

## СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной Аттестационной Комиссии	6
Расписание защит магистерских диссертаций	8
Аннотации магистерских диссертаций	11

---

---

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

Факультет наук о материалах – это междисциплинарное учебное заведение, задачей которого является подготовка высококвалифицированных специалистов, способных проводить исследования в смежных областях химии, физики и механики. За время обучения на ФНМ студенты приобретают усиленную общенаучную подготовку и хорошие навыки экспериментальной работы.

Факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 020100 – «Химия» (магистерская программа «Химия твердого тела»). С 2013 года выпускаются магистры, прошедшие подготовку по указанной программе, реализуемой в рамках собственного образовательного стандарта МГУ (ОС МГУ) по направлению «Химия».

Программа подготовки магистров включает в себя базовую часть, состоящую из цикла общекультурной подготовки («Философские вопросы естествознания», «Основы научного перевода», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), а также профессионального цикла («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Современные проблемы материаловедения», «История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», спецпрактикум «Методы диагностики материалов», 4 зач.ед./80 часов лабораторных занятий, в рамках которого знакомятся с основными принципами работы современных приборов, применяемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов). Вариативная часть подготовки содержит лекционные курсы дисциплин магистерской программы (такие как, «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия. Современные аспекты», «Нанохимия», «Металлоорганическая химия», 6 зач.ед.), спецкурсы по выбору студента (5 зач.ед.), а также практические занятия, позволяющие студентам освоить разнообраз-

ные методы синтеза веществ и материалов в рамках спецпрактикума «Методы получения материалов» (5 зач.ед., 108 часов лабораторных занятий). Магистранты 2 года обучения проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума по современным приборам для диагностики материалов (так называемый «Приборный практикум», 18 зач.ед./180 часов лабораторных занятий), основной задачей которого является подготовка высококвалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном научном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикумов являются, в значительной мере, вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетных для факультета научных направлений, развиваемых на факультетских кафедрах наноматериалов (зав. кафедрой – чл.-корр. РАН, проф., д.х.н. Е.А. Гудилин) и междисциплинарного материаловедения (зав. кафедрой – акад. РАН, проф., д.ф.-м.н. В.М. Иевлев).

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

В 2014 году магистранты проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт металлургии и материаловедения РАН, Институт общей и неорганической химии РАН, Институт гематологии Федерального медицинского исследовательского центра имени В.А. Алмазова (Санкт-Петербург), Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Научно-исследовательский ядерный институт (г. Дубна), ФИАН имени Лебедева, Институт физической химии и электрохимии РАН, Институт биоорганической химии имени Академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Институт синтетических полимерных материалов РАН имени Н.С. Ениколопова, Томский государственный университет, Московский государственный технический университет радиотехники электроники и автоматики (МИРЭА), Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН.

Зарубежную стажировку в текущем году студенты проходили в таких учебно-научных и научных центрах как University of Duisburg-Essen (Герма-

ния), National Institute for Materials Science (Япония), Университет Хельсинки (Финляндия), University of North Carolina at Chapel Hill (США), Технологический университет Карлсруе (Германия), Рурский университет в Бохуме (Германия), Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена (Германия), Drexel University (США).

Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников магистратуры за 2009-2012 годы представлено в таблице.

	2009	2010	2011	2012	2013
Число студентов, защищавших диплом	16	17	23	21	23
Число работ, выполненных в институтах РАН	3	1	3	0	1
Число студентов, имеющих публикации	16	17	21	20	21
Общее число публикаций,	237	283	342	222	247
из них статей,	51	80	64	52	54
заявок на патент	4	2	1	0	0
патентов		2		6	0
Число оценок «отлично»	14	12	18	20	20
«хорошо»	2	4	4	1	1
«удовлетв.»	0	1	0	0	2
«неудовл.»	0	0	1	0	0
Число работ, отмеченных ГАК	3	4	4	4	5
Число дипломов с отличием	8	7	5	7	15
Число выпускников, поступивших в аспирантуру ФНМ	9	11	10	12	10

В 2014 году магистерские диссертации будут защищать 18 выпускников. Общее число их публикаций составляет 132, из них 29 статей, 1 заявка на патент. Магистерские диссертации выполнялись, в основном, в лабораториях кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, а также на кафедрах физической химии, химической технологии и новых материалов, аналитической химии, радиохимии химического факультета МГУ, на кафедре физики низких температур и сверхпроводимости физического факультета МГУ.

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

**СОСТАВ  
ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ**

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

16.	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора Института общей и неорганической химии РАН
17.	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
18.	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора Института металлургии и материаловедения РАН
19.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
20.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
21.	Юровская Марина Абрамовна	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
22.	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
23.	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
24.	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
25.	Шаталова Татьяна Борисовна (секретарь ГАК)	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ

## РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2014 г.

4 июня (среда)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Броцман Виктор Андреевич	Направленный синтез акцепторных производных фуллеренов и конструирование фотовольтаических устройств на их основе	лаб. термохимии, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., с.н.с. Горюнков А.А., к.х.н., м.н.с Иоутси В.А.	д.х.н., проф. Юровская М.А., каф. органич. химии, химич. ф-т МГУ
2	Елисеев Артем Анатольевич	Исследование устойчивости коллоидных растворов на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Васильев А.В.	к.х.н. Зайцев Д.Д., старший аналитик Центра национального интеллектуального резерва МГУ
3	Полковников Михаил Владимирович	Материалы на основе металл-органических координационных полимеров как адсорбенты водорода при высоких давлениях	лаб. химии высоких давлений, каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Клямкин С.Н.	к.х.н., с.н.с. Исаева В.И., Институт органической химии РАН.
4	Сачкова Татьяна Юрьевна	Нанокристаллы CdSe/CdS морфологии «точка в стержне»	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Елисеев А.А.	д.х.н., зав. лаб. Иванов В.К., ИОНХ РАН
5	Чепига Алексей Анатольевич	Квантовохимический расчёт энергии связи остовных электронов для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	лаб. термохимии, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	д.ф.-м.н., с.н.с. Иоффе И.Н.	к.х.н., доц. Ермилов А.Ю., каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ
6	Ящук Татьяна Сергеевна	Композитные катодные материалы на основе $Li_xV_2O_5$ и восстановленного оксида графита для положительного электрода литиевых батарей	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н. Семенов Д.А.	к.ф.-м.н., с.н.с. Кривченко В.А., НИИЯФ МГУ

5 июня (четверг)

	<b>ФИО дипломника</b>	<b>Тема работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
<b>1</b>	Алешин Глеб Юрьевич	Фазовые равновесия в системах, образованной пиросульфатом, сульфатом и хлоридом калия	лаб. химич. термодинамики, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., м.н.с. Коваленко Н.А.	к.х.н., доц. Тифлова Л.А., каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>2</b>	Акинфиев Виктор Сергеевич	Новые висмутсодержащие слоистые перовскиты со структурой, производной от фаз Ауривиллиуса: направленный синтез и кристаллохимический анализ	лаб. направленного неорганич. синтеза, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Чаркин Д.О.	к.х.н., доц. Розова М.Г., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>3</b>	Георгиу Инир Фанурович	Наноструктуры оксида цинка на полимерной подложке для оптоэлектронных устройств	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н.	к.х.н., н.с. Синицына О.В., каф. высокомолекулярных соединений, химич. ф-т МГУ
<b>4</b>	Мокрушина Анна Валерьевна	Сенсор на основе топливного элемента для определения пероксида водорода в аэрозоле	лаб. электрохимич. методов, каф. аналитич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф., зав. лаб. Карякин А.А.	к.х.н., с.н.с. Иткис Д.М., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>5</b>	Макаров Павел Юрьевич	Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : эксперимент и термодинамическое моделирование	лаб. химич. термодинамики, каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Куценко И. Б.; к.х.н., н.с. Восков А.Л.	д.х.н., проф. Борщевский А.Я., каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>6</b>	Комкова Мария Андреевна	Биомиметика аффинности к полиолам на основе боронатзамещенных проводящих полимеров для детекции микроорганизмов	лаб. электрохимич. методов, каф. аналитич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф., зав. лаб. Карякин А.А.	д.х.н., зав. лаб. Сергеев В.Г., каф. высокомолекулярных соединений, химич. ф-т МГУ

**6 июня (пятница)**

	<b>ФИО дипломника</b>	<b>Тема работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
<b>1</b>	Митрофанова Екатерина Сергеевна	Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа и исследование их свойств	лаб. квантовых кооперативных явлений, каф. физики низких температур и сверхпроводимости, физич. ф-т МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Овченков Е.А.; к.х.н., с.н.с. Чареев Д.А.	к.ф.-м.н., доц. Кытин В.Г., физич. ф-т МГУ
<b>2</b>	Межуев Евгений Михайлович	Диагностика методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах $^{119}\text{Sn}$ процессов зарядовой компенсации в замещенных ортохромитах $\text{R}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ ( $\text{R} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ; $\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ )	лаб. мессбауэровской спектроскопии и радиохимич. методов, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Афанасов М.И.	к.х.н., доц. Куликов Л.А., каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ
<b>3</b>	Цуканова Дарья Юрьевна	Синтез кристаллов и электронное строение твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$	лаб. физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., в.н.с. Яшина Л.В.	к.ф.-м.н., доц. Малинкович М.Д., каф. материаловедения полупроводников и диэлектриков НИТУ «МИСиС»
<b>4</b>	Митрофанов Артем Александрович	Теоретическое моделирование и экспериментальное исследование процессов экстракционного разделения лантанидов	лаб. дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н, проф., зав. кафедрой Калмыков С.Н.	к.х.н., с.н.с. Колесников Г.В., каф. органич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>5</b>	Плахова Татьяна Вячеславовна	Синтез и исследование кристаллических наночастиц $\text{CeO}_{2-x}$ и $\text{ThO}_2$	лаб. дозиметрии и радиоактивности окружающей среды, каф. радиохимии, химич. ф-т МГУ	асп. ФНМ Романчук А.Ю., д.х.н, проф., зав. кафедрой Калмыков С.Н.	к.х.н., доц. Пугляев В.И., каф. неорганич. Химии, химич. ф-т МГУ

6	Рожик Роман Валерьевич	Влияние модификаторов Cr, La, Ru на сенсорные свойства нанокристаллического SnO <sub>2</sub>	лаб. физики и химии полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., н.с. Кривецкий В.В.	к.х.н., в.н.с. Напольский К.С., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
---	------------------------	--	---	-----------------------------	---

## Аннотации магистерских диссертаций

### Направленный синтез акцепторных производных фуллеренов и конструирование фотовольтаических устройств на их основе

*Броцман В.А.*

Руководители: д.х.н., в.н.с. Горюнков А.А., к.х.н., м.н.с. Иоутси В.А.

На сегодняшний день выявились две основных области применения производных фуллеренов: медицина и органическая электроника, в которых были достигнуты наиболее интересные и практически важные результаты. В частности, в настоящее время особое внимание уделяется производным фуллеренов, перспективным для создания устройств преобразования солнечной энергии в электрическую.

Недавно синтезированный новый класс дифторгомофуллеренов, уникальных по своей структуре, и широкий класс перфторалкилированных производных расширили семейство фторсодержащих производных фуллеренов. Благодаря своим высоким электроакцепторным свойствам данные соединения рассматриваются как перспективные материалы для органических электронных устройств, что требует развития методов их функционализации. Также особый интерес представляют соединения, содержащие две или более фуллереновые сферы, перспективные в качестве материалов для изготовления светочувствительных слоев в органических электронных устройствах. В связи с этим, целью данной работы является разработка методик селективной функционализации фторсодержащих производных фуллеренов и направленного получения двусферных производных фуллеренов, а также оценка прикладного потенциала синтезированных соединений в органической фотовольтаике. В рамках поставленной цели были решены задачи разработки метода региоселективного синтеза гидро- и алкилпроизводных дифторгомофуллеренов и перфторалкилированных производных фуллеренов, а также разработки метода синтеза двусферных производных фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> и апробирования полученных соединений в качестве электроакцептор-

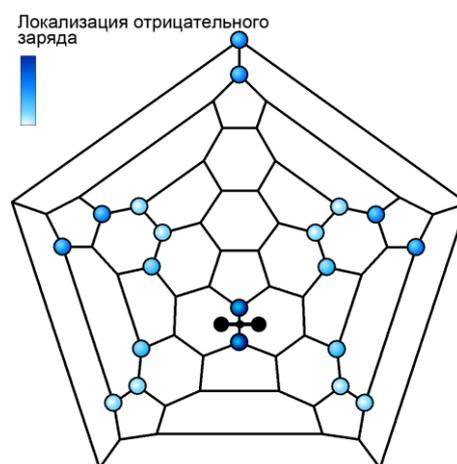


Рис. 1. Локализация отрицательного заряда в дианионе C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.

ного компонента с *n*-типом проводимости в фотовольтаических устройствах с объемным гетеропереходом.

В рамках данной работы были разработаны региоселективные методы синтеза гидридов  $C_{60}(CF_2)$ , двух изомеров  $C_{70}(CF_2)$ ,  $C_{1-C_{70}}(CF_3)_{10}$  и  $C_{5-C_{70}}(CF_3)_8$ , а также моно-, ди- и гетеродиалкилпроизводных  $C_{60}(CF_2)$ . Предложенный нами метод функционализации заключается в использовании анионов фторсодержащих фуллеренов генерируемых *in situ* из соответствующих гидридов, последующая обработка которых соответствующим алкилгалогенидом приводит к образованию моно-, ди- и гетеродиалкил производных. Показано, что реакции получения алкилпроизводных  $C_{60}(CF_2)$  протекают селективно с образованием преимущественно одного продукта. Региоселективность данного подхода, согласно квантово-химическим расчётам на уровне теории функционала плотности, объясняется преимущественной локализацией отрицательного заряда в дианионе  $C_{60}(CF_2)^{2-}$  на атомах углерода, несущих дифторметиленовую группу (Рис. 1.). Разработанный метод получения двусферных производных фуллеренов основан на реакции фуллерена с дециловым эфиром глицина с избытком параформальдегида в присутствии перхлората лития и триэтиламина. Были синтезированы и спектрально охарактеризованы двусферные производные фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  (5 изомеров), а также их смешанные производные (2 изомера).

Индивидуальные соединения были очищены методом ВЭЖХ и охарактеризованы методами масс-спектрометрии МАЛДИ, спектроскопии поглощения в УФ и видимом диапазоне и спектроскопии ЯМР на ядрах  $^1H$ ,  $^{19}F$  и  $^{13}C$ , а также двумерной корреляционной спектроскопии ЯМР и квантово-химических расчетов. Для пяти соединений  $C_{60}(CF_2)(C_3H_5)_2$ ,  $C_{60}(CF_2)(CH_2C_6F_5)_2$ ,  $C_{70}(CF_3)_8H_2$ ,  $C_{70}(CF_3)_{10}H_2$  и  $C_{70}(CF_3)_{10}H_4$  строение было доказано методом рентгеноструктурного анализа.

На основе синтезированных фуллереновых производных были сконструированы солнечные фотоэлементы (СФЭ) с объемным гетеропереходом и измерены их характеристики. На примере производного  $C_{60}(CF_2)Vn_2$  показано, что класс соединений  $C_{60}(CF_2)R_2$  может быть использован в качестве акцепторной компоненты фотоактивного слоя в фотовольтаических устройствах. Лучших характеристик для опытных СФЭ удалось достичь при использовании двусферного производного  $C_{60}$  (КПД 2.1 %). Данное соединение содержит две близко расположенные фуллереновые сферы (Рис. 2.), в связи с чем наблюдается большая подвижность носителей заряда в фотоактивном слое. Улучшение морфологии объемного гетероперехода наблюдается в связи с наличием в молекуле *n*-децильного заместителя, способствующего лучшему диспергированию акцептора в полимерной матрице донора.

В результате данной работы разработан метод региоселективной функционализации фторсодержащих электроакцепторных производных фуллеренов, синтезировано и полностью спектрально охарактеризовано 23 новых соединения (в т.ч. методом РСА для 5 соединений). Установлено, что синтезированные электроакцепторные производные фуллеренов перспективны для конструирования СФЭ, причем в случае двусферного производного  $C_{60}$  были получены характеристики, сопоставимые с характеристиками наиболее распространенных СФЭ на основе [60]PCBM.

Nowadays, medicine and organic electronics are the two principal fields where application of fullerenes gives rise to interesting and promising results. Of particular attention are

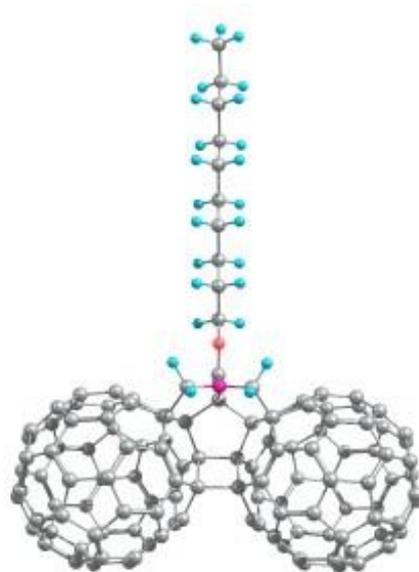


Рис. 2. Двусферные производные фуллерена  $C_{60}$ .

those fullerene derivatives that may be used in the devices for solar energy conversion into electricity.

