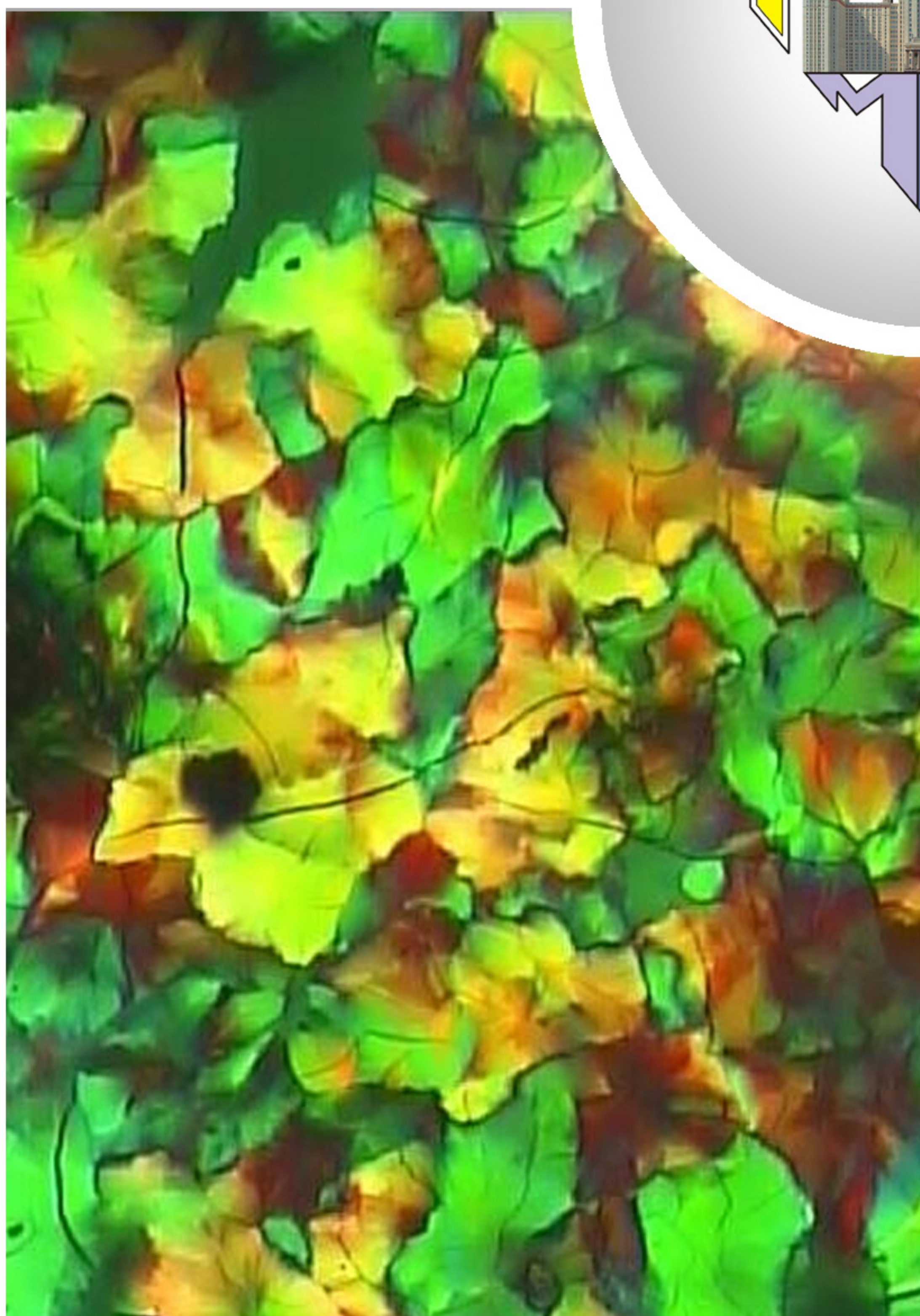
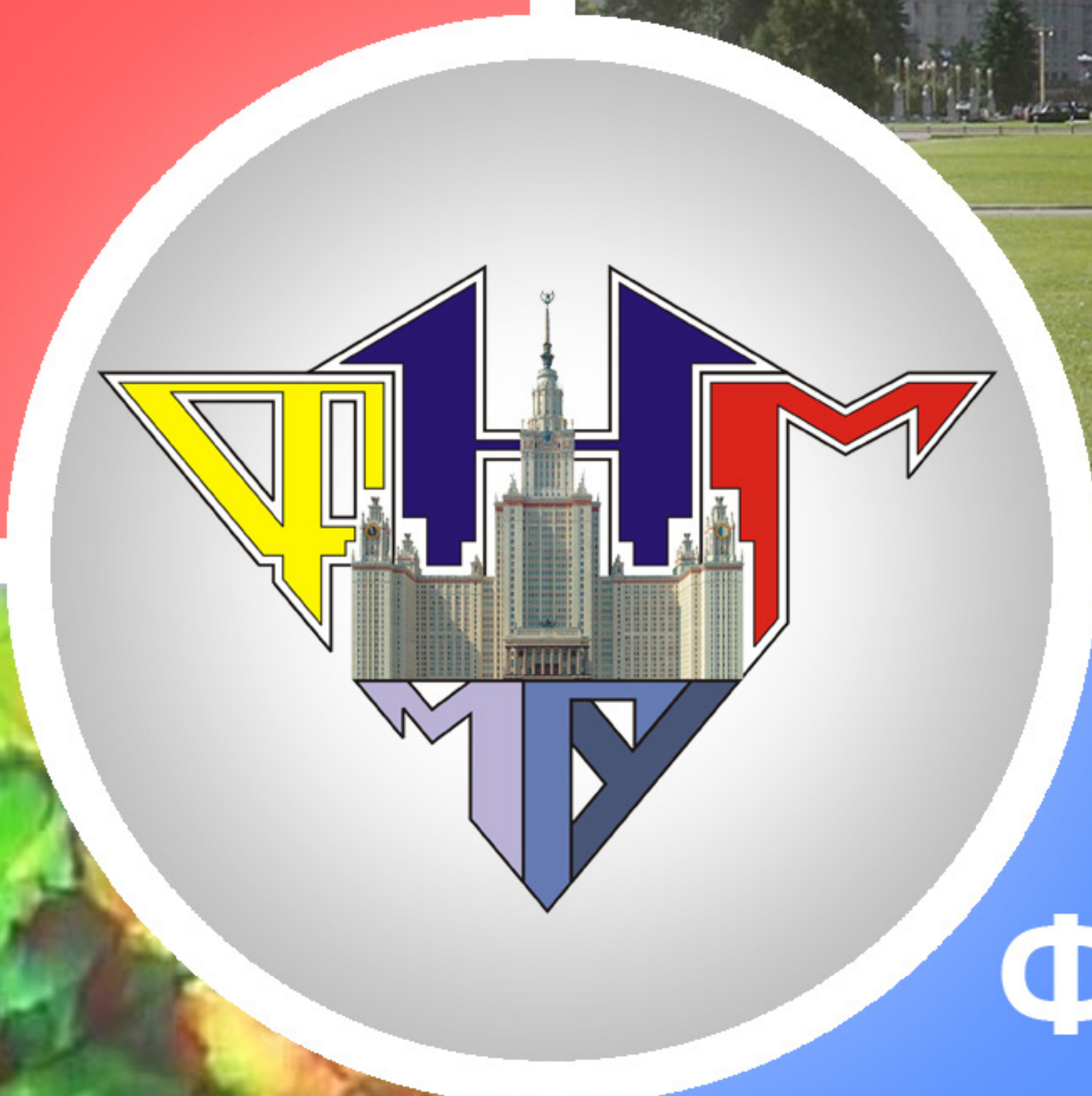
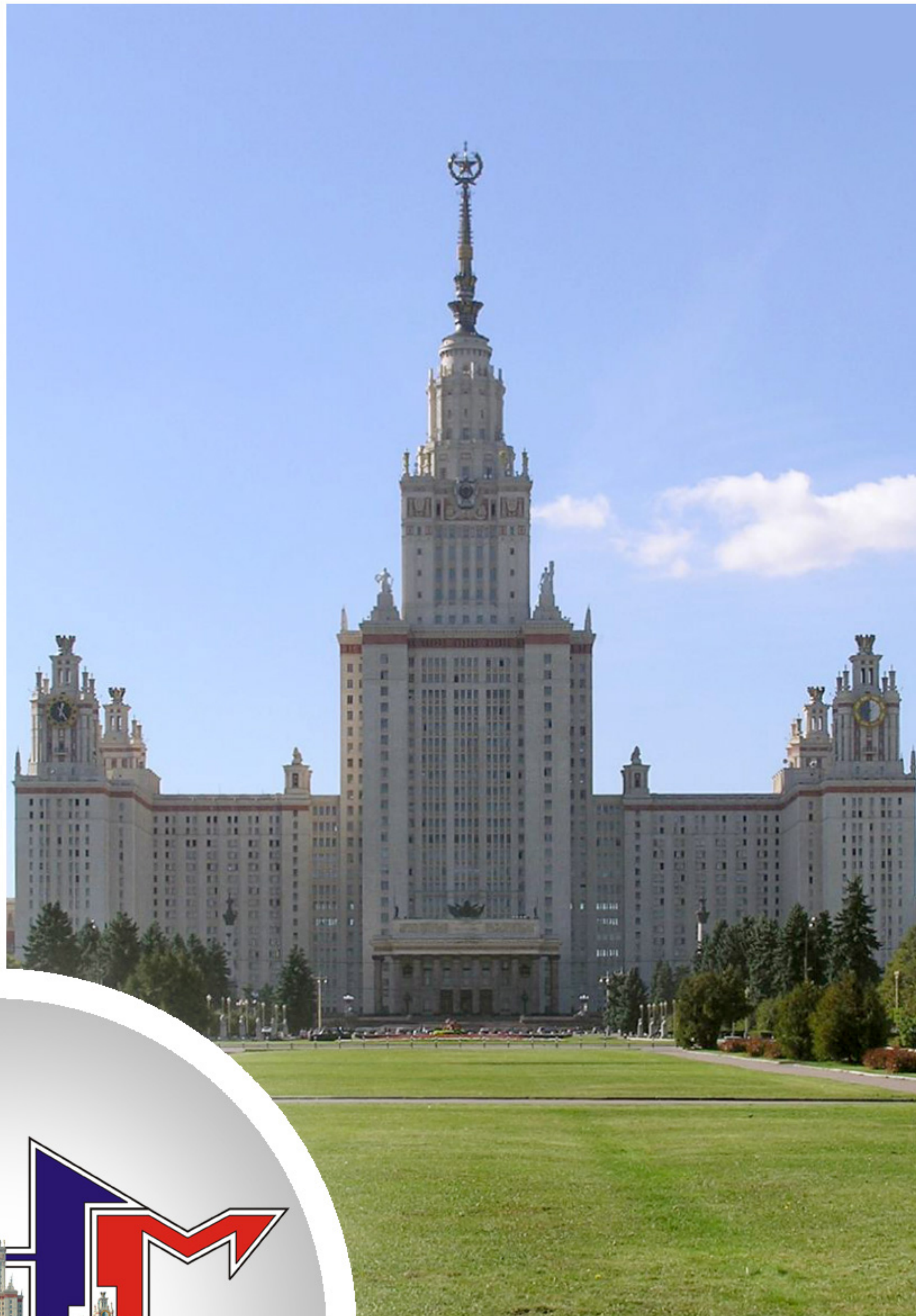


Материалы к
защитам
квалификационных
работ

2013



Факультет
Наук о
Материалах
МГУ

www.fnm.msu.ru
www.nanometer.ru

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.....	2
График проведения защит бакалаврских работ 2013 г.....	6
Процедура защит бакалаврских работ.....	6
Состав Государственной Аттестационной Комиссии по специальности 020300 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2013 г.....	7
Расписание защит квалификационных работ.....	8
Аннотации квалификационных работ	11

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете Наук о материалах (ФНМ) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Тогда степень бакалавра получили 4 человека. В 2007 году было защищено 16, в 2008 году защищено 19, а в 2009 году была защищена 21 бакалаврская работа по специальности 020300 - «химия, физика и механика материалов». Квалификационные работы на соискание степени бакалавра выполняются в различных лабораториях химического, физического и биологического факультетов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, а также в институтах Российской академии наук.

Как правило, работа на соискание степени бакалавра включает в себя синтез нового материала (химическая часть), исследование его функциональных свойств, например, механических, электрофизических, магнитных. Во многих работах содержатся также теоретические расчеты, предваряющие эксперимент, либо обосновывающие его результаты.

В состав Государственной Аттестационной комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического и физического факультетов, Института механики МГУ, а также представители других высших учебных заведений и институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов.

При оценке квалификационных бакалаврских работ учитывается участие студента в конференциях, наличие публикаций в научных журналах, в которых студент является соавтором. Статьи, подготовленные при участии студентов ФНМ, публикуются в ведущих зарубежных и российских журналах. Важным фактором, способствующим развитию научной активности студентов ФНМ, является то, что научная работа входит в учебный план. Формой отчетности являются обязательные студенческие научные конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. При выполнении исследований студенты используют современное научное оборудование.

Ежегодно Государственная Аттестационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов

исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме дипломных работ.

В 2012 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены работы Комковой Марии Андреевны, Броцмана Виктора Андреевича, Митрофанова Артема Александровича, Козляковой Екатерины Сергеевны.

Диплом с отличием в 2012 получила студентка Комкова Мария Андреевна.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22	23	20	16	18
Число студентов, имеющих публикации	14	20	21	22	20	14	15
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28
Число оценок «отлично»	11	13	18	19	17	13	
«хорошо»	4	7	2	3	3	3	
«удовлетв.»	1		1	1	0	0	
Число работ, отмеченных ГАК	3	3	5	4	4	4	
Число дипломов с отличием	8	6	6	7	5	1	

ПОЛОЖЕНИЕ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

Квалификационные работы на степень бакалавра могут быть выполнены студентами факультета наук о материалах в различных научных лабораториях факультетов МГУ, в институтах РАН или (частично) в ведущих зарубежных университетах. Руководитель квалификационной работы должен иметь научную степень доктора или кандидата наук. В случае выполнения работы в сторонних институтах или за рубежом, необходим соруководитель из числа преподавателей или сотрудников МГУ.

К защите квалификационных работ допускаются студенты 4 курса, полностью завершившие выполнение учебного плана.

Защиты квалификационных работ проводятся в период с 11 по 25 июня. График проведения защит утверждается ректоратом МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГАК.

Тематика квалификационной работы должна соответствовать образовательному направлению «химия, физика и механика материалов».

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГАК за 4 месяца до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Аттестационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 1 месяц до защиты. Краткая аннотация работы, список опубликованных и принятых к печати работ (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде необходимо представить секретарю ГАК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. На заседании Административного совета обсуждаются и утверждаются точное название работы (не позднее, чем за 4 месяца до начала защит дипломных работ) и кандидатура рецензента (не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ). Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецензента.

