце. Вид ДСК-кривой паст НАДС различен, но однозначно отличается от кривой пасты ДНА. Аналогичный результат получен при исследовании сухих образцов методом адсорбции азота при 77 К.



По результатам исследования паст наноалмаза методом ДСК и сорбционными методами впервые экспериментально показано, что первичные частицы НАДС в сухом материале и в пасте формируют устойчивую пространственную структуру, содержащую полости постоянного размера и объёма. Эти пустоты легко заполняются водой и органическими жидкостями. В водных дисперсиях методом ДСР обнаружены агрегаты со средним диаметром 50 нм. Данные ПЭМ подтверждают образование таких структур.

### Публикации магистранта:

1. Коробов М.В., Батук М.М., Авраменко Н.В., Князева Е.Е., Беляева Л.А. Исследование наноалмазов детонационного синтеза методами дифференциальной сканирующей калориметрии и адсорбции // **Вестник КГТУ**, 2009, в печати.
2. Korobov M.V., Efremova M.M., Avramenko N.V., Ivanova N.I., Rozhkova N.N., Osawa E. Solvation Structure of «Single-Nano Buckydiamond» in Gel and Dried Powder by Differential Scanning Calorimetry and Nitrogen Adsorption // **Journal of Physical Chemistry**, in press.
3. Успенская И.А., Ваховская З.С., Ефремова М.М., Ковба М.Л., Емелина А.Л., Доброхотова Ж.В., Горюшкина Ю.В., Тифлова Л.А., Попова А.А., Монаенкова А.С. Термодинамические свойства  $Ln_2BaO_4$  ( $Ln = Sm, Dy, Ho$ ) // **Журнал физической химии**, 2006, т.80, №4, с.529-534.
4. Коробов М.В., Батук М.М., Авраменко Н.В., Князева Е.Е., Беляева Л.А. Исследование наноматериалов и мезопористых структур методом ДСК // VII Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST 2009), 2009, Казань, Материалы конференции, в печати.
5. Korobov M.V., Rozhkova N.N., Efremova M.M., Avramenko N.V., Ivanova N.I., Jankowska A., Osawa E. Water dispersions and gels of nano-diamond and shungite as studied by DLS, DSC and adsorption // **3<sup>rd</sup> International Symposium: Detonation nano-diamonds: Technology, Properties, and Applications**, 2008, St. Petersburg, p.14.
6. Ефремова М.М. Определение параметров материалов методом ДСК // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2008, Москва, с.614.
7. Efremova M.M., Porova A.A., Monayenkova A.S., Tiphlova L.A., Kovba M.L., Dobrokhotova G.V., Ogorodova L.P. Thermochemistry of  $Nd_{4-2x}Ba_{2+2x}Cu_2O_z$  ( $x=0, 0.1$ ) // Journal of Alloys and Compounds, 2008, v.452, p. 99-101.
8. Korobov M.V., Avramenko N.V., Bogachev A.G., Efremova M.M., Rozhkova N.N., Osawa E. Nanophase of water in nano-diamond and fullerene gels and dispersions // **8<sup>th</sup> Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC - 2007**, 2007, St. Petersburg, p.20.
9. Коробов М.В., Авраменко Н.В., Богачев А.Г., Ефремова М.М., Рожкова Н.Н., Осава Е. Использование ДСК–калориметрии для исследования наносистем: нанофаза воды в углеродных гелях и дисперсиях // XVI Международная конференция по химической термодинамике в России (RCST 2007), 2007, Суздаль, с.367.
10. Ефремова М.М. Нанофаза воды в системах на основе наноалмаза // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва, .
11. Ефремова М.М. Термодинамические свойства и фазовые равновесия в системе  $Sm-Ba-O$  // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва.
12. Ефремова М.М., Горюшкина Ю.В., Тифлова Л.А., Попова А.А., Монаенкова А.С., Емелина А.Л. Термохимические свойства  $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ , ( $x=0, 0.2, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ ) // XV Международная конференция по химической термодинамике в России, (RCST 2005), 2005, Москва, с.237.
13. Ефремова М.М., Емелина А.Л. Синтез и исследование термодинамических свойств в системе  $Sm_2O_3-BaO-CuO$  // XV Менделеевская школа-конференция студентов химиков, 2005, Волгоград, с.31.
14. Ефремова М.М. Термохимические исследования твёрдых растворов  $Sm_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$  // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва, с.161.