The novel, recently synthesized family of difluoromethylene homofullerenes with uniquely flexible structure and a wide range of perfluoroalkylated fullerenes have appreciably enriched the library of fluorine-containing fullerene derivatives. Due to their pronounced electron-withdrawing properties, these compounds are widely regarded as potential building blocks for the organic electronic devices; this application, however, would normally require certain additional derivatization. Fabrication of the photosensitive organic layers in the electronic devices may benefit from involving another particularly attractive class of fullerene systems – the molecules that incorporate two or more fullerene cages. In view of that, the aim of the present work was to develop the methodology for regioselective functionalization of the fluorine-containing fullerene derivatives and for targeted synthesis of the double-caged fullerene compounds. A further aim was to evaluate the prospects of the said compounds in the field of organic photovoltaics. More specifically, we present a method for regioselective synthesis of the hydrogenated and alkyl derivatives of the difluoromethylene homofullerenes and perfluoroalkylated fullerenes, as well as a synthetic approach to the double-caged derivatives of  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . We also report the results of testing of the compounds thus obtained as n-type conductive electron acceptor components of the bulk heterojunction photovoltaic devices.

We have carried out regioselective hydrogenation of  $C_{60}(CF_2)$ , two isomers of  $C_{70}(CF_2)$ ,  $C_{1-C70}(CF_3)_{10}$ , and  $C_{5-C70}(CF_3)_8$  and obtained mono-, di-, and heterodialkyl derivatives of  $C_{60}(CF_2)$ . In addition, double-caged compounds based on  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  (five isomers), and their combination (two isomers) have been synthesized and characterized. The individual compounds were isolated by means of semi-preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of the X-ray diffraction, UV/Vis-,  $^1H$ ,  $^{13}C$ , and  $^{19}F$  NMR, and 2D NMR data supplemented with quantum chemical calculations at the DFT level of theory. On total, we have produced 23 new compounds and performed their comprehensive spectroscopic characterization including the X-ray structures for five of them.

The reported fullerene derivatives were tested for their performance in the bulk heterojunction (BHJ) solar cells.  $C_{60}(CF_2)Bn_2$  was found to demonstrate the good applicability of the  $C_{60}(CF_2)R_2$  compounds as acceptor components in the photoactive layers of the BHJ solar cells. The highest energy conversion efficiency of 2.1 % was, however, achieved rather with the double-caged [60]fullerene system. This result is comparable with the characteristics of the popular BHJ solar cells based on [60]PCBM.

### Публикации выпускника:

1. Nataliya A. Samoylova, Nikita M. Belov, Victor A. Brotsman, Ilya N. Ioffe, Natalia S. Lukonina, Vitaliy Yu. Markov, Adrian Ruff, Alexey V. Rybalchenko, Paul Schuler, Olesya O. Semivrazhskaya, Bernd Speiser, Sergey I. Troyanov, Tatiana V. Magdesieva, and Alexey A. Goryunkov *[6,6]-open and [6,6]-closed isomers of  $C_{70}(CF_2)$ : synthesis, electrochemical and quantum chemical investigation* // **Chem. Eur. J.**, 2013
2. Brotsman V.A., Ioutsi, V.A., Trukhanov V.A., Rybalchenko A.V., Belov N.M., Nikitin O.M., Ovchinnikova N.S., Magdesieva T.V., Paraschuk D.Yu., Goryunkov A.A. *Regioselective functionalization of [6,6]-open  $C_{60}(CF_2)$  for organic solar cells* // **International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013), Symposium on Organic Photovoltaics**, 2013
3. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Trukhanov V.A., Maksimova M.E., Nikitin O.M., Belov N.M., Magdesieva T.V., Paraschuk D.Yu., Goryunkov A.A. *Comparative study of photovoltaic properties of fulleroproline alkyl ester and related double-caged fullerene derivative* // **International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO 2013), International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013), Symposium on Organic Photovoltaics**, 2013

4. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Trukhanov V.A., Rybalchenko A.V., Belov N.M., Nikitin O.M., Ovchinnikova N.S., Magdesieva T.V., Goryunkov A.A., Paraschuk D.Yu. *Regioselective functionalization of homofullerene C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>) for organic photovoltaic applications // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2013, c.138*
5. Rybalchenko A.V., Apenova M.G., Brotsman V.A., Nikitin O.M., Goryunkov A.A., Speiser B., Magdesieva T.V. *Spectroelectrochemical and theoretical studies of C<sub>60</sub>(CF<sub>2</sub>)H<sub>2</sub> // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2013, c.159*
6. Khavrel P.A., Samoylova N.A., Romanova N.A., Brotsman V.A., Goryunkov A.A., Shulga Yu. M., Skokan E.V., Sidorov L.N. *XPS studies of several trifluoromethyl and dihalomethylene derivatives of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2013, c.162*
7. Броцман В.А., Изделиева И.А. *Региоселективная функционализация дифторгомофуллерена для применения в органической фотовольтаике // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012, с.45.*
8. Brotsman V.A., Ioutsi V.A., Bogdanov V.P., Rybalchenko A.V., Ovchinnikova N.S., Goryunkov A.A., Sidorov L.N. *Functionalization of fluorine-containing fullerene derivatives // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2011, c.249.*
9. Kozlov A., Kornienko J., Brotsman V., Khavrel P., Avdoshenko S., Ioffe I., Goryunkov A., Vorobiev A. *Unprecedented ring expansion of C<sub>60</sub>: difluoromethylene[60]fullerenes and their hydrides // Advance Carbon NanoStructures Conference, 2009, c.137*

## **Исследование устойчивости коллоидных растворов на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция**

*Елисеев А.А.*

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

В последнее время значительный интерес проявляется к материалам пригодным для изготовления магнитных носителей информации высокой плотности, визуализации магнитных полей, дефектоскопии. Например, для изготовления носителей информации промышленно используются тонкие нанокристаллические пленки различных ферромагнитных материалов. В связи с этим накладываются серьезные ограничения на минимальный размер сектора жесткого диска, так как для стабильной работы необходима величина коэрцитивной силы около 2000 Э. Одним из способов повысить плотность перпендикулярной записи, является переход к упорядоченным массивам наночастиц с высокой магнитокристаллической анизотропией. Как один из вариантов, создание таких массивов возможно методом осаждения коллоидных частиц на подложку. Другая область применения ферромагнитных коллоидов – магнитооптика, то есть методики визуализации магнитных полей. Однако, получение стабильных коллоидных растворов с магнитотвердыми частицами сильно осложняется их способностью к коагуляции за счет магнитных взаимодействий.

Целью настоящей работы является установка границ устойчивости данных дисперсных систем на основе наночастиц гексаферрита стронция при использовании различных стабилизирующих факторов. В частности, исследование пределов стабильности относительно величин рН раствора и концентрации электролита. Отдельной частью работы являлся перевод коллоидных частиц в органический растворитель.

Выбранный метод синтеза позволяет получать частицы, изначально разделенные в стеклокерамике прослойками боратов, что препятствует агрегации частиц. Стеклокерамика, полученная методом кристаллизации оксидного стекла механически измельчалась и помещалась в раствор уксусной или соляной кислоты. Взвесь подвергалась ультразву-

ковой обработке в течение 15 минут, после чего производилось осаждение взвеси на магните и декантация раствора. Осадок частиц гексаферрита диспергировался в воде и отстаивался в течение нескольких часов, полученный коллоидный раствор отделялся от твердой фазы.

Размер частиц и коагулятов (образующихся в ходе дестабилизации коллоида) определялся методом динамического светорассеяния. Определенные таким методом зоны стабильности для немодифицированных растворов составили по величине pH от 2 до 5.5, а по концентрации электролита – до 50 ммоль/л. Проведение диализа позволяло увеличить концентрацию добавленной соли до 100 ммоль/л, однако, сильно снижало концентрацию частиц за счет осаждения на мембрану и изменяло размерное распределение в растворе. Образование коагулятов в ходе эксперимента фиксировалось методом спектрофотометрии в видимой и ближней УФ области. Был осуществлён перевод коллоидных частиц в неводные среды (хлороформ и гексан), однако, установлено, что дисперсная фаза присутствует в них в виде крупных агрегатов (более 400 нм в диаметре). Высокая агрегационная устойчивость может быть достигнута за счет использования поверхностно-активных веществ.

Таким образом, в ходе данной работы были установлены максимальные пределы изменения pH и концентрации электролита для коллоидов без модификаторов и для растворов после использования различных методик стабилизации.

Recently, considerable interest has been drawn to materials suitable for the producing of high density magnetic memory, magnetic field imaging devices, flaw detection. For example, currently nanocrystalline thin films of different ferromagnetic materials are used as memory layer in HDD. There are some limitations to the minimum hard disk sectors size in this case. The value of coercive force about 2000 Oe is required for stable operation. One of the ways to increase density is usage of ordered arrays of nanoparticles with high magnetocrystalline anisotropy. Suitable technique for creation of such arrays is oriented deposition of colloidal particles on the substrate. Another application of ferromagnetic colloids is magneto-optics, i.e. magnetic fields imaging techniques. However, obtaining stable colloidal solutions with magnetically hard particles is complicated because of their ability to coagulate due to magnetic interactions.

The aim of this work is to determine stability limits of disperse systems based on the nanoparticles of strontium hexaferrite with different stabilizing factors. In particular, the study of pH value limits and maximum electrolyte concentration. A separate part of the work was the transition of colloidal particles into organic solvent.

The selected synthesis technique produces particles initially separated in the glass-ceramic sample by layer of borates what prevents particles aggregation. It also provides possibility to change the size distribution of the dispersed phase by varying of annealing temperature. Glass-ceramics samples obtained by crystallization of the oxide glass were grinded. Obtained powder was put into solution of acetic or hydrochloric acid. Suspension was subjected to an ultrasonic treatment for 15 minutes, after which it was put onto magnet to precipitate particles. Hexaferrite powder was dispersed in water and allowed to stand for several hours, after that, the colloidal solution was separated from the solid phase.

Particle and coagulate sizes (produced during destabilization of colloid) were determined by dynamic light scattering. The determined by this way region of stability for the unmodified solution was from 2 to 5.5 pH, and the concentration of the electrolyte up to 50 mmol/l. Dialysis allows increasing the concentration of salt up to 100 mmol/l, but, the concentration of particles is strongly reduced due to precipitation on the dialysis membrane. It also alters the size distribution of the particles. Coagulates formation during the experiment was determined by spectrophotometry in the visible and near UV region. Transition of colloidal particles into nonaqueous solvent (chloroform and hexane) was done during current work. However, it was

found that the disperse phase presents therein in the form of large aggregates (over 400 nm in diameter). High aggregation stability can be achieved by the addition of surfactants.

Thus, during current work pH stability range and electrolyte maximum concentration was determined for unmodified colloids and for solutions after various modifications.

#### **Публикации выпускника:**

1. Васильев А.В., Елисеев А.А., Анохин Е.О., Трусов Л.А. *Оценка туннельного магнетосопротивления в композитах манганит-ПММА* // **Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов**, 2013, №5, с. 39-45
2. Васильев А.В., Елисеев А.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., Янзен М. *Стеклокерамические композиты на основе манганита с эффектом «памяти» электрического сопротивления* // **Доклады академии наук**, 2012, 447, №3, с. 288-291
3. Васильев А.В., Елисеев А.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства магнеторезистивных стеклокерамических композитов на основе  $(La,Sr)MnO_3$  в боратсодержащей матрице* // **Неорганические материалы**, 2011, 47, №6, с. 748-752.
4. Елисеев А.А., Васильев А.В., Трусов Л.А. *Исследование устойчивости коллоидных растворов на основе магнитотвердых наночастиц гексаферрита стронция* // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2014, Москва.
5. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты манганит-полимер с эффектом памяти магнетосопротивления* // **V-ая Всероссийская конференция по наноматериалам**, 2013, с. 326
6. Елисеев Андрей А., Напольский К.С., Саполетова Н.А., Елисеев Артем А., *Малоугловое рассеяние рентгеновского излучения на структурах с субмикронной периодичностью* // **Всероссийская молодежная конференция «Опалоподобные структуры»**, 2012, с.57.
7. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты на основе манганитов с эффектом памяти магнетосопротивления* // **XII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, Звенигород.
8. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты на основе манганитов с эффектом памяти магнетосопротивления* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, Москва, с.45.
9. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты на основе манганитов с эффектом памяти магнетосопротивления* // **XI конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 2011, Звенигород, с.33.
10. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты на основе манганита с эффектом памяти электросопротивления* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, Москва, с.46.
11. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Композиты на основе манганитов с эффектом памяти электросопротивления* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 2010, Звенигород, с.24.
12. Елисеев А.А. *Изучение вкладов эффектов магнетосопротивления в стеклокерамике на основе манганита лантана-стронция* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, Москва, с.50.
13. Елисеев А.А., Васильев А.В. *Синтез и свойства магнеторезистивных стеклокерамических композитов содержащих манганит лантана-стронция* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, Москва, с.34.

# Материалы на основе металл-органических координационных полимеров как адсорбенты водорода при высоких давлениях

*Полковников М.В.*

Руководитель: к.х.н., доц. Клямкин С.Н.

Водород является энергоемким и экологически чистым энергоносителем, что делает его перспективным материалом для энергетики будущего. Несмотря на это, до сих пор существует ряд проблем, связанных с его запасанием, хранением и транспортировкой. Для использования водорода в качестве топлива, он должен быть сжат до очень высоких давлений или храниться криогенно, однако, оба метода увеличивают стоимость применения, а также существенно повышают вес систем хранения.

В связи с этим, в настоящее время различные исследовательские группы занимаются разработкой гибридных систем хранения. Суть заключается в заполнении композитных баллонов недорогими, легкими материалами, которые могут обратимо запасать водород при температурах, близких к комнатной. Кроме этого, важны низкие параметры энергии обратимого процесса дегидрирования.

В последние годы в качестве потенциальных кандидатов в роли адсорбента рассматриваются металлоорганические каркасные полимеры (МОКП или MOF – metal-organic frameworks). Они представляют собой термически устойчивые и высокопористые кристаллические материалы. Эти вещества обладают рекордными значениями удельной поверхности, что позволяет рассчитывать на высокие значения сорбционной емкости.

Таким образом, целью настоящей работы было определение влияния модифицирующих обработок на водородсорбционные свойства МОКП при высоких давлениях.

В работе был использован коммерческий образец МОКП производства фирмы BASF Basolite C300, который является аналогом HKUST-1 ( $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  представляет собой каркас из димеров меди, соединенных с бензо-1,3,5,-трикарбоксилатными лигандами). Кроме этого, были исследованы активированные композитные материалы на основе C300 и катализаторов диссоциативной хемосорбции водорода (LaNi<sub>5</sub>, E-Tek (20% Pt на саже, размер частиц Pt - около 3 нм)), а также образцы, синтезированные по гидротермальной методике ИХ СО РАН г. Новосибирска:  $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2@HKUST-1$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2@HKUST-1$ .

Механохимическую обработку материалов проводили с использованием планетарной шаровой мельницы «Пульверизетте 6» Fritsch, а измерение водородсорбционных свойств исследуемых образцов на установке высокого газового давления. Перед снятием каждой изотермы автоклав с образцом вакуумировали и выдерживали в течение часа при температуре 120°C для удаления из пор молекул адсорбированного кислорода, углекислого газа, воды. После этого автоклав охлаждали до комнатной температуры.

Полученные образцы были охарактеризованы методами РФА и СЭМ. Исследование пористой структуры материалов проводили на анализаторе сорбции газов статическим объёмным методом по адсорбции азота при 77 К (БЭТ).

Исследовано взаимодействие образцов с водородом при давлениях до 1000 бар при температурах 81, 254, 273 и 298 К. Показано, что введение катализаторов диссоциативной хемосорбции водорода приводит к увеличению избыточной сорбционной емкости. Проведена комплексная аттестация полученных материалов: определены константы Генри и теплоты сорбции с помощью изотерм в области Генри, а также с использованием метода калориметрии Кальве.

Serious concern about the environment pollution and the climate warming created a new trend in energy technologies and related research, consisting in the substitution renewable energy sources for traditional fossil fuels. Hydrogen energy holds a particular place there because

of its highest specific energy density among other chemical fuels and a clean way to use this stored energy via oxidation by oxygen that results in formation of water only. In spite of long-term research activity covering conventional compressed and liquefied hydrogen as well as an alternate solid-state storage in hydrides or physisorption materials, no technique completely meets to date the requirements of hydrogen consumers, particularly in the area of mobile applications. In this regard, currently different research groups are developing hybrid storage systems. The essence consists in filling composite cylinders inexpensive, lightweight material that can reversibly store hydrogen at temperatures close to room temperature. In addition, important parameters of the lowest energy reversible dehydrogenation process.

A significant progress in the design of lightweight composite cylinders made it allowable to increase the pressure of hydrogen stored on-board up to 350–700 bar and thus to reach gravimetric capacity of 5%–6.5%. Among new approaches aimed at improving the performance of such systems, a concept of hybrid storage is now considered as one of the most promising. It is based on integration of metal-organic frameworks (MOF) into high-pressure tanks that should ensure additional storage capacity because of the higher density of adsorbed hydrogen as compared with compressed gas.

Thus, the aim of this work was to determine the effect of modifying treatments on hydrogen adsorption properties at high pressures.

The samples of Basolite C300 ( $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ), E-Tek@C300,  $\text{LaNi}_5$ @C300,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ @HKUST - 1,  $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ @HKUST - 1 were used (a commercial catalyst E-Tek in which platinum (20wt.%, particle size of 3 nm) is supported on the Vulcan XC-72 carbon black was used as a promoter of hydrogen chemisorptions).

Ternary mixtures of the composition (C300: E-Tek : glucose = 10:1:1,  $\text{LaNi}_5$ @C300) were prepared by homogenizing and activating treatment in a planetary ball mill Fritsch Pulverisette 6 for 10 min at a rotation speed of 100 revolutions per minute. Hydrogen adsorption and desorption isotherms were measured for ~1 g of samples by a volumetric method on a Sieverts-type experimental unit specifically designed for studies of solid–gas reactions under pressures up to 1000 bar. Samples obtained were loaded into a stainless steel reactor, degassed in vacuum of  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar.