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 18 экземпляров иллюстративного материала, соответствующих презентации, а так же диск, содержащий все перечисленные документы, а также копии статей и тезисов в виде PDF-файлов. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Аттестационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие все указанные документы, к защите квалификационной работы не допускаются.

Продолжительность каждой защиты – не более 30 минут. Время, предоставляемое для доклада – до 10 минут, остальное время отводится на вопросы и ответы, отзывы рецензента и руководителя и обсуждение работы. Защита квалификационной работы происходит в присутствии руководителя и рецензента.

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента, а также мнений членов комиссии, высказанных при обсуждении работы.

В случае неявки на заседание ГАК без уважительных причин студент подлежит отчислению. При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии. При неудовлетворительной оценке работа может быть вторично защищена при условии ее существенной переработки, достаточность которой оценивается экспертной группой ГАК.

Любые изменения в данное Положение подлежат утверждению Ученым советом ФНМ и могут производиться не позднее, чем за месяц до начала работы ГАК.

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно, и отражать суть работы, выполненной выпускником. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

2. Объем работы – не более 50 стр. машинописного текста, не считая приложений (Times New Roman 12 points, 1.5 интервала).

3. Работа должна включать ВВЕДЕНИЕ с постановкой задачи работы, ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ по данной проблеме, ТЕОРЕТИЧЕСКУЮ (для теоретических работ – МЕТОДИЧЕСКУЮ) ЧАСТЬ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНУЮ (для теоретических – РАСЧЕТНУЮ) ЧАСТЬ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, отдельно должны быть выделены ВЫВОДЫ работы. Обзор литературы не должен превышать 30% от объема всей работы, не считая приложений.

4. Рисунки и таблицы должны быть пронумерованы и иметь подписи (рисунки – внизу, таблицы – сверху).

5. Цитируемая литература приводится под заголовком СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ в конце квалификационной работы в порядке упоминания.

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы

авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

Примеры оформления работ в списке литературы квалификационной работы и в списке публикаций студента в буклете для статей (в отечественных журналах, которые переводят на английский язык, в журналах открытого доступа, зарубежных журналах), заявок на выдачу патента и патентов, тезисов отечественных и зарубежных конференций:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyayev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: 10.1007/s10717-012-9462-9
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4; <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
3. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of Li_2FePO_4F as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: 10.1021/cm302724a
4. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
5. Efremova M.V. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24, <http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
6. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Список публикаций студента в буклете следует формировать следующим образом. Сначала перечислить статьи, затем патенты или заявки, затем тезисы докладов на конференциях. Работы следует располагать в порядке от более поздних к более ранним.

6. Иллюстративный материал (презентация) должен соответствовать работе, представленной на защиту, отражать ключевые моменты работы, включать логическую схему работы. Объем иллюстративного материала ограничивается 10 страницами.

Приложения к положению о защитах

1. Требования к отзыву научного руководителя

В отзыве научного руководителя должны быть отражены следующие показатели профессиональной подготовки выпускника:

- 1) умение формулировать и ставить задачи своей деятельности при выполнении квалификационной работы, собирать и анализировать литературу;
- 2) умение эффективно использовать экспериментальные методы и аппаратуру, необходимые для выполнения работы;
- 3) владение современными методами анализа и интерпретации полученной научной информации;
- 4) умение формулировать объективные выводы и рекомендации по итогам проведенной работы.

В отзыве руководитель должен отметить достоинства и недостатки студента, главным образом характеризуя его отношение к выполнению работы, а также обязательно указать оценку, которой он оценивает работу студента и приобретенные знания и практические навыки.

2. Требования к отзыву рецензента

Рецензирование квалификационной работы может осуществляться специалистами в данной области (за исключением сотрудников той же лаборатории, в которой выполнялась дипломная работа), имеющими степень кандидата или доктора наук.

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;
- 2) степень информативности обзора литературы и его соответствие теме работы;
- 3) соответствие поставленной задаче используемых экспериментальных и расчетных методов;
- 4) использование в работе знаний по общим фундаментальным и специальным дисциплинам;
- 5) четкость и последовательность изложения материала;
- 6) качество и полнота обсуждения полученных результатов;
- 7) обоснованность выводов;
- 8) оригинальность и новизна полученных результатов;
- 9) качество оформления работы.

В заключение рецензент должен отметить достоинства и недостатки работы, сделать критические замечания по существу работы и рекомендовать общую оценку работы.

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2013 г.

18 июня 2013, вторник

11.00 – 11.05. Вступительное слово председателя ГАК, который объявляет о начале защит бакалаврских дипломных работ, знакомит с процедурой защит дипломных работ, обращает внимание присутствующих на необходимость строгого соблюдения процедуры проведения как самих защит, так и оценки дипломников.

11.05 – 12.35 Защиты дипломных работ

12.35 – 13.05 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.05 – 14.35 Защиты дипломных работ

14.35 – 15.05 Обсуждение работ и голосование

15.05 – 15.15 Объявление результатов

19 июня 2013, среда

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 15.00 Обсуждение работ и голосование

15.00 – 15.10 Объявление результатов

20 июня 2013, четверг

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 15.00 Обсуждение работ и голосование

15.00 – 15.10 Объявление результатов

15.10 – 15.30 Заключительное слово председателя ГАК и представителей администрации ФНМ.

ПРОЦЕДУРА ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ:

- Председатель ГАК объявляет защиту квалификационной работы соискателя, называет фамилию, имя, отчество, тему работы, место выполнения работы.
- Секретарь ГАК информирует присутствующих о длительности периода выполнения квалификационной работы, о наличии публикаций у соискателя степени бакалавра, сообщает средний балл студента за время обучения на ФНМ МГУ.
- Соискатель излагает суть работы. Продолжительность доклада – не более 10 минут.
- Члены ГАК задают соискателю вопросы.
- Выступление рецензента (не более 5 минут).
- Выступление руководителя (не более 5 минут).
- Обсуждение работы (выступления по желанию).
- Заключительное слово соискателя.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 020300 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2013 году**

1	Баринов Сергей Миронович – председатель	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, ИМЕТ РАН
2	Солнцев Константин Александрович	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, и.о. декана ФНМ МГУ
3	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
4	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
5	Мешалкин Валерий Павлович	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики и экономической информации РХТУ
6	Ярославцев Андрей Борисович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, зав. сектором химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН
7	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
8	Левашов Евгений Александрович	академик РАН, доктор, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС
9	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
10	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
11	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
12	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора ИМЕТ РАН по научной работе
13	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, в.н.с. ИОНХ РАН
14	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
15	Кряжев Юрий Гаврилович	доктор хим. наук, профессор, ИППУ СО РАН
16	Васин Рудольф Алексеевич	доктор физ.-мат. наук, профессор, институт механики МГУ
17	Лисичкин Георгий Васильевич	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
18	Колокольцова Тамара Дмитриевна	доктор биолог. наук, в.н.с., НИИ ОПП РАН
19	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
20	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора по науке, ИОНХ РАН
21	Климонский Сергей Олегович	канд. физ.-мат. наук, доцент, ФНМ МГУ
22	Успенская Ирина Александровна	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
23	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
24	Брылев Олег Александрович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
25	Сафронова Татьяна Викторовна – секретарь	канд. техн. наук, с.н.с., доцент, химический ф-т МГУ

Расписание защит 18 июня 2013 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Сторожилова Дарья Андреевна	Новые катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе фторидо-фосфатов переходных металлов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., с.н.с. Хасанова Нелли Ракиповна	к.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
2	Белова Алина Игоревна	Исследование механизмов химических и электрохимических процессов на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., н.с. Иткис Даниил Михайлович	д.х.н. Кулова Татьяна Львовна, ИФХЭ РАН им. А.Н.Фрумкина, лаборатория процессов в химических источниках тока
3	Захарченко Татьяна Константиновна	Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора	МГУ, химический факультет кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., н.с. Иткис Даниил Михайлович; асп. 1г/о, Козьменкова Анна Ярославовна	к.ф.-м.н., н.с. Чертович Александр Викторович, МГУ, физический факультет, кафедра полимеров и кристаллов
4	Мартынова Наталья Александровна	Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., н.с. Напольский Кирилл Сергеевич, к.х.н. Саполетова Нина Александровна	д.х.н., доц. Васильев Сергей Юрьевич, МГУ, химический факультет, кафедра электрохимии
5	Плохих Александр Владимирович	Синтез и свойства новых тонкопленочных мультиферроиков со структурой LuFe ₂ O ₄	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	д.х.н., проф. Кауль Андрей Рафаилович	к.х.н., в.н.с. Куценко Игорь Борисович, МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория химической термодинамики
6	Калякина Алена Сергеевна	Химическое осаждение тонких пленок ароматических карбоксилатов европия и тербия из раствора и их использование в OLED	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., докторант Уточникова Валентина Владимировна	к.х.н., с.н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич, МГУ, химического факультета, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов

Расписание защит 19 июня 2013 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Горчаков Дмитрий Станиславович	Зондовая месбауэровская диагностика локальной структуры и магнитных сверхтонких взаимодействий в мультиферроике CoCr_2O_4	МГУ, химический факультет, кафедра радиохимии, лаборатория месбауэровской спектроскопии	к.х.н., доц. Соболев Алексей Валерьевич	к.ф.-м.н., с.н.с Зверева Елена Алексеевна, МГУ, физический факультет, кафедра физики низких температур и сверхпроводимости
2	Нескоромная Александра Владимировна	Исследование структурных и оптических свойств кремниевых нанонитей, полученных химическим травлением с участием серебра	МГУ, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники, лаборатория фемтосекундной нанофотоники	д.ф.-м.н., доц. Головань Леонид Анатольевич	к. ф.-м. н., ст. преп. Павликов Александр Владимирович, МГУ, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники, лаборатория инфракрасной спектроскопии
3	Тимошкин Илья Алексеевич	Получение и исследование физико-химических свойств фосфорсодержащих базальтовых непрерывных волокон.	МГУ, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов лаборатория технологии функциональных материалов	к.х.н., с.н.с. Гутников Сергей Иванович	д.х.н., доц. Кнотько Александр Валерьевич МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
4	Грачева Надежда Николаевна	Сорбция Am(III) на TiO_2 и NdPO_4	МГУ, химический факультет, кафедра радиохимии, лаборатория дозиметрии и радиоактивности окружающей среды	проф., д.х.н. Калмыков Степан Николаевич, асп. 2 г/о Романчук Анна Юрьевна	к.х.н., доц. Северин Александр Валерьевич, МГУ, химический факультет, кафедра радиохимии, лаборатория гетерогенных процессов
5	Япрынцев Алексей Дмитриевич	Воздействие ультразвука на структуру аморфных гидроксосоединений металлов	ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, лаборатория химической синергетики	к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич	к.х.н., с.н.с, Кузнецов Сергей Викторович, Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, лаборатория технологии наноматериалов для фотоники
6	Долгополова Екатерина Андреевна	Нанодисперсные твердые растворы на основе диоксида церия: получение и исследование физико-химических свойств	ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, лаборатория химической синергетики	к.х.н., с.н.с. Иванова Ольга Сергеевна, к.х.н., с.н.с. Баранчиков Александр Евгеньевич	н.с., к.х.н. Сафронова Екатерина Юрьевна, ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова, сектор химии редкоземельных элементов и неорганических полимеров, лаборатория химии фосфатов

Расписание защит 20 июня 2013 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Ивашков Олег Валерьевич	Строение и свойства комплексов анионных липосом с синтетическими линейными поликатионами на основе кватернизованного поли-2-винилпиридина.	МГУ, химический факультет, Кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория полимеризационных процессов	к.х.н., доцент, Ефимова Анна Александровна к.х.н., с.н.с. Сыбачин Андрей Владимирович	к.х.н., н.с. Панова Татьяна Викторовна, МГУ, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений, лаборатория физических методов исследования полимеров
2	Сечейко Полина Алексеевна	Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфатов кальция и магния	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.т.н., доц. Строганова Елена Евгеньевна, РХТУ им. Д.И.Менделеева, кафедра химической технологии стекла и ситаллов
3	Сарычева Ася Сергеевна	Получение и анализ материалов на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния эритроцитов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения, биологический факультет, кафедра биофизики, лаборатория клеточной биофизики	к.б.н. Паршина Евгения Юрьевна	к.х.н., в.н.с. Оленин Андрей Юрьевич, МГУ химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа
4	Кузнецов Илья Игоревич	Перспективные противоопухолевые препараты на основе липосомальных наночастиц	МГУ, кафедра химической энзимологии, лаборатория химического дизайна бионаноматериалов	к.х.н., с.н.с. Нуколова Наталия Владимировна	к.б.н., н.с., Шеин Сергей Александрович, ГНЦССП им.В.П.Сербского, лаборатория нейрхимии
5	Алексашкин Антон Дмитриевич	Наноконтейнерные системы для доставки биологически активных веществ <i>in vivo</i>	ГНЦССП им. В.П.Сербского, Отдел фундаментальной и прикладной нейробиологии, Лаборатория нейрхимии	к.х.н., с.н.с. Нуколова Наталия Владимировна	к.х.н., н.с. Филатова Любовь Юрьевна, МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии
6	Ефремова Мария Владимировна	Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах магнетита	МГУ, кафедра химической энзимологии, лаборатория химического дизайна бионаноматериалов	д.х.н., проф. Клячко Наталия Львовна	к.х.н., н.с. Абакумов Максим Артемович, ГБОУ ВПО РНИМУ им Н.И. Пирогова Минздрава России, отдел медицинских нанобиотехнологий

Новые катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе фторидо-фосфатов переходных металлов

Сторожилова Д.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Хасанова Н.Р.

В настоящее время в коммерческих литий-ионных аккумуляторах используются катодные материалы на основе LiCoO_2 и LiFePO_4 . Тем не менее, у них есть определенные недостатки, поэтому актуальной проблемой остаётся поиск новых электродных материалов, обладающих высокими значениями энергоёмкости и хорошими мощностными характеристиками. Литийсодержащие фторидо-фосфаты состава $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) позиционируются как перспективные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов. Однако значения окислительно-восстановительных потенциалов пар $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ в этих соединениях выходят за пределы окна стабильности коммерчески доступных электролитов, что ограничивает изучение электрохимических свойств соответствующих катодных материалов.

Получение фторидо-фосфатов $\text{Li}_2\text{M}'\text{PO}_4\text{F}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}$) изоструктурных $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$, прямым синтезом затруднено, что связано с неустойчивостью данного структурного типа для Fe и Mn, имеющих бóльшие ионные радиусы по сравнению с Co и Ni. Синтез соединений $\text{Li}_2\text{M}'\text{PO}_4\text{F}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}$) становится возможным при частичном замещении ионов Li^+ в структуре на ионы Na^+ , имеющие больший радиус. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование фторидо-фосфатов $\text{NaLiM}'\text{PO}_4\text{F}$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Mn}$).

Для получения соединений $\text{NaLiM}'\text{PO}_4\text{F}$ были использованы керамический и криохимический методы синтеза. Исследование электрохимических свойств проводили в Li-ячейке в гальваностатическом режиме. В качестве электролита использовали 1М раствор LiPF_6 в этиленкарбонате/диметилкарбонате (2.0 – 4.5 В), а также 1М раствор LiBF_4 в тетраметилсульфоне для высоковольтных измерений (2.5 – 4.8 В).

