

## СОДЕРЖАНИЕ

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

---

---

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

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

С недавних пор факультет наук о материалах проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 510500 – «Химия» (магистерская программа 510510 «Химия твердого тела»).

Программа подготовки магистров включает в себя лекционные курсы, реализующие специальные («Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия», «Функциональные наноматериалы», «Нанохимия») и гуманитарные дисциплины направления («История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», «Философские проблемы естествознания», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), дисциплины по выбору студентов, а также практические занятия, позволяющие студентам осваивать новейшее синтетическое и исследовательское оборудование. Так, магистранты 1 года обучения осваивают начальную часть спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов», в рамках которой знакомятся с основными принципами работы современных приборов, используемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов. Магистранты 2 года проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума (так называемый «Приборный практикум»), основной задачей которой является подготовка ква-

лифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном оборудовании. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов» в значительной мере являются вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетного для факультета научного направления «Нанотехнологии и наноматериалы».

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

В 2012 году магистранты проходили практику в таких крупных учебно-научных и научных центрах России как Институт металлургии и материаловедения РАН, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Московский институт стали и сплавов, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии РАН, Институт общей и неорганической химии РАН, Институт элементарноорганических соединений РАН, ФГУП Всероссийский институт авиационных материалов, НИЦ «Курчатовский институт», ЗАО Фуллерен-центр (Нижний Новгород), Физический институт имени Лебедева РАН, ВНИИ кабельной промышленности.

Администрация факультета всячески поощряет прохождение студентами зарубежных стажировок. В текущем году из 25 студентов зарубежную практику прошли 20 человек, причем некоторые студенты за время практики побывали в двух зарубежных центрах. Магистранты работали в таких учебно-научных и научных центрах как Университет Эрлангена-Нюрнберга (Германия), Ruhr-Universität Bochum (Германия), Clemson University (США), University of Calabria (Италия), Nissan Research Center (Япония), Karlsruhe Institute of Technology (Германия), Instituto de Ciencia de Materials de Madrid (Испания), Кавальский Институт технологий (Греция), Technische Universität Bergakademie Freiberg, National Institute for Materials Science (Япония), Universität Bonn (Германия), Department of Materials, ETH (Швейцария), Weizmann Institute of Science (Израиль), Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (Франция), Leibniz Institute for Solid State and Materials Research (Германия), National

Nanotechnology Laboratory (Италия), iBeam Materials Inc. (США), Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology (Южная Корея), Университет Гента (Бельгия).

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 2009-2011 годы представлено в таблице.

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

В 2012 году магистерские диссертации будут защищать 21 выпускник. Общее число их публикаций составляет 222, из них 52 статьи, 6 патентов. Магистерские диссертации выполнялись, в основном, в лабораториях кафедры неорганической химии химического факультета МГУ, а также на кафедрах высокомолекулярных соединений, электрохимии, органической химии, химической технологии и новых материалов химического факультета МГУ и кафедре общей физики и молекулярной электроники 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, Госкорпорации «Росатом», ОАО РОСНАНО.

**СОСТАВ  
ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ**

1	Бузник Вячеслав Михайлович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, гл. науч. сотр. Института металлургии и материаловедения РАН
2	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, проф., декан ФНМ МГУ
3	Новоторцев Владимир Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института общей и неорганической химии РАН
4	Цивадзе Аслан Юсупович	академик РАН, доктор хим. наук, проф., директор Института физической химии и электрохимии РАН
5	Альимов Михаил Иванович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., зав. лабораторией, Институт металлургии и материаловедения РАН
6	Антипов Евгений Викторович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, химический ф-т МГУ
7	Баринов Сергей Миронович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, зам. директора Института металлургии и материаловедения РАН
8	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой ФНМ МГУ
9	Мешалкин Валерий Павлович	чл. корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева
10	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., ЗАО Наука и инновации ГК Росатом
11	Тарасова Наталья Павловна	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева
12	Чекмарев Александр Михайлович	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научный руководитель Института материалов современной энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
13	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, проф., зав. каф. наноматериалов и нанотехнологий, РХТУ им. Д.И. Менделеева
14	Бабаев Евгений Вениаминович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
15	Добровольский Юрий Анатольевич	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, Институт проблем химической физики РАН

16	Ерёмин Вадим Владимирович	доктор физ.-мат. наук, проф., химический ф-т МГУ
17	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, в.н.с., Институт общей и неорганической химии РАН
18	Кнотьюко Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
19	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
20	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, проф., химический ф-т МГУ
21	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ
22	Бердоносков Петр Сергеевич	кандидат хим. наук, ст. преп., химический ф-т МГУ
23	Гаршев Алексей Викторович	кандидат хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
24	Гольдт Илья Валерьевич	кандидат хим. наук, ассоциат бизнес-единицы, ОАО РОСНАНО
25	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
26	Шаталова Татьяна Борисовна (секретарь ГАК)	кандидат хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ

## РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ СТУДЕНТАМИ ФНМ В 2012 г.

5 июня (вторник)

	<b>ФИО дипломника</b>	<b>Тема работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководи- тель</b>	<b>Рецензент</b>
<b>1</b>	Росляков Илья Владимиро- вич	Создание чувстви- тельных элемен- тов газовых сен- соров на основе пористых пленок анодного оксида алюминия	лаб. неорганич. материалове- дения, каф. не- органич. хи- мии	к.х.н., н.с. Напольский К.С.	к.х.н., инже- нер Кривец- кий В.В., каф. неоргани- нич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>2</b>	Козьменкова Анна Ярославовна	Материалы для высокоемких ли- тий-ванадий- оксидных аккумуля- торов	лаб. неорганич. материалове- дения, каф. не- органич. хи- мии	к.х.н., н.с. Иткис Д.М.	к.х.н., с.н.с. Лысков Н.В., Институт проблем хи- мической физики РАН
<b>3</b>	Вербицкий Николай Иванович	Электронное строение химиче- ски модифициро- ванных углерод- ных наноструктур	лаб. неорганич. материалове- дения, каф. не- органич. хи- мии	к.х.н., доц. Елисеев А.А.	к.ф.-м.н. Об- разцов А.Н., каф. физики полимеров и кристаллов, физич. ф-т МГУ
<b>4</b>	Чеботаева Галина Сергеевна	Структура и свой- ства композитов на основе полиак- рилонитрила и многостенных уг- леродных нанот- рубок	лаб. полиэлек- тролитов и биополимеров, каф. высоко- молекулярных соединений, химич. ф-т МГУ	к.х.н. Берко- вич А.К.	к.ф.-м.н., доц. Иванов В.А., каф. физики по- лимеров и кристаллов, физич. ф-т МГУ
<b>5</b>	Харин Александр Юрьевич	Исследование фо- толюминесцент- ных свойств кол- лоидных раство- ров нанокристал- лов кремния	каф. общей физики и мо- лекулярной электроники, физич. ф-т МГУ	д.ф.-м.н., проф. Тимо- шенко В.Ю., м.н.с. Гон- гальский М.Б.	к.ф.-м.н., с.н.с. Трифо- нов А.С., НИИЯФ МГУ

**6 июня (среда)**

	<b>ФИО дипломника</b>	<b>Тема работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
<b>1</b>	Адаменков Александр Анатольевич	Рост из газовой фазы и исследование эпитаксиальных Гетероструктур, включающих оксиды со структурой перовскита	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Самойленков С.В.	к.х.н., с.н.с. Малахо А.П., каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ
<b>2</b>	Дё Виктор Владимирович	Фомирование металлических наноструктур при рентгеновском облучении растворов и гелей полиэлектролитов	лаб. радиационной химии, каф. электрохимии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., с.н.с. Зезин А.А.	к.х.н, н.с. Закурдаева О.А., Институт синтетич. полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
<b>3</b>	Меледина Мария Александровна	Управление микроструктурой сферических частиц диоксида титана с использованием термической и гидротермальной обработки	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Гаршев А.В.	к.х.н., в.н.с. Проценко П.В., каф. коллоидной химии, химич. ф-т МГУ
<b>4</b>	Золотых Александр Николаевич	Влияние эрбия на морфологию и оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Дорофеев С.Г.	к.х.н., н.с. Напольский К.С., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
<b>5</b>	Лебедев Василий Александрович	Сенсибилизация фотокатализаторов на основе мезопористого диоксида титана наночастицами металлов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Гаршев А.В.	к.х.н., с.н.с. Малахо А.П., каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ

7 июня (четверг)

	ФИО дипломника	Тема работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Чижов Артём Сергеевич	Транспорт носителей заряда в химически модифицированном нанокристаллическом SnO <sub>2</sub>	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Румянцева М.Н.	к.ф.-м.н., доц. Форш П.А., физический ф-т МГУ
2	Шеберстов Кирилл Федорович	Стандартизация условий регистрации и обработки спектров ЯМР биожидкостей	лаб. ЯМР, каф. органич. Химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Сергеев Н.М.	к.х.н., с.н.с. Колягин Ю.Г., каф. физич. химии, химич. ф-т МГУ
3	Варечкина Елена Николаевна	Влияние модификаторов на сенсорные свойства нанокompозитов на основе SnO <sub>2</sub>	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Румянцева М.Н.	д.х.н., в.н.с. Иванов В.К., Институт общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН
4	Попова Юлия Ивановна	Состав, структура и магнитные свойства твердых растворов La <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> MnO <sub>3+δ</sub>	лаб. химии координационных соединений, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Корсаков И.Е.	к.х.н., доц. Розова М.Г., каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ
5	Петухов Илья Андреевич	Диоксид олова, допированный сурьмой, для прозрачных электродов и газовых сенсоров	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Румянцева М.Н.	д.х.н., проф. Алиханян А.С., Институт общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН
6	Павленко Анастасия Владимировна	Люминисцентные свойства молибдатов, допированных катионами Eu <sup>3+</sup>	лаб. технологии функцион. Материалов, каф. химич. технологии и новых материалов, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Морозов В.А.	к.х.н., доц. Клямкин С.Н., химич. ф-т МГУ

**8 июня (пятница)**

	<b>ФИО дипломника</b>	<b>Тема работы</b>	<b>Место выполнения работы</b>	<b>Руководитель</b>	<b>Рецензент</b>
<b>1</b>	Шестаков Михаил Викторович	Допирование оксида цинка литием и иттербием для конверсии ультрафиолетовой области солнечного спектра	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н, в.н.с. Баранов А.Н.	к.х.н., доц. Дроздов А.А., химич. ф-т МГУ
<b>2</b>	Корнейчук Светлана Александровна	Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата и полифосфатов кальция	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.	к.т.н., асс. Свентская Н.В., каф. вяжущих и композиционных материалов, РХТУ им. Д.И. Менделеева
<b>3</b>	Гаврилова Дарья Юрьевна	Синтез наноматериалов на основе диоксида титана для фотоэлектрохимического разложения воды	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р., асп. Гаврилов А.И.	к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е., Институт общей и неорг. химии им. Н.С. Курнакова РАН
<b>4</b>	Ларионов Дмитрий Сергеевич	Реакционно-связанные комплексы гидроксипапатит/ $\alpha$ -трикальциевый фосфат для тканевой инженерии	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии	к.х.н., доц. Путляев В.И., асп. Филиппов Я.Ю.	к.т.н. Лукина Ю.С., лаб. «Костный банк» ФГУ «Центральный институт травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова
<b>5</b>	Саматов Иван Германович	Коллоидные квантовые точки «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdS/ZnSe для светоизлучающих устройств	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Васильев Р.Б.	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н., каф. неорг. химии, химич. ф-т МГУ

# Аннотации магистерских диссертаций

## Создание чувствительных элементов газовых сенсоров на основе пористых пленок анодного оксида алюминия

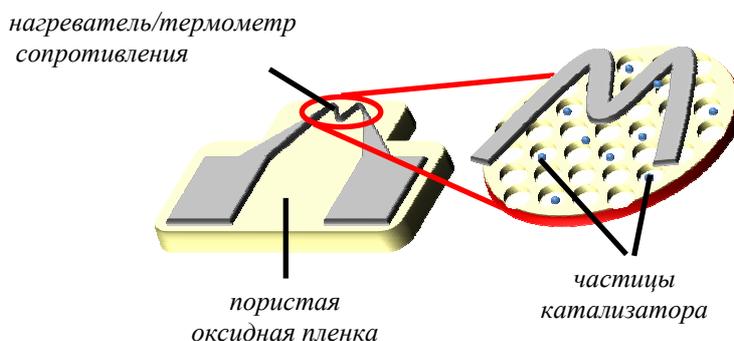
*Росляков И.В.*

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

Мониторинг горючих компонентов в атмосфере является чрезвычайно важной задачей для обеспечения безопасности на промышленных объектах, в шахтах, вблизи газопроводов, а также в бытовых условиях – в домах, оборудованных газовыми плитами или газовыми системами отопления. В настоящее время для измерения концентрации горючих газов, таких как метан и пропан широко используются терموкаталитические датчики пелисторного типа. К достоинствам данного вида изделий стоит отнести надежность, простоту конструкции, а также быстрдействие, высокую точность и чувствительность. Следует отметить и их недостаток – высокое энергопотребление – накладывающее серьезные ограничения на использование таких систем в портативных газовых анализаторах.

Для снижения энергопотребления в рамках данной работы предлагается оригинальный подход, связанный с переходом от традиционного способа производства термокаталитических сенсоров к тонкопленочной технологии (рис. 1). Предлагаемый подход понизит мощность, требуемую для нагрева чувствительного элемента до рабочей температуры, более чем на порядок, а также позволит снизить содержание драгоценных металлов в чувствительном элементе сенсора, и, следовательно, уменьшит себестоимость его производства. За счет внедрения частиц катализатора в поры оксидной матрицы ожидается увеличение срока службы термокаталитического сенсора до нескольких лет.

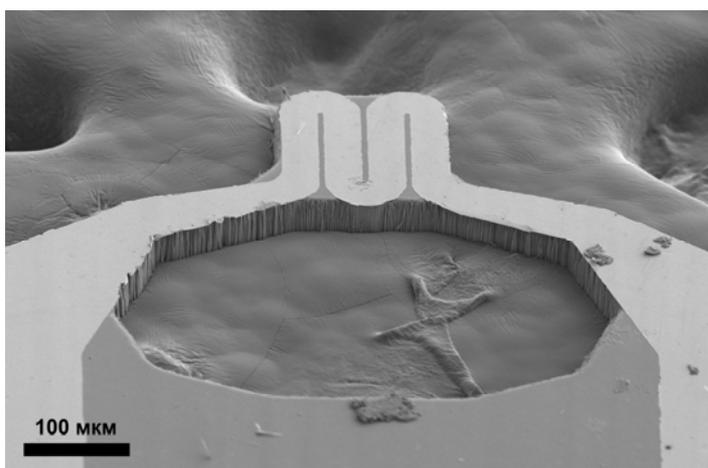
Формирование планарных чувствительных элементов для термокаталитического сенсора осуществляли с использованием совокупности современных технологических процессов, таких как анодное окисление, фотолитография и магнетронное напыление. На первой стадии на поверхности пористой оксидной пленки, полученной анодированием алюминия в 0,3 М  $C_2H_2O_4$ , формировали массив платиновых нагревателей в виде двумерных спиралей толщиной 100 нм по методике взрывной фотолитографии. Для создания оксидной основы чувствительного элемента литографический процесс проводили повторно, но уже с использованием другого шаблона. Незащищенный слой фоторезиста анодный  $Al_2O_3$  селективно растворяли, а затем удаляли остатки фоторезиста и Al основу.



**Рис. 1.** Схематическое изображение планарного чувствительного элемента термокаталитического газового сенсора на основе пористой плёнки анодного оксида алюминия.