Crystal structure and microstructure of the materials were studied by means of powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The textural properties were determined from nitrogen adsorption/desorption isotherms, the specific surface area was obtained by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method.

Hydrogen pressure–composition isotherms measured at temperatures of 81, 254, 273 and 298 K and at pressures up to 1000 bar. It is shown that the introduction of catalysts dissociative chemisorption of hydrogen leads to an increase in the excess sorption capacity. Certification of this materials was obtained: Henry constants and heat of adsorption were determined by using the Calvet calorimetry.

## **Нанокристаллы CdSe/CdS морфологии «точка в стержне»**

*Сачкова Т.Ю.*

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

Коллоидные квантовые точки и стержни – наноразмерные кристаллы полупроводника, обладающие функциональным свойством – размерозависимой фотолюминесценцией (ФЛ). Неорганические нанокристаллы имеют преимущество перед органическими люминофорами благодаря высокой фотостабильности и возможности подбора диапазона люминесценции за счёт незначительного варьирования параметров синтеза.

В ходе настоящей работы были синтезированы образцы НК CdSe/CdS со сферическим ядром и вытянутой оболочкой (морфологии «точка в стержне»), стабилизированные смесью фосфоновых кислот. Полученные НК люминесцируют тремя цветами: зелё-

ным (~560 нм), оранжевым (~590 нм) и красным (~620 нм). Для НК трёх цветов люминесценции были измерены квантовые выходы (до 87%) и коэффициенты экстинкции в зависимости от длины волны падающего излучения.

С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии с фильтрацией по энергии была визуализирована поверхностная локализация возбуждаемых электронным пучком экситонов. Учитывая соответствие между сечениями поглощения фотона и электрона, данный результат может быть распространён и на процессы поглощения света. Методом спектроскопии характеристических потерь энергии электрона были определены ширины запрещённых зон НК ( $2,5 \pm 0,1$  эВ для НК с зелёной ФЛ), что соответствует одному из коротковолновых переходов на спектре поглощения соответствующего образца.

На основе синтезированных НК и поливинилкарбазола (широкозонной полупроводящей матрицы) были созданы электролюминесцирующие (ЭЛ) устройства. Толщина излучающей плёнки была оптимизирована на уровне  $50 \pm 10$  нм. Спектр ЭЛ полученных композитов совпадает со спектром ФЛ исходных НК, что говорит о совпадении излучательных электронных переходов и полноте переноса энергии по механизму Фёрстера с матрицы на излучающие центры. Чистота цвета согласно диаграмме цветности достигает 99,8%.

Colloidal quantum dots and rods are semiconductor nanoparticles exhibiting size-dependant photoluminescence (PL). Inorganic nanocrystals possess outstanding photostability and easy emission colour tuning via slight synthetic parameters variation in contrast with organic fluorophors. Due to these properties, they are a promising material for such applications as fluorescent biolabelling and light-emitting diodes design.

In this work we synthesized green- (590 nm), orange (~590 nm) and red- (~620 nm) emitting CdSe/CdS phosphonic acids stabilized dot-in-rod (DR) nanoparticles via hot-injection method. Samples with each of the emission colours were characterized with quantum yield (up to 87%) and extinction coefficient measurement as a function of incident light wavelength.

Atomic and electronic structure of individual DR nanoparticles was analyzed using HRTEM, HAADF, EDX, point EELS and EFTEM imaging methods using Zeiss Libra 200 electron microscope with monochromated FEG. An acquired data was compared to that obtained usual conventional spectroscopy of DR sols. Dot-in-rod configuration of nanostructures was confirmed by EDX mapping, indicating sharp CdS/CdSe interface. According to HRTEM this interface frequently contains stacking fault defects indicating a secondary nucleation during CdS shell growth.

Electronic structure of individual particles was analyzed using electron energy loss spectroscopy (EELS). Band gap values of individual DRs were extracted from valence band adsorption, appearing close to zero-loss peak in EELS spectra. The obtained  $E_g = 2,5 \pm 0,1$  eV corresponds well to the optical band gap values. Moreover the correlation between the electron and photon absorption cross-sections enables direct visualization of the excitation by energy filtered transmission electron microscopy imaging. EFTEM of individual particles illustrated an effective excitation of electron-hole pair at the outer surface of DR nanocrystals. An energy dependent excitation imaging was used for the analysis of excitation process and charge redistribution within CdSe/CdS nanocrystals.

Electroluminescent (EL) devices were created on the basis of the DRs and polyvinyl-carbazole (PVK) matrix via solution spin-coating method. Light-emitting film thickness was optimized to the value of  $50 \pm 10$  nm. EL spectra of the composites match the PL spectra of corresponding DRs soles. This evidences the full Foerster energy transfer from PVK to the DR emitting centres, and the fact that EL and PL emission results in from same radiative electron transition. Colour purity of the EL devices reaches 99,8% according to chromaticity diagram.

### **Публикации выпускника:**

1. Дорофеев С.Г., Винокуров А.А., Знаменков К.О., Кузнецова Т.А., Тананаев П.Н., Бубенов С.С., Доценко А.С., Золотых А.Н., Котин П.А., Мордвинова Н.Е., Сачкова Т.Ю. *Коллоидные нанокристаллы легированных полупроводников // IV всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011*, 2011, с.28.
2. Сачкова Т.Ю., Дорофеев С.Г. *Сравнительное исследование примесной люминесценции в коллоидных квантовых точках  $A^2B^6$  // IV всероссийская конференция по наноматериалам НАНО-2011*, 2011, с.124.
3. Сачкова Т.Ю. *Сравнительное исследование примесной люминесценции в коллоидных квантовых точках  $A^2B^6$ , легированных медью // XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, Москва.*
4. Sachkova T.Yu., Dorofeev S.G. *Comparative Study of Dopant Luminescence in Copper-Doped Colloidal Quantum Dots  $A^2B^6$  // 2nd International School «Nano2011. Nanomaterials and Nanotechnologies in Living Systems. Safety and Nanomedicine», 2011, Moscow Region, Russia.*
5. Сачкова Т.Ю., Дорофеев С.Г. *Сравнительное исследование люминесцентных свойств собственных и легированных медью коллоидных квантовых точек сульфида кадмия // XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011, Звенигород.*
6. Sachkova T.Yu., Jochum T., Lukashin A.V., Eliseev A.A. *Spectroscopic Investigations on CdSe/CdS Nanoparticles // XII international conference on Nanostructured Materials «Nano'2014», 2014, Moscow.*
7. Сачкова Т.Ю., Елисеев А.А. *Нанокристаллы CdSe/CdS морфологии «точка в стержне» // II Всероссийская Интернет - конференция с международным участием «Нанотехнология в теории и практике»*
8. Nurakhmetov T.N., Lukashin A.V., Daurenbekov D.H., Eliseev A.A., Tleugabylov O., Sachkova T.U., Dzhunisbekova D., Kuterbekov K.A., Gubaeva A., Kainarbay A.Zh. *The Quantum Dots in Luminescent Solar Concentrators for Semiconductor Application // The International Conference on Luminescence*, 2014, Wroclaw, Poland.

## **Квантовохимический расчёт энергии связи остовных электронов для рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии**

*Ченига А.А.*

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

В методе рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) положение пиков, отвечающих тому или иному элементу, смещается в зависимости от химического состояния его атомов. Задача расчётного предсказания этого смещения энергии связи остовных электронов весьма важна для интерпретации аналитических данных РФЭС. Целью настоящей работы являлось разработка расчётного подхода, позволяющего с хорошей точностью описывать состояния с ионизированными остовными уровнями и, как следствие, энергии связи остовных электронов.

Предлагаемый нами метод основан на рассмотрении состояний с ионизированным остовным уровнем с помощью многоконфигурационного метода самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF), где активное пространство состоит из занятых орбиталей неионизированной системы. После вариационной оптимизации состояния, отвечающего локализации дырки на нужном атоме, для него могут также быть

рассчитаны поправки на динамическую электронную корреляцию с помощью многоконфигурационной теории возмущений MRMP2. Энергия связи электрона может быть рассчитана как разность энергии состояния с ионизированным основным уровнем и энергии неионизированной системы, получаемой методом Хартри-Фока или, в случае учёта динамической корреляции, по теории возмущений MP2.

Предложенная методика была апробирована на ряде соединений углерода и других элементов, рассматриваемых в газовой фазе. При этом отдельное внимание было уделено выбору базисов атомных орбиталей. Поскольку ионизация затрагивает основные уровни, были рассмотрены трёх- и четырёхэкспонентные базисные наборы как с валентным расщеплением (cc-pVTZ, cc-pVQZ), так и позволяющие учитывать электронную корреляцию для основных электронов (cc-pCVTZ, cc-pCVQZ). Сопоставление полученных результатов позволяет рассматривать базисный набор cc-pCVTZ в качестве оптимального компромисса между требованиями к расчётным ресурсам и качеством расчёта, которое уже практически не улучшается при дальнейшем расширении базисного набора.

При переходе к системам в конденсированной фазе было предложено использовать поправку на взаимодействие ионизированной молекулы или фрагмента с окружением в виде разности энергии внесения молекулы и иона из газовой фазы в соответствующую среду. При этом ионизированное основное состояние моделировали заменой соответствующего атомного ядра на ядро с увеличенным на единицу зарядом. Также была рассмотрена возможность учёта межмолекулярных взаимодействий с помощью модели поляризуемого континуума.

Исследование предложенной методики показало, что для молекул в газовой фазе энергии связи основных электронов могут быть получены, как правило, с высокой точностью, не превышающей погрешность эксперимента. В расчётах для конденсированной фазы воспроизведение наблюдаемых в эксперименте абсолютных значений энергий связи существенно затруднено, однако расчёт относительных величин даёт хорошие результаты.

In X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the peak positions for any particular element depend on the chemical state of its atoms. Prediction of these chemical shifts of the core electron binding energies (CEBE) would be beneficial for the task of interpretation of the analytical XPS data. The aim of the present work is to provide a computational procedure for description of the core-ionized states and, consequently, for accurate computation of the CEBE values.

In our approach, we treat the core-ionized states using the complete active space self-consistent field method (CASSCF) where the active space consists of the occupied orbitals of the parent non-ionized system. After optimization of the target state characterized by localization of the hole in the desired atomic core, correction for the dynamic electron correlation can be introduced using the MRMP2 multi reference perturbation theory. The CEBE values are then obtained as the energy difference between the core-ionized and the parent non-ionized system. The latter can be considered at the Hartree-Fock level or with the MP2 perturbational correction for the dynamic electron correlation.

The above method was tested on a series of carbon-containing and other molecules considered in the gas phase. Particular attention was paid to the selection of the atomic orbital basis sets. Insofar as ionization occurs in the core levels, we tried the triple and quadruple zeta basis sets with both core and valence splitting (cc-pCVTZ, cc-pCVQZ) and valence splitting only (cc-pVTZ, cc-pVQZ). It was found that the cc-pCVTZ basis set provides the best balance of the accuracy of the CEBE values, which does not appreciably improve upon further basis set extension, and the computational costs.

For the systems in the condensed phase, a correction to the gas phase values was suggested in the form of the difference between the energy of transfer of an ion and of the parent molecule from the gas phase into the condensed environment in question. The ionized species were

modelled by means of increasing the charge of the desired nucleus by unity. We also studied the possibility of treating the intermolecular interactions via the polarizable continuum model.

It was found that the above described methodology is capable of reproducing the gas phase CEBE values with high accuracy that is generally superior to the experimental precision. For the condensed phase, simulation of the absolute CEBE values remains very challenging but computation of the relative binding energy affords good results.

#### **Публикации выпускника:**

1. Алёшин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ. Решения и новая задача* // **Потенциал**, 2011, №9, с.63.
2. Алёшин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ* // **Потенциал**, 2011, №7, с.56.
3. Aleshin G.Yu., Chepiga A.A., Korolev V.V., Kurnosov N.M. *Opportunities of Chemical Tournaments in Education Process* // **23rd IUPAC International Conference on Chemistry Education**, 2014, in print.
4. Чепига А.А. *Исследование взаимодействия с водородом двойных сплавов ванадия с кобальтом и медью* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, Москва, с.128.
5. Чепига А.А., Уточникова В.В. *Газофазный синтез терефталатов европия и тербия* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, Москва, с.126.
6. Чепига А.А., Уточникова В.В., Кузьмина Н.П. *Получение терефталатов европия и тербия по реакции обмена лигандами в растворе и в газовой фазе* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород, с.18.
7. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Chepiga A.A. *Protected anodes for lithium batteries* // **E-MRS Spring Meeting Symposium O**, 2010, p. 18.

## **Композитные катодные материалы на основе $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ и восстановленного оксида графита для положительных электродов литиевых батарей**

*Ящук Т.С.*

Руководитель: к.х.н. Семененко Д.А.

Актуальность темы исследований связана с необходимостью получения и анализа новых материалов для вторичных химических источников тока и широкими перспективами их практического использования.

Основной целью настоящей работы являлась разработка композитных материалов положительных электродов литий-ионных батарей на основе оксида ванадия и восстановленного оксида графита. В качестве основных задач работы выступали: синтез восстановленного оксида графита, синтез активного материала  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x=0.3, 2$ ), синтез композита  $\text{VOG}/\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ , физико-химическая и электрохимическая характеристика материалов. Анализ физико-химических и структурных характеристик композита и определение основных электрохимических характеристик – явилось аналитической частью данной работы.

В работе были синтезированы следующие материалы:  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$  (литированный крупно-кристаллический технический оксид ванадия прямой реакцией с литием),  $\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_5$  (литированные нитевидные кристаллы прямой реакцией с литием),  $\text{Li}_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$  (литированные нитевидные кристаллы путем добавления  $\text{LiCl}$  в ходе их синтеза). В дальнейшем синтезировались композитные материалы с содержанием восстановленного

оксида графита концентрацией 5, 10, 20 масс.%. Полученные материалы исследованы с использованием рентгенофазового метода анализа, электронной микроскопии, циклической вольт-амперометрии, гальваностатического циклирования, спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что при большем содержании ОГ стабильность при циклировании улучшается. Для лучшего материала начальная удельная ёмкость составляет более 600 мАч/г.

#### **Публикации выпускника:**

1. Померанцева Е.А., Козлова М.Г., Семененко Д.А., Ящук Т.С., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Использование электрохимически активной протонированной формы нитевидных кристаллов манганита  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  с туннельной структурой для получения новых композитных катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, №1, с.51-56.
2. Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Ящук Т.С., Померанцева Е.А., Третьяков Ю.Д. *Получение новых катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия, армированных вискерами состава  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  с туннельной кристаллической структурой* // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, 2008, №2, с.103-107.
3. Semenenko D.A., Itkis D.M., Kulova T.L., Yashuk T.S., Skundin A.M., Goodilin E.A., Tretiyakov Y.D. *Fabrication of microporous cathode materials containing polyaniline-vanadia self-scrolled nanoribbons* // **Electrochimica Acta**, 2012, v.63, p.329-334.
4. Ящук Т.С. *Синтез и исследование свойств интеркаляционных соединений на основе ксерогелей  $V_2O_5 \cdot nH_2O$*  // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва.

## **Фазовые равновесия в системе, образованной пиросульфатом, сульфатом и хлоридом калия**

*Алешин Г.Ю.*

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

Система  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$  представляет интерес с точки зрения модернизации многих процессов в химической промышленности. Для оптимизации технологических схем необходима надежная информация о фазовых равновесиях в данной тройной системе. Однако, к хорошо изученным можно отнести только подсистему  $K_2SO_4 - KCl$ . Подсистема  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  требует существенного уточнения в связи со значительным разногласием литературных данных, а фазовые равновесия в подсистеме  $K_2S_2O_7 - KCl$  и тройной системе не рассмотрены в литературе вовсе.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение фазовых равновесий в системе  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ . В качестве задач были выделены определение границ фазовых областей в системе и образующих ее подсистемах методом дифференциальной сканирующей калориметрии, а также построение термодинамической модели системы.

Изучение систем, содержащих  $K_2S_2O_7$ , осложнено разложением пиросульфата вблизи температуры плавления на сульфат калия и серный ангидрид. Для подавления реакции разложения исследования проводились с помощью ДСК при повышенном давлении (100 бар). В связи с высокой гигроскопичностью пиросульфата калия было принято решение получать его путем разложения  $K_2S_2O_8$  *in situ*.

При исследовании системы  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  несмотря на повышенное давление полностью избежать реакции разложения пиросульфата калия не удалось. Поэтому в ходе измерений состав бинарной смеси уточнялся по площади пика ДСК, соответствующему твердофазному превращению пиросульфата калия. В результате

были получены координаты кривой ликвидус и эвтектическая температура в системе  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  в области, обогащенной пиросульфатом калия.

Получение данных о равновесии между жидкой и твердой фазами в системе  $K_2S_2O_7 - KCl$  осложнено помимо разложения пиросульфата калия протеканием реакции между компонентами системы. В ходе работы установлено, что в результате взаимодействия  $K_2S_2O_7$  и  $KCl$  образуется  $K_2SO_4$  и газообразные продукты, предположительно содержащие хлор и оксид серы (IV). Таким образом, прямое изучение бинарной системы  $K_2S_2O_7 - KCl$  не представляется возможным в связи с образованием в ней сульфата калия. Поэтому дальнейшая работа была связана с изучением тройной системы  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ , для которой также были получены экспериментальные данные.