Твердофазным методом синтеза было получено новое соединение $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$. Согласно данным порошковой рентгеновской дифракции полученное соединение изоструктурно $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ (S.G. *Pnma*: $a = 10.97532(9) \text{ \AA}$, $b = 6.3598(5) \text{ \AA}$, $c = 11.42943(9) \text{ \AA}$, $V = 797.780(14) \text{ \AA}^3$) (Рис.1).

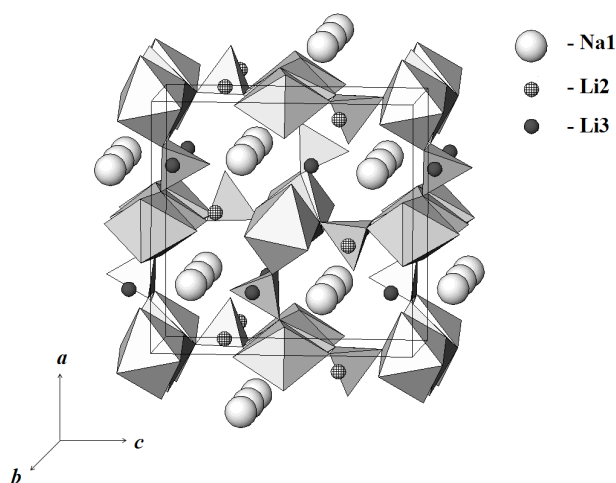


Рис.1. Структура $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$.

Уточнение структуры соединения методом Ритвельда показало упорядочение ионов Li и Na по позициям в структуре. При изучении электрохимической активности полученного соединения наблюдали обратимую де/интеркаляцию Na/Li, происходившую по механизму

твёрдых растворов при потенциале порядка 3.4 В (отн. Li/Li^+). Извлекаемая ёмкость составила $\sim 113 \text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (0.85 Li) (Рис.2). Электрохимическое замещение ионов Na^+ на Li^+ позволило получить и охарактеризовать новое соединение $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, изоструктурное $\text{Li}_2\text{NiPO}_4\text{F}$ (S.G. *Pnma*: $a = 10.775(5) \text{ \AA}$, $b = 6.266(3) \text{ \AA}$, $c = 11.027(6) \text{ \AA}$, $V = 744.5(6) \text{ \AA}^3$).

Для повышения рабочего потенциала, при котором протекает де/интеркаляция ионов Li , была предпринята попытка изовалентного замещения ионов Fe^{2+} на Mn^{2+} , имеющий более высокий потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$. С этой целью были исследованы твёрдые растворы $\text{NaLiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($0 < x \leq 0.5$). Для образца $\text{NaLiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$ были изучены электрохимические свойства: значения извлекаемой ёмкости для $\text{NaLiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$ соответствовали обратимой де/интеркаляции 0.3 Li^+ . Для улучшения электрохимических характеристик катодного материала $\text{NaLiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}/\text{C}$ требуется дальнейшая оптимизация условий синтеза.

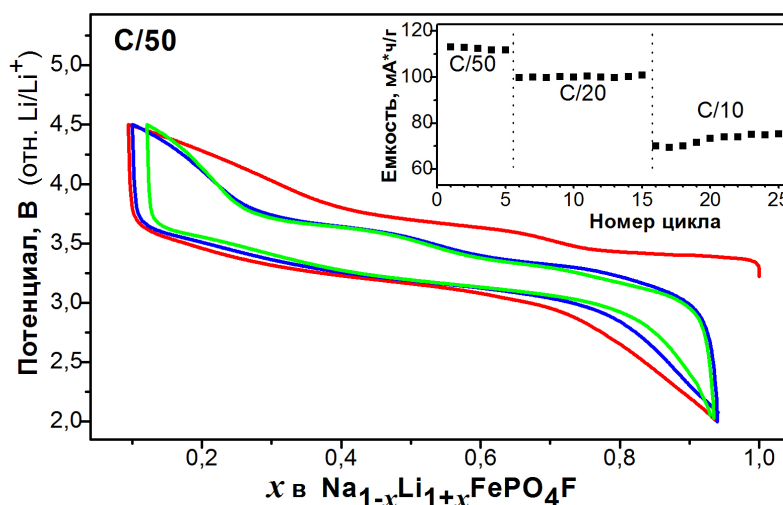


Рис.2. Зарядно-разрядные кривые $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ при скорости циклирования C/50. На вставке показана зависимость разрядной ёмкости от скорости циклирования.

Таким образом, в результате проделанной работы были синтезированы новые фторидо-фосфаты $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$, $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{NaLiFe}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{PO}_4\text{F}$, и изучены электрохимические свойства катодных материалов на их основе.

Публикации студентки:

1. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: [10.1021/cm302724a](https://doi.org/10.1021/cm302724a)
2. Сторожилова Д.А. Синтез и исследование фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2346/31959_0e3b.doc
3. Сторожилова Д.А. Синтез и исследование фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ // **VI Национальная кристаллохимическая конференция**, Суздаль, 1 – 4 июня 2011, <http://www.icp.ac.ru/conferences/NCCC2011/abstracts/a8435122809.pdf>
4. Сторожилова Д.А. Синтез и исследование фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, с. 111, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf

Исследование механизмов химических и электрохимических процессов на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора

Белова А.И.

Руководитель: к.х.н., н.с. Иткис Д.М.

В настоящее время к разработке литий-воздушных аккумуляторов привлекается все больше и больше внимания во всем мире, что связано с их рекордно высокой теоретической удельной емкостью и перспективой их использования в качестве источников тока для электротранспорта. Учитывая влияние пассивации поверхности электрода пероксидом лития на характеристики аккумулятора, положительный газодиффузионный электрод также может лимитировать его общую емкость и удельную энергию. Среди различных материалов, предложенных для положительного электрода литий-воздушного источника, наиболее перспективными являются углеродные материалы, обладающие высокой каталитической активностью к восстановлению молекулярного кислорода в сочетании с электропроводностью, легкостью и коммерческой доступностью.

Использование углеродных катодов позволяет достичь удельной емкости до 10000 мАч/г, однако уже на первых циклах перезаряда наблюдается заметное её уменьшение. Методами рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния было обнаружено, что в ходе разряда на поверхности углеродного электрода наряду с пероксидом образуется карбонат лития, который пассивирует электрод и приводит к его деградации. В ряде работ было рассмотрено влияние структуры поверхности углерода на его каталитическую активность к восстановлению кислорода и образованию карбоната, в том числе и в присутствии ионов лития. Моделирование взаимодействия кислорода с различными типами дефектов идеальной графитовой сетки методом теории функционала плотности позволило сделать предположения о природе каталитически активных сайтов, участвующих в образовании пероксида лития. Однако немногочисленные попытки экспериментальной проверки полученных результатов приводят к довольно противоречивым выводам. Понимание процессов, происходящих при разряде и перезаряде литий-воздушного источника тока на положительном электроде, способно стать ключом к продолжающемуся поиску эффективных каталитических катодных материалов, способных обеспечить его длительное устойчивое циклирование.

Цель данной работы – с помощью электрохимических методов исследования определить лимитирующие стадии процессов на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора и отследить эволюцию состава углеродного катода в реальных условиях разряда и заряда. В ходе работы были поставлены задачи изучить стадии электрохимического восстановления и выделения кислорода на углеродном электроде, исследовать процессы пассивации электрода продуктами разряда и сопоставить полученные результаты с эволюцией состава и структуры поверхности электрода, определенной методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии *in situ*.

Исследования процессов разряда и заряда литий-воздушного аккумулятора проводили при помощи вольтамперометрических методов и метода импеданс-спектроскопии в электрохимической ячейке с системой продувки газом, состоящей из дискового стеклогуглеродного электрода и литиевого противоэлектрода, помещенных в 0.1 М раствор LiTFSI в различных растворителях (DMCO, тетраглим, ацетонитрил). Электрод сравнения представлял собой металлический литий, погруженный в 1 М раствор LiTFSI в смеси ПК:ДМЭ (7:3 об.).

В ходе работы было показано, что лимитирующей стадией катодного процесса является диффузия кислорода к поверхности электрода. Кроме того, наблюдается

растворение продуктов разряда, в связи с чем природа электролита оказывает существенное влияние на процессы на положительном электроде. Обнаружено, что наряду с образованием пероксида лития в ходе разряда формируется карбонат лития, претерпевающий разложение при потенциале заряда выше 4 В отн. Li/Li^+ , при этом ячейка циклируется обратимо. Показано, что карбонат лития образуется в ходе реакции углеродного электрода с супероксид-ионом, в то время как взаимодействия пероксида лития с углеродом не происходит. Полученные результаты согласуются с данными, полученные методом *in situ* рентгенофотоэлектронной спектроскопии высокого давления в процессе разряда и перезаряда литий-воздушной ячейки с твердым электролитом и восстановленным оксидом графита в качестве положительного электрода.

Публикации студентки:

1. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Protected anodes for Li-air batteries*// **Solid State Ionics**, 2011, V.1, №184, P. 62-64, [DOI: 10.1016/j.ssi.2010.09.018](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.018).
2. Белова А.И., Иткис Д.М., Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *О синтезе нитевидных кристаллов $\alpha\text{-MnO}_2$* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2010, № 8, С. 70-73// Belova A.I., Itkis D.M., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Preparation of $\alpha\text{-MnO}_2$ whiskers*// **Alternative Energy and Ecology**, 2010, № 8, P. 70-73, <http://elibrary.ru/item.asp?id=15632655>
3. Иткис Д.М., Белова А.И., Семененко Д.М. *Литий-воздушный аккумулятор и способ его изготовления*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012141517/07(066860), 28.09.2012.
4. Иткис Д.М., Белова А.И., Семененко Д.М. *Литий-воздушный аккумулятор и способ его получения*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012141276/07(066507), 27.09.2012.
5. Белова А.И. *Исследование механизмов химических и электрохимических процессов на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора*// **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, [CD-ROM], 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2346/31959_0e3b.doc
6. Belova A.I. *Processes in Lithium-Air Battery Cathodes as Seen by Raman Scattering*// **Molecular Aspects of Solid State and Interfacial Electrochemistry**, [CD-ROM], 2012.
7. Белова А.И., Кузнецов С.С., Семененко Д.А. *Разработка электрокаталитических положительных электродов для литий-воздушных источников тока*// **Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах**, 2012, Краснодар: Кубанский гос. ун-т, С. 63.
8. Белова А.И. *Исследование механизмов химических и электрохимических процессов на положительном электроде литий-воздушного аккумулятора*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 2012, Программа лекций и тезисы докладов, С. 10.
9. Белова А.И. *Синтез и исследование электрокаталитических материалов на основе $\alpha\text{-MnO}_2$ как катода для литий-воздушного источника тока*// **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, [CD-ROM], 2011, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf

Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора

Захарченко Т.К.

Руководители: асп. Козьменкова А.Я., к.х.н, н.с. Иткис Д. М.

В современную эпоху развития портативных электронных устройств, электротранспорта и других энергоёмких отраслей все большее внимание уделяется проблемам запаса энергии с использованием перезаряжаемых химических источников тока. Наиболее высокоёмкими вторичными источниками тока являются литий-воздушные аккумуляторы, теоретическая ёмкость которых достигает значений 4000 мА*ч/г. Но к сожалению, практическая удельная ёмкость литий-кислородного источника тока оказывается значительно меньше теоретической. Кроме того, наблюдается существенное уменьшение ёмкости при переходе к большим разрядным токам, что препятствует промышленному использованию таких аккумуляторов. Причиной такого процесса является осаждение продукта реакции – пероксида лития на поверхность катода и, как следствие, образование блокирующего слоя, препятствующего дальнейшему восстановлению кислорода.

В связи с этим целью данной работы является определение оптимальной морфологии катодного материала, которая позволит минимизировать влияние блокировки и достичь наибольшей плотности энергии и мощности в широком диапазоне разрядных токов. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: получение модельных электродов с контролируемой пористостью; электрохимическое исследование разрядно-разрядных характеристик при различных плотностях тока; исследование морфологии продуктов разряда, образующихся при различных плотностях тока в электродах с различной пористостью.

В качестве модельного материала положительного электрода были выбраны металлы, так как для них удобно варьировать размер пор и пористость. В ходе работы были получены нанопористые золотые фольги различной толщины с различным размером пор и исследованы их зарядно-разрядные характеристики, а также разрядные характеристики промышленно изготовленных никелевых пен с различной пористостью. Изучена морфология полученных продуктов реакции и их состав. Было показано, что вне зависимости от материала электрода на поверхности образуются пластинчатые кристаллы пероксида лития, которые агрегируются различным образом в зависимости от их количества. Результаты работы также были сопоставлены с теоретическими расчетами для разряда литий-кислородного аккумулятора и было установлено, что одним из основных лимитирующих факторов является коэффициент кислорода.

В ходе данной работы был сделан ряд важных шагов к определению оптимальной морфологии положительного электрода литий-кислородного аккумулятора.

Публикации студентки:

1. Aleshin G.Yu., Semenenko D.A., Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Protected anodes for lithium-air batteries*// **Solid State Ionics**, 2011, V. 184, № 1, P. 62–64, DOI: [10.1016/j.ssi.2010.09.018](https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.09.018)
2. Захарченко Т.К. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности металлического серебра*// «МЕНДЕЛЕЕВ-2013». **Нанохимия и наноматериалы. Седьмая всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам. Тезисы докладов**, СПб.: Издательство Соло, 2013, С.47

3. Захарченко Т.К. Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
4. Захарченко Т.К., Козьменкова А. Я. *Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности металлического серебра*// **ХII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 – 11 ноября 2012, С. 19
5. Белова А.И., Захарченко Т.К., Семенов Д.А., Иткис Д.М. *Исследование механизма катодного процесса в литий-воздушном источнике тока методом РФЭС и КР-спектроскопии*// **ХII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 – 11 ноября 2012, С. 5
6. Визгалов В.А., Захарченко Т.К., Трусов Л.А., Семенов Д.А., Jaiser S. *Композитные твердые электролиты для литий-воздушных аккумуляторов*// **ХII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 – 11 ноября 2012, С. 10
7. Zakharchenko T.K., Vizgalov V.A., Trusov L.A. *The Effect of Boron Oxide Addition on Lithium Conductivity of Glass-Ceramic Membranes with NASICON Structure*// **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 26–31 August 2012, Dubna, Russia, CD-ROM
8. Belova A.I., Zakharchenko T.K., Itkis D.M. *Processes in Lithium-Air Battery Cathodes as Seen by in situ Raman Scattering and Photoemission Spectroscopy*// **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 26–31 August 2012, Dubna, Russia, CD-ROM
9. Itkis D.M., Kataev E. Yu., Zakharchenko T.K., *Carbon Materials Impact On Electrochemical Properties of Positive Electrode Compound Based on LiFePO4* // **Molecular aspects of solid state and interfacial electrochemistry**, 26–31 August 2012, Dubna, Russia, CD-ROM
10. Захарченко Т.К., Плешаков Е.А. *Синтез наноразмерного замещенного фосфата титана со структурой NASICON*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 51, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
11. Захарченко Т.К., Езепов И.С., Визгалов В.А., Семенов Д.А. *Наноструктурированные композиционные материалы для электролитов литий-воздушных аккумуляторов*// **Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы ХII Междунар. конф.** Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012, С. 76
12. Визгалов В.А., Езепов И.С., Захарченко Т.К., Плешаков Е.А., Семенов Д.А. *Стеклокерамические твердые электролиты на основе структуры NASICON для литий-воздушных батарей*// **Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы ХII Междунар. конф.** Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2012, С. 66
13. Захарченко Т.К. *Керамические литий-проводящие материалы на основе диоксида титана*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 53, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm
14. Захарченко Т.К. *Твердые электролиты состава $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ для литий-воздушных аккумуляторов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2010, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/

Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов

Мартынова Н.А.