В результате были получены отдельные чувствительные элементы площадью около  $5 \text{ мм}^2$  с сопротивлением Pt микронагревателя  $27 \pm 1 \text{ Ом}$  (рис. 2). Пористая структура анодного оксида алюминия остается стабильной в широком интервале температур вплоть до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нанесенный слой платины обладает высокой адгезией к оксидной плёнке, отслаивания нагревателя в процессе работы сенсора не наблюдается. Внедрение Pd/Pt катализатора в поры осуществляли путем пропитки оксидной матрицы хлоридными комплексами соответствующих металлов с последующим отжигом. Частицы катализатора размером  $\sim 20 \text{ нм}$  равномерно распределяются по всей толщине мембраны, не блокируя при этом каналы. Испытания сенсорных свойств полученных чувствительных элементов свидетельствуют, что их рабочее напряжение составляет  $1,8 \text{ В}$ , мощность около  $60 \text{ мВт}$ , а чувствительность  $6 \div 7 \text{ мВ/об. \% CH}_4$ . Температура платинового нагревателя в процессе работы не превышает  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом значительного дрейфа сопротивления не происходит, а чувствительный элемент выдерживает более  $10^5$  циклов нагрев/охлаждение без каких-либо структурных изменений.

Таким образом, в ходе работы получены планарные термокаталитические чувствительные элементы, которые по своим характеристикам не уступают существующим объёмным аналогам. Все использованные методики синтеза позволяют за один технологический цикл формировать нескольких сотен чувствительных элементов, что увеличивает воспроизводимость и снижает количество отбракованных изделий.



**Рис. 2.** Изображение Pt микронагревателя на поверхности оксидной основы чувствительного элемента (пастовая электронная микроскопия).

### Публикации студента:

1. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. *Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия* // **Российские нанотехнологии**, 2,009, 4, 3-4, 82-86.
2. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Lebedev V.A., Itkis D.M., Tretyakov Yu.D. *Calibrations gratings based on self-assembled anodic alumina porous films* // **ISJAEE**, 2009, 11(79), 86-89.
3. Grigoriev S.V., Chumakov A.P., Syromyatnikov A.V., Grigorieva N.A., Okorokov A.I., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Eckerlebe H. *Magnetic properties of a two-dimensional spatially ordered array of nickel nanowires* // **Physics of the Solid State**, 2010, 52, 5, 1011-1016.
4. Grigoriev S.V., Syromyatnikov A.V., Chumakov A.P., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Eckerlebe H. *Nanostructures: Scattering beyond the Born approximation* // **Phys. Rev. B**, 2010, 81, 125405.
5. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. *Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study* // **J. Appl. Cryst.**, 2010, 43, 531-538.
6. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Formation of multilayered Ni/Cu nanowires based on porous anodic alumina films* // **ISJAEE**, 2010, 8(88), 79-83.

7. Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Okorokov A.I., Eckerlebe H. *Two-dimensional spatially ordered arrays of cobalt nanowires: Polarized SANS study* // **Journal of Physics: Conference Series**, 2010, 247, 012033.
8. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Lukashina A.V., Chen S.-F., Liu C.-P., Tsirlina G.A. *Tuning the microstructure and functional properties of metal nanowire arrays via deposition potential* // **Electrochimica Acta**, 2011, 56, 5, 2378-2384.
9. Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Roslyakov I.V., Okorokov A.I., Eckerlebe H. *Magnetic properties of cobalt nanowires: Study by polarized SANS* // **Physica B**, 2011, 406, 2405-2408.
10. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Byelov D.V., Petukhov A.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. *The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pores Ordering in Anodic Films on Aluminum* // **J. Phys. Chem. C**, 2011, 115, 23726-23731.
11. Григорьев С.В., Григорьева Н.А., Напольский К.С., Чумаков А.П., Елисеев А.А., Росляков И.В., Эккерлебе Х., Сыромятников А.В. *Массивы взаимодействующих ферромагнитных нанонитей: исследование методом малоугловой нейтронной дифракции* // **Письма в ЖЭТФ**, 2011, 94, 678-684.
12. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Yu., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. *Origin of Long-Range Orientational Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum* // **Journal of Materials Chemistry**, 2012, DOI: 10.1039/c2jm31710a.
13. Напольский К.С., Валеев Р.Г., Росляков И.В., Лукашин А.В., Сурнин Д.В., Ветошкин В.М., Романов Э.А., Лысков Н.В., Укше А.Е., Добровольский Ю.А., Елисеев А.А. *Способ получения наноструктур полупроводника* // **Патент на изобретение № 2385835, 2010**. Приоритет от 23.10.2008 // Официальный бюллетень Федеральной службы по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. Москва: ФИПС 10.04.2010. Бюллетень № 10.
14. Napolskii K.S., Trubitsyn E.A., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Eckerlebe H. *The use of porous matrices for electrochemical growth of magnetic nanostructures* // **E-MRS 2007 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2007.
15. Росляков И.В. *Получение упорядоченного массива Co нанонитей на основе пористых пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород.
16. Росляков И.В. *Изучение эволюции пористой структуры пленок анодированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения* // **XV Международная конференция «Ломоносов»**, Москва, 2008.
17. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Anodic alumina films as a host material for preparation of magnetic nanowire arrays* // **MISM 2008**, Moscow, 2008.
18. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Sharp M., Eckerlebe H., Byelov D., Petukhov A.V. *Small Angle Neutron and X-ray Diffraction Study of Spatially Ordered Nanocomposites Based on Anodic Alumina Films* // **School on Condensed Matter Research «Probing the Nanometer Scale with Neutrons, Photons and Muons»**, Zuoz, Switzerland, 2008.
19. Napolskii K.S., Napolskaya A.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Sharp M., Eckerlebe H. *Polarized SANS study of highly ordered arrays of magnetic metal (Ni, Co) nanowires based on anodic alumina films* // **PNCMI 2008**, Tokai, Japan, 2008.

20. Росляков И.В., Напольский К.С. *Применение пленок пористого оксида алюминия для синтеза магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств* // **I Международная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества»**, Суздаль, 2008.
21. Росляков И.В., Напольский К.С. *Выбор оптимальных условий получения пленок пористого оксида алюминия и магнитных материалов на их основе* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2009.
22. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. *Выбор оптимальных условий получения пленок пористого оксида алюминия и магнитных материалов на их основе* // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009»**, Екатеринбург, 2009.
23. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Grigoriev S.V., Vassiliev S.Yu., Tsirlina G.A. *Templating of Electrodeposited Metals as a Tool to Control Functional Properties of Nanostructured Materials* // **5th Kurt Schwabe Symposium**, Erlangen, Germany, 2009.
24. Росляков И.В. *Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия* // **Материалы XIX Менделеевской конференции молодых учёных**, Санкт-Петербург, 2009.
25. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Determination of optimal conditions for preparation of magnetic materials based on anodic alumina membranes* // **Rusnanotech'09**, Moscow, 2009.
26. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Grigoriev S.V., Petukhov A.V. *Evolution of porous structure during formation of anodic alumina films: in-situ microradian XRD study* // **Rusnanotech'09**, Moscow, 2009.
27. Росляков И.В., Напольский К.С. *Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009.
28. Росляков И.В. *Формирование пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур на основе пленок анодного оксида алюминия* // **Международный молодежный научный форум «Ломоносов»**, Москва, 2010.
29. Росляков И.В., Напольский К.С. *Формирование пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур на основе плёнок анодного оксида алюминия* // **Материалы XX Менделеевской конференции молодых учёных**, Архангельск, 2010.
30. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Preparation of functional nanomaterials based on anodic alumina films* // **E-MRS 2010 Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2010.
31. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Капитанова О.О., Романчук А.Ю., Eliseev A.A. *The influence of metal microstructure on structure of anodic alumina films* // **Rusnanotech'10**, Moscow, 2010.
32. Росляков И.В., Напольский К.С., Капитанова О.О., Романчук А.Ю., Елисеев А.А. *Влияние микроструктуры металла на структуру пористых плёнок анодного оксида алюминия* // **X Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Звенигород, 2010.
33. Росляков И.В. *Влияние микроструктуры металла на структуру пористых плёнок анодного оксида алюминия* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2011.
34. Roslyakov I.V., Napolskii K.S., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Lukashin A.V., Grigoriev S.V. *The Kinetics and Mechanism of Long-Range Pores Ordering in Anodic Alumina*

- Films: a microradian X-ray diffraction study // 10<sup>th</sup> Summer School on Condensed Matter Research*, Zug, Switzerland, 2011.
35. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Петухов А.В. *Кинетика и механизм самоорганизации пористой структуры плёнок анодного оксида алюминия // Международная научная школа «Современная нейтронография: от перспективных материалов к нанотехнологиям»*, Дубна, 2011.
36. Росляков И.В., Петухов Д.И., Бойцова О.В., Напольский К.С. *Разработка наноструктурированных чувствительных элементов планарных газовых сенсоров на основе пленок пористого оксида алюминия // X Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»*, Звенигород, 2011.
37. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Петухов А.В. *Кинетика и механизм самоорганизации пористой структуры плёнок анодного оксида алюминия // XXIX всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике*, Московская область, 2011.
38. Росляков И.В., Петухов Д.И., Бойцова О.В., Напольский К.С. *Создание чувствительных элементов газовых сенсоров на основе пористых пленок анодного оксида алюминия // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»*, Москва, 2012.
39. Росляков И.В., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Исследование кристаллических материалов методом дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD) // II конференция молодых учёных по общей и неорганической химии*, Москва, 2012.

## **Материалы для высокоемких литий-ванадийоксидных аккумуляторов**

*Козьменкова А.Я.*

Руководитель: к.х.н., н.с. Иткис Д.М.

Создание литий-ионных аккумуляторы, удельная энергия которых достигает 100 – 180 Втч/кг, явилось одной из главных причин, позволивших обеспечить столь бурное развитие портативной электроники, без которой сложно представить сегодняшнюю жизнь – мобильные телефоны, ноутбуки, планшетные компьютеры, аудиоплееры и др. Тем не менее, использование современных литий-ионных аккумуляторов для питания более мощных устройств (смартфонов, мощного электроинструмента, электромобилей) оказывается проблематичным из-за недостаточно высоких удельных характеристик. До сих пор улучшение характеристик литий-ионных источников тока осуществлялось в основном путем технологических усовершенствований, однако удельные характеристики таких аккумуляторов уже подошли к своим теоретическим пределам, и для дальнейшего совершенствования необходима разработка новых электрохимических систем и материалов.

В настоящей работе в качестве замены графитового отрицательного электрода предлагается металлический литий, удельная емкость которого (3860 мАч/г) более чем в 10 раз превосходит удельную емкость графита (370 мАч/г). Для решения проблемы дендритообразования, происходящего при пересадении металлического лития в процессе заряда аккумулятора и приводящего к коротким замыканиям между электродами, в работе предпринят поиск полимерного электролита, который подавил бы рост дендритов. Предложена гель-полимерная система на основе сополимера поливинилиденфторида и политетрафторэтилена с добавлением тетраглима в качестве пластификатора и бис-трифторметилсульфонилимида лития (LiTFSI). Значения ион-

ной проводимости, которые удалось достичь, составляют  $10^{-5}$  См/см, с числом переноса  $\text{Li}^+$  0.4.

В качестве альтернативы традиционным материалам положительного электрода ( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ), удельная емкость которых не превышает 200 мАч/г, предложено использовать наноструктурированный  $\text{V}_2\text{O}_5$  (400 – 500 мАч/г). Оксид ванадия синтезировали методом гидротермальной обработки гидрогелей при 180°C. В процессе формирования геля в реакционную смесь добавляли  $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$ . Образующиеся после гидротермальной обработки кристаллы  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0.5 - 1.0$ ) обладают лентовидной морфологией и характеризуются средними значениями ширины и толщины 200 и 20 нм, соответственно (по данным АСМ). На основе анализа микрофотографий РЭМ реакционной смеси, извлеченной из автоклава на промежуточных этапах гидротермальной обработки, был предложен механизм роста лентовидных кристаллов, заключающийся в деламинации геля в результате уменьшения его мольного объема при отщеплении молекул воды.

Для создания материала положительного электрода на основе наноструктурированного  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  предложено использовать композиты с окисленным графитом. Показано, что оптимальное содержание окисленного графита в материале 10 масс. %. Полученный материал продемонстрировал крайне высокую удельную емкость 420 мАч/г при токе 100 мА/г (С/4) и хорошую стабильность при циклировании (до 50 циклов без потери емкости). Применение окисленного графита в качестве проводящей добавки дало возможность улучшить адгезию материала к токоснимающей основе электрода и уменьшить деградацию емкости, вызванную деламинацией активного материала.

#### **Публикации студента:**

1. Semenenko D.A., Kozmenkova A.Ya., Itkis D.M., Goodilin E.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Tretyakov Yu.D. *Growth of thin vanadia nanobelts with improved lithium storage capacity in hydrothermally aged vanadia gels* // **CrystEngComm**, 2012, 14, с. 1561-1567.
2. Козьменкова А.Я., Семененко Д.А., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Новые анизотропные наноструктурированные материалы на основе оксида ванадия для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов* // **II международная научная конференция «Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина»**, 2010, с. 836.
3. Козьменкова А.Я., Семененко Д.А., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Новые анизотропные наноструктурированные материалы на основе оксида ванадия для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, с. 33.

## **Электронное строение химически модифицированных углеродных наноструктур**

*Вербицкий Н.И.*

Руководитель: к.х.н., доц. Елисеев А.А., консультант: д.х.н. Яшина Л.В.

Графен – моноатомный слой  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода – обладает рядом уникальных физических свойств, которые могут найти применение в электронике будущего – транзисторы, прозрачные электроды, устройства на основе жидких кристаллов, суперконденсаторы и пр.

В данной работе были синтезированы образцы «квази-свободного» графена (quasi-free-standing graphene) и N-графена методом CVD. На первой стадии на полированный монокристалл W(111) методом молекулярно лучевой эпитаксии осаждалась пленка Ni(111) толщиной  $\sim 80\text{\AA}$ , на которой затем, в результате крекинга пропилена, или триазина, формировался монослой графена, или N-графена, соответственно. Для уменьшения взаимодействия графена с подложкой проводилось осаждение монослоя золота с последующей интеркаляцией под графен, что приводило к сдвигу  $C1s$  компоненты графена на 0.7 эВ в сторону меньших энергий связи. Полученные образцы графена были исследованы методами дифракции медленных электронов (LEED) на каждой стадии синтеза, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с угловым разрешением (ARPES) и спектроскопии поглощения (NEXAFS), которые свидетельствуют о монослойном эпитаксиальном росте графена [графен/1ML Au/Ni(111)/W(110)].

В ходе работы было исследовано влияние легирования, как донорного, так и акцепторного, на электронную структуру графена. Донорное легирование осуществлялось напылением атомами щелочных металлов (Li@графен, K@графен) в сверхвысоковакуумных условиях с последующей интеркаляцией, а также путем внедрения атомов азота непосредственно в решетку в процессе роста графена (N-графен). Исследование методом ARPES позволило изучить зонную структуру вблизи точки К зоны Бриллюэна и определить смещения уровня Ферми в результате легирования, которые составили 1,4 эВ для K@графена, 0,3 эВ для N-графена, 1,5 эВ для K@N-графена, 1,7 эВ для Li@N-графена. Акцепторное допирование графена осуществляли нанесением тонкого слоя ( $\sim 20\text{\AA}$ ) CuBr, что приводило к сдвигу  $C1s$  компоненты графена на 0.3 эВ в сторону меньшей энергии связи. Кроме того было выявлено отсутствие химического связывания графена с квазидвумерным кристаллом CuBr, характерное для квазиодномерных кристаллов выращенных в каналах одностенных углеродных нанотрубок, которое появляется вследствие частичной гибридизации  $Cu3d$  – и  $C2p_z$  – орбиталей в результате координационной ненасыщенности атомов меди в одномерных кристаллах.