Итогом работы стало построение термодинамической модели системы  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ . Параметры модели определялись по литературным данным в системах  $K_2SO_4 - KCl$  и  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$ , а также полученных в настоящей работе сведениях о системах  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  и  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ .

The system  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$  is interesting in terms of modernization of processes in chemical industry. Reliable information on the phase equilibria in this ternary system is required for optimization of the technological schemes. However, only the  $K_2SO_4 - KCl$  subsystem is well-studied. The subsystem  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  requires significant clarification because of large disagreement of literature data, and phase equilibria in the subsystem  $K_2S_2O_7 - KCl$  and the ternary system are not represented in the literature at all.

Thus, the aim of this work is to study phase equilibria in the system  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ . The tasks are to determine phases boundaries in the ternary system and the binary subsystems using the differential scanning calorimetry (DSC) and construction of thermodynamic model of this system.

Research in the systems containing  $K_2S_2O_7$  is complicated because of potassium pyrosulfate decomposition to potassium sulfate and sulfuric anhydride near melting point. For decomposition inhibition this study was conducted with DSC at high pressure (100 bar). Because of high hygroscopicity of potassium pyrosulphate it was decided to obtain it *in situ* by decomposition of  $K_2S_2O_8$ .

In spite of high pressure, during the study of the  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  system it was impossible to completely avoid potassium pyrosulfate decomposition. Therefore binary composition was clarified during the experiment by changing of  $K_2S_2O_7$  solid state transition peak area. As a result it was obtained liquidus coordinates and eutectic temperature in the system  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  in the  $K_2S_2O_7$ -rich region.

Phase equilibria data obtaining for the system  $K_2S_2O_7 - KCl$  is complicated with reaction between potassium pyrosulphate and potassium chloride in addition to potassium pyrosulfate decomposition. In this work it was determined that as a result of this reaction  $K_2SO_4$  in solid state and chlorine and sulphur dioxide in gas phase were formed. Thus, direct study of the system  $K_2S_2O_7 - KCl$  is impossible because of potassium sulfate formation. Therefore further work has been associated with the ternary system  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$  investigation, for which also experimental data were obtained.

As a result of this work the thermodynamic model of the system  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$  was constructed. Parameters of the model were determined using literature data on the systems  $K_2SO_4 - KCl$  and  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  and obtained in this work data for the systems  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4$  and  $K_2S_2O_7 - K_2SO_4 - KCl$ .

#### **Публикации выпускника:**

1. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Protected anodes for lithium-air batteries // Solid State Ionics*, 2011, 184, p. 62–64.

2. Алёшин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ. Решения и новая задача* // **Потенциал**, 2011, №9, с.63.
3. Алёшин Г.Ю., Чепига А.А., Королёв В.В. *Химия в Летней олимпиадной школе СУНЦ МГУ* // **Потенциал**, 2011, №7, с.56.
4. Aleshin G.Yu., Chepiga A.A., Korolev V.V., Kurnosov N.M. *Opportunities of Chemical Tournaments in Education Process* // **23rd IUPAC International Conference on Chemistry Education**, 2014, Toronto (Canada). In print.
5. Алешин Г.Ю. *Получение базальтовых непрерывных волокон с повышенной щелочестойкостью и изучение их физико-химических свойств* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, Москва, с.3.
6. Алешин Г.Ю. *Защищенные аноды для литий-воздушных источников тока* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород, с.3.
7. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Chepiga A.A. *Protected anodes for lithium batteries* // **E-MRS Spring Meeting, Symposium O**, 2010, p.18.
8. Семенов Д.А., Иткис Д.М., Алешин Г.Ю. *Новые материалы для положительных электродов литий-воздушных элементов питания* // **Международная конференция Rusnanotech**, 2009.
9. Алешин Г.Ю. *Новый одностадийный метод синтеза гидрозолей серебра для функциональной микропечати проводящих дорожек* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, Москва, с.3.

## **Новые Vi-содержащие слоистые перовскиты со структурой, производной от фаз Ауривиллиуса: направленный синтез и кристаллохимический анализ**

*Акинфиев В.С.*

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

Висмутсодержащие слоистые перовскиты активно изучаются уже многие десятилетия как сверхпроводники (слоистые купраты), а также сегнетоэлектрики, ионные проводники и катализаторы фотохимического окисления (фазы Ауривиллиуса). Из-за такого уникального сочетания нескольких важных прикладных свойств последнее семейство пережило несколько всплесков исследований (в 1960-70-х, 1990-х и в настоящее время). Хотя потребность в новых представителях сохраняется, его кристаллохимические возможности, по-видимому, близки к исчерпанию. В то же время, структурно-родственное семейство слоистых оксогалогенидов висмута, в структуре которых в дополнение к слоям, построенным по типам флюорита и перовскита, присутствуют и галогенидные слои, изучено достаточно слабо. Имеющиеся литературные данные показывают, что они наследуют многие свойства фаз Ауривиллиуса. Поэтому данная работа направлена на развитие семейства перовскитных оксогалогенидов висмута (иначе называемого *Вірох* от **В**ismuth **р**erovskite **о**xuhalides; Ackerman, 1984).

Впервые получены и охарактеризованы новые соединения со структурами  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]_2[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}][\text{X}]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ):  $\text{PbBi}_3\text{V}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{8-8x}$  с  $n = 1$ ;  $\text{M}^1\text{M}^2\text{Bi}_3\text{Nb}_2\text{O}_{11}\text{X}$  ( $\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Pb}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) с  $n = 2$ ;  $\text{BaBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{14}\text{X}$  с  $n = 3$ ,  $\text{BaM}^1\text{Bi}_5\text{Ti}_4\text{O}_{17}\text{X}$ ,  $\text{BaBi}_6\text{Ti}_3\text{FeO}_{17}\text{X}$  с  $n = 4$ . Изучено катионное распределение в избранных структурах, выявлена зависимость условий синтеза от химического состава. Примечательно, что катионы ШЗМ с наименьшим радиусом проявляют тропизм к позиции *A* перовскитных слоев, «выталкивая» катионы своих более крупных аналогов в другие катионные позиции. В наиболее мягких условиях (800 – 850°C) получают соединения бария, в то время как синтез их аналогов со

стронцием и кальцием требует существенно более жестких условий (950 – 1050°C). В общей сложности получено более 20 новых соединений с заранее спрогнозированными структурами.

В работе предложен эмпирический подход для объяснения наблюдаемой картины и предсказания существования новых соединений данного класса, который сочетает геометрический подход (сопоставление размера фрагментов, образующих структуру) и прогноз катионного упорядочения с использованием метода валентных сумм и напряжённости перовскитных блоков.

Bismuth layered perovskites have been actively studied for decades as superconductors (layered cuprates), and ferroelectrics, ionic conductors and catalysts for photochemical oxidation (Aurivillius phases). Because of this unique combination of several important properties of applied family outlasted some splashes of studies ( 1960 -70s , 1990s and now) . While the need for new representative retains its crystallochemical opportunities, apparently, are close to exhaustion. At the same time, structurally related family of layered bismuth oxyhalides whose structure, in addition to the layers built on types of fluorite and perovskite halide layers are present, rather poorly studied. Available literature data show that they inherit many properties Aurivillius phases. Therefore, this work focuses on the development of perovskite family of bismuth oxyhalides (Bipox from Bismuth perovskite oxyhalides; Ackerman, 1984).

There were prepared and characterized for the first time novel compounds of the structures  $[Bi_2O_2]_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}][X]$  ( $X = Cl, Br, I$ ):  $PbBi_3V_{1-x}W_xO_{8-8x}$  with  $n = 1$ ;  $M^1M^2Bi_3Nb_2O_{11}X$  ( $M^1, M^2 = Pb, Ca, Sr, Ba$ ) with  $n = 2$ ;  $BaBi_5Ti_3O_{14}X$  with  $n = 3$ ,  $BaM^1Bi_5Ti_4O_{17}X$ ,  $BaBi_6Ti_3FeO_{17}X$  with  $n = 4$ . There were studied the cation distribution in selected structures, dependence of the synthesis conditions on the chemical composition. It is noteworthy that the cations with the smallest radius AE exhibit tropism for position A perovskite layers, "pushing" cations of their larger counterparts in other cationic positions. In the mildest conditions (800 - 850 °C) obtained barium compounds , while the synthesis of analogues with strontium and calcium requires substantially more severe conditions (950 - 1050 °C). In total, there were received more than 20 new compounds with previously predicted structures.

The paper presents an empirical approach to explain the observed patterns and predicting the existence of new compounds of this class that combines geometric approach (comparison of the size of the fragments forming the structure) and forecast cation ordering using the valence sums and tension of perovskite blocks.

### Публикации выпускника:

1. Politova E., Акинфиев В., Kaleva G., Mosunov A., Stefanovich S., Segalla A. *Effects of KCl Additives on Structure, Phase Transitions and Dielectric Properties of 0.36BiScO<sub>3</sub>-0.64PbTiO<sub>3</sub> Ceramics* // **Ferroelectrics**, 2014, v.464, Issue 01, p. 1-7.
2. Акинфиев В.С. *Поиск соединений со структурами сростания на основе Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub>* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, Москва.
3. Акинфиев В.С. *Поиск новых оксогалогенидов A<sub>2</sub>Bi<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>11</sub>X (A=Sr, Ba; X=Cl, Br, I)* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, Москва.
4. Акинфиев В.С., Чаркин Д.О. *Поиск соединений со структурами сростания на основе Bi<sub>2</sub>VO<sub>5,5</sub>* // **XI конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии»**, 2011, Звенигород, с.2.
5. Чаркин Д.О., Лебедев Д.Н., Акинфиев В.С., Казаков С.М. *Новые слоистые оксогалогениды висмута* // **VI Национальная кристаллохимическая конференция**, 2011, Суздаль, с. 145-146.
6. Акинфиев В.С., Калева Г.М., Мосунов А.В., Фортальнова Е.А., Стефанович С.Ю., Политова Е.Д. *Особенности формирования и диэлектрические свойства твердых растворов на основе ниобата калия-натрия* // **Международная молодежная науч-**

ная конференция «Актуальные проблемы пьезоэлектрического строения», 2013, Анапа, с.22-24.

7. Fortalnova E.A., Akinfiyev V.S., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Politova E.D., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu. *Influence of Bismuth Substitution and KCl Additives on Phase Formation and Ferroelectric Properties of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramics* // **International Workshop on Lead-free Ferro-, Piezoelectric Materials and Their Applications**, 2013, China, p.22.
8. Politova E.D., Akinfiyev V.S., Fortalnova E.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Sadovskaya N.V., Stefanovich S.Yu. *Phase Formation and Ferroelectric Properties of Ceramic Potassium Sodium Niobate-Based Solid Solutions* // **International Workshop on Lead-free Ferro-/Piezoelectric Materials and Their Applications**, 2013, China, p.27.

## Наноструктуры оксида цинка на полимерной подложке для оптоэлектронных устройств

Георгию И.Ф.

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

Наностержни оксида цинка характеризуются высоким значением ширины запрещенной зоны (3,36эВ), большой энергией связи экситона (60эВ) и обладают большей удельной поверхностью, по сравнению с пленками. Это делает их перспективным материалом для создания новых электронных и оптических устройств. Обычно в качестве подложек используют такие материалы, как кремний, оксид индия, допированный оловом и др. Они удобны при создании планарных многослойных структур, но не обладают гибкостью, присущей полимерам. Поэтому, представляет интерес использование в качестве подложки для наностержней различных полимеров, обладающих такими свойствами как: гибкость, термопластичность, химическая стойкость, устойчивость к ударам, низкий вес и др.

Целью настоящей работы было разработка таких методов синтеза наноструктур оксида цинка на гибкой полимерной подложке, которые бы позволили сочетать оптоэлектронные свойства полупроводниковых наноструктур со свойствами полимерных подложек и создать на их основе разнообразные оптоэлектронные устройства, например светодиоды, элементы солнечных батарей или сенсоры.

Прежде чем получить вертикально-ориентированный массив наностержней на подложке методом осаждения из раствора, как правило, сначала необходимо нанести слой «затравок»  $\text{ZnO}$ , которые бы достаточно прочно были связаны с подложкой. В настоящей работе для этого предложено использовать крейзинг полиэтилена низкого давления (ПЭНД) в жидких средах, в процессе которого полимер приобретает пористую структуру и в которой возможен дальнейший синтез затравок  $\text{ZnO}$ . С аналогичными целями использовали трековую мембрану полиэтилентерефталата (ПЭТФ), которая изначально имеет сквозные поры. Для сравнения был взят полиэтилентерефталат со слоем ИТО (PET\_ИТО), на который возможно нанесение наночастиц  $\text{ZnO}$  с помощью Spin-Coating. Во всех случаях были получены композитные структуры полимера с наночастицами  $\text{ZnO}$ , о чем свидетельствуют данные РФА и микроскопии. Средний диаметр частиц, определенный по данным РЭМ и ПЭМ составил  $\sim 18$  нм при синтезе из спиртового рас-

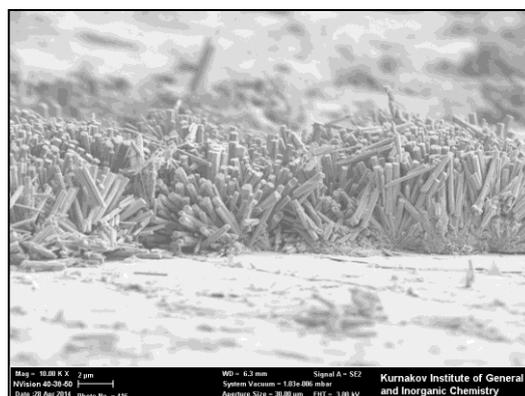


Рис. 1 Микрофотография СЭМ полученных наностержней

твора взаимодействием раствора ацетата цинка и гидроксида натрия и ~24 нм при синтезе из водных растворов тех же реагентов. По данным термогравиметрического анализа максимальное содержание неорганического компонента в полученных композитах составило ~12% для образцов синтезированных из спиртовых растворов.

На полимерных подложках был проведен рост массива наностержней оксида цинка с помощью химического осаждения из раствора (см. фото). Стержни равномерно покрывают поверхность полимерной подложки. Диаметр стержней составил до 900 нм, а длина – до 2,5 мкм, в зависимости от подложки и времени синтеза. Таким образом, получены гибридные наноструктуры ZnO/полимер, которые могут быть использованы в качестве основного материала для оптоэлектронных устройств.

Zinc oxide nanorods have high value bandgap (3.36 eV), a large exciton binding energy (60eV) and have higher specific surface in comparison with the films. This makes them promising material for creating new electronic and optical devices. Usually used as the substrate materials such as silicon oxide, indium oxide doped with tin, etc. They are useful when creating a planar multilayer structures, but do not have the flexibility inherent in polymers. Therefore, it is interesting to use it as a substrate for the nanorods of various polymers having properties such as flexibility, thermal plasticity, chemical resistance, impact resistance, low weight, etc.

The aim of this work was the development of methods for the synthesis of zinc oxide nanostructures on a flexible polymer substrate, which would allow to combine optoelectronic properties of semiconductor nanostructures with properties of polymeric substrates and create them on the basis of a variety of optoelectronic devices such as LEDs, solar cells or sensors.

Before receiving the vertically oriented array of nanorods on a substrate by deposition from a solution, as a rule, first it's needed to apply a layer of «seed» ZnO, which have been associated quite firmly to the substrate. In the present work proposed to use for this crazing polyethylene (HDPE) in liquid media, during which the polymer acquires porous and where possible further synthesis seeds ZnO. With similar objectives track membrane polyethylene terephthalate (PET) used, which is initially through pores. For comparison, was taken polyethylene terephthalate with a layer of ITO (PET\_ITO), which is possible to deposit ZnO nanoparticles using Spin-Coating. In all cases, the composite structures were prepared with the polymer nanoparticles ZnO, as evidenced by microscopy and XRD data. The average particle diameter determined by SEM and TEM data was ~18 nm from the synthesis solution by reacting an alcoholic solution of zinc acetate and sodium hydroxide, and ~24 nm in the synthesis of aqueous solutions of the same reactants. According to thermogravimetric analysis the maximum content of the inorganic component in the resulting composites was ~12% for samples synthesized from alcoholic solutions.

On polymer substrates was carried out growth of zinc oxide nanorods array by chemical precipitation from solution (see photo). Rods evenly cover the surface of the polymeric substrate. Diameter rods up to 900 nm, and the length - 2.5 microns, depending on the substrate and the synthesis time. Thus obtained hybrid nanostructure ZnO / polymer which may be used as basic material for optoelectronic devices.

### **Публикации выпускника:**

1. Георгиу И.Ф., Баранов А.Н., Полянская В.В., Москвина М.А., Зезин С.Б., Волынский А.Л. *Рост наностержней ZnO на полиэтиленовой подложке, предварительно подготовленной с использованием крейзинга* // **Российские нанотехнологии** (подана в редакцию)
2. Георгиу И.Ф., Полянская В.В. *Наноструктуры на основе оксида цинка и полиэтилена* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2013, Москва.
3. Георгиу И.Ф., Баранов А.Н. *Наностержни оксида цинка на подложке из трековой мембраны полиэтилентерефталата* // **Шестая Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры»**, 2014, Москва, сб. тезисов, том II, часть вторая, с.753.

# Сенсор на основе топливного элемента для определения пероксида водорода в аэрозоле

*Мокрушина А.В.*

Научный руководитель: д.х.н., проф. Карякин А.А.

Неинвазивные методы анализа являются приоритетным направлением развития диагностической медицины. В этой связи конденсат выдыхаемого воздуха (КВВ) является уникальной экскреторной средой, содержание метаболитов в которой коррелирует с их уровнем в крови. В их числе -  $H_2O_2$ , являющийся основным показателем активности воспалительного процесса при терапии болезней органов дыхания.