Руководители: к.х.н., н.с. Напольский К.С., к.х.н. Саполетова Н.А.

Большой интерес среди ученых в последние годы вызывают магнитные металлические дифракционные решетки с периодом, лежащим в субмикронном диапазоне. В таких материалах возможно усиление магнитооптического эффекта Керра по сравнению с неструктурированными металлами за счет возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов, что делает их перспективными для создания новых элементов оптических устройств, позволяющих управлять электромагнитным излучением при помощи внешнего магнитного поля. Однако, в магнитных металлах из-за высокого поглощения ими оптического излучения возникающие плазмон-поляритонные волны быстро затухают. Поэтому актуальной задачей является изучение магнитооптических свойств многослойных структур, обладающих периодичностью и состоящих как из благородного металла, в котором хорошо возбуждаются плазмоны (Au), так и из магнитного материала (Ni). В данной работе в качестве таких структур предлагаются инвертированные опалы, получаемые путем заполнения пустот коллоидных кристаллов, состоящих из плотноупакованных микросфер, требуемым веществом с последующим удалением матрицы.

Целью работы является формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов и исследование оптических и магнитооптических свойств полученных образцов.

Монодисперсные полистирольные микросферы ($D_1=400 \pm 15$ нм и $D_2=530 \pm 25$ нм) синтезировали методом безэмульгаторной полимеризации стирола $C_6H_5CH=CH_2$ в присутствии инициатора $K_2S_2O_8$. Далее проводили формирование коллоидных кристаллов на проводящих подложках методом вертикального осаждения микросфер при приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложкам. Температуру, концентрацию суспензии и напряженность электрического поля варьировали с целью определения оптимальных условий. Анализ структуры и оптических свойств коллоидных кристаллов проводили с помощью растровой электронной микроскопии и оптической спектроскопии, соответственно. Для количественного изучения структуры коллоидных кристаллов в данной работе были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения, результаты которых согласуются с данными РЭМ и дополняют их. Исходя из ширины дифракционных рефлексов рассчитана мозаичность структуры, которая составила не более 8° . Метод трехмерной реконструкции обратного пространства был использован для оценки наличия дефектов упаковки. Магнитоплазмонные инвертированные опалы формировали путем электрохимического осаждения Ni в пустоты коллоидных кристаллов с последующим нанесением слоя Au толщиной $5 \div 15$ нм на поверхность инвертированных опалов методом магнетронного распыления. Электрокристаллизацию никеля проводили из электролита состава 0,6 М $NiSO_4$, 0,1 М $NiCl_2$, 0,3 М H_3BO_3 , 3,5 М C_2H_5OH в потенциостатическом режиме при $E_d = -0,9$ В относительно $Ag/AgCl$ электрода сравнения.

В ходе работы были найдены оптимальные параметры формирования однородных пленок коллоидных кристаллов: температура $45^\circ C$, концентрация 0,18 об. % полистирола, напряженность электрического поля E^\perp в интервале $0,25 \div 0,75$ В/см. На основе синтезированных коллоидных кристаллов были получены Ni инвертированные опалы с толщинами 0,2; 1,2; 2,2; 0,5; 1,5 и 2,5 диаметра микросфер матрицы. Показано, что толщина структур равномерна по всей площади образца (~ 1 см²) и ее можно контролировать по осциллирующему характеру хроноамперограмм с точностью до 0,05 слоя, что было подтверждено из анализа микрофотографий.

Экспериментально установлено, что провал в спектре отражения связан с наличием поверхностных плазмон-поляритонов на поверхности полученных структур, причем условие их возбуждения не зависит от количества слоев, а определяется только морфологией поверхности последнего слоя. Результаты магнитооптических измерений свидетельствуют о значительном усилении магнитооптического эффекта Керра по сравнению с гладкой металлической пленкой в спектральной области возбуждения плазмон-поляритонов.

Публикации студентки:

1. Саполетова Н.А., Мартынова Н.А., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В. и др. *Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля*// **Физика твердого тела**, 2011, том 53, № 6, с. 1126-1130, <http://lms.pnpi.spb.ru/media/phc/p1064-1068.pdf>
2. Мартынова Н.А. *Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов*// **«23 Менделеевская конференция молодых ученых»**, 21-26 апреля 2013, Казань, с. 17. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy%20XXIII%20Mend%20konferentsii.doc
3. Мартынова Н.А. *Электрохимическое формирование магнитоплазмонных инвертированных опалов*// **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2013»**, 8-13 апреля 2013, Москва. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
4. Мартынова Н.А. *Получение металлических (Ni, Au) инвертированных опалов электрохимическими методами*// **XII конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, 9-11 ноября 2012, Звенигород, с. 37.
5. Мартынова Н.А. *Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов*// **Всероссийская молодежная конференция «Опалоподобные структуры-2012»**, 23-25 мая 2012, Санкт-Петербург, с. 179. <http://lms.pnpi.spb.ru/media/opal2012/Sbornik.pdf>
6. Мартынова Н.А. *Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов*// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2012»**, 9-13 апреля 2012, Москва. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
7. Мартынова Н.А. *Электрохимическое формирование металлических (Au, Ni) инвертированных опалов*// **XI конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 11-13 ноября 2011, Звенигород, с. 34, http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
8. Мартынова Н.А. *Самосборка коллоидных частиц под действием электрического поля*// **«21 Менделеевская конференция молодых ученых»**, 24-29 апреля 2011г, Дубна, с. 33.
9. Мартынова Н.А. *Исследование структуры коллоидных кристаллов методом малоугловой дифракции рентгеновского излучения*// **XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 11-15 апреля 2011, Москва, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
10. Мартынова Н.А. *Самосборка коллоидных частиц в присутствии электрического поля*// **X конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, 29-31 октября 2010, Звенигород, с. 40. http://www.fnm.msu.ru/documents/7/Web_editionn_X_Zvenigorod.pdf
11. Мартынова Н.А. *Самоорганизация коллоидных частиц под действием электрического поля*// **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 12-15 апреля 2010, Москва, с.101, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/26.doc

Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe_2O_4 .

Плохих А.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Кауль А.Р.

Магнитоэлектрические материалы (мультиферроики) обладают одновременно магнитным и сегнетоэлектрическим упорядочениями, благодаря чему могут найти широкое применение в СВЧ-технике, сенсорной технике, устройствах хранения информации, а так же в новой области электроники – спинтронике.

Фаза LuFe_2O_4 и ее структурные аналоги рассматриваются как перспективные магнитоэлектрики, поскольку они обладают большой поляризацией и высокой намагниченностью, а также сравнительно высокими температурами Кюри: для LuFe_2O_4 сегнетоэлектрическая $T_c=320$ К, магнитная $T_c=240$ К. В литературе хорошо описаны получение и свойства LuFe_2O_4 и редкоземельных аналогов этой фазы в объемном виде, в частности показано, что эти фазы термодинамически устойчивы в узком интервале низких значений $p(\text{O}_2)$. Для практических приложений наибольший интерес представляют мультиферроики в виде тонких пленок, однако в тонкопленочном состоянии методом импульсного лазерного осаждения и молекулярно лучевой эпитаксии при низком $p(\text{O}_2)$ была получена только фаза LuFe_2O_4 . Известный интерес представляют пленки с частичным замещением атомов железа на ионы магния и меди, поскольку такие соединения могут существовать в гораздо более широком интервале $p(\text{O}_2)$, что должно существенно облегчить их синтез в тонкопленочном состоянии. Важным аспектом в реализации любого нового перспективного материала является упрощение и удешевление процесса его синтеза, в этом отношении интересно развитие химических методов получения тонкопленочных мультиферроиков семейства LuFe_2O_4 . Однако традиционный для работ Лаборатории химии координационных соединений метод МОСVD (химическое осаждение из паровой фазы метал-органических соединений) не может быть применен непосредственно для получения пленок этой фазы, поскольку требует примерно на 5 порядков более высокого парциального давления кислорода, чем то соответствует ее (фазы) термодинамически устойчивому существованию,

Целью настоящей работы явилась разработка нового метода синтеза и исследование тонких эпитаксиальных пленок LuFeMO_4 ($M=\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Cu}$). Нами была предложена оригинальная двухстадийная методика получения тонких пленок LuFeMO_4 , первая стадия которой состояла в синтезе аморфных или кристаллических прекурсорных пленок систем Lu-Fe-O ($\text{Lu:Fe}=1:2$), Lu-Fe-Mg-O ($\text{Lu:Fe:Mg}=1:1:1$), Lu-Fe-Cu-O ($\text{Lu:Fe:Cu}=1:1:1$) методом МОСVD, а второй стадией является высокотемпературный отжиг полученных пленок в контролируемой атмосфере с низким $p\text{O}_2$. Предполагается, что на второй стадии ориентированная пленка образуется из прекурсора по механизму твердофазной эпитаксии на монокристаллической подложке. Осаждение тонких прекурсорных пленок систем Lu-Fe-O , Lu-Fe-Mg-O , Lu-Fe-Cu-O проводили на подложках $(111)\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, $(111)\text{MgO}$, $(111)\text{MgAl}_2\text{O}_4$, $(0001)\text{Al}_2\text{O}_3$, $(111)\text{Pt/Si}$ при различных T - $p\text{O}_2$ условиях. Осаждение проводили из паров дивалоилметанатов $\text{Lu}(\text{thd})_3$, $\text{Fe}(\text{thd})_3$, $\text{Cu}(\text{thd})_2$ и $\text{Mg}(\text{thd})_2$. Смеси бета-дикетонатов, взятые в определенных стехиометрических отношениях, дозировали в импульсный испаритель, после чего полученный пар поступал в реактор с горячими стенками. Все прекурсорные пленки были изучены методами рентгено-спектрального и рентгенофазового анализа.

В работе были синтезированы аморфные и кристаллические пленки толщиной от 100 до 600 нм, что было установлено по данным спектральной эллипсометрии и рентгено-спектрального микроанализа. С помощью РФА показано, что в оптимизированных по катионному составу прекурсорных пленках, полученных при температуре подложки равной 900 °С, содержатся фазы гексагонального феррита LuFeO_3 (фаза, стабилизированная эпитаксией) и Fe_2O_3 . По данным РФА образцы, синтезированные при

600 °С были аморфны. С точки зрения кинетики образования целевой фазы аморфное состояние пленок-прекурсоров является более благоприятным, нежели кристаллическое состояние пленок, полученных при более высокой температуре. Полученные пленки были подвергнуты отжигу с геттером Fe/FeO при температурах T=800 и 890°С, при этом наблюдали частичное восстановление пленок с образованием фазовых ансамблей, включавших искомую фазу LuFe₂O₄. Так, после отжига при 800°С полученные пленки состояли из смеси оксидов LuFe₂O₄, FeO и Lu₂O₃ (а), а при 890°С из LuFe₂O₄, Lu₂Fe₃O₇ и Fe₃O₄ (б). Оба фазовых ансамбля соответствуют имеющимся в литературе фазовым диаграммам и образуются по равновесным реакциям восстановления (а) и окисления (б) фазы. Примечательным, что фаза LuFe₂O₄ образуется как в случае использования в качестве прекурсора аморфной пленки, так и в случае изначально кристаллического образца. Оптимизацию условий получения строго однофазных эпитаксиальных пленок (что необходимо для корректного исследования их магнитных и сегнетоэлектрических свойств) проводили, отжигая в вакуумированных ампулах аморфные оксидные пленки, отвечающие соотношению Lu/Fe = 1/2, с равновесными невариантными смесями оксидов, обеспечивавшими необходимое низкое давление кислорода.

Установлено, что фаза LuFe₂O₄ растет в ориентированном виде относительно подложки ZrO₂(Y₂O₃): <0001> LuFe₂O₄ // <111> ZrO₂(Y₂O₃). Такое же эпитаксиальное отношение наблюдали и в пленках, полученных на всех других использованных подложках кубической сингонии с плоскостью реза (111).

Было обнаружено, что при осаждении замещенных медью или магнием пленок при 900°С образуется целый спектр сложных гексагональных оксидных соединений, растущих эпитаксиально к подложке: LuFeO₃, LuFeMO₄, Lu₂Fe₂MO₇ (M=Mg, Cu), соотношение которых напрямую зависит от степени допирования пленок. В качестве примесных фаз в полученных образцах присутствуют высшие оксиды металлов, количество которых также зависит от катионного состава образцов.

Публикации студента:

1. Плохих А.В., *Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe₂O₄*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2013.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
2. Плохих А.В. *Тонкопленочные мультиферроики со структурой LuFe₂O₄*// **Материалы XXIII Менделеевской конференции молодых ученых**, г. Казань, 21 - 26 апреля 2013, С.20, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
3. Плохих А.В. *Получение тонких пленок мультиферроика RFe₂O₄ (R=PЗЭ)*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2012.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm,
4. Плохих А.В. *Получение тонких пленок мультиферроика LuFe₂O₄* // **Материалы XXII Менделеевской конференции молодых ученых**,
http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
5. Плохих А.В. *Тонкопленочный мультиферроик LuFe₂O₄*// **Конкурс научных работ студентов, аспирантов, молодых ученых**,
http://www.nanometer.ru/2012/04/15/internet_olimpiada_271773.html
6. Плохих А.В., *Осаждение тонких пленок мультиферроика LuFe₂O₄*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2011.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm,

Химическое осаждение тонких пленок ароматических карбоксилатов европия и тербия из раствора и их использование в OLED

Калякина А.С.

Руководитель: к.х.н., докторант Уточникова В.В.

Ароматические карбоксилаты европия и тербия представляют интерес для использования в качестве люминесцентных материалов, поскольку сочетают уникальные свойства, присущие координационным соединениям РЗЭ, такие как высокий квантовый выход (до 100%) и длительные времена жизни возбужденного состояния ($\tau = 0,1 - 3$ мс), с высокой термической и оптической стабильностью. Большинство применений, например, в качестве эмиссионных слоев OLED (organic light-emitting diode¹), требует получения материалов в виде тонких пленок, однако ароматические карбоксилаты РЗЭ в силу полимерного строения не летучи и нерастворимы, что осложняет получение их тонких пленок традиционными методами. Известные способы увеличения растворимости чаще всего приводят к ухудшению фотофизических характеристик, что заставляет искать новые способы нанесения тонких пленок.