#### Публикации студента:

1. Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *The electronic properties of SWNTs intercalated by electron acceptors* // **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, 2008, 40, 2283
2. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Zakalyukin R.M., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Chemical reactions within single-walled carbon nanotubes channels* // **Chemistry of materials**, 2009, 21, p.5001-5003
3. Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitsky N.I., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyuhin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. *Structure and electronic properties of AgX (X = Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes* // **Carbon**, 2010, V.48, Issue 10, pp 2708-2721
4. Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Zubavichus Y.V., Kleimenom E., Nachtegaal M. *Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X=Cl, Br, I) nanostructures* // **Carbon**, 2012, DOI: 10.1016/j.carbon.2012.04.046
5. Киселев Н.А., Елисеев А.А., Куршева В.В., Вербицкий Н.И., Кумсков А.С. Вячеславов А.С., Хатчисон Дж. *Диод на основе одностенной углеродной нанотрубки и способ его изготовления* // **Патент РФ №2414768**, 20.03.2011
6. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V.,

- Hutchison J.L. *1D nanocrystal growth in the channels of single-walled carbon nanotubes*. // **E-MRS 2007 Spring Meeting, Symp. M**, Strasbourg, France, 2007, M/P2.14 22, p.M-11.
7. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Growth of one-dimensional nanocrystals in the channels of single-walled carbon nanotubes* // **International Conference on Materials for Advanced Technologies, ICMAT 2007**, Symp. M, Singapore, 2007, p. a2490, MA-2-OR5.
  8. Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Impact of 1D nanocrystals grown in the channels of SWNTs on electronic properties of obtained nanostructures* // **8th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», IWFAС'2007**, Saint-Petersburg, Russia, 2007, p. 273, P223.
  9. Вербицкий Н.И., Елисеев А.А., Киселева Е.А. *Заполнение одностенных углеродных нанотрубок халькогенами (S, Se, Te) и сульфидами Cd и Pb* // **Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 11-14 апреля 2007.
  10. Вербицкий Н.И., Киселева Е.А. Чернышева М.В, Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Формирование одномерных структур халькогенов (S, Se, Te) и сульфидов (CdS, PbS) во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок*. // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, том 2, стр.161.
  11. Чернышева М.В, Вербицкий Н.И., Киселева Е.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Савилов С.В., Киселев Н.А., Жигалина О.М., Кумсков А.С., Крестинин А.В., Хатчисон Дж. *Синтез одномерных кристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, том 2, стр.601.
  12. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Synthesis and investigation of SWNTs intercalated by electron-donors and acceptors* // **GDR-I Nano-I Annual Meeting on Science and Applications of Nanotubes**, Autrans, France, 2007, P. I-7.
  13. Вербицкий Н.И., Чернышева М.В. *Метод рамановской спектроскопии: исследование электронной структуры композитов  $MX@OCUHT$  ( $M=Cd, Zn, Pb$ ;  $X=S, Se, Te$ )* // **Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
  14. Вербицкий Н.И. *Исследование физических свойств одностенных углеродных нанотрубок в аморфной оболочке пироуглерода ( $OCUHT@PY$ ) и интеркаляции иодидов  $Cu$  и  $Pb$  в их внутренние каналы* // **XVIII Менделеевский конкурс студентов-химиков**, Белгород, 2009
  15. Verbitskii N.I., Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Raman Spectroscopy: the Electronic Structure of Nanocomposites  $AB@SWNT$  ( $A=Cd, Zn, Pb, B=S, Se, Te$ )* // **3rd International Symposium «Detonation Nanodiamond: Technology, Properties and Applications»**, 2008, St Petersburg, Russia, P37
  16. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *The Investigation of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with Nanocrystals of Transition Metal Halogenides* // **E-MRS 2010 Spring Meeting**, 2010, Strasbourg, France
  17. Verbitskii N.I., Eliseev A.A., Vyacheslavov A.S., Tretyakov Yu.D. *The Investigation of Single-walled Carbon Nanotubes Filled with Nanocrystals of Silver and Copper Halides* // **Rusnanoforum'10**, 2010, Moscow, Russia

# Структура и свойства композитов на основе полиакрилонитрила и многостенных углеродных нанотрубок

Чеботаева Г.С.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Беркович А.К.

В настоящее время создание новых прекурсоров для углеродного волокна с улучшенными свойствами привлекает всё большее внимание исследователей. Так было показано, что армирование волокон полиакрилонитрила одностенными углеродными нанотрубками (ОСУНТ) приводит к значительному улучшению свойств. Композитные волокна обладают высокой прочностью, электропроводностью, низкой плотностью, инертностью к растворителям, термической стабильностью и низким коэффициентом усадки, что делает данный материал перспективным прекурсором для создания углеродного волокна. Однако синтез ОСУНТ сопряжен со значительными трудностями, которые делают материал на их основе слишком дорогостоящим. В свою очередь многостенные углеродные нанотрубки (МСУНТ) более доступны, дешевы, менее токсичны и лишь немногим уступают ОСУНТ в качестве армирующего материала.

Целью данной работы стало получение и исследование композитов на основе полиакрилонитрила и многостенных углеродных нанотрубок.

В рамках работы были получены и исследованы композитные плёнки ПАН/МСУНТ различного состава (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5, 2 и 2.4 масс. % МСУНТ). Было показано, что введение многостенных углеродных нанотрубок приводит к изменению структуры материала, что оказывает существенное влияние на процесс термической стабилизации ПАН. Заметное снижение степени кристалличности образцов, увеличение размеров аморфных областей и понижение суммарного теплового эффекта процесса термической стабилизации положительно сказывается как на равномерности протекания реакций, так и на выходе целевого продукта.

Самым перспективным представляется материал, содержащий 0,75 масс. % углеродных нанотрубок, наиболее ярко демонстрирующий все эффекты при минимальном содержании наполнителя.

## Публикации студента:

1. Чеботаева Г.С., Беркович А.К., Сергеев В.Г. *Исследование свойств композитов на основе полиакрилонитрила и многостенных углеродных нанотрубок* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012.
2. Kolesnik I.V., Chebotaeva G.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Optical and photocatalytic properties of N-doped mesoporous titanium oxide* // **E-MRS Spring Meeting**, Strasbourg, France, 2009, Symposium E, P3-69.
3. Kolesnik I.V., Chebotaeva G.S., Ovchinnikov A.V., Chernik A.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous titanium oxide and related nanocomposites for catalytic applications* // **NANO-2009**, Yekaterinburg, 2009, p. 334.
4. Вячеславов А.С., Лукацкая М.Р., Чеботаева Г.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Магнитные нанокompозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов* // **3-я всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009»**, Екатеринбург, 2009.
5. Чеботаева Г.С., Колесник И.В. *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином* // **XIX Менделеевский конкурс студентов-химиков**, 2009, Санкт-Петербург.
6. Чеботаева Г.С., Колесник И.В. *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином* // **XVI Международная научная кон-**

- ференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2009, Москва.**
7. **Чеботаева Г.С., Колесник И.В. Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином // Первый международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08, 2008, Москва.**
  8. **Вячеславов А.С., Чеботаева Г.С., Лукацкая М.Р., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. Магнитные нанокмозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов // Первый международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08, 2008, Москва.**
  9. **Чеботаева Г.С., Вячеславов А.С. Исследование химического и фазового состава нанокмозитов Fe/MCM-41, Co/MCM-41 и Fe<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>/MCM-41// XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2008, Москва.**
  10. **Чеботаева Г.С., Вячеславов А.С. Синтез наночастиц в порах MCM-41// XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2007, Москва.**

## **Исследование фотолюминесцентных свойств коллоидных растворов нанокристаллов кремния**

*Харин А.Ю.*

Руководители: д.ф.м.н. проф. Тимошенко В.Ю., м.н.с. Гонгальский М.Б.

Наноструктурированные полупроводники являются одним из объектов пристального внимания ученых всего мира. Наиболее широко распространенным полупроводником, используемым в производстве является кремний. Так как кристаллический кремний является непрямозонным полупроводником, вероятность поглощения и испускания квантов света с энергией близкой к ширине запрещенной зоны мала.

Однако кремний в виде наночастиц люминесцирует, причем квантовый выход фотолюминесценции (ФЛ) может достигать 50-70%. Причины столь эффективной ФЛ связаны с пространственным ограничением носителей заряда в нанокристаллах, что приводит к образованию метастабильных экситонов. Однако, применение таких нанокристаллов осложняется низкой стабильностью их люминесцентных свойств, а также получения стабильных водных суспензий. Способы стабилизации коллоидов кремниевых наночастиц, а также методы их получения изучены пока недостаточно подробно. Целью нашей работы является получение и стабилизация люминесцирующих дисперсий наночастиц кремния, полученных различными способами.

Кремниевые наночастицы были получены тремя методами: методом электрохимического травления монокристалла кремния в плавиковой кислоте, методом восстановления тетрабромсилана металлическим натрием в глине и методом лазерной абляции кремния в инертной атмосфере. Для модификации использовались образцы, полученные травлением. Модификация поверхности проводилась двумя способами: 1) взаимодействие с непредельным углеводородом (октодеценом) при активации светом, что давало образование Si-C связей на поверхности наночастиц; 2) покрытие частиц биосовместимым сополимером молочной и гликолиевой кислот (PLGA). Структура образцов исследовалась с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии, удельная площадь поверхности и размер пор определялись методом низкотемпературной адсорбции азота. Для анализа поверхности модифицированных частиц использовался метод ИК-спектроскопии. При измерении спектров фотолюминесценции пористого кремния возбуждение проводилось лазерным излучением с длинами волн 337, 364 и 532 нм.

В результате измерений было обнаружено, что при покрытии частиц PLGA происходит стабилизация водных суспензий наночастиц. При этом происходит разгорание фотолюминесценции. Обнаружено изменение спектров ФЛ со временем при выдерживании частиц, стабилизированных катионами ионной жидкости, на воздухе. Это указывает на отсутствие химической стабильности поверхности наночастиц. Установлено, что стабильные коллоиды получаются в октодецене. Изменение времен релаксации фотолюминесценции после возбуждения лазерным импульсом указывает на увеличение времени жизни экситонов в наночастицах, а значит на уменьшение числа дефектов на их поверхности.

Таким образом, в работе найдены способы получения стабильных люминесцирующих коллоидов кремниевых наночастиц.

#### **Публикации студента:**

1. Исмагилов Р.Р., Образцов А.Н., Харин А.Ю., Швец П.В. *Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим осаждением* // **Журнал Кристаллография**, 2010, 55, №3.
2. Gongalsky M.B., Kharin A.Yu., Zagorodskikh S.A., Osminkina L.A., Timoshenko V.Yu. *Photosensitized generation of singlet oxygen in porous silicon studied by simultaneous measurements of luminescence of nanocrystals and oxygen molecules* // **Journal of Applied Physics.**, 2011, 110, 013707.
3. Shestakov M.V., Baranov A.N., Tikhomirov V.K., Zubavichus Y.V., Kuznetsov A.S., Veligzhanin A.A., Kharin A.Yu., Rösslhuber R., Timoshenko V.Yu., Moshchalkov V.V. *Energy-transfer luminescence of zinc oxide/ ytterbium oxide nanocomposite* // **RSC advances**, 2012, submitted.
4. Харин А.Ю. *Получение и исследование биосовместимых кремниевых наночастиц со стабильными фотолюминесцентными свойствами* // **XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с 54
5. Харин А.Ю., Гонгальский М.Б., Тимошенко В.Ю. *Получение и исследование кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, с.28.
6. Харин А.Ю. *Получение и исследование биосовместимых кремниевых наночастиц со стабильными фотолюминесцентными свойствами* // **IV Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению развития ННС «Нанобиотехнология»**, 2011, с. 93.
7. Timoshenko V.Yu., Osminkina L.A., Gongalsky M.B., Kharin A.Yu., Tamarov K.P., Sviridov A.P., Galkin R.A., Andreev V.G., Solovyev V.V., Kudryavtsev A.A. *Porous silicon for theranostic applications: bioimaging, photo- and sonosensitizations* // **PSST-2012, Porous Semiconductors - Science and Technology Conference.**
8. Gongalsky M.B., Kharin A.Yu., Korolev S.A., Osminkina L.A., Timoshenko V.Yu. *Investigation of the photoluminescent stability of si nanoparticles in aqueous suspensions* // **PSST-2012, Porous Semiconductors - Science and Technology Conference.**

# Рост из газовой фазы и исследование эпитаксиальных гетероструктур, включающих оксиды со структурой перовскита

*Адаменков А.А.*

Руководитель: к.х.н., доц. Самойленков С. В.

Актуальной задачей современного материаловедения является разработка эффективных подходов к получению токонесущих ВТСП-лент 2-го поколения. В настоящее время эти проводники, основанные на сверхпроводимости соединений  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R$  – редкоземельный элемент), оказываются существенно дороже проводов из низкотемпературных сверхпроводников ( $\text{Nb-Ti}$ ,  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ ) и ВТСП-лент 1-го поколения на основе  $\text{Bi}$ -содержащих ВТСП. Уменьшение количества стадий создания ВТСП-провода 2-го поколения и их удешевление, при сохранении высоких критических характеристик провода является достойной материаловедческой задачей.

ВТСП-провод 2-го поколения представляет собой многослойное текстурированное покрытие на металлической ленте. Термодинамическая несовместимость металлической подложки из никелевого сплава со слоем сверхпроводника, содержащим медь в высокой степени окисления, обуславливает необходимость использования промежуточного (буферного) слоя. Проблема выбора оптимального буферного слоя или композиции буферных слоев, а также метода их нанесения, крайне актуальна. Благодаря своей простоте, архитектура буферных слоев  $\text{AMO}_{3-\delta}/\text{MgO}$  ( $A$  –  $\text{La}$ ,  $\text{Ba}$ ;  $M$  =  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) представляется перспективной, так как слой  $\text{MgO}$  препятствует окислению подложки кислородом, а кристаллическая ячейка перовскитного слоя  $\text{AMO}_{3-\delta}$  сходна ячейкой соединений  $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  как по структуре, так и по значению параметра кристаллической ячейки. Это соответствие способствует эпитаксиальному росту слоя ВТСП.

Целью данной работы является исследование особенностей роста методом МOCVD эпитаксиальных пленок  $\text{AMO}_{3-\delta}$  на  $(001)\text{MgO}/(001)\text{NiCrW}$ . В качестве буферных слоев для ВТСП состава  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  синтезированы как чистые пленки состава  $\text{AMO}_{3-\delta}$  ( $A$  =  $\text{La}$ ,  $\text{Ba}$ ;  $M$  =  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) так и ряд твердых растворов на их основе.

Эксперименты по осаждению пленок  $\text{AMO}_3$  проводили при температурах:  $T = 630\text{-}850^\circ\text{C}$ , давлении  $p = 10$  мбар, потоках  $\text{Ar}$  15 л/ч и  $\text{O}_2$  7,5 л/ч. Состав и структура пленок всесторонне исследовались методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов.

Большинство синтезированных пленок состава  $\text{LaMO}_{3-\delta}$  ( $M$  =  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ),  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ , а также твердых растворов  $\text{LaCoO}_{3-\delta}\text{-LaAlO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_{3-\delta}\text{-LaFeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaFeO}_{3-\delta}\text{-LaAlO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_{3-\delta}\text{-BaFeO}_{3-\delta}$ , являются преимущественно  $\langle 100 \rangle (001)$ -ориентированными, согласно данным рентгенофазового анализа и дифракции обратно отраженных электронов. В частности, в работе показано, что параметр псевдокубической ячейки соединений состава  $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$  изменяется линейно в интервале 3,80-3,94 Å при сохранении высокой текстуры полученных пленок. Получены твердые растворы в системе  $\text{LaMO}_{3-\delta}\text{-LaAlO}_3$  ( $M$  =  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ), что позволило получить слои близкие по характеристикам к  $\text{LaAlO}_3$  при относительно низких температурах роста. Показано, что микроструктура пленок твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  сильно зависит от состава, а образование наиболее гладких покрытий наблюдается при уровне замещения вблизи  $x = 0.2$ . Также, нами было показано, что тонкие пленки  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  разлагаются в условиях синтеза пленок ВТСП ( $T = 820^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{O}_2) = 1.2$  мбар).