15. Efremova M.M., Emelina A.L., Kovba M.L., Voskov A.L., Vakhovskaya Z.S., Uspenskaya I.A. *Thermodynamic properties of non-superconductive phases in Ln-Ba-Cu-O (Ln=Gd,Sm) systems* // **MSU HTSC VII**, Moscow, p.19.
16. Ефремова М.М. *Фазовые равновесия в системе Sm-Ba-Cu-O* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов», 2004, Москва, с.302.

## **Взаимодействие U(VI) и Pu(V) с коллоидными частицами аморфного диоксида кремния**

*Батук Д. Н.*

Руководитель: д.х.н., доц. Калмыков С.Н.

Захоронение радиоактивных отходов является неотъемлемой частью ядерного топливного цикла. Создание новых подземных хранилищ и мониторинг уже существующих загрязнённых территорий требует построение долгосрочных оценок безопасности подобных объектов. При этом наибольшее внимание уделяется вопросам миграции долгоживущих альфа-излучателей в окружающую среду. Долгое время существовала концепция, что миграционная подвижность актинидов мала за счёт формирования малорастворимых гидроксидов и высокой сорбции на вмещающих породах хранилища.

Однако на сегодняшний день показано существенное увеличение транспорта радионуклидов за счёт, как образования истинных коллоидных актинидов, так и сорбции на коллоидных частицах, формируемых из вмещающих пород хранилища, в условиях экстремальных значений pH, Eh, температуры и радиационных нагрузок, зачастую, создающихся в условиях хранилища.

Кремний самый распространённый элемент земной коры, присутствующий в виде оксида и силикатов. Аморфизация этих пород приводит к образованию коллоидных частиц диоксида кремния, способных увеличивать коллоидный транспорт актинидов. Целью данной работы было исследование взаимодействия U(VI) и Pu(V) с коллоидными частицами диоксида кремния.

Объектом исследования были выбраны микросферы диоксида кремния формируемые по реакции Штобера. В работе были установлены условия проведения синтеза, для получения частиц требуемого размера. Так в работе использовались наносферы SiO<sub>2</sub> размером 130 и 85 нм (с полидисперсностью порядка 10%) (СЭМ, ПЭМ, ДСР). Установлено, что суспензии этих частиц в воде устойчивы к агрегации при комнатной температуре. Увеличение ионной силы раствора или температуры и уменьшение размера частиц приводит к уменьшению устойчивости частиц. Показано, что строение микросфер аналогично коллоидам, получаемым в водной среде (СЭМ, МУРР)

Исследование сорбции U(VI) проводили при 25°C и концентрации 10<sup>-5</sup>М. Установлено, что зависимость сорбции от pH имеет характерный S-образный вид, и выход сорбции на плато смещается в область кислых значений pH при уменьшении отношения U/SiO<sub>2</sub> в системе. Анализ форм урана сорбированного на поверхности SiO<sub>2</sub> проводили методами люминесцентной спектроскопии с временным разрешением и EXAFS спектроскопии. Сорбция урана происходит посредством формирования двух видов комплексов с временами затухания люминесценции 50±3 мкс и 190±20 мкс.

Исследование взаимодействия плутония с микросферами диоксида кремния проводили в гидротермальных условиях, при 70° и 150° и концентрации 10<sup>-5</sup> М исследование зависимости сорбции от pH Pu(V) и Np(V) при комнатной температуре показали, что в этих условиях сорбционные зависимости для элементов одинаковы, однако восстановление плутония происходит очень медленно, при 70 и 150 градусах восстано-

ление наблюдалось в течение 5 суток. Малоугловое рассеяние частиц с сорбированным Pu на них при повышенной температуре показало, что Pu восстанавливаясь декорирует микросферы: встраивается в неоднородности их структуры. По результатам анализа суспензий методом LBD восстановление Pu приводит к формированию наночастиц плутония размером до 100 нм.