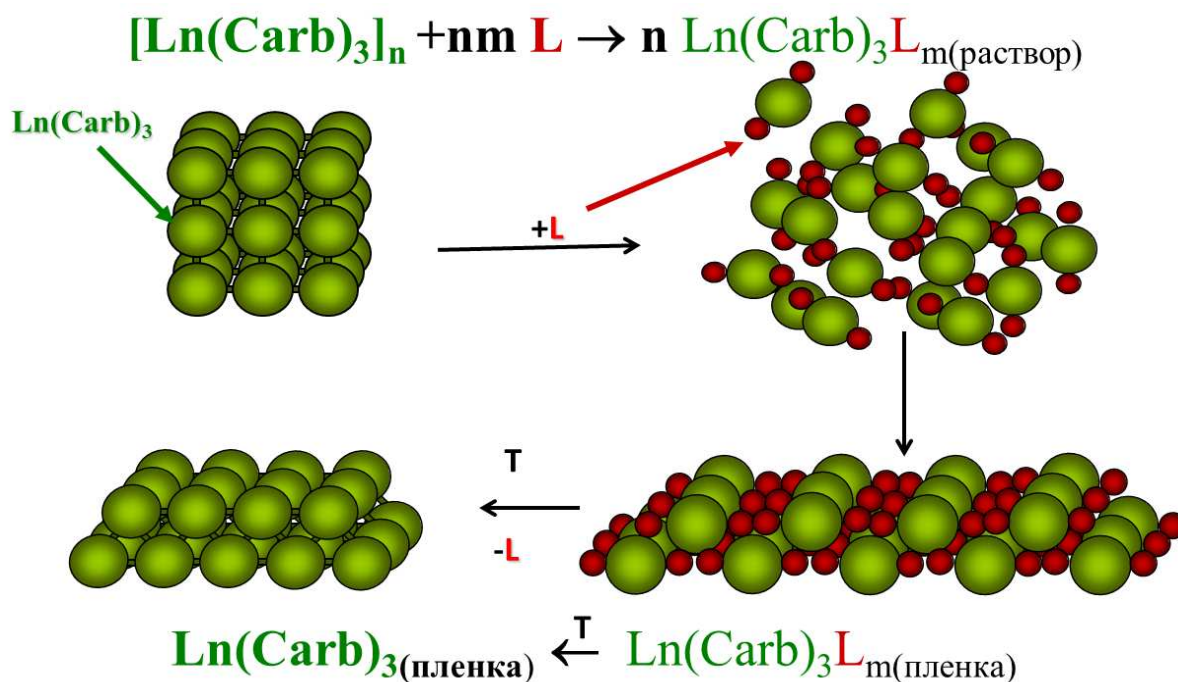


Рис. 1 Схема метода MLCFD²

В данной работе предложен принципиально новый подход к получению тонких пленок нелетучих нерастворимых ароматических карбоксилатов РЗЭ – MLCFD (mixed-ligand complexes formation-decomposition²). Он заключается в растворении ароматического карбоксилата за счет образования разнолигандного комплекса (РЛК), нанесении его тонкой пленки на подложку с последующим термическим разложением и образованием пленки ароматического карбоксилата (Рис. 1).

¹ OLED (organic light-emitting diode) - органический светоизлучающий диод;

² MLCFD (mixed-ligand complexes formation-decomposition) - образование-разложение разнолигандных комплексов.

Целью данной работы стало осаждение тонких пленок ароматических карбоксилатов тербия и европия новым методом MLCFD и их последующее тестирование в структуре OLED. Для достижения этой цели были решены следующие задачи:

- 1) синтез и характеристика новых разнолигандных комплексов (РЛК) лантанидов,
- 2) проверка эффективности предложенного подхода на примере осаждения тонких пленок о-феноксibenзоата и бензоата тербия ($Tb(pobz)_3$, $Tb(bz)_3$) и нафтоноата европия ($Eu(naph)_3$),
- 3) оптимизация условий осаждения тонких пленок ароматических карбоксилатов лантанидов методом MLCFD и исследование их морфологии и фотофизических характеристик,
- 4) тестирование полученных тонких пленок в структуре OLED.

В качестве прекурсоров были выбраны РЛК с лигандами разных классов: полиэферы, бета-дикетоны, имины. Было синтезировано и охарактеризовано 7 новых РЛК, среди которых были выбраны прекурсоры, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым методом MLCFD. В результате оптимизации условий нанесения и термолиза пленок этих прекурсоров получены гладкие сплошные пленки $Tb(pobz)_3$, $Tb(bz)_3$ и $Eu(naph)_3$ со среднеквадратичной шероховатостью ~2–5 нм. Показано, что толщина пленок контролируемо варьируется в диапазоне 20–200 нм путем изменения концентрации и режима нанесения растворов прекурсоров.

Полученные пленки были протестированы в структуре OLED, оптимизацию которой проводили на примере тонких пленок $Tb(pobz)_3$. При этом варьировали толщину эмиссионного слоя (30–120 нм), состав дыркопроводящего и дырководящего слоев. Оптимизированный прототип OLED со структурой ITO/PEDOT:PSS/ $Tb(pobz)_3$:TPD(1:1)/TAZ/Al продемонстрировал напряжение включения 7В, а его спектр электролюминесценции полностью совпадал со спектром фотолюминесценции $Tb(pobz)_3$.

Публикации студентки

1. Utochnikova V., Kalyakina A., Kuzmina N. *New approach to deposition of thin luminescent films of lanthanide aromatic carboxylates*// **Inorganic Chemistry Communications**, 2012, V. 16, С. 4-7 DOI: [10.1016/j.inoche.2011.11.009](https://doi.org/10.1016/j.inoche.2011.11.009)
2. Уточникова В.В., Калякина А.С., Кузьмина Н.П. *Способ получения тонких пленок координационных соединений*// Патент РФ № 2469124 23.05.2011
3. Kalyakina A., Sokolova E., Vaschenko A., Lepnev L., Utochnikova V., Kuzmina N. *High Efficiency Organic Light-Emitting Diode Based on UV Stable Terbium Aromatic Carboxylates* // **Organic Electronics**, in press
4. Калякина А.С., *Химическое осаждение тонких пленок из растворов и их использование в OLED*// **Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием "Инновации в материаловедении"**, Москва, 3-5 июня, сб. материалов// Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН – М.: ООО "Ваш полиграфический партнер", 2013, С. 130
5. Соколова Е.Ю., Калякина А.С. *Химическое осаждение из раствора тонких пленок ароматических карбоксилатов европия и тербия для их применения в качестве люминесцентных материалов*// **XXIII Менделеевская конференция студентов-химиков**, 2013, С. 24
6. Kalyakina A.S., Sokolova E.Yu., Vaschenko A.A., Lepnev L.S., Utochnikova V.V., Kuzmina N.P. *High Efficiency Organic Light-Emitting Diode Based on UV stable Terbium Aromatic Carboxylates*// **SID Mid-Europe Spring Meeting 2013**, Ghent, Belgium, 2013, С. 19 <http://sid.elis.ugent.be/proceedings.php>
7. Соколова Е.Ю., Калякина А.С. *Метод нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов лантанидов для применения в светоизлучающих диодах и ячейках Гретцеля*// **Материалы Международного молодежного научного форума**

- «ЛОМОНОСОВ-2013», [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 52 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm,
8. Калякина А.С., Уточникова В.В. *Органические светоизлучающие диоды (OLED) с ароматическими карбоксилатами тербия в качестве эмиссионных слоев*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 65, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
 9. Соколова Е.Ю., Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В., *Тонкие пленки ароматических карбоксилатов тербия и европия для применения в светоизлучающих диодах и солнечных батареях*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 - 11 ноября 2012, С. 54
 10. Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Органические светоизлучающие диоды на основе ароматических карбоксилатов тербия*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 9 - 11 ноября 2012, С. 24
 11. Kalyakina A., Vaschenko A., Utochnikova V. *Thin film deposition of luminescent terbium o-phenoxybenzoate for optoelectronic applications*// **XIIth International Krutyn Summer School 2012: «Solving the World's Energy Demands with Molecules and Nanostructures in Sunlight»**, Krutyń, Poland, September 30-October 6, BEL Studio Sp. z o.o., 2012 <http://12ikss.photovoltaiacs.pl>
 12. Utochnikova V., Kalyakina A., Vaschenko A., Pietraszkiewicz O., Koźbiał M., Gierycz P., Pietraszkiewicz M., Kuzmina N. *Mixed-ligand compounds of lanthanide luminescent aromatic carboxylates and their role in thin film deposition of homo-ligand aromatic carboxylates*// **8th International Conference on f-elements**, Udine, Italy, August 26-31, 2012, С.17
 13. Калякина А.С., *Получение тонких пленок ароматических карбоксилатов рзэ для их применения в OLED*// **Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области технических наук: материалы работ победителей и лауреатов конкурса.** – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012, С. 281
 14. Калякина А.С. *Использование разнолигандного комплексообразования для нанесения тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, 24 июня – 28 июня 2012, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Санкт-Петербург, 2012, С. 47 http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
 15. Калякина А.С., Ващенко А.А., Уточникова В.В. *Получение тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов тербия и их тестирование в структуре OLED*// **III Всероссийская конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, М: ИМЕТ РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012, С. 287 http://func.imetran.ru/abstracts_book
 16. Соколова Е.Ю., Калякина А.С., *Метод нанесения тонких пленок разнолигандного комплекса о-феноксibenзоата тербия для применения в светоизлучающих диодах*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 111 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
 17. Калякина А.С. *Получение тонких пленок ароматических карбоксилатов тербия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 55 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
 18. Калякина А.С., Шуваев С.В. *Криолюминесценция ароматических карбоксилатов европия и тербия: проблемы и перспективы*// **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование**

- и модификация при помощи синхротронного излучения»,** Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 11 - 13 ноября 2011, С. 20,
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
19. Калякина А.С. *Образование-разложение разнолигандных комплексов как метод нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **XXI Менделеевская конференция молодых ученых**, Дубна, 2011, С. 28
 20. Калякина А.С. *Новый метод нанесения тонких пленок люминесцирующих ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 57 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm
 21. Utochnikova V., Kalyakina A., Kotova O., Kuzmina N. *Luminescent terbium aromatic carboxylate thin films for OLED applications*// **3rd Nanotechnology International Forum**, Moscow, 2010, 110
 22. Калякина А.С., Уточникова В.В., Кузьмина Н. П. *Метод разнолигандного образования-разложения для нанесения тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 29 - 31 ноября 2010, С. 25,
http://www.inorg.chem.msu.ru/pdf/Web_editionn_X_Zvenigorod.pdf
 23. Калякина А.С. *Новый подход к нанесению тонких пленок ароматических карбоксилатов РЗЭ*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2010, С. 62, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы»,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm

Зондовая мессбауэровская диагностика локальной структуры мультиферроиков CoCr_2O_4 и CuCrO_2

Горчаков Д.С.

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

В настоящее время материалы-мультиферроики представляют большой научный интерес среди исследователей-материаловедов, химиков и физиков. Эти материалы являются перспективными в электронике благодаря сосуществованию в них сегнетоэлектрического и магнитного упорядочений. В качестве объекта исследования были выбраны мультиферроики CoCr_2O_4 и CuCrO_2 .

В качестве основного метода исследования был выбран метод мессбауэровской спектроскопии, обладающий рекордным разрешением по энергии. Этот метод позволяет изучать локальную кристаллографическую и магнитную структуры кристаллических веществ, в том числе при помощи введения в их структуру зондовых мессбауэровских атомов. Ввиду отсутствия в изучаемых материалах собственных мессбауэровских нуклидов, в работе применялся зондовый вариант мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe и ^{119}Sn , вводимых в качестве примесных атомов в структуру объектов исследования.

Метод приготовления образцов заключался во введении микроколичеств (~ 1 ат. %) мессбауэровских нуклидов в оксид хрома Cr_2O_3 . На этой стадии стабилизацию примесных атомов также контролировали с помощью методов мессбауэровской спектроскопии.

Далее были впервые синтезированы образцы состава $\text{CoCr}_2\text{O}_4:^{119}\text{Sn}$, $\text{CoCr}_2\text{O}_4:^{57}\text{Fe}$, $\text{CuCrO}_2:^{119}\text{Sn}$ и $\text{CuCrO}_2:^{57}\text{Fe}$. Их чистоту проверили методом рентгенофазового анализа, а сами образцы исследовали методом мессбауэровской спектроскопии в широком интервале температур. Исходя из сравнительного анализа спектров, измеренных при различных

температурах, был сделан вывод, что железо и олово в этих веществах замещают хром в его структурных позициях, однако, характер локального окружения примесных атомов различается.

Были изучены особенности локальной кристаллографической и магнитной структур этих двух, отличающихся типом кристаллической решетки, материалов. На основании анализа спектров, измеренных в магнитоупорядоченном диапазоне температур, были оценены интегралы обменных взаимодействий в рамках теории молекулярного поля Вейса.

Публикации студента:

1. A. Romanchuk, D. Gorchakov, A. Egorov, Y. Zubavichus, A. Shiryayev, S. Kalmykov *Redox speciation of plutonium in mineral colloid suspensions*// **Migration'11**, Beijing, China, September 18-23, 2011, P. 90,
<http://www.chem.pku.edu.cn/migration2011/migration2011abstractbook.pdf>
2. Горчаков Д.С. Сорбция $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ на коллоидных частицах магнетита в присутствии силикат-ионов// **XXI Менделеевская конференция молодых ученых**. Дубна. 24-29 апреля 2011, С. 25.
3. Горчаков Д.С. Сорбция $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ на коллоидных частицах магнетита в присутствии силикат-ионов// Всероссийская конференция «Радиохимия – наука настоящего и будущего», материалы конференции, Москва. 13-15 апреля 2011, С. 126
4. Горчаков Д.С. Сорбция $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ на коллоидных частицах магнетита в присутствии силикат-ионов// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 36,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm
5. Горчаков Д.С. Сорбция $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ на магнетите// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2010,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/

Исследование структурных и оптических свойств кремниевых нанонитей, полученных химическим травлением с участием серебра

Нескоромная А.В.

Руководитель: д.ф.-м.н., доц. Головань Л.А.

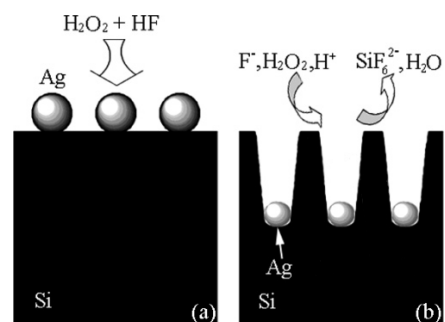
В последние годы возрастает интерес к новым объектам кремниевых нанотехнологий – кремниевым нанонитям. Использование кремния в современной оптоэлектронике имеет ряд преимуществ, связанных как с его доступностью и нетоксичностью методов получения, так и с его уникальными свойствами. Кремниевые нанонити, например, характеризуются сильным поглощением и малым отражением света в видимой и близкой инфракрасной световой области, что может являться определяющим фактором при их использовании в оптоэлектронике и фотовольтаике. В частности, кремниевые наноструктуры могут быть применены в создании фотоэлементов, с целью повышения их эффективности, и сверхчувствительных сенсоров молекул.