На полученные буферные слои  $\text{AMO}_{3-s}/\text{MgO}$  (A – La, Ba; M = Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) осаждены эпитаксиальные пленки сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  с высокой степенью текстуры и сверхпроводящими свойствами.

#### **Публикации студента:**

1. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок со структурой перовскита на (001)MgO* // **XI конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с.1.
2. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование эпитаксиальных гетероструктур, включающих оксиды со структурой перовскита* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012, с.1.
3. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок со структурой перовскита на (001)MgO* // **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: наноматериалы и здоровье человека»** 2010, с.1.
4. Адаменков А.А. *Growth and investigation of perovskite thin films epitaxially grown on (001)MgO* // **Rusnanotech'10**, Moscow, Russia, 2010.
5. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок соединений со структурой перовскита на (001) MgO* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, с.2.
6. Адаменков А.А. *Исследование особенностей роста оксидных материалов для новых сверхпроводниковых лент методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD)* // **IX конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 2009, с.9.
7. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок соединений со структурой перовскита на (001) MgO* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, с.2.

## **Формирование металлических наноструктур при рентгеновском облучении растворов и гелей полиэлектrolитов**

*Дё В.В.*

Руководитель: д.х.н., с.н.с. Зезин А.А.

Полимерные системы, содержащие наночастицы металлов, являются материалами с уникальными каталитическими и электрофизическими свойствами. Свойства нанокompозитных материалов определяются размерами наночастиц и их пространственным распределением в образце. Поэтому разработка методов получения нанокompозитов с заданной структурой представляет высокую актуальность. В последние годы для синтеза наночастиц контролируемого размера широко применяются методы восстановления ионов металлов в полимерных суспензиях, мицеллярных растворах блок-сополимеров и растворах разветвленных макромолекул.

Целью работы было исследование возможностей использования радиационно-химических методов для получения нанокompозитных материалов на основе полимерных систем различного типа. Преимуществом этих методов является возможность контролировать процессы восстановления, варьируя параметры облучения. Задачи работы состояли в получении экспериментальной информации об особенностях формирования наночастиц меди в растворах и гелях полиэлектrolитов при действии рентгеновского излучения.

Для исследования условий, контролирующих соотношение процессов генерации и роста наночастиц и их пространственной организации, были использованы следующие системы: растворы линейных и звездообразных макромолекул полиакриловой кислоты (ПАК), мицеллярные растворы блок-сополимера ПАК-полистирол (ПС), суспензии на основе полиаллиламина и ПАК и гидрогели на основе ПАК и полиэтиленimina (ПЭИ). Восстановление ионов металлов и получение наночастиц проводили с использованием рентгеновского излучения. Полученные образцы исследовали методами оптической и ЭПР-спектроскопии, просвечивающей и атомно-силовой микроскопии, методом динамического светорассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Действие рентгеновского излучения с максимальной энергией от 20 до 33 кэВ приводит к формированию металлических наноструктур в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты. Растворы звездообразных макромолекул ПАК обеспечивают получение наночастиц с относительно узким распределением по размерам, при этом размеры наночастиц определяются молекулярной массой ПАК (в макромолекулах с 5 лучами образуются наночастицы размером 1-1.4 нм, а в макромолекулах с 21 лучом 1.6-2.8 нм). В блок сополимерах ПАК-ПС наблюдаются микрофазные структуры, генерированные наночастицы локализованы в микродоменах ПАК. В пленках интерполиэлектролитных комплексов ПАК-ПЭИ наблюдалось образование наночастиц в приповерхностном слое пленки. Размер частиц варьировался от 5 до 70 нм и определялся дозой облучения и параметрами рентгеновского излучения.

Показано, что действие рентгеновского излучения приводит к эффективному восстановлению ионов меди и формированию наночастиц в растворах, суспензиях и гидрогелях ПАК. Получены композиты с различным пространственным распределением наночастиц в полимерной матрице. Установлено, что разбавленные растворы звездообразных макромолекул ПАК и мицеллярные растворы блок-сополимеров могут выступать как микроконтейнеры для сборки металлических наночастиц.

#### **Публикации студента:**

1. De V.V., Pomerantseva E.A., Filippov Ya.Yu., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Thermal stability of a protonated form of  $Ba_6Mn_{24}O_{48}$  tunnel phase* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology**, 2008, No. 1 (57), P. 34-38.
2. De V.V., Pomerantseva E.A., Grigorieva A.V., Skundin A.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu. D. *Synthesis, chemical modification and electrochemical behavior of layered sodium manganese dioxide* // **Mendeleev Commun.**, 2009, V. 19, No. 4, P. 187-189.
3. Дё В.В., Померанцева Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А. *Получение нанотрубок  $MnO_2$  и исследование их электрохимических характеристик* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008.
4. Дё В.В. *Формирование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов меди и серебра в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010.
5. Дё В.В., Зезин А.А., Фельдман В.И., Белопушкин С.И. *Формирование наночастиц меди при радиационно-химическом восстановлении ионов меди в разбавленных растворах звездообразных макромолекул полиакриловой кислоты* // **Вторая Всероссийская школа-конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты**, 2010, P. 86.
6. Дё В.В., Жукова А.А., Зезин А.А. *Формирование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов меди и серебра в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта* // **Баховские чтения по радиационной химии**, 2010, с. 10.
7. Дё В.В., Зезин А.А., Фельдман В.И., Белопушкин С.И., Данченко А.В. *Формирование наноструктур при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов в*

## **Управление микроструктурой сферических частиц диоксида титана с использованием термической и гидротермальной обработки**

*Меледина М. А.*

Руководитель: к.х.н., доц. Гаршев А. В.

Уникальные физико-химические свойства диоксида титана позволяют использовать этот материал при создании фотонных кристаллов, электродов для аккумуляторов и солнечных батарей, в качестве катализаторов и фотокатализаторов, материала сорбентов колонок жидкостной хроматографии. Каждое из направлений применения накладывает ограничения на микроструктурные характеристики диоксида титана, которые в свою очередь определяют эффективность того или иного применения. К примеру, для применения материала в качестве высокоэффективных сорбентов к материалу предъявляют следующие требования: частицы должны обладать сферической формой, отклонение от среднего размера частиц не должно превышать 20-30%, материал должен обладать высокой удельной площадью поверхности (более 50 м<sup>2</sup>/г), развитой пористой структурой с размером пор от 5 до 50 нм и активной поверхностью.

Таким образом, целью настоящей работы является получение сферических частиц диоксида титана заданного размера с требуемым размером составляющих их кристаллитов при сохранении высоких значений удельной площади поверхности. Для достижения поставленной цели нами было определено влияние температурной и гидротермальной обработки на размеры и фазовый состав кристаллитов, формирующих сферические частицы диоксида титана; определены скорости кристаллизации аморфного материала сферических частиц при изотермических выдержках; установлены зависимости размеров и фазового состава кристаллитов от состава сольвата и условий гидротермальной обработки.

Синтез сферических частиц осуществлялся по реакции гидролиза *n*-бутилата титана в среде абсолютированного этилового спирта. Полученные таким образом сферические частицы гидратированного оксида титана, затем подвергали термической или гидротермальной обработке. Все полученные образцы анализировали методами РЭМ, ПЭМ, РФА, ДСР, ТГА. Необработанные образцы обладают удельной площадью поверхности ~250 м<sup>2</sup>/г и средним размером пор менее 3 нм. Варьируя параметры синтеза мы получали сферические частицы размером от 150 нм до ~5 мкм, с распределением частиц по размерам от 8 до 50%. В случае термической обработки кристаллизация диоксида титана сопровождается потерей воды и определяется кинетическими параметрами этого процесса, зависит от скорости нагрева и времени термообработки. Так, при температуре 275°C образование фазы анатаза фиксируется РФА после выдержки в течение 12 ч, а при повышении температуры до 350°C кристаллизация происходит непосредственно в процессе нагрева до указанной температуры. Термообработка позволяет регулировать размер ОКР материала в пределах 15-50 нм, при сохранении внешне гладкой поверхности сферических частиц и неконтролируемым распределением пор по размеру. Гидротермальную обработку проводили в водной, водно-спиртовой, водно-аммиачной или водно-спиртово-аммиачной среде. В этом случае сферические частицы сформированы кристаллитами со структурой фаз анатаза и брукита. Сферические

частицы после гидротермальной обработки сохраняют высокую удельную площадь поверхности при размерах кристаллитов от 4 до 15 нм.

Изучение микроструктуры материалов после гидротермальной обработки позволяет предполагать, что при варьировании среды и времени гидротермальной обработки можно контролируемо формировать агрегаты сферической формы с заданным размером кристаллитов и высокими значениями удельной площади поверхности.

#### **Публикации студента:**

1. Smirnov E. A., Meledina M. A., Garshev A. V., Chelpanov V. I., Frost S., Wieneke J. U., Ulbricht M. *Grafting of titanium dioxide microspheres with temperature responsive polymer via surface-initiated atom transfer radical polymerization without use of silane coupling agents* // **Polymer International**, подготовлено к печати.
2. Матвеева М. А., Смирнов Е. А., Челпанов В. И., Гаршев А. В. *Синтез и свойства субмикронных сферических частиц диоксида титана с высокими значениями площади удельной поверхности*// **8 Курчатовская молодежная научная школа**, Москва, 2010.
3. Garshev A. V., Smirnov E. A., Chelpanov V. I., Matveeva M. A. *Synthesis and properties of equigranular spherical TiO<sub>2</sub>* // **Second Japanese-Russian young scientists conference on nano-materials and nano-technology**, Japan, 2010.
4. Матвеева М.А., Гаршев А.В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза бутилата титана в растворах этиловый спирт- вода* // **XX Менделеевская конференция молодых ученых**, 2010, с. 73
5. Матвеева М.А., Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Гаршев А. В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2010.
6. Smirnov E.A., Matveeva M.A., Chelpanov V.I., Garshev A.V. *Synthesis and properties of titania microspheres consisted of nanoparticles with high specific surface area* // **EMRS 2011 Spring Meeting**, France, 2011.
7. Smirnov E.A., Matveeva M.A., Chelpanov V.I., Garshev A.V. *Titania spherical particles with high specific surface area: preparation and properties* // **XI International Conference on Nanostructured Materials NANO**, Rhodes, Greece, 2012
8. Гаршев А.В., Челпанов В.И., Матвеева М.А., Смирнов Е.А. *Получение монодисперсных микросфер диоксида титана методом гидролиза н-бутилата титана и изучение их свойств* // **Четвертая всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2011»**, Москва, 2011.
9. Матвеева М. А., Смирнов. Е. А., Челпанов В. И., Гаршев А. В. *Синтез и исследование свойств сферических частиц диоксида титана с высокой удельной площадью поверхности* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, Звенигород, 2011
10. Смирнов Е.А., Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Сферические частицы диоксида титана с высокой площадью удельной поверхности: получение и свойства* // **XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2011.

# Влияние эрбия на морфологию и оптические свойства коллоидных квантовых точек CdSe

*Золотых А.Н.*

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Дорофеев С.Г.

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой наночастицы полупроводника, покрытые слоем поверхностно-активного вещества. Благодаря своим уникальным оптическим свойствам, они могут находить широкое применение в качестве биологических меток и использование в оптоэлектронных устройствах. Легирование квантовых точек переходными и редкоземельными элементами позволит модифицировать их оптические свойства. Так, максимум люминесценции иона эрбия приходится на длину волны 1,55 мкм, что соответствует второму окну прозрачности в устройствах оптоволоконной связи. Но в силу того, что ионы эрбия обладают малым коэффициентом экстинкции, то помещение эрбия в квантовую точку, обладающую сильной поглощающей способностью, значительно усиливает излучение атомов эрбия.

Целью работы было выявить влияние эрбия на оптические свойства и морфологию квантовых точек CdSe. Задачей работы были разработка метода синтеза квантовых точек с примесью эрбия, выявления состояния нахождения эрбия и влияние его на оптические свойства коллоидных квантовых точек.

Квантовые точки были синтезированы методом горячего инжектирования триоктилфосфинселенида в раствор, содержащий прекурсоры эрбия и кадмия. В качестве прекурсоров были использованы олеат и гексадекантиолят эрбия и кадмия. Варьировалось количество вводимого прекурсора эрбия, а также температура синтеза. Полученные точки были стабилизированы олеиновой кислотой и образовывали устойчивые коллоидные растворы в неполярных растворителях.

Замечено существенное изменение спектра люминесценции квантовых точек, легированных эрбием по сравнению с нелегированными. С увеличением содержания эрбия в растворе у образцов происходит уменьшение интенсивности экситонной люминесценции в видимой области спектра, при этом увеличивается интенсивность ИК-полосы излучения, связанная с дефектами. Также наблюдается скачкообразное расщепление экситонного пика при росте содержания эрбия. По данным просвечивающей электронной микроскопии образцы, полученные при добавлении небольших количеств эрбия, не отличаются по форме частиц от образцов нелегированного CdSe. Однако при концентрации эрбия свыше 10% относительно кадмия наблюдается образование тетраподных частиц. По-видимому, происходит блокирование определенных граней растущих точек примесью, в то время как другие грани продолжают свой рост. По данным EXAFS и XANES спектроскопии можно предположить, что ионы эрбия находятся на поверхности наночастиц, окруженные атомами кислорода.

Выявлено влияние эрбия на морфологию и оптические свойства наночастиц. Повышенные концентрации эрбия вызывают рост тетраподных наночастиц, при этом эрбий адсорбируется на поверхности квантовой точки. Эрбий значительно изменяет характер люминесценции квантовых точек.

## **Публикации студента:**

1. Дорофеев С.Г., Лебедев А.И., Случинская И.А., Ерко А., Золотых А.Н., Котин П.А. *Локальное окружение и зарядовое состояние атомов галлия и эрбия в легированных квантовых точках CdSe* // VIII национальная конференция «Рентгеновское синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии», 2011.
2. Дорофеев С.Г., Золотых А.Н., Целиков Г.И. *Длинноволновая люминесценция нанокристаллов CdSe, вызванная примесью эрбия* // **Международная молодежная на-**

- учно-техническая конференция «Люминесцентные процессы в конденсированных средах», 2011, с. 54.
3. Дорофеев С.Г., Золотых А.Н. Синтез и исследование свойств коллоидных квантовых точек  $Cd(Er)Ee$  и  $Cd(Er,Cu)Se$  // V всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире», 2011, с. 215.
  4. Дорофеев С.Г., Золотых А.Н., Целиков Г.И. Синтез коллоидных квантовых точек  $CdSe$  легированных эрбием // IV всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011», 2011, с. 58.
  5. Дорофеев С.Г., Винокуров А.А., Знаменков К.О., Кузнецова Т.А., Тананаев П.Н., Золотых А.Н., Бубенов С.С., Доценко А.С., Котин П.А., Мордвинова Н.Е., Сачкова Т.Ю. Коллоидные нанокристаллы легированных полупроводников // IV всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2011», 2011, с. 28.
  6. Дорофеев С.Г., Золотых А.Н. Синтез и исследование свойств коллоидных квантовых точек  $Cd(Er)Se$  и  $Cd(Er,Cu)Se$  // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011.
  7. Золотых А.Н., Чижов А.С., Яценко О.Б., Гидрохимический синтез высокодисперсных халькогенидных композиций и создание на их основе высокоэффективных фото- и термоэлектрических преобразователей // VII Всероссийская конференция - школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 2009, с.375.
  8. Яценко О.Б., Шульгин В.А., Дуванова О.В., Попов А.Н., Чижов А.С., Золотых А.Н. Распределение компонентов при охлаждении водных растворов изопропилового спирта // VII Всероссийская конференция - школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 2009, с. 392.
  9. Яценко О.Б., Шульгин В.А., Дуванова О.В., Попов А.Н., Чижов А.С., Золотых А.Н. Фазовые превращения в водных растворах изопропилового спирта при температурах ниже  $0^{\circ}C$  // «Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация», 2009, №2, с. 70.
  10. Яценко О.Б., Чижов А.С., Золотых А.Н., Гидрохимический синтез высокодисперсных композиций для фото- и термоэлектрических устройств // XIII Национальная конференция по росту кристаллов, 2008, с. 411.