Основные методы, применяемые для определения  $H_2O_2$  в КВВ, такие как спектрофотометрия и хроматография, требуют предварительного сбора конденсата. Здесь стоит вспомнить о простом в аппаратном оформлении методе и позволяющих осуществлять непрерывное определение аналита real-time – электрохимических сенсорах. Среди них интерес представляют газовые сенсоры, сконструированные по принципу топливных элементов, где перенапряжение на одном из электродов пропорционально концентрации интересующего компонента в газовой смеси. Отметим также, что использование полиэлектролитной мембраны требует подачи газа в форме водного аэрозоля для поддержания необходимого уровня увлажненности.

Также известно об эффективном методе определения  $H_2O_2$  с помощью амперометрических сенсоров на основе берлинской лазури (БЛ). Достоинствами этого катализатора является низкий потенциал определения и высокая селективность по отношению к восстановлению кислорода.

Таким образом, целью настоящей работы стало создание сенсорной системы, позволяющей измерять концентрацию пероксида водорода в аэрозоле без стадии концентрирования в режиме реального времени.

Катодный материал в исследуемом элементе представляет собой напыленный на углеродную бумагу композит, состоящий из БЛ, осажденной на частицы сажи Vulcan-72ХС. Методом спектроскопии импеданса были исследованы свойства сопротивления переноса заряда в композите Vulcan-БЛ. Частицы катодного материала также были охарактеризованы с помощью методов РЭМ, РФА и ПЭМ.

В качестве ион-проводящей мембраны в полном топливном элементе использовался Nafion 112, непосредственно на который напылялись катодный и анодный слой. В случае использования коммерческого анодного материала с использованием водорода в качестве топлива чувствительность определения  $H_2O_2$  с помощью такой системы составила  $2.86 \mu A \cdot l \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-2}$ , однако предел обнаружения был достаточно высоким – 5мМ.

С использованием серебряной пасты, нанесенной на Nafion методом трафаретной печати в качестве анода, удалось снизить фоновый ток при амперометрическом определении  $H_2O_2$ . Также при бестоковом синтезе БЛ на поверхности уже напыленной сажи наблюдалось снижение предела обнаружения и возрастание чувствительности анализа: чувствительность анализа возросла  $197.4 \mu A \cdot l \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-2}$ , предел обнаружения-до 0.5мМ  $H_2O_2$ .

Таким образом, рабочий прототип сенсорной системы для определения  $H_2O_2$  в аэрозоле с БЛ в составе катода топливного элемента. Исследованы характеристики проводимости и морфология катодного материала. Найден оптимальный дизайн мембранно-электродного блока, отвечающий наилучшим аналитическим характеристикам системы.

Noninvasive diagnostics avoiding damaging plays a key role in future medicine. Chemical analysis of metabolites hence requires excreted/exhaled matter with a metabolite content correlated to the content in blood. Among the known excreted liquids, the aerosol of the exhaled breath is expected to be particularly promising.

Hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) is known to be the strongest oxidant in human organisms, furthermore  $\text{H}_2\text{O}_2$  is stable in aqueous solutions and, hence, can be considered as a valuable marker for oxidative stress and inflammation. The problems limiting wide implementation of EBC analysis are 2-fold: (i) the complexity of EBC collection and (ii) the requirement of special analytical equipment. These problems can be avoided by direct analysis of the exhaled aerosol without collection/accumulation of sample by condensation.

Recently, the traditional liquid electrochemistry (with metal/liquid interfaces) has been expanded with solid electrolytes, rather than liquid supporting electrolytes, provide the communication pathway between the electrodes within the cell. One should mention a fuel cell functioning likewise so detection concept lies in the overvoltage dependence from component of interest concentration in gas mixture.

As the electrocatalyst for  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduction, we have chosen Prussian Blue known to be the most advantageous hydrogen peroxide transducer in terms of being selective in presence of  $\text{O}_2$  and sensitive at low potentials.

So the purpose of this work is development of a fuel cell sensor system for  $\text{H}_2\text{O}_2$  detection in aerosol performing without condensation step.

In our case cathode material consists of Vulcan-72XC particles with PB deposited onto its' surface and then airbrushed on carbon paper or Nafion 112 directly. By means of EIS conductivity properties of the material was investigated. Morphology of the particles was studied with SEM and TEM methods and also characterized by powder x-ray diffraction.

It was supposed to use commercially available Pt catalyst as well airbrushed onto Nafion 112 for  $\text{H}_2$ -anode but analytical performance obtained on the system was not that satisfying: 5mM only as LOD and sensitivity's appeared to be  $2.86 \mu\text{A}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ .

It went better when using silver paste as counter electrode instead of Pt/C catalyst; another way of PB incorporation was also chosen: from now on it should be preferentially deposited onto prior airbrushed Vulcan-72XC layer. Following this protocol we achieved 10 times lower LOD than in previous case and more than 50 times higher sensitivity which equals to  $197.4 \mu\text{A}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-2}$ .

As a result we now have a working prototype of the system for hydrogen peroxide detection in water aerosol. We've studied conductivity and morphology characteristics of PB-containing cathode material. An optimal cell design was also developed and the latter corresponds to the best range of analytical performance.

### **Публикации выпускника.**

1. Mokrushina A.V., Matthias Heim, Karyakina E.E., Alexander Kuhn, Karyakin A.A. *Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes* // **Electrochemistry Communications**, 2013, v.29, p.78-80.
2. Sitnikova N.A., Mokrushina A.V., Karyakin A.A. *Iron triad-mate hexacyanoferrates as Prussian Blue stabilizers: Toward the advanced hydrogen peroxide transducer* // **Electrochimica Acta**, 2014, v.122, p.173-179.
3. Мокрушина А.В., Карякин Е.Е., Карякин А.А. *Способ изготовления микробиосенсора для определения глюкозы и лактата. Заявка на патент*, 2013.
4. Мокрушина А.В., Карякин А.А. *Высокоэффективные электрохимические микросенсоры на основе берлинской лазури для решения задач in vivo диагностики* // **Конференция «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, Звенигород.
5. Мокрушина А.В. *Высокоэффективный электрохимический микросенсор на основе берлинской лазури для in vivo диагностики* // **Работа-победитель конкурса У.М.Н.И.К., секция Химия**, 2011 г.

6. Мокрушина А.В., Карякин А.А. *Высокоэффективные электрохимические сенсоры на основе берлинской лазури для решения задач in vivo диагностики* // **Сборник инновационных проектов**, 2011, Москва, химический факультет, стр.8.
7. Мокрушина А.В. *Сенсор на пероксид водорода на основе систем микроэлектродов берлинской лазури* // **XXI Менделеевский конкурс студентов-химиков**, 2011.

## **Фазовые равновесия в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : эксперимент и термодинамическое моделирование**

*Макаров П.Ю.*

Руководители: к.х.н., в.н.с. Куценко И.Б., к.х.н., н.с. Восков А.Л.

Стеклообразующая система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  является одной из ключевых в стекольной промышленности благодаря специфическим физико-химическим свойствам (низкий коэффициент термического расширения, высокая химическая устойчивость и т.д.). Однако при плавлении в промышленных печах образуется значительное количество продуктов испарения, вызывающих коррозию материалов печи. В связи с этим в качестве объекта исследования была выбрана данная система, интерес к термодинамическим свойствам которой проявляет компания Saint-Gobain. Эти данные необходимы для оптимизации процесса стеклопроизводства.

Целью работы является экспериментальное исследование равновесий жидкость – пар в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и оптимизация термодинамических свойств конденсированных фаз системы для корректного моделирования парожидкостных равновесий.

Эксперименты по испарению стекла были проведены в НИЛ Saint-Gobain Recherche (Франция). Состав конденсата исследовали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для термодинамического описания экспериментальных данных использовали программный комплекс FactSage. В процессе расчетов были модифицированы термодинамические параметры газовых компонентов в исходной базе данных FactPS, и на их основе создана новая база данных FactTEST. Однако расчетные значения термодинамических свойств, полученные как с помощью базы данных FactPS, так и FactTEST, плохо согласуются с полученными экспериментальными величинами. Одной из возможных причин несоответствия расчетных и экспериментальных данных является неадекватное описание термодинамических свойств жидкой фазы тройной системы в FactSage.

С целью наиболее надежного описания этих свойств в работе проведена совместная оптимизация термодинамических свойств и фазовых равновесий конденсированных фаз в тройной системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и составляющих ее двойным системам в широком интервале температур. Основой для описания стали все имеющиеся в литературе данные по интересующим системам. Зависимости избыточных термодинамических функций твердых и жидких фаз систем от температуры и состава выражали с использованием полиномиальных моделей и модели ассоциированных растворов. Программы оптимизации термодинамических свойств и фазовых равновесий написаны на языке MatLab. Для построения двойных и тройных фазовых диаграмм использовали программные комплексы PhDi и TernAPI, созданные в лаборатории химической термодинамики химфака МГУ. Проведено сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и расчетами, выполненными с использованием баз данных FactPS и FactTest.

The glass forming  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system is one of the most important systems in glass technology due to specific physical and chemical properties (low thermal expansion coefficient, high chemical stability etc.). While melting in industrial glass furnaces, some components (sodium, boron etc.) volatilize from the glass melt surface. This evaporation process

could cause some nugatory consequents such as furnace material degradation. Thus the object for this research was this ternary system and its thermodynamic data needed for optimizing glass production process.

*The aim of the research* is experimental study of liquid-vapor equilibria in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and the thermodynamic properties optimization of condensed phases for correct simulation of liquid-vapor equilibria.

Glass volatilization tests were carried out in the research laboratory Saint-Gobain Recherche (France). The condensate composition was investigated by ICP – mass-spectrometry. The software package FactSage was applied to simulate volatilization tests and to compare calculated and experimental data. The new reoptimized thermodynamic data for gaseous components was used for developing of the new database FactTEST. However thermodynamic properties calculated by applying the data of the new FactTEST and initial FactPS databases were in bad agreement with experimental values obtained. A possible reason of inconsistencies is inadequate description of thermodynamic properties of the liquid phase in the ternary system in the FactSage database.

A self-consistent optimization of thermodynamic properties and phase equilibria in the ternary system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  and constituent binary sub-systems in the wide temperature range was carried out to obtain the most reliable description of thermodynamic data of interest. All available in the literature sources of data of interest became the basis for this description. The concentration and temperature dependencies of excess thermodynamic functions of condensed phases in the system were expressed using polynomial models and the associate species approach. The corresponding optimizing scripts were written in the MatLab code. The software packages PhDi and TernAPI developed in the laboratory of chemical thermodynamics (Chemical department, MSU) were applied for plotting binary and ternary phase diagrams. The comparison of calculated values with experimental data and results of previous calculations (using the FactTEST and FactPS databases) was carried out.

#### **Публикации выпускника:**

1. Grishchenko R.O., Emelina A.L., Макаров П.Ю. *Thermodynamic properties and thermal behavior of Friedel's salt* // **Thermochimica Acta**, 2013, v.570, p.74-79.
2. Макаров П.Ю. *Исследование фазовых равновесий в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ : эксперимент и термодинамическое моделирование* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, 2014, Москва, Материалы конференции, с.71.
3. Voronin G.F., Kutsenok I.B., Макаров П.Ю. *Estimation of thermodynamic properties of aluminosilicates by a group contribution method* // **XIX International conference on Chemical Thermodynamics in Russia RCCT-2013**, 2013, Moscow, Abstracts, p.70.
4. Макаров П.Ю. *Оценка термодинамических свойств алюмосиликатов методом групповых вкладов* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, 2013, Москва, с.93.
5. Макаров П.Ю. *Гидротермальный синтез вискертов на основе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и исследование их физико-химических свойств* // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов»**, 2010, Москва, с.98.

# Биомиметика аффинности к полиолам на основе боронат-замещенных проводящих полимеров для детекции микроорганизмов

Комкова М.А.

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

Известные методы детекции микроорганизмов [1-3] обладают рядом серьезных недостатков: неспецифичность к субстрату, необходимость в использовании медиаторов, низкая операционная стабильность. Избежать перечисленные недостатки позволит создание «искусственных рецепторов», специфичных к основным компонентам клеточной стенки (80% клеточной стенки микроорганизмов составляют олиго- и полисахариды [4]) и сочетающих аффинность с приемлемой операционной стабильностью.

Настоящая работа посвящена созданию безреагентного сенсора на основе боронат-замещенных проводящих полимеров для детекции диолов и микроорганизмов по изменению проводящих свойств полимера. Концепция разработанной системы заключается в регистрации проводимости полимера при связывании заместителя в полимерной цепи с аналитом методом спектроскопии электрохимического импеданса. В качестве чувствительного слоя в разработанной системе использовали полианилин с остатком борной кислоты в качестве заместителя, способным обратимо связываться с 1,2- и 1,3- диолами с высокими константами комплексообразования, в том числе, будучи включенным в полимерную цепь.

В работе впервые продемонстрировано увеличение проводимости боронат-замещенного полианилина, противоположное поведению полимера при неспецифическом связывании и деградации. Предложенный механизм взаимодействия полимера с диолами подтвержден экспериментальными зависимостями кажущихся констант комплексообразования боронат-замещенного полианилина с полиолами (глюкоза, галактоза, лактат), в том числе, при различных рН. Определенные экспериментально константы и их рН-профили коррелируют с теоретически предсказанными для полиолов различной природы. Исследована эффективность полимерного чувствительного слоя в зависимости от ряда условий синтеза и эксплуатации разработанной системы. Значительное снижение  $pK_a$  полимера ( $pK_a \approx 6.8$ ) по сравнению с мономером ( $pK_a \approx 9.0$ ) позволяет эффективно использовать разработанную систему в растворах с нейтральными рН.

Показана принципиальная возможность конструирования аналогичных систем для детекции полиолов на основе боронат-замещенного полианилина методами амперометрии.

Продемонстрирована возможность использования разработанной системы для детекции микроорганизмов на примере вида *Penicillium chrysogenum*, в том числе, с использованием модифицированных боронат-замещенным полианилином взаимопроницающих электродных структур в двухэлектродной электрохимической ячейке.

## Литература:

1. Dos Santos, M.B., et al., *Highly sensitive detection of pathogen Escherichia coli O157:H7 by electrochemical impedance spectroscopy*. Biosensors & Bioelectronics, 2013. **45**: p. 174-180.
2. Wan, Y., et al., *Impedimetric immunosensor doped with reduced graphene sheets fabricated by controllable electrodeposition for the non-labelled detection of bacteria*. Biosensors & Bioelectronics, 2011. **26**(5): p. 1959-1964.
3. Lin, H.L., et al., *Detection of pathogen Escherichia coli O157:H7 with a wireless magnetoelastic-sensing device amplified by using chitosan-modified magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2010. **147**(1): p. 343-349.
4. Ruiz-Herrera, J., *Cell wall composition*, in *Fungal Cell Wall 2012*, CRC Press. p. 7-28.

Conventional methods for the detection and identification of microbial agents have several strong disadvantages: they are relatively unstable, require mediators or non-specific to the substrate. Limitations listed can be avoided by means of receptor molecules' synthesis with high affinity to the main components of cells' walls and operationally stable at the same time.

Present work is aimed on development of boronate-substituted conducting polymer-based reagentless sensor for polyols' and microorganisms' detection.

We investigated boronic acid substituted polyaniline film as a sensitive layer of the system (poly(3-APBA)) and its conductivity's changing while polyols binding by means of impedance spectroscopy. As the substituent the boronic acid residue was chosen due to its ability to bind 1,2- and 1,3-polyols reversibly with high constants even being involved in a polymer chain.

That is the first time the conductivity of the polymer increase due to complexation with polyols was shown, which is opposite to unspecific binding and polymer's degradation contributions in analytical response. The tentative mechanism of binding was confirmed by calculating observed binding constants with saccharides (glucose, galactose) and hydroxyl acid (lactic acid) at different pH. The observed constants and their pH-profiles are correlating with theoretically predicted ones, depending on the polyol's nature. Sensing efficiency and operation conditions influence of the developed system are thoroughly investigated. Much lower  $pK_a$  6.8 of the polymeric 3-APBA than  $pK_a$  about 9 of soluble acids (2- and 3-APBA) allows to use developed system in neutral pH media efficiently.

The principle possibility of similar boronate-substituted conducting polymers-based systems for polyols detection by means of amperometry and square-wave voltammetry methods was shown.

The developed principle, adopted for interdigitated two-electrodes system was successfully applied for *Penicillium chrysogenum* species detection resulting in polymer conductivity increase as analytical response.

#### **Публикации выпускника:**

1. Sitnikova N.A., Borisova A.V., Комкова М.А., Karyakin A.A., *Superstable Advanced Hydrogen Peroxide Transducer Based on Transition Metal Hexacyanoferrates* // **Analytical Chemistry**, 2011, 83 (6), pp. 2359–2363.
2. Комкова М.А., Karyakina E.E., Frank Marken, Karyakin A.A. *Hydrogen Peroxide Detection in Wet Air with a Prussian Blue Based Solid Salt Bridged Three Electrode System* // **Analytical Chemistry**, 2013, 85, pp. 2574-2577.
3. Комкова М.А., Holzinger A., Hartmann A., Khokhlov A.R., Kranz C., Karyakin A.A., Voronin O.G. *Ultramicrosensors based on transition metal hexacyanoferrates for scanning electrochemical microscopy* // **Beilstein journal of nanotechnology**, 2013, 4, pp. 649-654.
4. Sitnikova N.A., Комкова М.А., Khomyakova I.V., Karyakina E.E., Karyakin A.A. *Transition Metal Hexacyanoferrates in Electrocatalysis of  $H_2O_2$  Reduction: An Exclusive Property of Prussian Blue*. **Analytical Chemistry**, 2014, In Press.
5. Комкова М.А., Борисова А.В. *Высокостабильный сенсор на пероксид водорода на основе берлинской лазури и гексацианоферрата никеля, синтезированных при потенциале разомкнутой цепи* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов»**, 2011, Москва.
6. Яшина Е.И., Борисова А.В., Лухнович А.В., Комкова М.А. *Высокоэффективные электрохимические биосенсоры для определения лактата в биологических объектах* // **Семинар «Химический анализ медицинских объектов» 9-й Международной специализированной выставки «Аналитика Экспо»**, 2011, с.14-17.
7. Комкова М.А., Карякин А.А. *Новая аналитическая система для контроля выдыхаемого воздуха* // **Сборник инновационных проектов. Химический факультет**, 2011, с.43.