Целью работы является исследование процесса взаимодействия излучения с веществом в условиях так называемого «пленения» излучения за счет рассеяния. Задачей данной работы является изготовление ансамблей кремниевых нанонитей и исследование их оптических свойств.

Изготовление кремниевых нанонитей производили путем химического травления пластин кристаллического кремния с участием наночастиц серебра в качестве катализатора. Травление проходило в два этапа. На первом этапе на поверхность кремниевых подложек осаждали серебряные наночастицы путем погружения образцов в водный раствор 0,02 М нитрата серебра (AgNO_3) и 5 М плавиковой кислоты (HF) в объемном соотношении 1:1 на 15–90 секунд (раствор I: $\text{Si} + 2\text{AgNO}_3 + 6\text{HF} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{HNO}_3$). На втором этапе покрытые серебряными наночастицами подложки погружали в раствор 5 М HF и 30% H_2O_2 в объемном соотношении 10:1 на время до 5 минут (раствор II: $\text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$, в присутствии Ag). В заключение, полученные после травления в растворах I и II образцы промывали несколько раз в дистиллированной воде и сушили при комнатной температуре. Для удаления наночастиц серебра образцы также промывали в концентрированной азотной кислоте (65% HNO_3) в течение 15 минут. Получение кремниевых нанонитей подтверждали снимками растровой электронной микроскопии, были измерены спектры фотолюминесценции (ФЛ) и комбинационного рассеяния света (КРС).

В полученных спектрах присутствует широкая полоса межзонной ФЛ и пик КРС на частоте 520 см^{-1} . Сигналы фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света для кремниевых нанонитей в несколько раз превосходят аналогичные сигналы для подложки кристаллического кремния. Этот рост эффективности процессов КРС и ФЛ может быть объяснен увеличением локального поля в ансамблях кремниевых нанонитей по сравнению с подложкой кристаллического кремния вследствие частичной локализации света.

В ходе проделанной работы были синтезированы образцы ансамблей кремниевых нанонитей и исследованы их оптические свойства, которые существенно отличаются от свойств кристаллического кремния.



¹ M.-L. Zhang, K.-Q. Peng, X. Fan, J.-S. Jie, R.-Q. Zhang, S.-T. Lee, N.-B. Wong. *Preparation of large area uniform silicon nanowires arrays through metal-assisted chemical etching*. J. Phys. Chem. C **112**, 4444 - 50 (2008)

Получение и исследование физико-химических свойств фосфорсодержащих базальтовых непрерывных волокон

Тимошкин И.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Гутников С.И., асп. Манылов М.С.

Базальтовые непрерывные волокна нашли широкое применение в производстве тканей и различных композиционных материалов в связи с высокими показателями прочности, термоустойчивости, химической стойкости, радиопрозрачности. Одним из основных факторов, определяющих высокотемпературную стабильность волокон, является их кристаллизационная способность. К настоящему моменту большая часть работ по данной теме посвящена изучению кристаллизации в синтетических стеклах и штапельных базальтовых волокнах. Однако хорошо известно, что снижение кристаллизационной способности ведет к улучшению механических свойств и термической стойкости. После изучения соответствующей литературы, в качестве ингибитора кристаллизации нами был выбран фосфор.

Целью нашей работы было улучшение механических свойств и термической стойкости базальтовых непрерывных волокон путем введения фосфора. В ходе работы были поставлены следующие задачи: 1) получение фосфорсодержащих базальтовых стекол (2, 4, 6, 16 мас.%), 2) исследование кристаллизационных свойств полученных стекол с использованием методов термического анализа и рентгенофазового анализа, 3) получение непрерывных волокон с содержанием фосфора 2, 4, 6 мас. %, 4) исследование механических свойств.

Для получения фосфорсодержащих базальтовых стекол предварительно высушенный пирофосфат аммония смешивали в разных пропорциях с андезитом-базальтом Сильцевского месторождения и нагревали в платиновом тигле до температуры 1600°C со скоростью нагрева 130 град/мин, затем выдерживали в течение 24 часов при этой температуре. Расплав закачивали в воду. Состав полученных стекол определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Согласно результатам дифференциального термического анализа полученных стекол температура стеклования снижается при добавлении фосфора. Температура кристаллизации первоначально увеличивается из-за эффектов ликвации, а затем также падает в следствие связывающей способности фосфора. Для определения состава кристаллизующихся фаз образцы стекол отжигали при температурах 700, 800, 900, 1000°C в течение 24 часов. Было показано, что основной фазой, кристаллизующейся после отжига при температуре 700°C является кварц, при 800°C – кварц, шпинель и фосфаты кальция и магния. При 900°C появляются фазы пироксена и гематита, чьи концентрации уменьшаются (разрушение цепочечных силикатов) и увеличиваются при добавлении фосфора соответственно. При 1000 °C также образуется плагиоклаз, который постепенно пропадает с введением фосфора. На основании результатов спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено, что с увеличением содержания оксида фосфора степень полимеризации в полученных стеклах возрастает.

На лабораторной установке были получены непрерывные волокна на основе стекол всех составов. Исходя из данных механических испытаний был сделан вывод о том, что увеличение содержания оксида фосфора с 0 до 6 мас. % приводит к увеличению прочности на разрыв и модуля Юнга с 2,2 до 3,3 ГПа и с 40 до 100 ГПа соответственно. Кроме того был сделан вывод об уменьшении диаметра и температуры нижнего предела выработки волокон. Представленные выше механические свойства свидетельствуют о перспективности введения фосфора в состав базальтовых волокон.

Сорбция Am(III) на TiO₂ и NdPO₄

Грачева Н.Н.

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

В результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла накапливаются большие объемы радиоактивных отходов, которые необходимо переводить в состав твердых матриц (стекол или минералоподобных матриц). Часть высокоактивных отходов, содержащих цезий и стронций, подвергаются остекловыванию. Однако к растворам, поступающим на остекловывание, предъявляют высокие требования по содержанию в них α -излучающих радионуклидов, таких как Am(III) и Cm(III). Поэтому одной из важных задач является разработка методов отделения данных изотопов от фракции, подвергающейся остекловыванию. В данной работе исследовали сорбцию Am(III) на образцах диоксида титана (TiO₂) и фосфата неодима (NdPO₄), которые являются перспективными неорганическими материалами как для извлечения радионуклида, так и для захоронения радиоактивных отходов (РАО).

Целью работы является определение закономерностей сорбционного поведения Am(III) на образцах TiO₂ и NdPO₄, различающихся кристалличностью, пористостью и морфологией в зависимости от времени, pH и ионной силы суспензии и концентрации Am(III) (Рис.1).

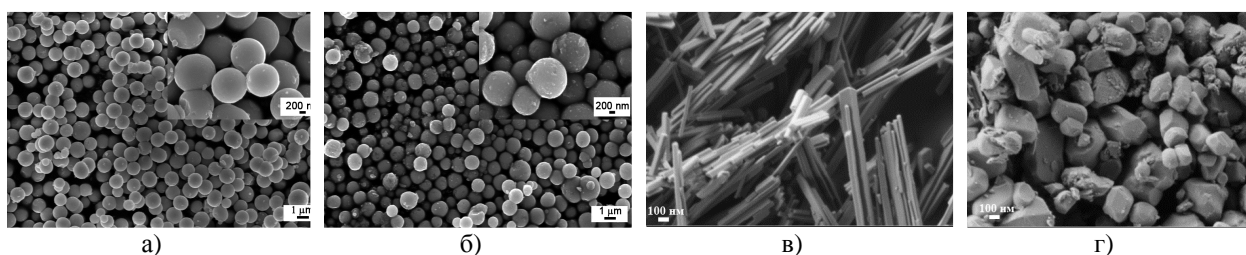


Рис.1 Изображения образцов TiO₂ до (а) и после гидротермальной обработки (б), вискерев NdPO₄ (в) и объемных микрочастиц NdPO₄ (г), полученные методом РЭМ.

Все сорбенты были охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), низкотемпературной сорбции азота (с обработкой данных по моделям ВЕТ и ВЖН) и потенциометрического титрования. Измерение радиоактивности растворов проводили методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) и γ -спектрометрии.

В работе исследовали два образца TiO₂. Один из них был подвергнут гидротермальной обработке, что привело к изменению кристаллического состава и пористости образца. Было показано, что зависимость сорбции Am(III) от pH на образце TiO₂, подвергнутом гидротермальной обработке, смещена в область более высоких значений pH раствора. Это согласуется со значениями pH_{ТНЗ} исследуемых образцов TiO₂. Были получены изотермы сорбции Am(III) на TiO₂ при pH 4,0 и 4,5 при различных концентрациях сорбата, были рассчитаны значения сорбционных емкостей сорбата. Также из полученных данных были рассчитаны константы равновесия реакции сорбции Am(III) на поверхности обоих образцов TiO₂.

Была исследована сорбция Am(III) на поверхности двух образцов NdPO₄, различающихся морфологией: объемные микрочастицы и вискеры. Исследование кинетики сорбции показало, что подвижное равновесие устанавливается быстрее в случае вискерев NdPO₄, при этом зависимости сорбции Am(III) от pH на двух образцах NdPO₄ совпадают. Было показано отсутствие влияние концентрации электролита (NaClO₄) на

сорбцию Am(III) на поверхности вискероов NdPO₄, что свидетельствует об образовании внутрисферных комплексов Am(III)

Для определения физико-химических форм америция на поверхности исследуемых сорбентов была использована спектроскопия лазерной флуоресценции с временным разрешением (TRLIFS). При этом в качестве нерадиоактивного аналога Am(III) был использован Eu(III). Было показано, что при сорбции Eu(III) на поверхности обоих сорбентов образуются внутрисферные комплексы. С помощью исследования кинетики затухания было получено изменение числа вод в координационной сфере Eu(III) при сорбции.

Было установлено, что TiO₂ и NdPO₄ являются эффективными сорбентами для извлечения Am(III) из растворов при pH > 2,5. Было показано, что распределение пор по размерам не играет роли в сорбции радионуклидов, в отличие от кристалличности образцов. Исследование сорбции Am(III) на образцах NdPO₄ показало, что морфология частиц влияет на кинетику сорбции, но не изменяет ее равновесной величины.

Публикации студентки:

1. Gracheva N., Romanchuk A., Smirnov E., Meledina M., Garshev A., Shirshin E., Fadeev V., Kalmykov S. *Am(III)/Eu(III) interaction with porous titania* // Applied Geochemistry, 2013, статья находится на рецензии
2. Грачева Н.Н. Сорбция Am(III) на TiO₂ и NdPO₄ // XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2013», тезисы докладов, Москва 8 – 13 апреля 2013, С.15
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2348.htm
3. Грачева Н.Н., Романчук А.Ю., Смирнов Е.А., Гаршев А.В., Калмыков С.Н. Сорбция Am(III) и Eu(III) на поверхности микросфер диоксида титана (TiO₂) // 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2012», тезисы конференции, Дмитровград, 15 – 19 октября 2012, С. 423
4. Shirshin E.A., Romanchuk A.Yu., Gracheva N.N., Bykov A.Yu., Murzina T.V., Fadeev V.V., Kalmykov S.N. Сорбция актинидов на коллоидных частицах SiO₂ и TiO₂ методами лазерной спектроскопии // 7-ая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия – 2012», тезисы конференции, Дмитровград 15 – 19 октября 2012, С. 456
5. Грачева Н.Н. Сорбция Am(III) на поверхности микросфер диоксида титана (TiO₂) // XXII Менделеевская конференция молодых ученых, материалы конференции, Санкт – Петербург 24 – 28 июня 2012, С.51
6. Грачева Н.Н. Сорбция Am(III) и Eu(III) на поверхности микросфер оксида титана (TiO₂) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_31_1940.htm
7. Romanchuk A.Yu., Smirnov E.A., Gracheva N.N., Egorov A.V., Zubavichus Y.V., Garshev A.V., Kalmykov S.N. *Pu(VI) interaction with α-Fe₂O₃ and TiO₂ colloids* // Plutonium Futures 2012, Cambridge, Great Britain, Book of abstracts, p. 29
8. Грачева Н.Н. Сорбция Am(III) на поверхности микросфер оксида титана (TiO₂) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011» http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_32_1351.htm
9. Грачева Н.Н., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Сорбция Am(III) на поверхности микросфер диоксида титана (TiO₂) // Всероссийская конференция «Радиохимия – наука настоящего и будущего», материалы конференции, Москва 15 апреля 2011, С. 120

Воздействие ультразвука на структуру аморфных гидроксосоединений металлов

Япрынцев А.Д.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Использование подходов «мягкой химии» позволяет получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Гибкость указанных подходов связана с возможностью варьирования условий проведения синтеза (температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), а также с использованием дополнительных физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка. Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь, в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени. Необходимость дальнейших исследований связана с тем, что синтез большинства кристаллических оксидов металлов проходит через стадию образования аморфных гидроксосоединений соответствующих металлов, свойства которых определяют физико-химические характеристики конечных продуктов. Материалы на их основе используют в качестве катализаторов, адсорбентов, огнеупорных материалов, инертных наполнителей в физических исследованиях и химической промышленности.

Целью настоящей работы является установление особенностей формирования гидратированного диоксида циркония в условиях мощного ультразвукового воздействия, а также изучение процессов его термического разложения.

В рамках работы были решены следующие задачи:

1. Осаждение гидратированного диоксида циркония из различных прекурсоров при различных рН среды, как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;
2. Термическая обработка полученных ксерогелей;
3. Исследование свойств полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;
4. Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения.

Установлено, что применение ультразвукового воздействия при осаждении гелей гидратированного диоксида циркония из водных растворов нитрата цирконила приводит к уменьшению количества сорбируемых ионов в гелях ZrO_2 . Удельная площадь поверхности ксерогелей гидратированного диоксида циркония, полученных в условиях ультразвуковой обработки, значительно превышает аналогичную характеристику контрольных образцов, в особенности в области низких рН среды. Использование ультразвуковой обработки при осаждении $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методом гидролиза пропилата циркония в водных растворах азотной кислоты и аммиака при различных значениях рН позволяет не только увеличить удельную площадь поверхности получаемых ксерогелей (до $250 \text{ м}^2/\text{г}$), но и существенно увеличить фрактальную размерность их поверхности (вплоть до 2.9–3.0).

Показано, что использование ультразвуковой обработки в ходе осаждения $ZrO_2 \cdot nH_2O$ позволяет получать ксерогели гидратированного диоксида циркония с более развитой поверхностью, а также направленно изменять фазовый состав продуктов их термической обработки.