## **Синтез и изучение фотокаталитической активности мезопористого $TiO_2$ с металлическими наночастицами**

*Лебедев В.А.*

Руководитель: к.х.н., доц. Гаршев А.В.

В настоящее время ведется активный поиск и изучение фотокатализаторов, обладающих высокой фотокаталитической активностью (ФКА). Нанесение наночастиц металлов на поверхность оксида титана является одним из наиболее перспективных способов повышения эффективности фотокаталитического разложения органических соединений, поскольку позволяет воздействовать на спектр поглощения катализатора и изменять динамику носителей заряда.

Целью данной работы является получение эффективных фотокатализаторов на основе мезопористого диоксида титана путём осаждения наночастиц Au, Ag, Cu и их сплавов на его поверхность. Выбор Au, Ag, Cu и их сплавов в качестве металлического компонента был обусловлен достаточно высокой устойчивостью этих металлов к окислению на воздухе в нанокристаллическом состоянии. Кроме того, они обладают высокой проводимостью, и для них характерно наличие пика плазмонного резонанса, лежащего в видимой области. Также предполагалось, что варьирование состава

сплавов позволит получить наночастицы с различным положением уровня Ферми, влияющим на динамику носителей заряда на границе металл-полупроводник.

В ходе работы была отработана методика измерения ФКА, синтезирован мезопористый диоксид титана, проведено осаждение на его поверхность металлических наночастиц различного состава. Затем было проведено измерение ФКА полученных образцов и сопоставлено изменение фотокаталитической активности с появлением интерфейса металл-полупроводник и с изменением спектра поглощения.

Мезопористый  $\text{TiO}_2$  был получен по методике темплатного синтеза путём гидролиза *n*-бутилата титана в подкисленном растворе ПАВ Pluronic P123 с последующим отжигом в кислороде. Для осаждения наночастиц образец оксида титана пропитывали раствором прекурсоров ( $[\text{Au}(\text{NH}_3)_3\text{OH}](\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и их смесей), затем выдерживали 4 часа при  $\text{pH}=5$  и температуре  $50^\circ\text{C}$ . После осаждения образцы высушивали сублимационной сушкой и отжигали в токе водорода, что приводило к формированию наночастиц металлов. Это приводило к закономерному изменению спектра поглощения — на нём проявлялся широкий пик в видимой области.

Для измерения ФКА в ходе данной работы была собрана установка, состоящая из кварцевого реактора, из которого постоянно производится отбор пробы, и проточной системы спектрофотометрического измерения. Данная система позволяет регистрировать спектр поглощения суспензии каждые 5 секунд, оптическая схема делает возможным работу с различными концентрациями красителя. Кварцевый реактор обеспечивал равномерное и воспроизводимое перемешивание суспензии и позволял варьировать условия при измерении ФКА. Для работы с большими массивами данных, получаемых в ходе эксперимента, была написана программа, проводящая обработку спектров в автоматическом режиме.

Исследование ФКА полученных образцов показало, что осаждение металлических наночастиц на поверхность оксида титана позволяет заметно увеличить его ФКА при воздействии УФ (с  $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} \text{ мг}^{-1}$  до  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} \text{ мг}^{-1}$  в случае наночастиц AuAg 1:2), но при этом фотокаталитическая активность образцов при облучении видимым светом остаётся низкой. Данное явление можно объяснить тем, что нанесение наночастиц металла оказывает значительное влияние на процессы разделения носителей заряда и их последующего переноса, при этом зонная структура полученного материала (металл-полупроводник) не позволяет эффективно генерировать носители заряда под воздействием видимого света.

#### **Публикации студента:**

1. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Romanchuk A.Yu., Kapitanova O.O., Mankevich A.S., Lebedev V.A., Eliseev A.A. *Origin of Long-Range Orientational Pore Ordering in Anodic Films on Aluminum* // **Journal of Materials Chemistry**, 2012, Accepted Manuscript (DOI: 10.1039/C2JM31710A)
2. Blednov A.V., Gorbenko O.Yu., Samoilenkov S.V., Amelichev V.A., Lebedev V.A., Napolskii K.S., Kaul A.R. *Epitaxial Calcium and Strontium Fluoride Films on Highly Mismatched Oxide and Metal Substrates by MOCVD: Texture and Morphology* // **Chemistry of Materials**, 2010, 22, 175-185.
3. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Лебедев В.А., Иткис Д.М., Третьяков Ю.Д. *Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology**, № 11 (79) 2009
4. Shaporev A.S., Ivanov V.K., Lebedev V.A., Churagulov B.R., Tret'yakov Yu.D. *Photocatalytic activity of nanodispersed zinc oxide synthesized by hydrothermal microwave route* // **Doklady Chemistry**, Volume 434, Number 1 (2010), 223-225
5. Lebedev V.A., Gavrilov A.I., Shaporev A.S., Ivanov V.K., Churagulov B.R., Tret'yakov Yu.D. *Hydrothermal and Hydrothermal–Microwave Syntheses of Oriented Nanorods of*

- Zinc Oxide on an ITO Substrate* // **Doklady Chemistry**, Volume 444, Number 1 (2012), 117-119
6. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р., *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием различных подложек* // **Перспективные материалы**, 2008, специальный выпуск (6), часть 2, с. 30-34.
  7. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез и исследование наноструктур на основе оксида цинка* // **6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»**, Воронеж, 2007, стр.144
  8. Лебедев В.А., Шапорев А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур на основе оксида цинка* // **7 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»**, Воронеж, 2009, с.230-231
  9. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием подложек* // **Всероссийская конференция «Химия твёрдого тела и функциональные материалы»**, Екатеринбург, 2008, с.217
  10. Лебедев В.А., Шапорев А.С., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка на подложках из ITO* // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2009»**, Екатеринбург, 2009, с. 663-664
  11. Лебедев В.А., Шапорев А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур на основе оксида цинка* // **IX Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы, нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, стр. 41
  12. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Влияние параметров гидротермального синтеза на свойства наноструктур оксида цинка* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных**, Санкт-Петербург, 2009, стр.73
  13. Лебедев В.А. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка* // **XX Менделеевская конференция молодых ученых**, Архангельск, 2010, стр.34
  14. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез и исследование наноструктур оксида цинка* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
  15. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка на кремниевых подложках* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008
  16. Лебедев В.А., Шапорев А.С., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез упорядоченных массивов оксида цинка на подложках из ITO* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009
  17. Ефремова М.В., Лебедев В.А., *Влияние скорости нагрева на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным методом* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2010
  18. Lebedev V.A., Shur V.Ya., Kuznetsov D.K., Mingaliev E.A. *Polarisation reversal induced by heating-cooling cycles in MgO doped lithium niobate crystals* // **ISAF ECAPD PFM**, Aveiro, Portugal, 2012.

# Транспорт носителей заряда в химически модифицированном нанокристаллическом SnO<sub>2</sub>

Чижев А.С.

Руководитель: д.х.н., доц. Румянцева М.Н.

Исследованные в данной работе материалы на основе нанокристаллического (размер кристаллитов 3-4 нм) SnO<sub>2</sub> находят применение для использования в газовых сенсорах резистивного типа. Модификация поверхности SnO<sub>2</sub> широко применяется в целях повышения селективности сенсоров и снижения их рабочей температуры. Однако многие вопросы, относительно влияния различных модификаторов на электрофизические свойства нанокристаллического диоксида олова остаются открытыми.

Цель настоящей работы заключалась в установлении механизма проводимости и влияния модификаторов на проводимость нанокомпозитов SnO<sub>2</sub>/Mod (Mod=RuO<sub>x</sub>, NiO, Au) из измерений на переменном токе. Достижение цели предполагало решение следующих задач: 1) Синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub>, модификация его Ru, Ni, Au; 2) Определение состава и структуры синтезированных материалов; 3) Исследование электрических свойств нанокомпозитов методом спектроскопии импеданса.

Синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub> проводили золь-гель методом, при нейтрализации SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O аммиаком в водном растворе. Порошок SnO<sub>2</sub> пропитывали растворами прекурсоров – Ru(Asac)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HAuCl<sub>4</sub>, затем отжигали на воздухе при температуре, необходимой для разложения прекурсоров. Структура и размер кристаллитов SnO<sub>2</sub> были исследованы методом рентгеновской дифракции, качественный и количественный состав образцов определён методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для исследования методом спектроскопии импеданса порошки были спрессованы в таблетки. Измерения проводили в диапазоне частот от 10 Гц до 3 МГц при температуре 200°C в токе сухого воздуха.

При исследовании состава нанокомпозитов было показано, что рутений образует смесь оксидов RuO<sub>2</sub> и RuO<sub>3</sub>, никель – оксид NiO, а золото содержится в металлическом состоянии. Для описания частотной зависимости проводимости нанокомпозитов была применена перколяционная модель «случайных барьеров», описывающая прыжковый транспорт в неупорядоченных системах. Были определены значения удельной проводимости нанокомпозитов; показано, что в случае SnO<sub>2</sub>/NiO значительное уменьшение проводимости (на порядок) может быть обусловлено понижением уровня Ферми в кристаллитах SnO<sub>2</sub> вследствие контакта двух полупроводников с различной работой выхода электрона.

Согласно проведённым исследованиям, транспорт электронов в нанокомпозитах в значительной степени определяется прыжковой проводимостью. Для интерпретации данных по влиянию модификаторов на удельную проводимость нанокомпозитов предложено рассматривать изменение проводимости в соответствии с изменением уровня Ферми материала матрицы. Данные об относительном изменении уровня Ферми могут быть получены методом РФЭС.

## Публикации студента:

1. Яценко О.Б., Чижев А.С., Попов А.Н., Шульгин В.А. *Особенности фазовых превращений в водных растворах изопропилового спирта* // **Коллоидный журнал**, 2012, 74, №1, 131-134
2. Яценко О.Б., Чижев А.С., Золотых А.Н. *Гидрохимический синтез высокодисперсных композиций для фото- и термоэлектрических устройств* // **XIII Национальная конференция по росту кристаллов**, Москва, 2008, стр.411.

3. Чижов А.С., Золотых А.Н., Яценко О.Б. *Гидрохимический синтез высокодисперсных халькогенидных композиций и создание на их основе высокоэффективных фото- и термоэлектрических преобразователей* // **VII Всероссийская конференция-школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении. Индустрия наносистем и материалы»**, Воронеж, 2009, стр.375-376.
4. Чижов А.С. *Исследование нанокристаллических материалов на основе SnO<sub>2</sub>, модифицированного Pd и Ru, методом спектроскопии импеданса* // **XVIII Международная конференция аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2011
5. Чижов А.С. *Транспорт носителей заряда в химически модифицированном нанокристаллическом SnO<sub>2</sub>* // **XIX Международная конференция аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2012.

## **Стандартизация условий регистрации и обработки спектров ЯМР биожидкостей**

*Шеберстов К.Ф.*

Руководитель: д.х.н., проф. Сергеев Н.М.

<sup>1</sup>H ЯМР спектроскопия является распространенным методом для быстрого и эффективного анализа сложных смесей, таких как биологические жидкости. Информативность этого метода позволяет применять его в области метабономики для выявления реакций живого организма на внешние воздействия, регистрируя при этом «метаболический отклик организма». <sup>1</sup>H ЯМР эксперимент не требует длительной пробоподготовки, является неинвазивным методом, а также он позволяет обнаруживать и количественно определять десятки компонентов исходной смеси. Таким образом, по результатам ЯМР анализа биожидкостей можно проводить диагностику организма, отслеживать реакции на воздействия лекарственных препаратов в динамике.

Состав биологических жидкостей зависит от множества внешних факторов. В данной работе проводились исследования плазмы и сыворотки крови, а также мочи лабораторных крыс. Это позволило контролировать условия содержания животных и стандартизировать процедуру отбора жидкостей, приготовления и хранения образцов. Однако положения и интенсивности сигналов в ЯМР спектрах зависят также от условий проведения эксперимента (выбора импульсной последовательности и настройки параметров, pH раствора, температуры и т.д.). Чтобы спектры можно было сравнивать друг с другом, все параметры должны быть строго стандартизированы.

Основной компонентой любой биологической жидкости является вода, сигнал которой необходимо удалить из спектра. Поэтому в ходе работы на тестовых образцах аминокислот, растворенных в воде, были отработаны различные импульсные ЯМР методики с подавлением сигнала растворителя (presaturation, NOESY presat, WATERGATE, WET). Для образцов плазмы и сыворотки крови также бывает необходимо наряду с сигналом воды подавить чрезмерно широкий профиль сигналов от макромолекул. Для этого были подобраны оптимальные параметры и зарегистрированы спектры CPMG.

В метабономических исследованиях часто используются методы многомерной статистики (PCA, PLS, и др.) для обработки спектральных массивов с целью выявления групп в когорте образцов. Но при таком подходе возникает трудность, так как оказалось, что даже при самой тщательной стандартизации химические сдвиги сигналов

все же немного варьируются от спектра к спектру. В данной работе для решения этой проблемы использовался алгоритм обработки ЯМР спектров *icoshift*.

В результате работы зарегистрированы и обработаны спектры 110 образцов мочи крыс, а также спектры плазмы крови от 44 крыс (с группами контроля и почечной гипертензией). Спектры мочи содержат гораздо большее количество интерпретируемых сигналов, которые можно интегрировать для проведения количественного анализа. Однако мы показали, что состав мочи чрезвычайно чувствителен к любым воздействиям на организм. Тогда как метаболический профиль плазмы крови достаточно постоянен и может быть использован в диагностических и фармакологических исследованиях.

Также впервые было проведено исследование спектров  $^1\text{H}$  ЯМР плазмы/сыворотки крыс на вход и выход из почки и сердца. Образцы артериальной и венозной крови были приготовлены научной группой из ФФМ МГУ на кафедре фармакологии. Нами был произведен подробный анализ этих спектров, выполнено отнесение сигналов. Сравнение полученных спектров позволяет достоверно отслеживать конкретные изменения метаболизма, происходящего непосредственно в органе.