#### **Публикации магистранта:**

1. Батук Д.Н., Калмыков С.Н., Захарова Е.В. *Взаимодействие коллоидных частиц аморфного SiO<sub>2</sub> с U(VI), Pu(V) и Np(V) в гидротермальных условиях* // **Журнал Радиохимия**, в печати.
2. Батук Д.Н. *Получение пленок никелата лантана методом MOCVD* // Всероссийский симпозиум «**Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем**», 2004, Москва
3. Батук Д.Н. *Получение пленок никелата лантана методом MOCVD* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2004, Москва.
4. Korsakov I.E., Romanov M.V., Bolshakov I.A., Tsimbarenko D.M., Batuk D.N., Kaul A.R. *MOCVD of ferroelectric KNbO<sub>3</sub> films* // The 7th International Workshop «**High Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials Engineering**» (MSU-HTSC VII), 2004, Москва.
5. Батук Д. Н. *Получение тонких пленок LaNiO<sub>3</sub> методом MOCVD и их исследование* // **Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2004, Москва.
6. Батук Д.Н. *Получение тонких пленок LaNiO<sub>3</sub> методом MOCVD и их исследование* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва.
7. Батук Д.Н. *Синтез и исследование La<sub>1-x</sub>Va<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва.
8. Батук Д.Н. *Влияние пористости материала на сорбцию радионуклидов: сорбционные свойства препаратов диоксида кремния мезопористого строения по отношению к U(VI)* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
9. Батук Д.Н. *Сорбция U(VI) на диоксиде кремния мезопористого строения* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2007, Москва.
10. Батук Д.Н. *Взаимодействие Pu (V) на диоксиде кремния мезопористого строения* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2008, Москва.
11. Батук Д.Н. *Взаимодействие Pu (V) на диоксиде кремния мезопористого строения* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2009, Москва.
12. Batuk D.N., Kalmikov St.N., Zakharova E.V., Volkov V.V. *U(VI), Pu(V) and Np(V) interaction with amorphous silica colloids* // «**MRS'09 Symposium**», 2009.
13. Batuk D.N., Kalmikov St.N., Batuk O.N. *U(VI) and Pu(V) interaction with amorphous silica nanoparticles under hydrothermal conditions* // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles**, 2009, Moscow.
14. Batuk D.N., Kalmikov St.N. *The investigation of U(VI) speciation in the silica colloids suspensions by TRLF, EXAFS and SAXS methods* // **Russian-German Symposium on Actinide nano-Particles**, 2009, Moscow.

## $sp^2$ углеродные проводящие пленки

*Хохлов П.Е.*

Руководители: д.б.н., к.х.н. Лазарев П.И.,  
д.х.н., член-корр. РАН, проф. Гудилин Е.А.

Создание в реакционной системе определенного пространственного расположения молекул исходных веществ, обеспечивающего взаимную близость и необходимую для реакции ориентацию химически активных центров и групп, во много раз увеличивает скорость и эффективность реакций. На этом принципе основано функционирование большинства ферментов в биологических системах, а также многих синтетических катализаторов.

Практическая реализация концепции химических реакций в прекурсорах с предорганизованной молекулярной структурой особенно актуальна при проведении твердофазных синтезов, где подвижность молекул затруднена. Например, формирование  $sp^2$  углеродной слоистой структуры графита при твердофазной карбонизации неупорядоченных органических прекурсоров происходит при температурах выше 2000 °С. Использование для карбонизации прекурсоров с предорганизованной молекулярной структурой позволяет контролировать ориентацию графеновых плоскостей и обеспечивает формирование слоистой графитовой структуры при температурах 700 °С и ниже.

Углеродные пленки, в структуре которых графеновые слои расположены перпендикулярно поверхности подложки, обладают перспективными свойствами. Сохраняя все основные особенности графитовых материалов, такие пленки проявляют сильную латеральную анизотропию свойств, что делает возможным создание новых функциональных материалов на их основе, например, термостойких поляризаторов, электродных покрытий для электрохимии, подложек с выделенным направлением теплопроводности, материалов для электроники нового поколения и др.