Публикации студента:

1. Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е., Губанова Н.Н., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Синтез нанокристаллического ZrO_2 с заданным фазовым составом и микроструктурой в условиях мощного ультразвукового воздействия// **Неорганические материалы**, 2012, Т. 48, №5, С. 576–582//
*Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Gubanova N.N., Ivanov V.K., Tret'yakov Yu.D. Synthesis of nanocrystalline ZrO_2 with tailored phase composition and microstructure under high-power sonication// **Inorganic Materials**, 2012, V. 48, № 5, P. 494-499, DOI: 10.1134/S0020168512050214*
2. Kopitsa G.P., Baranchikov A.E., Ivanova O.S., Yapryntsev A.D., Grigoriev S.V., Klaus Pranzas P., Ivanov V.K. Effect of high intensity ultrasound on the mesostructure of hydrated zirconia// **Journal of Physics: Conference Series**, 2012, V. 340, 012057, DOI: 10.1088/1742-6596/340/1/012057
3. Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Синтез оксигидроксида хрома (III) в условиях мощного ультразвукового воздействия// **Докл. Акад. наук.**, 2012, Т. 446, № 2, С. 172-174//
*Yapryntsev A.D., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Tret'yakov Yu.D. Chromium(III) oxyhydroxide synthesis under intense sonication// **Doklady Chemistry**, 2012, T. 446, № 1, P. 180-182, DOI: 10.1134/S0012500812090054*
4. Иванов В.К., Шапоров А.С., Гиль Д.О., Шумов А.Ю., Борисевич Е.И., Япрынтцев А.Д., Третьяков Ю.Д. Синтез коллоидных растворов нанокристаллического диоксида церия в неполярных растворителях// **Докл. Акад. наук.**, 2010, Т. 430. №3. С. 334-336//
*Ivanov V.K., Shaporev A.S., Gil' D.O., Shumov A.Yu., Borisevich E.I., Yapryntsev A.D., Tret'yakov Yu.D. Synthesis of nanocrystalline ceria colloids in nonpolar solvents// **Doklady Chemistry**, 2010, T. 430, № 1, P. 24-26, DOI: 10.1134/S0012500810010064*
5. Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е. Исследование влияния ультразвуковой обработки на мезоструктуру гидратированного диоксида циркония с применением методов малоуглового рассеяния// **III конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, Тезисы докладов, Москва 16 - 18 апреля 2013, С. 145-146
6. Япрынтцев А.Д. Исследование влияния ультразвуковой обработки на формирование гидратированного диоксида циркония с использованием методов малоуглового рассеяния// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 159, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
7. Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е. Влияние ультразвуковой обработки на свойства ксерогелей $ZrO_2 \cdot xH_2O$ // **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, Материалы конференции, Санкт-Петербург 24 – 28 июня 2012, С. 61, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
8. Япрынтцев А.Д., Изучение формирования нанокристаллического ZrO_2 в условиях мощного ультразвукового воздействия// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 139, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_30_1931.htm
9. Япрынтцев А.Д., Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические свойства нанокристаллического диоксида циркония// **VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «МЕНДЕЛЕЕВ-2012»**, Тезисы докладов, Том 2 «Неорганическая химия», 3-7 апреля 2012, с. 355-356, http://mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_neorganicheskaya_himiya.pdf
10. Япрынтцев А.Д., Баранчиков А.Е., Применение ультразвуковой обработки для формирования структуры оксидных материалов// **IV Всероссийская конференция по химической технологии с международным участием ХТ'12**, Сборник тезисов и докладов, Москва 18-23 марта 2012, с. 256-258, <http://www.ctras.ru/book1.pdf>

Нанодисперсные твердые растворы на основе диоксида церия: получение и исследование физико-химических свойств

Долгополова Е.А.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Иванова О.С., к.х.н., с.н.с. Баранчиков А.Е.

Твердые растворы на основе диоксида церия характеризуются крайне высокой кислородной подвижностью и вследствие этого находят широкое практическое применение в составе катализаторов и в качестве твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах. Наибольший интерес представляют материалы на основе диоксида церия, допированного другими редкоземельными элементами: такие твердые растворы могут быть получены в широком диапазоне концентраций допантов. В силу высокой кислородной нестехиометрии нанодисперсный диоксид церия, допированный РЗЭ, является также перспективным материалом для биомедицинских применений.

Целью данной работы явилась разработка методов получения твердых растворов на основе диоксида церия, допированного РЗЭ, с размером частиц менее 10 нм. В ходе работы были поставлены следующие задачи:

- Разработка методов синтеза нанопорошков $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb$), основанных на гомогенном гидролизе в присутствии гексаметилентетрамина, в том числе в гидротермально-микроволновых условиях
- Разработка методов синтеза водных и неводных коллоидных растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$
- Анализ физико-химических характеристик полученных образцов

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, лазерной масс-спектрометрии, спектроскопии в УФ-видимой области, КР-спектроскопии, динамического светорассеяния.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, все полученные образцы являются однофазными и обладают структурой флюорита. При уточнении параметров элементарной ячейки полученных образцов квазитройных и квазидвойных твердых растворов по методу Ритвельда было показано, что при увеличении концентрации допирующих элементов от 0 до 20% параметр кристаллической решетки линейно изменяется в соответствии с законом Vegarda (рис. 1,2). Анализ уширений дифракционного максимума (111) свидетельствует о том, что полученные материалы характеризуются крайне малыми размерами частиц (2-7 нм). Показано, что ГТМВ обработка в присутствии ГМТА является эффективным экспрессным методом получения твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ с малым размером частиц (3-5 нм).

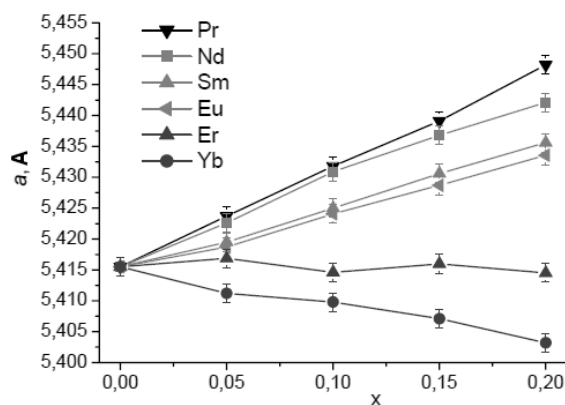


Рис. 1. Зависимость параметра кристаллической решетки $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ от концентрации допирующего элемента.

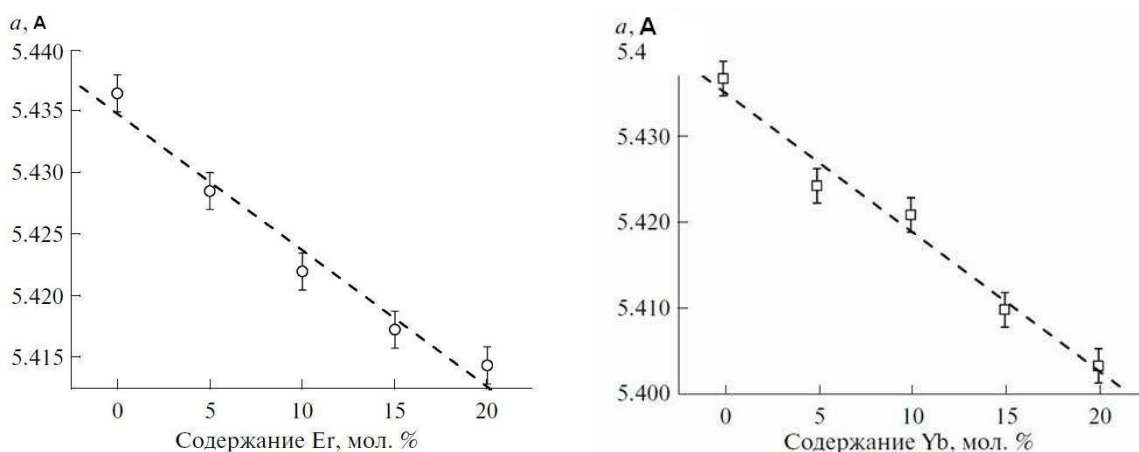


Рис. 2. Зависимости параметров элементарных ячеек нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_y\text{R}_{0.2-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($R = \text{Yb}, \text{Er}$) от номинального содержания допантов

Проанализированы закономерности формирования $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (2-4 нм) при высокотемпературном сольволизе солей РЗЭ в среде гликолей. Предложен новый метод получения стабильных водных зольей $\text{Ce}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-\delta}$ (~2 нм), стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой. Показано, что ПАК может быть использована для получения полифункциональных композитных материалов состава $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}/\text{YVO}_4:\text{Eu}/\text{ПАК}$.

Таким образом, в настоящей работе предложены новые методы синтеза нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия, допированных РЗЭ, с размером частиц в диапазоне менее 10 нм, в том числе в форме нанопорошков и стабильных коллоидных растворов в водных и органических средах. Проведено комплексное физико-химическое исследование полученных материалов.

Публикации студентки

1. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4; <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
2. Долгополова Е.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Шариков Ф.Ю., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Третьяков Ю.Д. *Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического диоксида церия, допированного гадолинием, в присутствии гексаметилентетрамина*// **Журнал неорганической химии**, 2012, Т.57, №10, С. 1387-1391
Dolgoplova E.A., Ivanova O.S., Ivanov V.K., Sharikov F.Yu., Baranchikov A.E., Sherbakov A.B., Trietyakov Yu.D. Microwave-hydrothermal synthesis of gadolinium-doped nanocrystalline ceria in the presence of hexamethylenetetramine// **Russian Journal of Inorganic Chemistry**. 2012. V.57 №10. P. 1387-1391. DOI: 10.1134/S003602361210004X
3. Иванова О.С., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Получение нанокристаллических твердых растворов $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_y\text{R}_{0.2-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($R = \text{Yb}, \text{Er}$) методом гомогенного гидролиза*// **Журнал неорганической химии**, 2011, Т. 56, №11, С. 1770-1774
Ivanova O.S., Dolgoplova E.A., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., and Tretyakov Yu.D. Nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Eu}_y\text{R}_{0.2-y}\text{O}_{2-\delta}$ ($R = \text{Yb}, \text{Er}$) Solid Solutions: Synthesis by Homogeneous Hydrolysis Method// **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, 2011, V. 56, №11, P. 1770-1774, DOI: 10.1134/S0036023611110118
4. Полежаева О.С., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия,*

- допированного P3Э// **Конденсированные среды и межфазные границы**, 2010, Т. 12, №2, С. 154-159, http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_12_2_2010_010.pdf
5. Полежаева О.С., Иванов В.К., Долгополова Е.А., Баранчиков А.Е., Щербаков А.Б., Третьяков Ю.Д. *Синтез нанокристаллических твердых растворов $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Nd, Eu$) методом гомогенного гидролиза*// **Доклады Академии наук**, 2010, Т.433, №2, С. 196-198
Polezhaeva O. S., Ivanov V. K., Dolgopolova E. A., Baranchikov A. E., Shcherbakov A. B., and Academician Tret'yakov Yu. D. *Synthesis of Nanocrystalline Solid Solutions $Ce_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ ($R = Nd, Eu$) by the Homogeneous Hydrolysis Method*// **Doklady Chemistry**, 2010, V. 433(1), P. 183–185. DOI: 10.1134/S0012500810070013
 6. Долгополова Е.А. *Синтез нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия, исследование их свойств* // **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2013. Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. С. 46, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/index_2.htm.
 7. Долгополова Е.А. *Методы получения твердых растворов на основе диоксида церия с ультрамалым размером частиц*// **III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. Москва. ИОНХ РАН. 16-18 апреля 2013 г., С. 34. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/programma_konferentcii.pdf
 8. Долгополова Е.А. *Синтез и физико-химическое исследование твердых растворов на основе диоксида церия с ультрамалым размером частиц*// **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**. Санкт-Петербург, 24-28 июня 2012, С. 46, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
 9. Долгополова Е.А. *Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия в среде пропиленгликоля и диэтиленгликоля*// **II Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. Москва. ИОНХ РАН. 17-19 апреля 2012, С. 22. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/abst_2012.pdf
 10. Долгополова Е.А. *Синтез нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия в среде пропиленгликоля и диэтиленгликоля*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2012, Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, С. 43. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/index_2.htm.
 11. Долгополова Е.А. *Получение нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия методом гомогенного гидролиза*// **XXI Менделеевская конференция молодых ученых**. Дубна. 24-29 апреля 2011, С. 27.
 12. Долгополова Е.А. *Получение нанокристаллических квазидвойных и квазитройных твердых растворов на основе диоксида церия*// **I Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**. Москва. ИОНХ РАН. 19-21 апреля 2011г, С. 13. http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/kmu_thes_2011.pdf.
 13. Долгополова Е.А. *Получение нанокристаллических квазидвойных и квазитройных твердых растворов на основе диоксида церия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс. 2011. Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, С.43. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/index_2.htm
 14. Долгополова Е.А. *Получение нанокристаллических твердых растворов на основе диоксида церия методом гомогенного гидролиза*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**. Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. С.45, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm

Строение и свойства комплексов анионных липосом с синтетическими линейными поликатионами на основе кватернизованного поли-2-винилпиридина

Ивашков О.В.

Руководители: к.х.н., доцент Ефимова А.А.; к.х.н., с.н.с. Сыбачин А.В.

Систематические исследования адсорбции полиэлектролитов на поверхности биологических мембранах ведутся на протяжении нескольких десятилетий. При рассмотрении физико-химических аспектов такого взаимодействия в качестве модели клеточной мембраны часто используются сферические бислойные везикулы (липосомы), сформированные из липидов и синтетических липидоподобных соединений. Изучены основные закономерности образования комплексов полиэлектролитов с противоположно заряженными липосомами. В литературе описаны состав и строение межфазных комплексов; индуцированные полимерами структурные перестройки в липидных мембранах; влияние полимеров на проницаемость мембран; агрегация, слияние и разрушение мембран под действием полимеров. Рассматривается стабильность комплексов полимер-везикула. Показано, что адсорбция полиэлектролитов на модельных липидных мембранах в значительной степени определяется электростатическим взаимодействием ионизованных звеньев макромолекул с противоположно заряженными компонентами мембран. Принципиальным является вопрос: влияет ли степень полимеризации полиэлектролита, взаимодействующего с липосомами, на состав, строение и свойства получаемых комплексов.

Цель настоящей работы: изучение влияния степени полимеризации поли-N-метил-2-винилпиридиний сульфата (ПМВП) на строение и свойства комплексов с малыми моноламелярными липосомами.

В работе использовали липосомы, сформированные из электронейтрального фосфатидилхолина и отрицательно заряженного кардиолипина (КЛ). Степень полимеризации ПМВП варьировали от 20 до 440. Взаимодействие липосом с поликатионом контролировали методами динамического светорассеяния, лазерного микроэлектрофореза и флуоресцентной спектроскопии. За целостностью липидной мембраны в контакте с ПМВП следили методом кондуктометрии. Структурные перестройки в липидной мембране оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Для всех изученных степеней полимеризации адсорбция поликатиона сопровождалась нейтрализацией поверхностного заряда липосом до нулевого значения с дальнейшей перезарядкой частиц. Установлено, что концентрация ПМВП, необходимая для полной нейтрализации поверхностного заряда липосом, зависит от степени полимеризации поликатиона. Поликатион степени полимеризации 270 и 440, адсорбируясь на поверхности липосом, индуцирует переход молекул КЛ из внутреннего монослоя на внешний (флип-флоп) (рис.1). В случае коротких поликатионов флип-флопа молекул КЛ не наблюдается, поэтому для нейтрализации их поверхностного заряда требуется меньшее количество полимера.