#### **Публикации студента:**

1. Chertkov A.V., Podgorsky V.V., Sheberstov K.F., Poltanova A.V., Simonenko E.Yu., Sergeyev N.M. *Metabonomics study of human amniotic fluid and embryo culture media // XIII International Youth Scientific School «Actual problems of magnetic resonance and its application»*, 2010, 72-75.
2. Сергеев Н.М., Шеберстов К.Ф., Торочешников В.Н., Сергеева Н.Д. *ЯМР-спектроскопия, метабономика и биофармацевтика // «Ученые Записки Казанского Университета»*, 2012 (в печати).
3. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков Ю.Д., Алфимов М.В. *Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке // «Российские нанотехнологии»*, 2010, Т.5., № 5-6, с. 54-59.
4. Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Гольдт А.Е., Сеницкий А.С., Яковлев В.Ю., Трефилова Л.Н. *Синтез и свойства нанокристаллического CsI // «Неорганические материалы»*, 2011 Т.47, № 9, с. 1137–1142.
5. Chertkov A., Trashin S., Podgorsky V., Poltanova A., Sheberstov K., Sergeyev N., Kalabin G. *High resolution NMR spectroscopy as a new method in medicine diagnostics and biochemical research. Metabonomics study of human amniotic fluid and embryo culture media // Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter the 7 meeting: «NMR in Heterogeneous Systems»*, 2010, p 67.
6. Сергеев Н.М., Торочешников В.Н., Колоколова Т.Н., Чертков А.В., Шеберстов К.Ф., Калабин Г.А. *ЯМР, метабономика и ее применение в медицинской диагностике, токсикологии и диетологии // VII международная конференция «спектроскопия координационных соединений»*. 2010, с 10 -11.
7. Сергеев Н.М., Торочешников В.Н., Шеберстов К.Ф., Чертков А.В., Сергеева Н.Д. *ЯМР и проблемы фармацевтики // VIII международная конференция «спектроскопия координационных соединений»*, 2011, с 11.
8. Шеберстов К.Ф. *Синтез нанокристаллического йодида цезия методом ультразвукового пиролиза аэрозолей // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, 2008, с.112.
9. Яковлев В.Ю., Шеберстов К.Ф., Чеканова А.Е., Сеницкий А.С., Климонский С.О., Трефилова Л.Н. *Спектрально-кинетические свойства наноразмерного неактивированного йодида цезия // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии ИСМАРТ-2008»*, Харьков, Украина, 2008, С. 89.

# Влияние модификаторов на сенсорные свойства нанокompозитов на основе SnO<sub>2</sub>

*Варечкина Е.Н.*

Руководитель: д.х.н., доц. Румянцева М.Н.

Газовые сенсоры резистивного типа – перспективные устройства для детектирования опасных соединений в воздухе, в число достоинств которых входят компактные размеры, дешевизна и прочность. Однако им присущи и некоторые недостатки, такие, как недостаточная селективность и необходимость нагрева чувствительного материала до 200-300°C с тем, чтобы получить максимальный сенсорный сигнал и минимальное время отклика и регенерации. Также присутствует необходимость повышения чувствительности таких сенсоров, так как ПДК вредных для здоровья газов находятся на уровне единиц ppm (например, для H<sub>2</sub>S ПДК рабочей зоны – 6,6 ppm).

Целью данной работы была разработка новых материалов на основе нанокристаллического SnO<sub>2</sub> для селективного детектирования H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub> в воздухе. В поставленные задачи входил синтез нанокристаллического SnO<sub>2</sub> в виде порошков и нанопроволок, химическое модифицирование полученных проволок частицами меди и сенсбилизация порошковой матрицы КТ CdSe с последующим исследованием состава, микроструктуры, фотопроводимости и сенсорных свойств полученных нанокompозитов.

Синтез и модификация нанопроволок SnO<sub>2</sub> проводились методом MOCVD, для синтеза порошков использовался метод химического осаждения из растворов. Для модификации КТ CdSe толстые плёнки порошков пропитывались золей квантовых точек в течение 30 мин. Образцы модифицированных нанопроволок исследовались методами РФА, СЭМ, ПЭМ, РФЛА и рамановской спектроскопии. Исследования их сенсорных свойств по отношению к H<sub>2</sub>S проводили *in situ* путём измерения электропроводности толстых плёнок образцов при изменении состава газовой фазы. Измерения проводились при постоянной температуре сенсоров, изменявшейся от 100 до 450°C, в диапазоне концентраций H<sub>2</sub>S 0,2-2 ppm. Нанокристаллические порошки SnO<sub>2</sub> исследовались методами РФА, ПЭМ, удельная площадь поверхности оценивалась методом низкотемпературной адсорбции азота; содержание кадмия в модифицированных образцах оценивалось методом РФЛА. Для порошковых образцов проводилось исследование фотопроводимости в условиях облучения УФ ( $\lambda=380$  нм) и зелёным светом ( $\lambda=535$  нм), также проводилось исследование их сенсорных свойств по отношению к NH<sub>3</sub> (2 ppm) и NO<sub>2</sub> (1 ppm) при температуре 50°C.

В ходе работы были успешно синтезированы нанопроволоки SnO<sub>2</sub>, модифицированные медью. Показано, что данный метод приводит к формированию на поверхности проволок и частиц меди слоя графитизированного углерода, обеспечивающего высокую проводимость образцов. Был исследован новый CVD-прекурсор CuC<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub>. При его использовании формируются сферические частицы металлической меди диаметром 130-200 нм. Синтезированные материалы обладают сенсорной чувствительностью к сероводороду в диапазоне концентраций 0,2-2 ppm. Концентрационная зависимость сигнала линейна в билогарифмических координатах, что позволяет использовать данный материал не только для детектирования, но и для измерения концентрации H<sub>2</sub>S. Также показана принципиальная возможность замены нагрева облучением зелёным светом при детектировании малых концентраций NH<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>, кроме того, показано, что после модификации квантовыми точками фотоэффект образцов подавляется из-за адсорбированных на поверхности органических молекул.

Таким образом, были синтезированы перспективные материалы на основе нанопроволок SnO<sub>2</sub> для сенсоров с высокой чувствительностью к H<sub>2</sub>S, а также предло-

жен метод детектирования малых концентраций  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2$  при пониженных температурах с использованием нанокристаллических порошков  $\text{SnO}_2$ .

#### **Публикации студента:**

1. Zhurbina I.A., Varechkina E.N., Badalyan S.M., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Gaskov A.M., Timoshenko V.Yu. *Extraordinary stability and PL properties of tin oxide nanoparticles formed by soft chemistry* // **Advances in Science and Technology**, 2010, pp. 36-42.
2. Варечкина Е.Н. *Синтез нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  с высокой удельной поверхностью* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008.
3. Варечкина Е.Н. *Синтез нанокристаллического  $\text{SnO}_2$  с высокой удельной площадью поверхности* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009.
4. Варечкина Е.Н. *Синтез нанокристаллических материалов на основе  $\text{SnO}_2$  для полупроводниковых газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010.
5. Варечкина Е.Н. *Синтез нанопроволок  $\text{SnO}_2$ , модифицированных медью, для газовых сенсоров с высокой чувствительностью к  $\text{H}_2\text{S}$*  // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012.

## **Состав, структура и магнитные свойства твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$**

*Попова Ю.И.*

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

Манганиты редкоземельных элементов с перовскитоподобной структурой представляют большой интерес в качестве материалов для электроники благодаря наблюдаемому в них эффекту колоссального магнетосопротивления. Манганиты лантана, легированные калием, на данный момент являются малоизученными относительно прочих материалов, проявляющих эффект колоссального магнетосопротивления. При этом от рассматриваемой системы можно ожидать экстремального проявления функциональных свойств, т.к. калий является самым крупным катионом из традиционно применяемых для замещения лантана в  $\text{LaMnO}_3$ . Крайне малое количество отечественных и зарубежных публикаций по данной теме объясняется спецификой и сложностью рассматриваемой системы.

Цель работы: выяснение влияния  $\text{P}(\text{O}_2)$ - $\text{T}$ - $t$  условий на структурные параметры твердых растворов  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , их кислородную нестехиометрию и магнитные свойства. Для достижения этой цели нужно было решить ряд задач: проведение синтеза и характеристики  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$ , установление влияния условий синтеза и постсинтетической обработки на потери калия и величину кислородной нестехиометрии, исследование магнитных свойств и их корреляции с потерями калия и изменением кислородной нестехиометрии.

Синтез  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $x=0.10; 0.15$ ) проводили методами Печини и пиролиза аэрозолей. Анализ состава и потерь калия: ИСП-МС, РФЭС. Структурная характеристика: рентгеновская дифракция, РЭМ. Исследование кислородной нестехиометрии: йодометрическое титрование, термический анализ. Исследование магнитных свойств: температурная зависимость магнитной восприимчивости, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Методом химической гомогенизации (метод Печини) получены однофазные порошки манганитов лантана-калия с заданным катионным составом. Метод пиролиза аэрозолей также позволяет получать однофазные образцы с заданным катионным составом.

Для образцов, отожженных при 1000°C (30ч), увеличение  $x$  от 0.10 до 0.15 приводит к уменьшению параметра  $a$  на 0.13-0.32%, увеличению  $c$  на 0.03-0.12%. Дополнительный отжиг при 900°C (30ч) приводит к увеличению обоих параметров:  $a$  – на 0.02-0.20%,  $c$  – на 0.01-0.10%. Увеличение температуры отжига от 1000 до 1200°C ( $x=0.10$ ) также приводит к увеличению параметров:  $a$  – на 0.18%,  $c$  – на 0.06%.

Методом ТГА можно исследовать кислородную нестехиометрию манганитов (при условии большой массы навески).

Магнитные измерения образцов показали значительную зависимость  $T_c$  полученных порошков от доли калия в составе: повышение содержания  $K$  с  $x=0.10$  до  $x=0.15$  приводит к повышению  $T_c$  более чем на 50°. При увеличении температуры отжига  $T_c$  незначительно повышается. Дополнительный отжиг при 900°C также приводит к ее повышению. Методом ДСК можно исследовать магнитные свойства манганитов (в частности, определять температуру Кюри).

Таким образом, мы провели синтез и характеризацию  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$  ( $x=0.10; 0,15$ ). Исследовали влияние условий синтеза и постсинтезовой обработки на структурные характеристики  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$ . Потери калия наблюдаются при температуре выше 950°C. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению скорости потерь калия. Максимальный эффект влияния постсинтетического отжига на материал заключается в уменьшении температуры Кюри на 60°.

#### **Публикации студента:**

1. Захаркина Ю.И. *Исследование кислородной нестехиометрии твердых растворов  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$*  // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011.
2. Захаркина Ю.И. *Кислородная нестехиометрия и магнитные свойства твердых растворов  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$*  // XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011.
3. Попова Ю.И. *Определение кислородной нестехиометрии твердых растворов  $La_{1-x}K_xMnO_{3+\delta}$  методом термогравиметрического анализа* // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», 2012.

## **Диоксид олова, допированный сурьмой, для прозрачных электродов и газовых сенсоров**

*Петухов И.А.*

Руководитель: д.х.н., доц. Румянцева М.Н.

Диоксид олова  $SnO_2$  находит практическое применение в качестве чувствительного материала полупроводниковых газовых сенсоров. Модификация диоксида олова сурьмой - один из путей повышения сенсорной чувствительности  $SnO_2$  - представляет особый интерес, поскольку является единственным примером, когда введение примеси приводит к увеличению концентрации свободных носителей заряда, и, следовательно, увеличению электропроводности.

В форме тонких пленок  $SnO_2:Sb$  – перспективный материал для изготовления прозрачных электродов, благодаря низкому удельному сопротивлению и высокой прозрачности в видимом оптическом диапазоне (400-800 нм), а также химической и меха-

нической стабильности, что делает его потенциальным заменителем дорогостоящего  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO).

Целью работы являлся синтез диоксида олова, допированного сурьмой, в виде нанокристаллических порошков и тонких пленок, и исследование влияния сурьмы на фазовый состав, параметры решетки, микроструктуру, электрофизические свойства, оптические свойства и сенсорный отклик по отношению к газам-окислителям ( $\text{NO}_2$  и кислороду), а также синтез тонких пленок  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ , обладающих высокой электропроводностью и прозрачностью в диапазоне 400-800 нм.

Нанокристаллические порошки  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  получены методом соосаждения из раствора с последующим отжигом. Образцы исследованы методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, лазерной масс-спектрометрии, измерена удельная площадь поверхности порошков (метод БЭТ).

Показано, что введение сурьмы до 1.8 ат. % приводит к образованию твердых растворов на основе диоксида олова, росту кристаллов вдоль кристаллографических направлений  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$ , увеличению параметров и объема элементарной ячейки  $\text{SnO}_2$ . Методом измерения электропроводности *in situ* в зависимости от парциального давления кислорода показано, что при введении Sb преобладающая форма хемосорбированного кислорода на поверхности  $\text{SnO}_2$  при 150–300°C смещается от  $\text{O}_2^-$  к  $\text{O}^-$ . Наблюдается увеличение сенсорного сигнала  $\text{SnO}_2$  по отношению к  $\text{NO}_2$  в диапазоне концентраций ниже ПДК рабочей зоны при модификации сурьмой.

Синтез тонких пленок  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  осуществлен методом импульсного лазерного осаждения (эксимерный KrF-лазер,  $\lambda = 248$  нм). Образцы исследованы методами оптической спектроскопии, эллипсометрии, РФЭС-спектроскопии. Измерения удельного сопротивления пленок, подвижности и концентрации носителей заряда были проведены четырехзондовым методом в квадратной геометрии контактов с использованием эффекта Холла.

Полученные тонкие пленки  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$  обладают низким удельным сопротивлением ( $\rho \sim 10^{-3}$  Ом·см) и прозрачностью ~85% в диапазоне 400-800 нм. Максимум электрической проводимости наблюдается для пленок, полученных из мишени состава  $\text{Sb}/(\text{Sn}+\text{Sb}) = 2$  ат. %, парциальном давлении кислорода 40 мТорр и температуре подложки в процессе осаждения 300°C. Методом РФЭС-спектроскопии установлено, что преобладающее зарядовое состояние сурьмы при вышеуказанных условиях –  $\text{Sb}^{5+}$ .

#### **Публикации студента:**

1. Зуев Д.А., Лотин А.А., Новодворский О.А., Лебедев Ф.В., Храмова О.Д., Петухов И.А., Путилин Ф.Н., Шатохин А.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Импульсное лазерное осаждение тонких пленок ITO и их характеристики* // **Физика и техника полупроводников**, 2012, 46, №3, с. 425-429.
2. Zhukova A.A., Rumyantseva M.N., Petukhov I.A., Spiridonov F.M., Arbiol J., Gaskov A.M. *Effect of Oxygen Partial Pressure on  $\text{SnO}_2$  Whisker Growth* // **Inorganic Materials**, 2008, 44, №3, p. 268-271.
3. Петухов И.А. *Синтез нитевидных кристаллов  $\text{SnO}_2$  из пара* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007, с.32.
4. Петухов И.А., Жукова А.А., Румянцева М.Н. *Синтез нитевидных кристаллов  $\text{SnO}_2$ , допированных Sb* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008, с. 70.
5. Петухов И.А. *Синтез  $\text{SnO}_2$ , допированного Sb, в форме нитевидных кристаллов и нанокристаллических порошков для полупроводниковых газовых сенсоров* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, с.83.

6. Петухов И.А. *Нанокристаллический SnO<sub>2</sub>, допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров* // XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2010.
7. Петухов И.А., Румянцева М.Н., *Нанокристаллический SnO<sub>2</sub>, допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров* // VIII Курчатовская молодежная научная школа, 2010.
8. Петухов И.А. *Нанокристаллический SnO<sub>2</sub>, допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров* // X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека», 2010, с.45.
9. Петухов И.А., Шатохин А.Н., Путилин Ф.Н., Румянцева М.Н., Гаськов А.М. *Синтез тонких пленок ITO методом лазерной абляции* // XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2011.
10. Петухов И.А. *Исследование функциональных свойств тонких пленок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>, полученных методом импульсной лазерной абляции, в зависимости от состава прекурсоров* // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2011, с.621.
11. Петухов И.А. *Лазерный синтез тонких пленок SnO<sub>2</sub>:Sb для прозрачных электродов* // XIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», 2012.

## Люминесцентные свойства молибдатов, допированных катионами Eu<sup>3+</sup>

Павленко А.В.

Руководитель: к.х.н., доцент Морозов В.А.