Целью настоящей работы явилась разработка метода синтеза тонкопленочных покрытий  $sp^2$  углерода с упорядоченной структурой, основанного на карбонизации пленок органического прекурсора с упорядоченной молекулярной структурой. Метод позволяет получать тонкие углеродные пленки контролируемой толщины (от 5 нм и более), структура которых представлена массивом упорядоченных графеновых слоев, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности подложки. Предложенный метод был опробован на примере одного органического прекурсора (бис(карбоксибензимидазолы) перилентетракарбоновой кислоты). Структура полученных пленок была исследована с помощью электронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния, поляризационной оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии и спектроскопии пропускания в поляризованном свете. В работе были изучены электрические и оптические свойства полученных покрытий, выявлен их анизотропный характер и взаимосвязь со структурными превращениями в процессе синтеза.

Работа выполнена в лаборатории ООО Контракт. Часть исследований была проведена в центре полимеров и органических твердофазных материалов проф. Алана Хигера университета Калифорнии в Санта-Барбаре, США; а также в группе микроэлектроники факультета электрической, электронной и компьютерной инженерии университета Восточной Австралии в городе Перт, Австралия.

### **Публикации магистранта:**

1. Duvall S., Khokhlov P., Lazarev P. *Thin-Film Transistor, Carbon-based Layer and Method of Producing Thereof* // **UK PO**, pending, Appl. No. 0802912.6
2. Duvall S., Khokhlov P., Lazarev P. *Integrated Circuit With Ribtan Interconnects* // **PA w/USPTO**, Appl. No. 61/076053.
3. Duvall S., Khokhlov P., Lazarev P. *Patterned Integrated Circuit And Method Of Production Thereof* // **PA w/USPTO**, Appl. No. 61/076079.
4. Khokhlov P., Lazarev P. *Film And Device Using Layer Based On Ribtan Material* // **PA w/USPTO**, Appl. No. 61/076091.
5. Климонский С.О., Сеницкий А.С., Хохлов П.Е., Третьяков Ю.Д., *Способ получения композиционного материала на основе фотонных кристаллов из оксида кремния* // **заявка на изобретение**, 2006, RU2006133739A.
6. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Инвертированные фотонные кристаллы на основе диоксида кремния* // **Доклады академии наук**, 2006, т.48, №1, с.59-62.
7. Sinitskii A.S., Khokhlov P.E., Abramova V.V., Laptinskaya T.V., Tretyakov Yu.D. *Optical study of photonic crystal films made of polystyrene microspheres* // **Mendeleev Communications**, 2007, v.17, p. 4-6.
8. Хохлов П.Е., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Кинетика дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, т.45, с.48-50.
9. Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Klimonsky S.O., Laptinskaya T.V., Ming Li, Jianying Zhou, Tretyakov Yu.D. *Synthesis of organic-inorganic composite films with photonic crystal properties* // **E-MRS fall Meeting**, 2006, Варшава.
10. Khokhlov P.E., Krivoshepov A.K., Lazarev P.I., Utochnikova V.V. *Ribtan – a new graphene-based material for electronics* // **OSC'08**, 2008, Франкфурт.
11. Хохлов П.Е., *Синтез и оптические свойства 2D фотонных кристаллов на основе полистирольных микросфер* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2006, Москва.
12. Хохлов П.Е., *Физико-химические особенности дегидратации оксида титана, синтезированного золь-гель методом* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2005, Москва.
13. Хохлов П.Е., *Синтез и свойства микропористого композита на основе диоксида титана* // **XV менделеевский конкурс студентов-химиков**, 2005, Волгоград.
14. Хохлов П.Е., *Синтез микропористого композита TiO<sub>2</sub>/YSZ* // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «**Ломоносов**», 2004, Москва.
15. Хохлов П.Е., *Синтез и свойства микропористого композита на основе диоксида титана* // **IV школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2004, Звенигород.
16. Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Tretyakov Yu.D. *Synthesis of microporous composite titania/YSZ* // **HTSC**, 2004, Москва.