8. Комкова М.А., Борисова А.В. *Высокостабильный сенсор на пероксид водорода на основе берлинской лазури и гексацианоферрата никеля, синтезированных при потенциале разомкнутой цепи* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с.25.
9. Комкова М.А., Карякин А.А. *Газовые сенсоры на основе систем трех электродов, объединенных капиллярными волокнами* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов»**, 2012, Москва.
10. Karyakina E.E., Yashina E.I., Komkova M.A., Vokhmyanina D.V., Karyakin A.A. *Improved protocol for enzymes immobilization and developing of nano-scaled layers of biocatalysts for electrochemical biosensors* // **63<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Prague, Czech republic, 2012.
11. Комкова М.А., Серебренникова К.В., Карякин А.А. *Электроаналитическая система для определения пероксида водорода в выдыхаемом воздухе для диагностики пульмонологических заболеваний* // **Второй съезд Аналитиков России**, Москва, 2014.
12. Holzinger A., Hartmann A., Komkova M. A., Mizaikoff B., Kranz C. *AFM-SECM probes modified with Prussian Blue/nickel-hexacyanoferrate films for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> detection* // **XVI Annual Linz Winter Workshop**, Linz, Germany, 2014.
13. Андреев Е.А., Комкова М.А., Воронин О.Г., Карякин А.А. *Повышение проводимости поли-3-аминофенилборной кислоты как результат комплексообразования с сахарами* // **Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014»**, 2014, с.504.

## **Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа и исследование их свойств**

*Митрофанова Е.С.*

Руководители: к.ф.-м.н., с.н.с. Овченков Е.А., к.х.н., доц. Чареев Д.А.

Сверхпроводники на основе железа представляют огромный интерес как с точки зрения нахождения взаимосвязи между сверхпроводимостью и магнетизмом, так и для понимания сверхпроводимости в целом. Такие соединения этой серии как тетрагональные халькогениды железа FeSe, Fe(Se,Te) или недавно открытые Fe(Te,S) и Fe(Se,S) имеют очень простое кристаллическое строение и, кроме того, отработаны способы получения их в виде монокристаллов, что значительно упрощает интерпретацию полученных данных.

Таким образом, целью работы стало получение высококачественных монокристаллов сверхпроводников на основе железа и исследование их физических характеристик. В качестве объекта исследования был выбран тетрагональный халькогенид железа составов FeTe<sub>1-δ</sub>, Fe(Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>1-δ</sub>, Fe(Se<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>1-δ</sub> и Fe(Te<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>)<sub>1-δ</sub>.

Синтез монокристаллических образцов проводили методом кристаллизации в расплавах хлоридов щелочных металлов в условии стационарного градиента температур, для каждой группы соединений были подобраны оптимальные условия в соответствии с фазовыми диаграммами Fe-Te, Fe-Se и Fe-S. Состав и качество полученных кристаллов оценивали с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции и EXAFS на синхротронном излучении. Исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости, теплоемкости и сопротивления по четырехконтактной схеме проводили с помощью системы измерения физических свойств (Physical Property Measurement System, Quantum Design), измерения температурных зависимостей сопротивления и транспорт-

ных свойств с помощью СКВИД-магнетометра MPMS-XL5 (Magnetic Property Measurement System, Quantum Design).

Были исследованы сверхпроводящие фазовые переходы образцов состава  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,87}\text{S}_{0,13})_{1-\delta}$ , получены температурные зависимости магнитной восприимчивости и полевые зависимости намагниченности в зависимости от ориентации кристалла. Измерены и охарактеризованы температурные зависимости теплоемкости и сопротивления. Полученные результаты говорят об очень сложном распределении сверхпроводящих и «нормальных» областей в монокристалле.

Были исследованы магнитные, структурные и сверхпроводящие фазовые переходы в системе  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$  с  $0 < x < 0,1$  и построены зависимости основных физических характеристик от количества внедряемой серы. Полученные результаты говорят о том, что увеличение содержания серы в  $\text{FeTe}_{1-\delta}$  приводит к ослаблению магнитных взаимодействий, что создает условия для возникновения сверхпроводимости. Кроме того, у данных соединений есть область составов, где сверхпроводящие и магнитные свойства могут сосуществовать.

Были исследованы магнитные и сверхпроводящие фазовые переходы в системе  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$  с ( $x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.4$  и  $0.45$ ). Все перечисленные образцы испытывают магнитный фазовый переход при низких температурах, максимум критической температуры сверхпроводящего перехода  $T_C$  достигается для составов  $x = 0.3 - 0.4$ . Также было исследовано влияние всестороннего давления  $P$  до 5 кбар на температуру сверхпроводящего перехода  $T_C$  системы  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$  ( $x = 0, 0.85, 0.88$  и  $0.9$ ). Было установлено, что взаимосвязь между сверхпроводимостью и магнетизмом в данных соединениях носит конкурирующий характер.

Iron-based superconductors are very important to unveil the mechanism of superconductivity in high temperature superconductors (HTSC). Besides, they demonstrate unconventional coexistence of magnetism and superconductivity. So, the recent discovery of a new group of iron-based superconductors  $\text{Fe}(\text{Te}, \text{Se}, \text{S})$  has opened new opportunities for scientific research.

Despite the presence of huge number of publications on this subject, the mechanism of superconductivity in these compounds is not clear yet. So, the aim of this study was to grow and characterize single crystalline samples of tetragonal iron chalcogenide superconductors with compositions  $\text{FeTe}_{1-\delta}$ ,  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$ ,  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$  and  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$ .

The single crystals were grown in evacuated quartz ampoules using  $\text{NaCl/KCl}$ ,  $\text{CsCl/NaCl/KCl}$ ,  $\text{RbCl/NaCl}$  and  $\text{AlCl}_3/\text{KCl}$  flux technique with a constant temperature gradient along the ampoule (the difference between temperatures of hot and cold ends of ampoule was about 50K). The temperature of synthesis was chosen in accordance with phase diagrams of  $\text{Fe} - \text{Te}$ ,  $\text{Fe} - \text{Se}$ ,  $\text{Fe} - \text{S}$ . Composition and quality of the crystals was evaluated by SEM/EDX, HRTEM, X-ray diffraction and EXAFS spectroscopy on synchrotron radiation. The temperature dependences of the magnetic susceptibility, specific heat and resistance by four-contact scheme was carried out using Physical Property Measurement System "Quantum Design" and SQUID magnetometer MPMS-XL5 (Magnetic Property Measurement System, Quantum Design).

Superconducting phase transitions of  $\text{Fe}(\text{Se}_{0,87}\text{S}_{0,13})_{1-\delta}$  were studied. DC magnetization was measured as a function of the crystal orientation and the comparison shows notable anisotropy and difference in amounts of superconducting phase volume. Specific heat, resistance and transport properties were measured in temperature range 2 – 300 K. The results show a very complex distribution of superconducting and "normal" areas in the single crystals.

We have investigated the magnetic, structural and superconducting phase transitions in the  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{S}_x)_{1-\delta}$  with  $0 < x < 0,1$  and have found the dependences of the main physical characteristics on the amount of sulfur. We have found that an increasing of the sulfur leads to a weakening of the magnetic interaction and creates conditions for the emergence of superconductivity. Furthermore, these compounds have a compositional range wherein the magnetic and superconducting properties may coexist.

We have investigated magnetic and transport properties of the ternary  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$  crystals with nominal Fe excess  $\delta = 0.03-0.04$  and  $x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.4, 0.45$ . All compositions show magnetic phase transition at low temperature and show the maximum of the superconducting transition temperature of  $14 - 14.5$  K for  $x=0.3 - 0.4$ . The influence of uniform pressures  $P$  up to 5 kbar on the superconducting transition temperature  $T_C$  was studied for the  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$  ( $x = 0, 0.85, 0.88$  and  $0.9$ ) samples. The data show a competing interplay between superconductivity and magnetism in tellurium rich  $\text{Fe}(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_{1-\delta}$  compounds.

#### Публикации выпускника:

1. Ovchenkov Y.A., Chareev D.A., Kozlyakova E.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N. *Coexistence of superconductivity and magnetism in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.28, 0.4$  and  $0.45$ )* // **Physica C: Superconductivity**, 2013, v. 489, pp. 32-25.
2. Panfilov A.S., Pashchenko V.A., Grechnev G.E., Desnenko V.A., Fedorchenko A.V., Grechnev A.G., Bludov A.N., Gnatchenko S.L., Chareev D.A., Mitrofanova E.S., Vasiliev A.N. *Interplay of superconductivity and magnetism in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  compounds. Pressure effects* // **Low temperature physics**, ISSN: 0132-6414, в печати.
3. Kuzyura A., Setkova T., Chareev D., Spivak A., Kozlyakova E., Osadchii V., Voronin M., Osadchii E. *Experimental methods of synthesis of nano-/macro mineral materials* // **Advanced Materials Research**, 2012, v.650, pp.308-313
4. Grechnev G.E., Panfilov A.S., Desnenko V.A., Fedorchenko A.V., Zhuravleva I.P., Gnatchenko S.L., Tsurkan V., Chareev D.A., Kozlyakova E.S., Volkova O.S., Vasiliev A.N. *Pressure effects on electronic structure and magnetic properties of the  $\text{FeSe}(\text{Te})$  superconductors* // **High pressure physics and technics**, 2012, v.22, n.4, pp. 28-37.
5. Макарова И.П., Щичко И.О., Пресняков М.Ю., Казаков С.М., Антипов Е.В., Чареев Д.А., Митрофанова Е.С., Михуткин А.А., Васильев А.Л. *Изучение структуры монокристаллов халькогенидов железа  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$*  // **XXV-я Российская конференция по электронной микроскопии**, 2014, Черноголовка.
6. Fedorchenko A.V., Zhuravleva I.P., Chareev D.A., Volkova O.S., Kozlyakova E.S. *Magnetism and electronic structure of iron-based superconductors* // **III International Conference for Young Scientists «Low temperature physics»**, 2012, Kharkiv, Ukraine, с.65.
7. Gaydamak T.N., Zhekov K.R., Bilych I.V., Zvyagina G.A., Fil'V.D., Kozlyakova E.S., Chareev D.A. *Elastic properties of  $\text{FeSe}$*  // **III International Conference for Young Scientists «Low temperature physics»**, 2012, Kharkiv, Ukraine, с.66.
8. Козлякова Е.С. *Взаимодействие нанотрубок оксида ванадия с растворами солей* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, Москва, с.49.
9. Козлякова Е.С. *Синтез и исследование нового композитного мультиферроика на базе семейства двойных искаженных перовскитов*// **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, Москва, с.62.
10. Козлякова Е.С. *Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$*  // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, Москва.
11. Козлякова Е.С. *Синтез монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа и исследование их свойств* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2013, Москва, с.288-289.
12. Митрофанова Е.С. *Синтез и исследование монокристаллических сверхпроводящих халькогенидов железа  $\text{Fe}(\text{Te},\text{S})$  и  $\text{Fe}(\text{Se},\text{S})$*  // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2014, Москва.
13. Григорьева А.В., Аникина А.В., Пресняков И.А., Соболев А.В., Дубова К.Л., Козлякова Е.С., Гудилин Е.А. *Исследование структуры легированных  $^{57}\text{Fe}$  нанотрубок оксида ванадия методом мессбауэровской спектроскопии* // **XI Международная конференция мессбауэровская спектроскопия и ее применения**, 2009, Екатеринбург, с.60.

**Диагностика методом зондовой мессбауэровской  
спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  процессов зарядовой  
компенсации в замещенных ортохромитах  
 $R_{1-x}M_x\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ;  $M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ )**

*Межуев Е.М.*

Руководитель: д.х.н., проф. Афанасов М.И.

Выяснение механизмов зарядовой компенсации при гетеровалентных замещениях, применяемых для оптимизации функциональных свойств материалов, является одной из важных задач химии твердого тела. Для ее решения необходимо использовать широкий спектр физико-химических методов. Цель настоящей работы заключалась в выяснении возможностей нового способа диагностики процессов зарядовой компенсации, основанного на анализе мессбауэровских спектров зондовых катионов  $^{119}\text{Sn}$ , на примере изучения ортохромитов состава  $R_{1-x}M_x\text{CrO}_3$  ( $x \sim 0.1-0.2$ ), в которых катионы  $R^{3+}$  ( $R = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) частично замещены на катионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ .

Работа включала в себя решение следующих задач:

- разработка методики синтеза образцов  $R_{1-x}M_x\text{Cr}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ;  $M = \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $x \leq 0.2$ ), содержащих  $^{119}\text{Sn}$  в объеме или на поверхности кристаллитов;
- определение электронного состояния и локального окружения зондовых катионов в позициях объемного и поверхностного типа;
- получение новой информации о механизме зарядовой компенсации при введении катионов  $M^{2+}$  в структуру  $R\text{CrO}_3$  и о факторах, влияющих на спиновую поляризацию  $^{119}\text{Sn}$ .

Основные результаты и выводы работы:

- отжиг прекурсора, полученного золь-гель методом и содержащего катионы  $R$ ,  $M$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{Sn}$  в отношении  $(1-x):x:0.997:0.003$ , как на воздухе, так и в атмосфере  $\text{H}_2$ , обеспечивает получение однофазных образцов  $R_{1-x}M_x\text{Cr}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ;
- в образцах  $R_{0.997}\text{Ca}_{0.003}\text{Cr}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  практически все катионы  $\text{Sn}^{4+}$  находятся в позициях замещения  $\text{Cr}^{3+}$  с полным числом соседних катионов хрома ( $6\text{Cr}$ ) и РЗЭ ( $8R$ ). Значения магнитного поля насыщения  $H$  на ядрах  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  линейно увеличиваются при уменьшении квадрата косинуса угла  $\theta$  обменной связи в цепочке  $\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{Sn})$ ;
- при отсутствии добавок  $\text{Ca}^{2+}$  (образцы  $R\text{Cr}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$ ) примерно треть катионов  $\text{Sn}^{4+}$  занимает позиции с неполным катионным окружением. Компенсация заряда  $\text{Sn}^{4+}$  происходит за счет образования вакансий хрома (по схеме:  $3\text{Sn}^{4+} + V_{\text{Cr}^{3+}} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ ), приводящих к появлению ассоциатов точечных дефектов. Присутствие  $V_{\text{Cr}^{3+}}$  рядом с  $\text{Sn}^{4+}$  приводит к ослаблению спиновой поляризации (уменьшению магнитного поля  $H$ ), в то время присутствие  $V_{\text{R}^{3+}}$  увеличивает значение  $H$  за счет локального уменьшения угла  $\theta$ ;
- в образцах  $R_{1-x}M_x\text{Cr}_{0.997}\text{Sn}_{0.003}\text{O}_3$  ( $x = 0, 1, 0, 2$ ) часть катионов  $\text{Sn}^{4+}$  находится в позициях с нарушенным магнитным окружением. В окислительной атмосфере для компенсации заряда  $M^{2+}$  образуются ионы  $\text{Cr}^{4+}$  ( $3d^2$ ) и  $\text{Cr}^{6+}$  ( $3d^0$ ) по схеме:  $M^{2+} + \text{Cr}^{4+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$ ,  $3\text{Ca}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ . Анализ литературных данных, мессбауэровских спектров и спектров РФЭС позволил заключить, что ионы  $\text{Cr}^{6+}$  преимущественно локализируются в приповерхностных слоях, в то время как  $\text{Cr}^{4+}$  локализируются в объеме кристаллитов. В спектрах  $^{119}\text{Sn}$ , полученных при 4.2 К, присутствует секстет с  $H = 65$  кЭ, отвечающий позиции  $\text{Sn}^{4+}$  с одним отсутствующим соседним ионом  $\text{Cr}^{3+}$ . Показано, что появление этого секстета обусловлено вхождением в катионное окружение  $\text{Sn}^{4+}$  другого катиона  $\text{Sn}^{4+}$ . Этот процесс является начальной стадией формирования кластеров  $\text{CaSnO}_3$ ;
- отжиг прекурсора в  $\text{H}_2$  приводит к полному восстановлению ионов  $\text{Sn}^{4+}$  и стабилизации образовавшихся катионов  $\text{Sn}^{2+}$  в координационно-ненасыщенных позициях

$\text{Cr}^{3+}$  и  $R^{3+}$  на поверхности кристаллитов. Увеличение доли катионов  $\text{Sn}^{2+}$  на поверхности кристаллитов в случае  $R_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (по сравнению с незамещенными ортохромитами  $R\text{CrO}_3$ ) обусловлено вакансиями кислорода, образовавшимися для компенсации дефицита заряда  $\text{M}^{2+}$ , и возрастанием удельной поверхности образцов.