В последние годы возрос интерес к сложным соединениям молибдена и вольфрама с целью поиска новых многофункциональных материалов, особое внимание уделяется молибдатам и вольфраматам со структурой шеелита (CaWO<sub>4</sub>). Среди соединений с шеелитоподобной структурой найдены новые люминофоры, лазерные материалы, пьезо- и сегнетоэлектрики. Наибольший интерес вызывает потенциальное применение молибдатов в качестве материалов для светодиодов (White Light-Emitting Diodes (WLED)), находящихся все более широкое распространение благодаря ряду значительных преимуществ по сравнению с обычными лампами накаливания или компактными люминесцентными лампами. В настоящее время используемые для WLED материалы содержат три люминофора, например: Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup> для красного свечения, ZnS:(Cu<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>) для зеленого свечения и BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> для синего. Однако интенсивность люминофора со свечением в красной области в 8 раз ниже, чем зеленого и синего, поэтому для создания белого света приходится использовать фосфор, содержащий 80% Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>, 10% ZnS:(Cu<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup>) и 10% BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>. Также сульфидные материалы, входящие в состав WLED, имеют ряд недостатков, таких как: химическая нестабильность, склонность к переходу в жидкое состояние и большое выделение сероводорода.

Для соединений с шеелитоподобной структурой характеризуются химической стабильностью, простотой получения, в том, числе возможностью выращивания больших кристаллов методом Чохральского, и рассматриваются как потенциальные материалы для создания светодиодов. Так интенсивность люминесценции KGd<sub>0.75</sub>Eu<sub>0.25</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в «красной» области в 3.5 раза выше, чем для Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>. Целью

данной работы является изучение условий формирования твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; 0 \leq x \leq 2$ ) в двух различных модификациях, выявление влияния концентрации катионов  $Eu^{3+}$  в  $R_{2-x}Eu_x(MO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) на их рентгенографические и люминесцентные характеристики.

Объектами исследования являются твердые растворы  $R_{2-x}Eu_x(MO_4)_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ), полученные методом твердофазного синтеза и кристаллизующиеся в двух полиморфных модификациях низкотемпературной (моноклинной) и высокотемпературной (орторомбической) модификациях. Полученные твердые растворы исследованы методами рентгеновской дифракции и изучены их люминесцентные свойства. Проведен сравнительный анализ определения параметров элементарных ячеек твердых растворов  $R_{2-x}Eu_x(MO_4)_3$  ( $R = Gd, Sm; x = 0; 0,5; 1; 1,5; 2$ ) методом наименьших квадратов (МНК) и методом полнопрофильного анализа (методом Ритвелда). Выявлено влияние концентрации катионов  $Eu^{3+}$  в  $R_{2-x}Eu_x(MO_4)_3$  на их люминесцентные свойства.

## **Допирование оксида цинка литием и иттербием для конверсии ультрафиолетовой области солнечного спектра**

*Шестаков М.В.*

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

Согласно критерию Шокли-Квизера максимальный теоретический к.п.д. солнечного элемента на основе кристаллического кремния составляет  $\sim 30\%$ . Ширина запрещенной зоны кристаллического кремния  $\sim 1.1$  eV. Максимум эффективности преобразования солнечной энергии в электрический ток приходится на длину волны около 1000 нм. Как следствие этого, основная часть ультрафиолетовой области солнечного спектра теряется из-за процессов термической релаксации, которые протекают из-за несоответствия ширины запрещенной зоны кремния и длины волны поглощенных квантов света. Для повышения к.п.д. кремниевого солнечного элемента предлагается наносить на него слой люминофора, который прозрачен в видимой части, поглощает в ультрафиолетовой и синей областях солнечного спектра и излучает в инфракрасной области.

Для этих целей можно использовать оксид цинка, допированный иттербием, т.к. такой материал поглощает свет в диапазоне от 250 до 450 нм, а при условии возбуждения иттербия, т.е. переносе на него энергии, испускает в инфракрасном ( $\sim 1000$  нм) диапазоне. Из литературных данных известно, что ионы лития могут усиливать люминесценцию элементов РЗЭ, таким образом, в качестве объекта для исследования были выбраны образцы оксида цинка допированные литием и иттербием.

Цель данной работы заключалась в синтезе и исследовании фотолюминесценции образцов оксида цинка, допированного литием и иттербием.

Образцы были синтезированы методом термического разложения гидроксокарбоната цинка (ГКЦ) в солевых матрицах. На первой стадии получали осадок ГКЦ содержащий или не содержащий Yb, который затем сушили в сублиматоре. На следующей стадии осадок смешивали с карбонатом лития и хлоридом натрия. Полученную смесь мололи в планетарной мельнице и отжигали при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течении 1-2 часов. На последней стадии, полученный продукт отмывали от солевой матрицы. Образцы допированные только ионами иттербия были синтезированы по аналогичной методике. В этом случае отсутствовала стадия помола в планетарной мельнице, т.к. именно на ней происходит введение лития в образец. После сублимационной сушки гидроксокарбонат цинка, допированный иттербием, сразу был подвергнут термическому отжигу при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течении 1-2 часов.

Полученные образцы были охарактеризованы методами ПЭМ, РФА, фотолюминесцентной (ФЛ) и спектроскопии рентгеновского поглощения. Согласно данным ПЭМ образец ZnO:Yb представляет собой наноконтролит, состоящий из частиц ZnO размером от 50 до 100 нм и находящихся на его поверхности частиц оксида иттербия размером 10-15 нм. Образец ZnO:Li,Yb полностью состоит из наночастиц размером от 50 до 500 нм. В спектре ФЛ образца ZnO:Yb, наблюдается две полосы фотолюминесценции: зелёная (550 нм) и инфракрасная (1000 нм). У образца ZnO:Li,Yb, были детектированы три полосы ФЛ в районе 550, 770 и 1000 нм. Красная полоса объясняется наличием в образце кластеров Li-Li, а инфракрасная - кластеров Li-Yb<sup>3+</sup> и эмиссией ионов Yb<sup>3+</sup>. С помощью спектров возбуждения люминесценции с максимумами на 770 нм и 1000 нм было установлено, что происходит перенос энергии с оксида цинка на кластеры Li-Li, Li-Yb<sup>3+</sup> и ионы Yb<sup>3+</sup>. Для уточнения механизма переноса энергии экспериментально были определены степенные зависимости интенсивности от мощности накачки для этих полос люминесценции. В результате было установлено, что процесс переноса энергии осуществляется посредством процесса «разрезания» квантов. При этом происходит поглощение одного фотона в ультрафиолетовой области и эмиссия двух фотонов в красном или инфракрасном диапазонах.

#### **Публикации студента:**

1. Третьяков Ю. Д., Баранов А.Н., Кононенко О.В., Панин Г.Н., Соколов П.С., Ляпина О.Л., Коваленко А.А., Капитанова О.О., Шестаков М.В. *Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения* // **Нанотехнологии в России**, 2008, 3, №5-6, с.32-34.
2. Shestakov M.V., Tikhomirov V.K., Kirilenko D., Kuznetsov A.S., Chibotaru L.F., Baranov A.N., Van Tendeloo G., Moshchalkov V.V. *Quantum cutting in Li (770 nm) and Yb (1000 nm) co-dopant emission bands by energy transfer from the ZnO nanocrystalline host* // **Optics Express**, 2011, 19, 15955-15964.
3. Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н. *Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней ZnO, синтезированных из раствора и газовой фазы* // **Неорганические материалы**, 2012, 48, № 5, с. 549-556.
4. Kuznetsov A.S., Lu Y.-G., Turner S., Shestakov M.V., Tikhomirov V.K., Kirilenko D., Verbeeck J., Baranov A.N., Moshchalkov V.V. *Preparation, structural and optical characterization of nanocrystalline ZnO doped with luminescent Ag-nanoclusters* // **Optical Materials Express**, 2012, 2, 723-734.
5. Shestakov M.V., Baranov A.N., Tikhomirov V.K., Zubavichus Y.V., Kuznetsov A.S., Veligzhanin A.A., Kharin A.Yu., Rösslhuber R., Timoshenko V.Yu., Moshchalkov V.V. *Energy-transfer luminescence of zinc oxide/ ytterbium oxide nanocomposite* // **RSC advances**, 2012, submitted.
6. Шестаков М.В. *Синтез оксида цинка допированного железом и литием* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
7. Соколов П.С., Шестаков М.В., Баранов А.Н. *Синтез наностержней оксида цинка, легированных железом и литием, из солевых матриц* // **6 всероссийская школкаонференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, 2007, с. 212.
8. Шестаков М.В. *Синтез допированных наностержней оксида цинка* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008.
9. Шестаков М.В. *Синтез наностержней оксида цинка, легированных железом и литием* // **XVIII Менделеевская к конференция молодых учёных**, 2008, с. 32.
10. Шестаков М.В. *Синтез наностержней оксида цинка, допированных Fe, Ni, Cr* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных**, 2009, с. 84.

11. Kononenko A.A., Firsov A.A., Matveev D.V., Vdovin E.E., Panin G.N., Volkov V.T., Shestakov M.V., Baranov A.N. *Structural and electrical characterizations of ZnO nanorods doped by Cr and enhancement-mode field effect transistor fabricated from them* // 17th Int. Symp. «Nanostructures: Physics and Technology», 2009.
12. Shestakov M.V. *Synthesis of aligned ZnO nanostructures from vapor phase* // **Third International Forum RUSNANOTECH 2010**, Moscow, 2010.
13. Шестаков М.В., Баранов А.Н. *Синтез вертикально ориентированных наностержней ZnO методом химического осаждения из газовой фазы* // **Всероссийская научная школа для молодёжи «Современная нейтронография: фундаментальные и прикладные исследования функциональных и наноструктурированных материалов»**, Дубна, 2010, с. 52.
14. Шестаков М.В. *Конверсия солнечного спектра из ультрафиолетовой области в инфракрасную область в оксиде цинка, легированном литием и иттербием* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2012.

## **Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата и полифосфатов кальция**

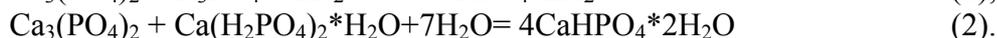
*Корнейчук С.А.*

Руководитель: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В.

Растущие потребности регенеративной медицины и ортопедической хирургии требуют создания новых биоактивных материалов для костных имплантатов. Особое внимание уделяется композиционным материалам, содержащим биорезорбируемую фазу. Резорбируемые материалы являются источником необходимых для активного построения костной ткани элементов. В настоящее время модифицированный гидроксиапатит и трикальцийфосфат (ТКФ)  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  используются в качестве такой фазы. Пирофосфат кальция (ПФК)  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и полифосфаты кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  являются более растворимыми, чем ТКФ, и могут быть применены в качестве резорбируемой фазы. По современным требованиям резорбируемые керамические материалы должны обладать пористой макроструктурой для лучшей интеграции с тканями организма.

Целью данной работы является создание пористого биорезорбируемого керамического материала на основе ПФК и полифосфатов кальция для использования в конструкциях тканевой инженерии. Были поставлены следующие задачи: получение заготовок для керамических материалов на основе брушитных цементных масс, исследование процесса спекания и выбор оптимального режима спекания, исследование влияния содержания полифосфата кальция на свойства и структуру керамики, исследование формирования пористой структуры материала при термообработке.

Заготовки для керамики были получены с помощью формования пластических масс на основе кальцийфосфатных брушитных цементов по реакциям 1 и 2.



Прекурсором фазы ПФК являлся брушит, образующийся по указанным реакциям. Для создания в композите с преобладающей фазой ПФК перкурсора фазы полифосфата при смешивании компонентов использовании избыток ортофосфорной кислоты (реакция 1) или монокальцийфосфата моногидрата (МКФМ)  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (реакция 2). Для замедления сроков схватывания пластической массы в реакции (1) были использованы замедлители твердения пирофосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , гексаметафосфат натрия  $(\text{NaPO}_4)_6$  и лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ . После затвердевания и сушки сформованные заготовки обжигали в интервале температур 600-1000°C.

Образцы были исследованы с помощью методов РФА, РЭМ, ТГА/ДТА, дилатометрии, ионометрии растворов, *in vitro* и *in vivo* тестов.

В ходе термической обработки бруснит переходит в ПФК, а МКФМ – в полифосфат кальция. Скорость резорбции полученных материалов регулируется соотношением фаз пирофосфата кальция и полифосфата кальция. С ростом содержания полифосфата кальция в интервале 5-40% прочность керамических материалов на изгиб увеличивается от 20 МПа до 35 МПа. Спекание керамики сначала идет по твердофазному механизму, а выше 900°C – по жидкофазному. Присутствие полифосфата и пирофосфата натрия снижает температуру начала жидкофазного спекания до 600°C. Благодаря выгоранию лимонной кислоты и кипению при высоких температурах расплава в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  удалось получить материал с бимодальной пористой макроструктурой. По данным биологических испытаний материалы не вызывают отторжения организма и являются биорезорбируемыми.

Таким образом, был получен ряд биорезорбируемых керамических композиционных пористых материалов на основе пирофосфата и полифосфата кальция с повышенной скоростью резорбции. Такие материалы в дальнейшем могут быть использованы в качестве пористой основы конструкций тканевой инженерии.

### **Публикации студента:**

1. Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Крутько В.К. *Керамика на основе гидроксипатита кальция, синтезированного из ацетата кальция, гидроксида кальция и гидрофосфата калия* // **Стекло и керамика**, 2012, №1, с. 30-36.
2. Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A. *Calcium phosphate powders synthesized from solutions with  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]=1$  for bioresorbable ceramics* // **Central European Journal of Chemistry**, 2009, 7(2), p. 184-191.
3. Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Бойцова О.В. *Керамика на основе гидроксипатита кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата калия* // **Стекло и керамика**, 2008, №4, с. 28-32
4. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Иванов В.К. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия кальция* // **Перспективные материалы**, 2008, Спец. выпуск №6, с. 91-95.
5. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Лукина Ю.С., Сивков С.П., Зайцев В.В. *Резорбируемые керамические материалы на основе пирофосфата кальция и полифосфата кальция* // **Второе Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, 2011, с. 71-73.
6. Korneychuk S. *Bioresorbable ceramics based on synthetic powders of calcium phosphates* // **22<sup>nd</sup> European Conference on Biomaterials**, 2009, p. 45.
7. Korneychuk S.A., Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A. *Calcium phosphate powders synthesized from solutions with  $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{PO}_4^{3-}]=1$  for bioresorbable ceramics* // **8<sup>th</sup> Conference of Solid State Chemistry**, 2008, p. 24.
8. Корнейчук С.А. *Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и щелочного металла* // **Международный форум по нанотехнологиям Rusnannotech'09**, 2009, с. 782-784.
9. Корнейчук С. А., Сафронова Т.В., Путляев В. И., Артемов М.В., Бессонов К.А. *Резорбируемая керамика на основе фосфатов кальция* // **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, 2009, с. 47-48.
10. Корнейчук С.А. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия кальция* // **XX Менделеевская конференция молодых ученых**, 2010, с. 30.
11. Путляев В.И., Сафронова Т.В., Ковалева Е.С., Шехирев М.А., Корнейчук С.А., Ширяев М.А., Кузнецов А.В. *Керамика на основе фосфатов* // **II семинар-совещание ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей.** –

- Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии**, 2009, с. 178-180.
12. Артёмов М.В., Корнейчук С.А. *Керамика на основе двойных фосфатов кальция* // **XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, с. 9.
  13. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В. *Биокерамика на основе  $Ca_2P_2O_7$ , полученного из ацетата кальция и пирофосфатов калия, натрия и аммония* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, с. 51.
  14. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В. *Эволюция порошкового материала на основе гидроксилapatита, содержащего ацетат кальция* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008, с. 53.
  15. Корнейчук С.А. *Синтез нанопорошка гидроксилapatита для получения биокерамики* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2007, с. 229-230.
  16. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Керамические материалы на основе двойных фосфатов калия кальция, содержащие резорбируемую фазу* // **I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества»**, 2008, с. 36.
  17. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез двойного фосфата калия кальция  $Ca_{10}K(PO_4)_7$*  // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2008, с. 25.
  18. Сафронова Т.В., Путляев В. И., Шехирев М. А., Кузнецов А. В., Стеклов М. Ю., Корнейчук С. А., Сергеева А. И. *Порошки на основе фосфатов кальция, содержащие сопутствующий продукт синтеза* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2007, 5 т., с. 424.
  19. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ приготовления шихты для керамического материала на основе карбонат гидроксилapatита* // **Патент №2391317**, 2010.
  20. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения порошка нанокристаллического гидроксилapatита кальция* // **Патент №2362731**, 2009.
  21. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения пористого материала на основе фосфата кальция* // **Патент №2392007**, 2010.
  22. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д., *Способ получения керамического композиционного биodeградируемого материала на основе двойного фосфата калия кальция* // **Патент №2395303**, 2010.