Clarification of the charge compensation processes in the heterovalent substitutions used for optimization of functional properties of the materials is one of important tasks the solid state chemistry. Its solution needs application of wide range of physical and chemical methods. Purpose of this work is to determine possibilities of new method of the charge compensation processes diagnostics based on analysis of Moessbauer spectra of the probe cations  $^{119}\text{Sn}$  by the example of study of the orthochromites with composition  $R_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  ( $x \sim 0,1 - 0,2$ ), wherein cations  $R^{3+}$  ( $R = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ) are partially replaced by cations  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Sr}^{2+}$ .

The work included solution of the following problems:

- development of method of synthesis of samples  $R_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0,997}\text{O}_3$  ( $R = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$   $x \leq 0,2$ ) containing  $^{119}\text{Sn}$  in volume or on the surfaces of the crystallites;
- determination of the electronic state and local surroundings of the probe cations at the volume- and surface-type positions;
- obtaining of new information on the charge compensation mechanism when introducing  $\text{M}^{2+}$  into the  $R\text{CrO}_3$  structures, as well as on factors affecting the spin polarization of  $^{119}\text{Sn}$ .

Main results of the work and inferences:

- annealing of the precursor obtained by sol-gel method and containing cations  $R, \text{M}, \text{Cr}$  and  $\text{Sn}$  in proportion  $(1-x):x:0,997:0,003$ , both in the air and  $\text{H}_2$  atmosphere, ensures obtaining of single-phase samples  $R_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0,997}\text{Sn}_{0,003}\text{O}_3$ ;

- in samples  $R_{0,997}\text{Ca}_{0,003}\text{Cr}_{0,997}\text{Sn}_{0,003}\text{O}_3$  almost all  $\text{Sn}^{4+}$  cations are in positions of substitution of  $\text{Cr}^{3+}$  with full number of the neighboring chromium cations (6Cr) and REE (8R). Values of the saturation magnetic field  $H$  on the  $^{119}\text{Sn}^{4+}$  nuclei increases linearly with decrease of the squared cosine of angle  $\theta$  of the exchange coupling in chain Cr-O-Cr(Sn);

- at absence of  $\text{Ca}^{2+}$  additions (samples  $R\text{Ca}_{0,997}\text{Sn}_{0,003}\text{O}_3$ ) approximately one third of  $\text{Sn}^{4+}$  cations occupies positions with incomplete cation surrounding. Charge compensation of  $\text{Sn}^{4+}$  occurs due to formation of chromium's vacancies (by the scheme:  $3\text{Sn}^{4+} + V_{\text{Cr}^{3+}} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ ) resulting in appearance of the point defect associates. Presence of  $V_{\text{Cr}^{3+}}$  aside the  $\text{Sn}^{4+}$  leads to reduction of spin polarization (decrease of the magnetic field strength  $H$ ), while presence of  $V_{\text{R}^{3+}}$  raises  $H$  value due to local decrease of angle  $\theta$ ;

- in samples  $R_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0,997}\text{Sn}_{0,003}\text{O}_3$  ( $x = 0,1, 0,2$ ) certain part of  $\text{Sn}^{4+}$  cations are in positions with disturbed magnetic surrounding. In the oxidizing atmosphere, ions  $\text{Cr}^{4+}$  ( $3d^2$ ) and  $\text{Cr}^{6+}$  ( $3d^0$ ) are formed for charge compensation of  $\text{M}^{2+}$  by scheme:  $\text{M}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}, 3\text{Ca}^{2+} + \text{Cr}^{6+} \rightarrow 4\text{Cr}^{3+}$ . Analysis of literature data, Moessbauer spectra, and X-ray photoelectron spectra allows to infer that  $\text{Cr}^{6+}$  ions are predominantly localized in the near-surface strata, while  $\text{Cr}^{4+}$  ions are localized in the volume of the crystallites.  $^{119}\text{Sn}$  spectra obtained at 4,2 K contain sextet with  $H = 65$  kilooersted, which corresponds to  $\text{Sn}^{4+}$  position with one absent neighboring  $\text{Cr}^{3+}$  ion. We have shown, that appearance of this sextet is caused by coming of other  $\text{Sn}^{4+}$  cation into the  $\text{Sn}^{4+}$  cation surrounding. This process is initial stage of formation of the  $\text{CaSnO}_3$  clusters;

Annealing of the precursor in  $\text{H}_2$  leads to full restoration of the  $\text{Sn}^{4+}$  ions and stabilization of the formed  $\text{Sn}^{2+}$  cations in the coordination-unsaturated positions of  $\text{Cr}^{3+}$  and  $R^{3+}$  on the surfaces of the crystallites. Increase of share of the  $\text{Sn}^{2+}$  cations on the surfaces of the crystallites in case of  $R_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$  (as compared with the non-substituted orthochromites  $R\text{CrO}_3$ ) is caused by oxygen's vacancies formed for compensation of the deficient  $\text{M}^{2+}$  charge, as well as by increasing specific surface of the samples.

### Публикации выпускника:

1. Фабричный П.Б., Афанасов М.И., Межуев Е.М., Асташкин Р.А., Ваттио А., Бордер С., Лабрюжер К., Дельмас К. *Сверхтонкие взаимодействия, механизмы компенсации за-*

- ряда и распределение примесных катионов олова в ортохромитах редкоземельных элементов  $R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ). // **Известия РАН, серия физическая**, 2013, т.77, № 6, с.819-826.
2. Afanasov M.I., Wattiaux A., Mezhuev E.M., Labrugere C., Fabritchnyi P.B., Delmas C. *Etude par spectrometrie Mossbauer de la polarisation de spin et de l'environnement local des cations d'etain introduits comme dopants dans le volume et a la surface des cristallites de  $\text{GdCrO}_3$* . // **Comptes Rendus Chimie** 2012, v.15, pp.609-616.
  3. Межуев Е.М., Морозова Н.И., Афанасов М.И., Фабричный П.Б. *Применение мессбауэровских зондовых катионов  $^{119}\text{Sn}$  для определения механизма компенсации заряда в Sr-замещенном хромите лантана*. // **16-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»**, 2013, Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Россия. Сборник трудов симпозиума, т.2, с.146-149.
  4. Афанасов М.И., Межуев Е.М., Морозова Н.И., Фабричный П.Б. *Сверхтонкие взаимодействия и локальное окружение зондовых катионов  $^{119}\text{Sn}$  в объеме и на поверхности хромитов редкоземельных элементов  $R\text{CrO}_3$* . // **14-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»**, 2011, Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Россия, Сборник трудов симпозиума, т.2, с.175-178.
  5. Афанасов М.И., Межуев Е.М., Фабричный П.Б. *Мессбауэровское исследование сверхтонких взаимодействий зондовых катионов  $^{119}\text{Sn}$  в объеме и на поверхности антиферромагнитных частиц  $\text{GdCrO}_3$* . // **13-ый Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов»**, 2010, Ростов-на-Дону – пос. Лоо, Россия, Сборник трудов симпозиума, т.2, с.187-190.
  6. Межуев Е.М. *Диагностика методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах  $^{119}\text{Sn}$  процессов зарядовой компенсации в замещенных ортохромитах  $R_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ )*. // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2014, Москва.
  7. Fabritchnyi P.B., Afanasov M.I., Mezhuev E.M., Astashkin R.A., Wattiaux A., Bordère S., Labrugère C., Delmas C. *Hyperfine interactions, charge-compensation mechanisms and distribution of tin dopant cations in rear-earth orthochromites  $R\text{CrO}_3$  ( $R = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$ )*. // **Proceedings of the 12-th International Conference «Mössbauer spectroscopy and its applications»**, 2012, Suzdal, p.121.
  8. Межуев Е.М. *Диагностика электронного состояния и атомного окружения ионов олова в ортохромитах РЗЭ методом мессбауэровской спектроскопии*. // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2012, Москва.
  9. Межуев Е.М. *Мессбауэровское исследование электронного состояния и локального окружения примесных ионов  $^{119}\text{Sn}$  в антиферромагнитном  $\text{HoCrO}_3$* . // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2011, Москва.
  10. Межуев Е.М. *Мессбауэровское исследование электронного состояния и локального окружения примесных ионов  $^{119}\text{Sn}$  в антиферромагнитном  $\text{SmCrO}_3$* . // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2010, Москва.

# Синтез кристаллов и электронное строение твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

*Цуканова Д.Ю.*

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Яшина Л.В.

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики и химии твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. К таким перспективным материалам относятся вещества, проявляющие свойства топологических диэлектриков (ТД). Для объема ТД характерна запрещенная зона, но на поверхности раздела с обычным диэлектриком (или вакуумом) возникает металлическое состояние, соответствующее безмассовым фермионам. Формируясь в условиях сильных спин-орбитальных взаимодействий, поверхностные топологические состояния (ПТС) оказываются спинполяризованными, а их устойчивость обуславливается симметрией электронной структуры поверхности по отношению к обращению времени. Благодаря наличию ПТС топологические диэлектрики представляются перспективными материалами для реализации эффективного электронного и спинового транспорта. Для того чтобы управлять свойствами таких материалов необходимо, во-первых, контролировать положение уровня Ферми, во-вторых, реализовать массивные фермионы путем создания небольшой запрещенной зоны. Положение уровня Ферми в ТИ легко можно менять при помощи изменения концентрации носителей заряда в объеме материала, а небольшую энергетическую щель можно получить, например, при получении твердого раствора между топологическим изолятором и диэлектриком с неинвертированными зонами. Для эффективного использования таких систем необходимо детальное исследование их фундаментальных свойств, таких как дисперсия зон вблизи поверхностного состояния и спиновая текстура. Эффективными методами изучения таких материалов являются рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия с угловым разрешением (РФЭС УР), рентгеновская спектроскопия поглощения (EXAFS), рентгеновская фотоэлектронная дифракция и фотоэлектронная голография.

В работе были получены монокристаллы твердых растворов в системах  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ . Состав кристаллов определяли методами ЛРСА, РФЛА и по концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки. Зарядовое состояние атомов индия во всем диапазоне составов, согласно данным РФЭС, соответствует +3. С помощью рентгеновской дифракции, а также методов EXAFS, РФД и фотоэлектронной голографии установлено, что полученные монокристаллы представляют собой твердый раствор замещения, где атомы индия статистически занимают позиции висмута, а концентрационная зависимость параметра решетки отвечает правилу Вегарда.

В результате изучения коэффициента оптического поглощения и отражения, а также с использованием данных по концентрации носителей заряда, определенной при помощи эффекта Холла, была получена концентрационная зависимость ширины запрещенной зоны для кристаллов  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

В рассматриваемых твердых растворах согласно данным РФЭС УР наблюдается переход от топологического изолятора к обычному диэлектрику с инверсией зон, при этом спиновая поляризация сохранялась после точки инверсии, при этом степень поляризации плавно уменьшается. Топологический характер поверхностных состояний сохраняется, что подтверждается отсутствием химической реакции с молекулярным кислородом.

Within the last few years topological insulators (TI) have attracted a lot of attention of the scientific community due to their unique electronic structure with a potential of multiple applications, e.g. in spintronics. Topological insulators have a gap in the bulk, and their interfacing with the topological trivial class, e.g. vacuum, results in the formation of two-

dimensional metallic spin-polarized boundary states (topological surface states, TSS) corresponding to massless fermions. Forming in condition of strong spin-orbit interactions, TSS are spin-polarized, and their resistance is caused by the symmetry of the electronic structure of the surface with respect to time reversal symmetry. Due to the presence of TSS topological insulators are perspective materials for the realization of effective electronic and spin transport. In order to modify the electronic structure is necessary to control the position of the Fermi level and to implement massive fermions by creating a small gap. The Fermi level position in TI can be easily changed by changing the concentration of charge carriers in the bulk of material, and a small energy gap can be obtained, for example, by preparation of a solid solution between the topological insulator and insulator with a non-inverted zones. For efficient use of topological insulators in practical applications requires a detailed study of the properties and characteristics of their electronic properties, such as the dispersion of the surface state and the spin texture. Effective method for the research of such materials is to study the electronic structure of TI by experimental physical methods (X-ray photoelectron spectroscopy with angular resolution, X-ray absorption spectroscopy (EXAFS), X-ray photoelectron diffraction and photoelectron holography, measurement of the Hall coefficient, optical coefficient transmittance and absorption).

In this work we were obtained single crystals of solid solutions in systems  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ . The composition of the crystals was determined by methods EDX, XFA and concentration dependence of the unit cell parameter. The charge state of the indium atoms in the all range of compositions is +3 according to the XPS corresponds. X-ray diffraction measurements, as well methods of EXAFS, XPD and photoelectron holography was founded that obtained single crystals are substitutional solid solution where the indium atoms statistically occupy positions of bismuth, and the concentration dependence of the lattice parameter corresponds to Vegard's rule. A study of the optical absorption and reflection, as well as using the data on the carrier concentration determined by the Hall effect was obtained concentration dependence of the band gap of crystals  $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{-In}_2\text{Se}_3$ .

According to ARPES-measurements in these solid solutions it is observed a transition from a topological insulator to a conventional dielectric with inversion of zones, where the spin polarization is persisted after the inversion point and the degree of polarization decreases smoothly. Topological nature of the surface states is preserved and this is confirmed by the absence of chemical reaction with molecular oxygen.

## **Теоретическое моделирование и экспериментальное исследование процессов экстракционного разделения лантанидов**

*Митрофанов А.А.*

Руководитель: д.х.н. проф. Калмыков С.Н.

Важной практической задачей является разделение близких по химическим свойствам редкоземельных элементов из их групповых концентратов (монацитового, апатитового и пр.), а также разделение  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Am}^{3+}$  в растворах, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива. Существующие технологические схемы относительно сложны, а используемые в них экстрагенты не обладают высокой селективностью, что требует использования многокаскадных схем разделения.

Целью данной работы является определение закономерностей комплексообразования и разделения актинидов и лантанидов. Для ее выполнения была разработана методика теоретического моделирования процесса жидкость-жидкостной экстракции, позволяющая сравнивать селективность лигандов в ряду лантанидов.

В данной работе представлены результаты *in silico* моделирования процесса экстракционного выделения лантанидов на разных уровнях теории: от построения молекулярных орбиталей лигандов с использованием метода Хартри-Фока до моделирования поведения лиганда на межфазной границе с использованием молекулярной динамики. Предложена схема и экспериментально подтверждены результаты моделирования некоторых закономерностей образования комплексов лантанидов с большим количеством органических лигандов разных классов.

Для экспериментального разделения использовался метод жидкость-жидкостной экстракции, которую в системах водный раствор азотной кислоты – органический растворитель проводят с использованием различных экстрагентов. Теоретически и экспериментально исследованы вопросы зависимости извлечения от свойств водной и органической фазы при экстракции.

Представлены результаты EXAFS-спектроскопии, подтверждающие теоретически рассчитанное строение комплексов. Экспериментально достигнуты высокие значения коэффициента разделения в паре Am/Eu и в ряду лантанидов, и предложена схема разделения лантанидов.

Separation of rare-earth elements received from their group concentrates (monazite, apatite) and possessing similar chemical properties as separation of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Am}^{3+}$  in spent nuclear fuel processing are among the important practice problems. Modern technological schemes are relatively complex and extractants are not very selective so most of schemes are multi-cascade.

The aim of this work is determination of regularities in complexation and separation of actinides and lanthanides. Liquid-liquid extraction process theoretic modelling scheme, allowing comparison of ligands selectivity among lanthanides was developed for aims implementation.

Results of *in silico* modelling of lanthanides extraction processes on different levels of theory: from molecular orbitals simulation with Hartree-Fock method to molecular dynamics interface simulation were presented in this work. Scheme of lanthanides complexation modelling was presented for a large number of ligands and obtained regularities were experimentally approved.

Liquid-liquid extraction from nitric acid to oil phase with different extractants was used for lanthanides and  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Am}^{3+}$  separation. Influence of both aqueous and oil phases properties were studied either experimentally or theoretically.

EXAFS-spectroscopy results approved theoretical complexes structure. Relatively high separation coefficients either for lanthanides or for  $\text{Eu}^{3+}/\text{Am}^{3+}$  pair and separation scheme are among results of this work.

### **Публикации выпускника:**

1. Ustynyuk Yu.A., Gloriov I.P., Kalmykov S.N., Mitrofanov A.A., Babain V.A., Al-yaryshev M.Yu., Ustynyuk N.A. *Pyridinedicarboxylic acid diamides as selective ligands for extraction and separation of trivalent lanthanides and actinides. DFT study* // **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 2013, accepted for publication.
2. Митрофанов А.А. *Раздельное изучение пространственного распределения различных альфа-излучателей с использованием альфа-трековой радиографии* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, Москва, с.15.
3. Митрофанов А.А., Власова И.Э., Калмыков С.Н., Алиев Р.А. *Раздельное изучение пространственного распределения различных альфа-излучателей с использованием альфа-трековой радиографии* // **Шестая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия»**, 2009, с.194.

4. Митрофанов А.А. *Применение метода альфа-спектрометрии для разделения Ac-225/Ac-227* // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010, Москва.
5. Митрофанов А.А. *Разработка методики селективного выделения Ac* // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011, Москва.
6. Митрофанов А.А. *Разделение трехвалентных актинидов и лантанидов с использованием замещенных диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для нужд радиохимической технологии и ядерной медицины* // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2012, Москва.
7. Митрофанов А.А. *Теоретическое моделирование и экспериментальное исследование процессов экстракционного разделения лантанидов* // XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2014, Москва.
8. Митрофанов А.А. *Разделение трехвалентных актинидов и лантанидов с использованием замещенных диамидов 2,2'-бипиридил-6,6'-дикарбоновой кислоты для нужд радиохимической технологии и ядерной медицины* // VI всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «Менделеев» 2012, с.84
9. Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Zakharova E.V., Simakin I.S., Mitrofanov A.A. *ATA-FTA technique for localizing and characterization of U- and Pu- bearing  $\mu$ -particles* // Russian-German Symposium on Actinide Nano-Particles, 2009, p. 63-64.

## Синтез и исследование кристаллических наночастиц CeO<sub>2-x</sub> и ThO<sub>2</sub>

*Плахова Т.В.*

Руководители: д.х.н., проф. Калмыков С.Н., асп. Романчук А.Ю.

Исследование наночастиц оксидов актинидов и лантанидов имеет важное значение как для развития современных технологий, так и для решения вопросов экологической безопасности. В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны наночастицы диоксидов церия и тория. Исследуемые оксиды являются структурными и валентными аналогами друг друга. Несмотря на широкий спектр применения, для каждого из соединений на данный момент существует ряд нерешенных задач, поэтому целью данной работы стал синтез кристаллических наночастиц CeO<sub>2-x</sub> и ThO<sub>2</sub> различного размера и исследование их поведения в водных растворах.

Для синтеза образцов был выбран метод, основанный на осаждении наночастиц из растворов трех- и четырехвалентных солей (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) водным раствором аммиака или гидроксида натрия. Морфология и структурные особенности образцов исследовались с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ-ВР) и рентгенофазового анализа (РФА). Агрегативная устойчивость суспензий определялась путем измерения  $\zeta$ -потенциала при различных рН. Для определения соотношения Ce(III)/Ce(IV) на поверхности и в объеме наночастиц была использована спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS).

По данным РФА и электронной дифракции, все синтезированные образцы представляют собой кристаллические наночастицы CeO<sub>2-x</sub> и ThO<sub>2</sub> со структурой флюорита, размер частиц варьируется от 2 до 6 нм в зависимости от условий синтеза: концентрации исходной соли и валентности катиона. Область агрегативной устойчивости для всех изученных коллоидных суспензий находится в диапазоне рН 2÷5 и 8÷10, рН<sub>ИЭТ</sub> около 6,5 для CeO<sub>2-x</sub> и около 7,0 для ThO<sub>2</sub>. По данным XAS при уменьшении размера частицы CeO<sub>2-x</sub> от 5 до 2 нм происходит значительное увеличение содержания Ce(III) в образце,

данный факт может быть объяснен различным вкладом атомов на поверхности с изменением размера частиц.

В рамках работы были проведены эксперименты по изучению растворимости наночастиц  $\text{CeO}_{2-x}$ . Для данных экспериментов были приготовлены образцы с радиоактивной меткой  $^{141}\text{Ce}$ , содержание которого определялось с использованием метода  $\gamma$ -спектрометрии. В диапазоне значений pH от 2 до 8 наблюдается резкое уменьшение концентрации церия от  $10^{-5}$  М до  $10^{-10}$  М; в диапазоне pH от 8 до 11 зависимости растворимости от концентрации  $\text{H}^+$  не наблюдается. В работе также исследовано влияние присутствия карбонатов на растворимость нанокристаллического  $\text{CeO}_{2-x}$ . На основе экспериментальных данных построена модель, описывающая процесс растворения диоксида церия как восстановительное растворение:  $\text{CeO}_2 + e^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Study of actinide and lanthanide oxide nanoparticles is of a great importance for modern technology development as well as in environment safety challenges. In this work, cerium dioxide ( $\text{CeO}_{2-x}$  or ceria) and thorium dioxide ( $\text{ThO}_2$  or thoria) nanoparticles are selected for investigation. The oxides are structural and valent analogues. Despite of the wide range of possible applications, there are some knowledge gap in properties and their size-related effects. The present study is aimed to synthesis  $\text{CeO}_{2-x}$  and  $\text{ThO}_2$  with different nanoparticle size and to study their behavior in aqueous solutions.

Ceria and thoria nanoparticles were obtained by precipitation from cerium(III) nitrate, cerium(IV) sulfate and thorium(IV) nitrate solutions by adding aqueous ammonia or potassium hydroxide. The size and shape of nanoparticles was determined using high-resolution transmission microscopy (HRTEM) and X-ray diffraction (XRD).  $\zeta$ -potential of nanoparticles suspension was measured. X-ray absorption spectroscopy was used to determine Ce(III)/Ce(IV) ratio on the surface and in the bulk of ceria nanoparticles.

According to HRTEM data ultrafine  $\text{CeO}_{2-x}$  and  $\text{ThO}_2$  nanoparticles with fluorite crystal structure were formed. Particle size was controlled by varying salt concentrations and by changing the cation valence. Suspension stability in water solutions for all samples was observed at  $\text{pH} < 5$  and  $\text{pH} > 7.5$ ; the  $\text{pH}_{\text{IEP}}$  was established as 6.5 for  $\text{CeO}_{2-x}$  and as 7.0 for  $\text{ThO}_2$ . The well pronounced difference in XAS spectra for 2 nm and 5 nm ceria particles was established that possibly could be explained by increase of Ce(III) on the surface upon the decrease of the particle size.

Nanocrystalline cerium dioxide solubility experiments have been studied for radioactive tracer  $^{141}\text{Ce}$  was applied.  $\text{CeO}_{2-x}$  solubility experiments were performed under steady-state conditions for 2 nm and 5 nm nanoparticles in the range of pH from 2 to 12. Upon the increase of pH the significant decrease in solubility was observed (from  $10^{-5}$  М at  $\text{pH}=2$  to  $10^{-7}$  М at  $\text{pH}=8$ ), in the range from  $\text{pH}=8$  to  $\text{pH}=12$  the solubility remained unchanged. The effect of carbonates presence on the nanocrystalline  $\text{CeO}_{2-x}$  solubility is discussed. Reductive dissolution model was proposed for experimental data fitting:  $\text{CeO}_2 + e^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

#### Публикации выпускника:

1. Plakhova T.V., Shestakov M.V., Baranov A.N., *Effect of textured seeds on the morphology and optical properties of solution- and vapor-grown ZnO nanorod arrays* // **Inorganic materials**, 2012, V. 48, №5, p. 469-475
2. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. *Characterization and behavior of ceria nanoparticles in aqueous solutions* // **XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014)**, 2014, Moscow, Book of abstracts, in print.
3. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. *Nanocrystalline cerium dioxide solubility determined by radioactive tracers technique* // **16th International Symposium on Solubility Phenomena and Related Equilibrium Processes (ISSP 16)**, 2014, Karlsruhe, Germany, Book of abstracts, in print.

4. Плахова Т.В., Романчук А.Ю. *Синтез и исследование кристаллических наночастиц  $CeO_{2-x}$  и  $ThO_2$*  // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2014, Москва, Материалы конференции, с.40.
5. Plakhova T.V., Romanchuk A.Yu., Ivanov V.K., Shuh D.K., Kalmykov S.N. *Study of cerium oxide nanoparticles solubility using a radioactive isotope  $^{141}Ce$*  // **The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry**, 2013, Moscow, Book of abstracts, p.24.
6. Романчук А.Ю., Плахова Т.В., Калмыков С.Н. *Механизм образования, структура и свойства наночастиц состава  $MetO_{2+x} \cdot nH_2O$  (где  $Met=Pu, Th, Ce$ )* // **Высокотемпературная химия оксидных систем**, 2013, Санкт-Петербург, Материалы конференции, с. 14.
7. Плахова Т.В. *Гомоэпитаксиальные наноструктуры оксида цинка* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2012, Москва, Материалы конференции, с.95.
8. Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н. *Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней оксида цинка, синтезированных из раствора и газовой фазы* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, Звенигород, Материалы конференции, с.61.
9. Плахова Т.В. *Рост наностержней  $ZnO$  на подложках по шаблону* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2011, Москва, Материалы конференции, с.90.
10. Плахова Т.В. *Рост наностержней  $ZnO$  из зародышей, нанесённых локально на поверхность подложки или иглу кантилевера* // **XXI Менделеевская конференция молодых учёных**, 2011, Дубна, Материалы конференции, с.35.
11. Плахова Т.В. *Получение оксида цинка на кремниевых кантилеверах* // **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, Звенигород, Материалы конференции, с. 46.
12. Плахова Т.В. *Синтез наностержней оксида цинка из ориентированных затравок* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2010, Москва, Материалы конференции, с.125.

## **Влияние модификаторов Cr, La и Ru на сенсорные свойства нанокристаллического $SnO_2$**

*Рожик Р.В.*

Руководитель: к.х.н., н.с. Кривецкий В.В.

Сенсорные полупроводниковые материалы получили широкое распространение, однако область их применения ограничена. Химическое модифицирование один из эффективных подходов к повышению селективности полупроводниковых оксидов, однако взаимосвязь между химическими и сенсорными свойствами носит сложный характер, на данный момент не существует подходов, позволяющих осуществить рациональный поиск модификаторов. В основу данной работы положена концепция, согласно которой активность сорбционных взаимодействий пропорциональна активности кислотно-основных взаимодействий твердое тело - газ, в то время как химические превращения сорбированных молекул определяются активностью red/ox-процессов, происходящих на поверхности сенсорного материала. В качестве модификаторов химических свойств нанокристаллического  $SnO_2$  используются  $Cr_2O_3$ ,  $La_2O_3$  и каталитический компонент Ru, влияющие преимущественно на сорбционную способность и red/ox-процессы.

$SnO_2$  синтезирован золь-гель методом. Модифицирование поверхности нанокристаллического  $SnO_2$  проводилось методом пропитки геля  $\beta$ -оловянной кислоты водными

растворами  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  соответственно, с последующим отжигом при  $700^\circ\text{C}$ . Ru вводился на завершающей стадии в виде спиртового раствора  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ , с дальнейшим термолизом  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ . Синтезированы серии образцов с различным содержанием модификаторов. Методом РФА во всех образцах была обнаружена единственная кристаллическая фаза  $\text{SnO}_2$  со структурой рутила. Количество введенных модификаторов определялось при помощи EDX. На основании данных рентгеновской дифракции были рассчитаны параметры ячейки  $\text{SnO}_2$  с изменением концентрации Cr, можно говорить о внедрении Cr в структуру  $\text{SnO}_2$ . На основании данных по термопрограммируемой десорбции (ТПД)  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  для La-модифицированных образцов наблюдается незначительное увеличение сорбционной активности по отношению к  $\text{O}_2$  с ростом концентрации La. Для Cr-модифицированных образцов наблюдается закономерное снижение сорбционной активности по отношению к  $\text{O}_2$  с ростом концентрации Cr. С одной стороны, введение La приводит к увеличению площади поверхности La-модифицированных образцов, с другой стороны на поверхности  $\text{SnO}_2$  образуются аморфные сегрегации  $\text{La}_2\text{O}_3$ , затрудняющие доступ молекул  $\text{O}_2$  к поверхности  $\text{SnO}_2$ , введение Cr приводит к уменьшению электронной плотности в зоне проводимости. Для  $\text{CO}_2$  получены данные для La-модифицированных образцов, наибольшей сорбционной активностью обладает образец, содержащий 2% La. Окислительно-восстановительные свойства определяли при помощи термопрограммируемого восстановления (ТПВ)  $\text{H}_2$ , введение Ru приводит к смещению максимума поглощения

$\text{H}_2$  в сторону более низких температур, что говорит об увеличении red/ox-активности. Сенсорные свойства измерены по отношению к  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ , CO. Введение Cr в матрицу  $\text{SnO}_2$  приводит к уменьшению чувствительности по отношению к газам с ростом концентрации Cr. Вероятно активность адсорбции газов окислителей таких как  $\text{O}_2$  снижается за счет уменьшения количества носителей заряда в поверхностном слое. В основе механизма окисления газов восстановителей лежит взаимодействие с хемосорбированными формами кислорода. Для образцов модифицированных

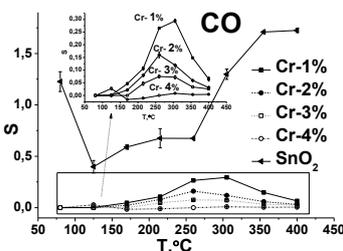
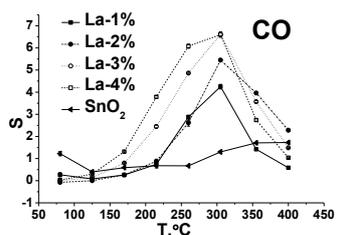


Рис.1. Сенсорный сигнал чистого  $\text{SnO}_2$ , и образцов модифицированных Cr(1-4 кат.%) и La(1-4 кат.%)

La наблюдаются две тенденции: для  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$  максимальную чувствительность имеет 2% (кат.) образец, что вероятно связано с образованием аморфных сегрегаций  $\text{La}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{SnO}_2$ . Для CO чувствительность увеличивается в ряду от 1% до 4% La (Рис.1.), вероятно в данном случае величина сигнала определяется не сорбционной емкостью по отношению к CO, а скоростью его окисления.

На основании данных рентгеновской дифракции рассчитаны параметры ячейки  $\text{SnO}_2$  с изменением концентрации Cr можно говорить о внедрении Cr в структуру  $\text{SnO}_2$ , La в структуру  $\text{SnO}_2$  вероятно не внедряется. Максимальной сорбционной емкостью обладает 2% La-модифицированный образец, что совпадает с сенсорными данными по  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ . Для Cr сорбционная емкость уменьшается по отношению к газам с ростом концентрации Cr. Данные ТПД  $\text{O}_2$  однозначно указывают на то, что количество хемосорбированного  $\text{O}_2$  снижается с ростом концентрации Cr. По данным ТПВ  $\text{H}_2$  введение Ru приводит к увеличению red/ox-активности.

states that the sorption interaction activity is proportional to the acid-base interactions activity of solid-vapor type, whereas chemical transformations of adsorbed molecules are determined by the activity of red/ox processes that flow on the surface of a sensory material. Here  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , and catalytic component Ru are used as modifiers of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  chemical properties. They have influence predominantly on its sorption capacity and red/ox processes.

$\text{SnO}_2$  was synthesized using the sol-gel method. Nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  surface modifying was performed via soaking  $\beta$ -stannic acid gel with  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  water solutions, correspondingly, with a further annealing at  $700^\circ\text{C}$ . Ru was introduced at the final stage in the form of  $\text{Ru}(\text{acac})_3$  alcoholic solution, with the further thermolysis of  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ . Several batches of samples with different modifier content were synthesized. Using XFA method we found the only crystalline phase  $\text{SnO}_2$  with a rutile structure in all the samples. The number of modifiers introduced was determined via EDX. On the basis of x-ray diffraction data we calculated cell parameters for  $\text{SnO}_2$  with Cr concentration variation. One may speak of introduction of Cr into the structure of  $\text{SnO}_2$ . On the basis of data on the temperature-programmed desorption of  $\text{O}_2$  and  $\text{CO}_2$  for La-modified samples one can observe a slight sorption activity increase towards  $\text{O}_2$  with the increase in La concentration. As concerns Cr-modified samples, here a predictable decrease in sorption activity towards  $\text{O}_2$  with the increase in Cr concentration is observed. On the one hand, La introduction leads to La-modified sample surface area extension. On the other hand, amorphous segregations of  $\text{La}_2\text{O}_3$  are being formed on the surface of  $\text{SnO}_2$ . These segregations obstruct  $\text{O}_2$  molecule access to  $\text{SnO}_2$  surface, and Cr introduction results in electron density decreasing within the conduction band. As regards  $\text{CO}_2$ , there are obtained data for La-modified samples. The maximum sorption activity is demonstrated by a sample containing 2% La. Red/ox properties were determined using  $\text{H}_2$  temperature-programmed reduction: Ru introduction results in shifting  $\text{H}_2$  absorption maximum towards lower temperatures, which is a mark of red/ox activity increase. Sensory properties were measured towards  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ . Cr introduction into  $\text{SnO}_2$  matrix leads to a decrease in sensitivity to gases with the increase in Cr concentration. Probably, the adsorption activity of oxidizer gases, such as  $\text{O}_2$ , is reduced due to reduction in the number of charge carriers in the surface coat. The oxidation mechanism for reducer gases is based upon their interaction with chemisorbed oxygen forms. For La-modified samples there are two trends revealed: for  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{NO}_2$  the maximum sensitivity is demonstrated by 2% (cat.) sample, which is probably related to formation of  $\text{La}_2\text{O}_3$  amorphous segregations on the surface of  $\text{SnO}_2$ . For  $\text{CO}$  the sensitivity increases in the batch from 1% to 4% La (see Fig. 1). Probably in this case the response value is determined not by the sorption capacity towards  $\text{CO}$ , but by its oxidation speed.

On the basis of x-ray diffraction data we calculated cell parameters for  $\text{SnO}_2$  with Cr concentration variation. One may speak of introduction of Cr into the structure of  $\text{SnO}_2$ . La, probably, is not introduced into the structure of  $\text{SnO}_2$ . 2% La-modified sample has a maximum sorption capacity, which coincides with sensory data for  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , and  $\text{NO}_2$ . The sorption capacity for Cr is reduced towards gases along with the increase in Cr concentration.  $\text{O}_2$  temperature-programmed desorption data expressly indicate the decrease in amount of chemisorbed  $\text{O}_2$  along with the increase in Cr concentration. According to  $\text{H}_2$  temperature-programmed reduction data, Ru introduction leads to red/ox activity increase.

#### **Публикации выпускника:**

1. Рожик Р.В. *Влияние модификаторов Cr и La на сенсорные свойства нанокристаллического  $\text{SnO}_2$*  // **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2014, Москва.
2. Krivetskiy V.V., Rummyantseva M.N., Gaskov A.M., Rozhik R.V. *Combination of tailored acid-base and red/ox properties of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  for optimal gas sensor performance* // **Proceedings of the 2013 Seventh International Conference on Sensing Technology**, 2013, Wellington, New Zealand.