## **Синтез наноматериалов на основе $TiO_2$ для фотокаталитического разложения воды**

*Гаврилова Д. Ю.*

Руководитель: д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р., асп. Гаврилов А.И.

В связи с истощением мировых ресурсов ископаемого топлива и с ухудшением экологической обстановки в мире, актуальной проблемой становится создание и разработка экологических энергетических систем на основе водорода. Одним из перспективных методов получения водорода является метод фоторазложения воды под действием солнечного света с помощью полупроводниковых материалов. Для реализации данного процесса полупроводниковые материалы должны обладать подходящей ши-

риной запрещенной зоны, способностью разделять носители заряда, а также быть химически стабильными в водных растворах электролитах. Совокупность этих требований приводит к тому, что в качестве фотокатализаторов рассматривают диоксид титана и материалы на его основе, в частности, титанатные слоистые соединения. Фотокатализаторы, согласно их конфигурации, подразделяются на фотоэлектрохимические ячейки (ФЭЯ) и порошковые фотокаталитические системы (ПФКС). ПФКС по сравнению с ФЭЯ имеют ряд недостатков, такие как необходимость разделения носителей заряда, однако подобные системы намного проще и дешевле.

В связи с этим целью настоящей работы стало получение порошков и ориентированных пленок на основе диоксида титана методами “мягкой химии”, исследование их физико-химических и фотоэлектрохимических свойств. Для достижения поставленной цели предстояло решить следующие задачи: синтез наноструктур на основе  $\text{TiO}_2$  гидротермальным методом (ГО) и методом анодного окисления; получение слоистых титанатов с целью создания материалов с улучшенными фотокаталитическими свойствами; создание и апробация порошковых фотокаталитических систем на основе полученных материалов; исследование фотоактивности полученных пленок.

Для получения порошков на основе  $\text{TiO}_2$  аморфный гель  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  подвергали гидротермальной обработке ( $250^\circ\text{C}$ , 12 часов) как в водном растворе, так и в растворах 10 М NaOH, 10 М KOH. При получении наноструктур титанатов на поверхности металла металлическую титановую фольгу подвергали ГО ( $250^\circ\text{C}$ , 12 часов) в воде и в 10 М NaOH, 10 М KOH. Синтезированные анодные трубки диоксида титана были подвергнуты гидротермальной кристаллизации в воде при температуре  $250^\circ\text{C}$  в течение 2 часов.

В ходе ГО аморфного геля в воде (образец НТ-0) получились квазисферические частицы анатаза диаметром  $\sim 30$  нм. При ГО  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в 10М растворе NaOH (образец НТ-1) и 10М KOH (образец НТ-2) образовались стержни титанатов натрия  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$  с размерами  $\sim 50$ -300 нм в ширину,  $\sim 0.5$ -15  $\mu\text{m}$  и калия  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  с размерами в ширину  $\sim 10$  нм, в длину  $\sim 100$ -200 нм. Скорость выделения водорода составила  $\sim 40$ , 100 и 120, 30  $\mu\text{mоль/ч*г}$  для образцов НТ-0, НТ-1, НТ-2 и  $\text{TiO}_2$  P25 (образец сравнения, коммерческий препарат) соответственно. Предполагается, что наилучший результат образцов НТ-1 и НТ-2 связан с их слоистой кристаллической структурой. Добавление сокатализаторов позволяет существенно улучшить фотокаталитические свойства ПФКС. В ходе ГО в 10М растворах NaOH, KOH металлического титана были получены наностержни титанатов натрия и калия, соответственно, на поверхности металла. Проведено исследование фотоактивности полученных пленок. По данным РФА в результате анодирования на поверхности металлического титана образуются аморфные трубки  $\text{TiO}_2$ . Гидротермальная обработка приводит к перекристаллизации исходных трубок с образованием анатаза.

Таким образом, в ходе работы методами “мягкой химии” были получены порошки и ориентированные пленки на основе диоксида титана, исследованы их физико-химические и фотоэлектрохимические свойства.

#### **Публикации студента:**

1. Balakhonov S.V., Goodilin E.A., Gavrilov A.I., Gavrilova D.Yu., Churagulov B.R. *An inorganic puzzle: Aerogel gives rise to nano-boomerangs with a high return* // **Materials Today**, 2012, 15, №4, с. 175.
2. Гаврилов А. И., Родионов И. А., Гаврилова Д. Ю., Зверева И. А., Чурагулов Б. Р., Третьяков Ю. Д. *Гидротермальный синтез наноструктур на основе диоксида титана для фотокаталитического разложения воды* // **Доклады академии наук**, 2012, 444, № 5, с. 1-4.
3. Гаврилова Д.Ю. *Синтез материалов на основе  $\text{TiO}_2$  для фотокаталитического разложения воды* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2012.

4. Gavrilov A.I., Okhapkina D.Yu., Petukhov D.I., Churagulov B.R. *Titania-based nanoparticles and films for hydrogen generation via water splitting* // **The International Conference on Nanostructured Systems for Solar Fuel Production**, 2012, с. 41.
5. Gavrilov A.I., Okhapkina D.Yu., Petukhov D.I., Churagulov B.R. *Synthesis of TiO<sub>2</sub>-based nanoparticles for hydrogen generation via water splitting* // **Четвертый международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий**, 2011.
6. Охапкина Д.Ю., Белич Н., Гаврилов А.И. *Фоторазложение воды на полупроводниковых материалах на основе диоксида титана* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с. 41.
7. Охапкина Д.Ю., Гутников С.И. *Влияние оксида кремния на физико-химические свойства базальтовых непрерывных волокон* // **Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ бакалавров в области химии**, 2010.
8. Охапкина Д.Ю., Гутников С.И. *Влияние термической обработки на физико-химические свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ)* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с. 116.
9. Охапкина Д.Ю., Гутников С.И. *Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ)* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, с. 80.

## **Реакционно-связанные композиты гидроксиапатит/ $\alpha$ -трикальциевый фосфат для тканевой инженерии**

*Ларионов Д.С.*

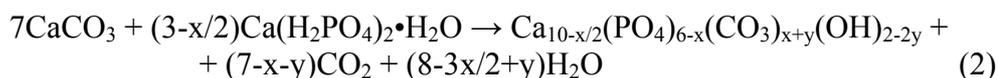
Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., асп. Филиппов Я.Ю.

Важной задачей медицинского материаловедения является восстановление и замена поврежденной костной ткани. Широкое применение в данной области помимо керамических материалов находят цементы на основе фосфатов кальция. Эти материалы обладают высокой биорезорбцией и стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани, но из-за недостаточной прочности их применение сводится обычно к устранению дефектов небольшого размера или в виде цементного клея. В качестве альтернативы биоцементам выступают т.н. реакционно-связанные материалы, получение которых подразумевает разделение во времени стадий формирования и консолидации материала, что приводит к набору значимой прочности.

Целью данной работы являлась разработка приемов получения компактных химически-связанных кальцийфосфатных бифазных композитов с бимодальной пористостью. В качестве материала для фиксации фрагментов плотных материалов относительно кости был предложен кальцийфосфатный цемент, получение которого представляло собой отдельную задачу.

Основным исходным компонентом получаемых материалов является  $\alpha$ -трикальциевый фосфат ( $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  $\alpha$ -ТКФ), значимая растворимость которого позволяет использовать его в реакции (1) с образованием нестехиометричного апатита (нГА), что приводит к консолидации материала. Реакция (2), конечным продуктом которой является карбонатзамещенный гидроксиапатит (кГА), позволяет варьировать сроки схватывания и задает пористую структуру цементного камня.





Компактные образцы были получены прессованием паст при 400 МПа с их последующей консолидацией в водных растворах при 40, 60, 80°C. Пасты представляли собой затворенные водными растворами порошки ТКФ, при этом составы жидкости затворения и среды реакции отверждения совпадали. Полученные компактные материалы подвергались механическим и биологическим испытаниям. Изучались температурные зависимости скоростей протекания реакции (1) для жидкостей следующего состава: вода, 0,1М раствор цитрата натрия и 1М раствор гидрокарбоната натрия. Методами РЭМ, РФА, ионометрии, ИК изучалась взаимосвязь между условиями получения материала, его микроструктурой и прочностными характеристиками, при этом особое внимание уделялось морфологии и взаимной ориентации частиц. В качестве основы для цементного материала был выбран состав  $\alpha$ -ТКФ (85 масс. %),  $\text{CaCO}_3$  (12 масс. %) и  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3 масс. %) с использованием в качестве жидкости затворения раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  различной концентрации, изменение которой значительно сказывается на сроках схватывания.

В ходе работы были получены материалы с прочностью до 190 МПа на сжатие, предложен способ задания бимодальной пористости. Перспективным с точки зрения прочностных характеристик и резорбируемости является использование карбонат- и цитрат- ионов в качестве компонентов жидкости затворения. Показано, что варьирование размера частиц прекурсоров и кальцийфосфатного отношения (Ca/P) оказывает значимое влияние на сроки схватывания цементной пасты и механические свойства образующегося цементного камня.

Биологические исследования показали, что разработанные материалы биоактивны, обладают хорошей остеоинтеграцией и могут применяться в качестве остеопластического материала.

#### **Публикации студента:**

1. Kuznetsov A., Larionov D., Stepuk A., Kuznetsov V., Putlayev V., Ivanov V. *Calcium phosphate scaffolds fabricated via chemical bonding technique from different precursors* // **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, 2009, V.40, №4, p.277-284.
2. Ларионов Д.С., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Филиппов Я.Ю. «Низкотемпературные» методы получения кальцийфосфатных биоматериалов: цементы и реакционно-связанные композиты // **Вестник РФФИ**, 2011, №4(72), с.97-105.
3. Кузнецов А.В., Ларионов Д.С., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Получение биорезорбируемой кальций фосфатной реакционно-связанной керамики повышенной прочности* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, 2006, с.14.
4. Ларионов Д.С., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Синтез  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и получение материалов на его основе* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2007, т.2, с.234.
5. Ларионов Д.С., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Вересов А.Г. *Получение и исследование материалов на основе  $\alpha$ -ТКФ* // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2008, Звенигород, с.35.
6. Ларионов Д.С. *Синтез  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и получение материалов на его основе* // **Материалы XIX Менделеевской конференции молодых ученых**, 2009, С.-Петербург, с.72.

7. Larionov D., Putlyayev V., Kuznetsov A., Veresov A. *Different approaches to fabrication of bulk biomaterials based on calcium phosphates // The Eighth Students Meeting «Processing and Application of Ceramics»*, Novi Sad, Serbia, 2009, p.76-77.

## **Коллоидные квантовые точки «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdS/ZnSe для светоизлучающих устройств**

*Саматов И.Г.*

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

Коллоидные квантовые точки (КТ) привлекают в последнее время большой интерес как люминесцентные материалы. Их основным практически важным свойством является размерно-зависимый спектр люминесценции. Квантовые точки обладают высокой стабильностью, а также узкими эмиссионными полосами, что делает их привлекательными для создания электролюминесцентных устройств.

Цель работы состоит в разработке методик синтеза коллоидных квантовых точек CdSe/CdS и CdS/ZnSe с эффективной люминесценцией, исследовании их оптических свойств, а также создании гибридного органического светоизлучающего диода (ОСИД) на основе синтезированных нанокристаллов.

Ядра коллоидных нанокристаллов CdSe и CdS, стабилизированные олеиновой кислотой, синтезированы из пересыщенного раствора в высококипящих неполярных растворителях – октадецене и диоктиловом эфире, при температуре 240-300 °С. В качестве прекурсоров использованы олеат кадмия и триоктилфосфин селенид (сульфид). На полученных ядрах в режиме низкого уровня пересыщения наращивали оболочку второго полупроводника. Ядра КТ и наночастицы «ядро/оболочка» исследованы методами оптической спектроскопии поглощения и люминесценции, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской и электронной дифракции. Элементный состав нанокристаллов CdS/ZnSe исследован методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Методом полимеризации золя квантовых точек в соответствующем мономере синтезированы композиты на основе нанокристаллов CdSe/CdS и полиметилметакрилата (ПММА), а также композитные микросферы на основе полистирола и КТ CdSe/CdS.

Для создания тонкоплёночной структуры гибридного ОСИД применяли метод «spin-coating» (нанесение слоя с дырочной проводимостью и слоя квантовых точек на подложку ИТО), а также термическое напыление в вакууме (нанесение электропроводящего слоя и алюминиевого катода).

В работе показано, что рост тонкой оболочки CdS (около 1 монослоя) на ядрах CdSe диаметром от 3 до 5 нм сопровождается значительным увеличением квантового выхода люминесценции (от 5-7% до 20-50%). При этом абсорбционные и эмиссионные полосы квантовых точек смещаются на 10-30 нм в красную область. Установлено, что высокая эффективность люминесценции и спектральные характеристики коллоидных квантовых точек CdSe/CdS сохраняются в матрицах ПММА и полистирола.

В ходе работы синтезированы наночастицы «ядро/оболочка» типа II CdS/ZnSe. При росте оболочки ZnSe на ядрах CdS наблюдается значительный (120 нм) сдвиг экситонной полосы люминесценции в красную область, а также появление полосы поглощения в области энергий, меньших ширины запрещённой зоны обоих полупроводников. Методами РФЭС и РФЛА установлено, что в составе синтезированных частиц CdS/ZnSe содержатся Cd, Zn, S, Se. Данные рентгеновской и электронной дифракции свидетельствуют о том, все исследуемые в работе нанокристаллы имеют структуру сфалерита.

Изготовлен прототип работоспособного гибридного ОСИД на основе квантовых точек CdSe/CdS. Стоит отметить, что КТ CdSe/CdS имеют более простую технологию изготовления, чем CdSe/ZnS, наиболее часто применяемые в светодиодах. Была произведена оптимизация концентрации КТ при нанесении эмиссионного слоя для достижения максимальной интенсивности их люминесценции при работе устройства. В спектре электролюминесценции созданного светодиода наблюдаются эмиссионная полоса квантовых точек на 630 нм при пороговом напряжении 15 В.

#### **Публикации студента:**

1. Ambrozevich S.A., Vitukhnovsky A.G., Katsaba A.V., Krivobok V.S., Lobanov A.N., Vasil'ev R.B., Samatov I.G. *Surface states effect on the photoluminescence of CdS colloidal nanocrystals* // submitted to **Journal of Chemical Physics**, статья подана на рассмотрение в редакцию журнала
2. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные материалы на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2009, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», с. 96.
3. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные композиты на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS и полиметилметакрилата* // **Конкурс работ на соискание премии имени Н.Н. Олейникова**, 2009.
4. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные материалы на основе нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, с. 139.
5. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные композиты на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS и полиметилметакрилата* // **XX Менделеевская конференции молодых ученых**, 2010, с. 38.
6. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные материалы на основе нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe* // **X Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 2010, с. 55.
7. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные материалы на основе нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2011, с. 103.
8. Саматов И.Г., Васильев Р.Б. *Люминесцентные материалы на основе коллоидных нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe* // **XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с. 46.