С помощью комбинации методов препаративного ультрацентрифугирования и УФ-спектроскопии была оценена степень связывания поликатиона с поверхностью липосом. Методом динамического светорассеяния было показано, что толщина слоя поликатиона на липидной мембране меняется скачкообразно в зависимости от длины цепи полимера.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии была изучена способность полимера вызывать латеральную сегрегацию липидов при адсорбции на поверхности липосом. Было показано, что размер образующегося липидного кластера определяется степенью полимеризации ПМВП.

Установлено, что взаимодействие ПМВП не сопровождается образованием дефектов в мембране, то есть целостность липосом после адсорбции ПМВП сохраняется. Этот эффект наблюдался для всех степеней полимеризации ПМВП.

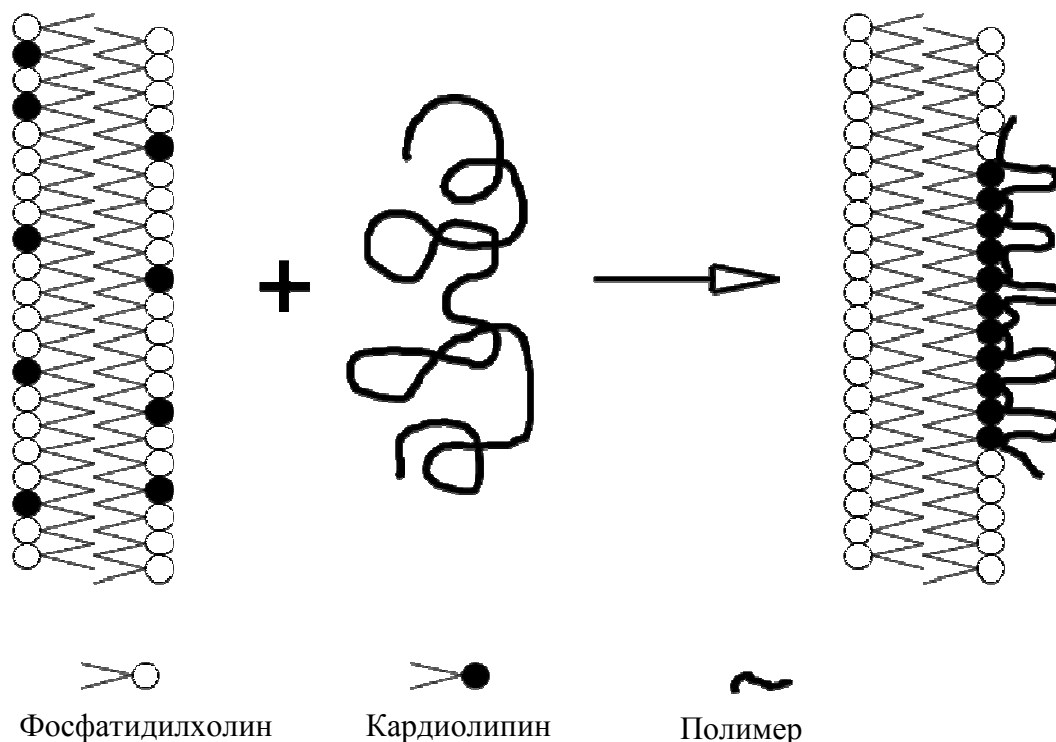


Рис1. Флип-флоп молекул кардиолипина, вызываемый полимером.

Методом флуоресцентной спектроскопии была исследована устойчивость комплексов полимеров с липосомами в водно-солевых средах. Для всех изученных степеней полимеризации контакт поликатиона с липосомами оказался обратимым: поликатион мог быть десорбирован с липосомальной поверхности увеличением ионной силы раствора.

Полученные результаты представляют интерес для прогнозирования поведения полиэлектролитов и биологически активных конструкций на их основе на поверхности клеток и реакции клеточной мембраны на адсорбированный полимер.

Публикации студента:

1. Ивашков О.В., Нуколова Н.В., Власова К.Ю., Баклаушев В.П. *Направленный транспорт биологически активных веществ с помощью катионных липосом in vitro*// **VII Международная Пироговская научная медицинская конференция студентов и молодых учёных**, Вестник Российского государственного медицинского университета, специальный выпуск № 1, 2012, С. 216, <http://issuu.com/georgiilosh/docs/p2012a/217>
2. Ивашков О.В. *Получение катионных липосом для направленного транспорта цисплатина*// **VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием «МЕНДЕЛЕЕВ-2012»**, Тезисы докладов, Санкт-Петербург 2012, С. 267, http://www.mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_organicheskaya_himiya.pdf
3. Ивашков О.В. *Направленный транспорт биологически активных веществ с помощью катионных липосом in vitro*// **Материалы XIX Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «ЛОМОНОСОВ-2012»**, Москва 9-13 апреля 2012, С. 528, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1932/Chemistry_all.pdf

Биорезорбируемая керамика на основе пиррофосфатов кальция и магния

Сечейко П.А.

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

Одним из основных направлений медицинского материаловедения является создание кальцийфосфатных материалов для замены утраченной или поврежденной костной ткани. Материалы на основе гидроксиапатита (ГАп: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca/P}=1,67$) обладают ограниченной остеокондуктивностью и имеют низкую скорость резорбции в физиологических растворах из-за своей химической стабильности. На смену методу простого механического замещения дефекта приходит регенеративный подход. Он предполагает разработку резорбируемых биоактивных материалов, которые после имплантации растворяются в организме с образованием нативной костной ткани. В качестве резорбируемой фазы рассматривают фосфаты кальция с более низким по сравнению с ГАп отношением Ca/P , в частности, пиррофосфат кальция (ПФК: $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca/P}=1$). Однако, керамические материалы на его основе достаточно мало изучены. Повысить биоактивность пиррофосфатной керамики можно за счет добавления фосфатов магния, поскольку магний присутствует в решетке ГАп костной ткани и не заменяется в процессах клеточного метаболизма.

Целью данной работы являлось получение керамических материалов на основе пиррофосфатов кальция и магния, предназначенных для замены костной ткани и обладающих повышенным по сравнению с ГАп уровнем резорбируемости.

Порошковые прекурсоры для пиррофосфатной керамики получали сливанием растворов, содержащих ионы Ca^{2+} , Mg^{2+} и HPO_4^{2-} . Раствор нитрата кальция смешивали с раствором нитрата магния в разных мольных соотношениях $((1-x)\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + x\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $x=0,00; 0,05; 0,10; 0,50; 1,00$), а затем приливали его к 1М раствору гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Образцы, спрессованные из подготовленных порошков, обжигали в интервале температур 900-1100°C.

Для исследования свойств полученных порошковых и компактных материалов были использованы методы рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа, дилатометрии, ионметрии растворов. Оценку биоактивности образцов керамики проводили с помощью биомиметических тестов *in vitro*.

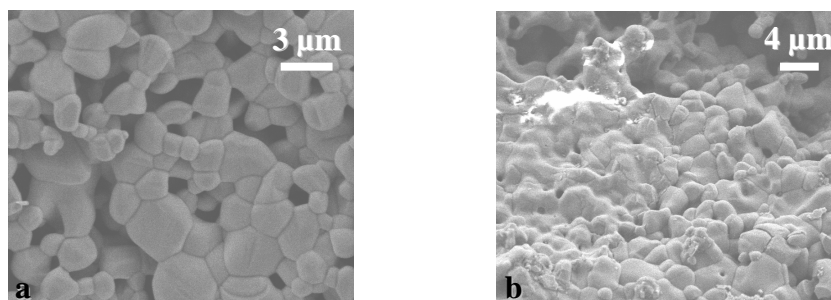


Рис.1. Микрофотографии образцов керамики на основе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (a) и $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (b) после обжига при 1100°C с выдержкой в течение 2 часов

В работе получены высокодисперсные порошки, содержащие $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Данные порошки и порошковые смеси на их основе использовали для получения резорбируемой пиррофосфатной керамики. Исследовано влияние состава порошковых прекурсоров на фазовые превращения при нагревании и фазовый состав керамических образцов. Получены керамические материалы, содержащие

заданные (целевые) фазы пирофосфатов кальция и магния ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaMgP_2O_7 , $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Получена серия керамических материалов в системе $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с плотностью 2,1-2,4 г/см³, что соответствует 70-80% теоретической плотности. Исследованы микроструктура и поведение керамики в модельных средах. Показано, что растворимость пирофосфатных материалов выше, чем материалов на основе ГАп. Уровень pH водных растворов, при выдерживании образцов в дистиллированной воде в течение 2х суток, близок к нейтральному. Биологические исследования доказали отсутствие цитотоксичности разработанных керамических материалов.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения данной керамики для создания неорганической пористой основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

Публикации студентки:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41// Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyayev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: 10.1007/s10717-012-9462-9
2. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
3. Сечейко П.А., Сафронова Т.В. *Powders obtained from diammonium phosphate and soluble calcium salts via mechanochemical transformation for resorbable ceramics*// **Junior Euromat 2012**, 23-27 July 2012, Lausanne, Switzerland, http://webdb.dgm.de/dgm_lit/prg/FMPro?-db=w_program&-recID=13376834&-format=prog_kurzfassung.htm&-lay=Standard&-find
4. Сечейко П.А., Сафронова Т.В. *Механоактивация порошков для резорбируемой керамики, содержащей пирофосфат кальция*// **Второе Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»**, Сборник тезисов докладов, М. ИМЕТ РАН, 2 декабря 2011, С. 59
5. Сечейко П.А., Сафронова Т.В. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие пирофосфат кальция*// **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 11 - 13 ноября 2011, С. 49, http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
6. Сечейко П.А., Сафронова Т.В. *Порошки для биорезорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и натрия*// **XXI Менделеевская конференция молодых ученых**, Программа лекций и тезисы докладов, Дубна 24 - 29 апреля 2011, С. 38
7. Сечейко П.А. *Порошки для резорбируемой керамики на основе фосфатов кальция с отношением Ca/P=1, полученные с использованием механической активации*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 107, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_31_1343.htm
8. Сечейко П.А. *Порошки для биорезорбируемой керамики на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и натрия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 146, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/26.doc
9. Сечейко П.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез фосфатов кальция из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, Программа лекций и тезисы докладов, Пермь 5 - 9 июля 2010, С. 242

Получение и анализ наноматериалов на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния эритроцитов

Сарычева А.С.

Руководитель: к.б.н. Паршина Е.Ю.

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является создание наноматериалов для биомедицинских исследований, позволяющих регистрировать сигнал гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) от живых клеток, белков, мембран. При регистрации ГКР усиление сигнала наблюдается когда расстояние между поверхностью коллоидных частиц благородных металлов и исследуемыми молекулами составляет не более 10-20 нм. Это позволяет использовать данный подход для избирательного изучения свойств примембранного гемоглобина эритроцитов, являющегося важным звеном в процессе переноса кислорода.

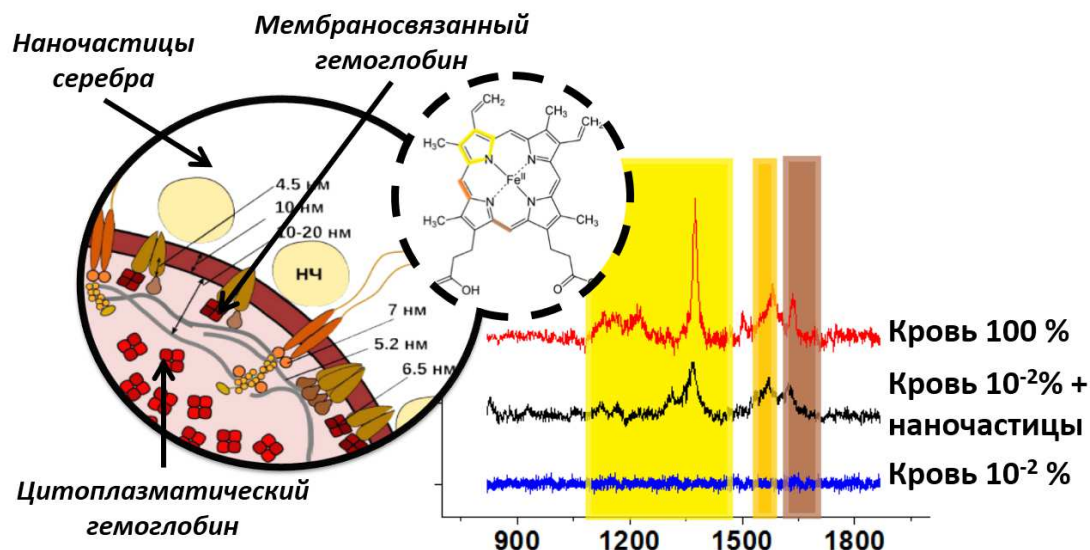


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая схему получения сигнала гигантского комбинационного рассеяния от примембранного гемоглобина эритроцита

В то же время известно, что коллоидные частицы серебра ввиду своей реакционной способности могут оказывать деструктивное воздействие на живые клетки. Одним из возможных решений проблемы является использование наноструктурированных серебряных подложек, позволяющих использовать подходящую для клеток среду инкубации и не содержащих побочных продуктов синтеза, и, вследствие этого, менее токсичных. Таким образом, целью данной работы являлось создание наноматериалов, позволяющих регистрировать сигнал ГКР примембранного гемоглобина и не повреждающими эритроциты.

Мы получили различные наноматериалы на основе серебра: гидрозоли и подложки. Гидрозоли были получены двумя способами: восстановлением гидроксиламингидрохлоридом нитрата серебра, что привело к образованию наночастиц круглой формы экранированных ионами хлора, а так же восстановлением боргидридом натрия с аскорбиновой кислотой, в ходе чего получили наночастицы анизотропной формы. Подложки с напылёнными наночастицами были получены методом ультразвукового пиролиза аммиачного раствора серебра.

В ходе работы была проведена оценка гемолитических свойств полученных наноматериалов. Эритроциты инкубировали с исследуемыми наноматериалами в хлорид-содержащем буфере, а также в буфере с хлорид-ионами замененными на нитрат-ионы.

Было обнаружено, что в нитрат-содержащем буфере НЧ оказывают более выраженное токсическое воздействие на клетки (гемолиз), разрушению эритроцитов при добавлении НЧ предшествует изменение их формы. Можно предположить, что разрушающее действие на клетку оказывают ионы серебра. Оценка дыхания и флуоресценции бактериальных клеток *E.coli* в присутствии НЧ серебра позволяет определить минимальные токсические концентрации НЧ. Был исследован гемолиз эритроцитов на наноструктурированных серебряных подложках и показано, что разрушение эритроцитов на них не отличается от контроля.

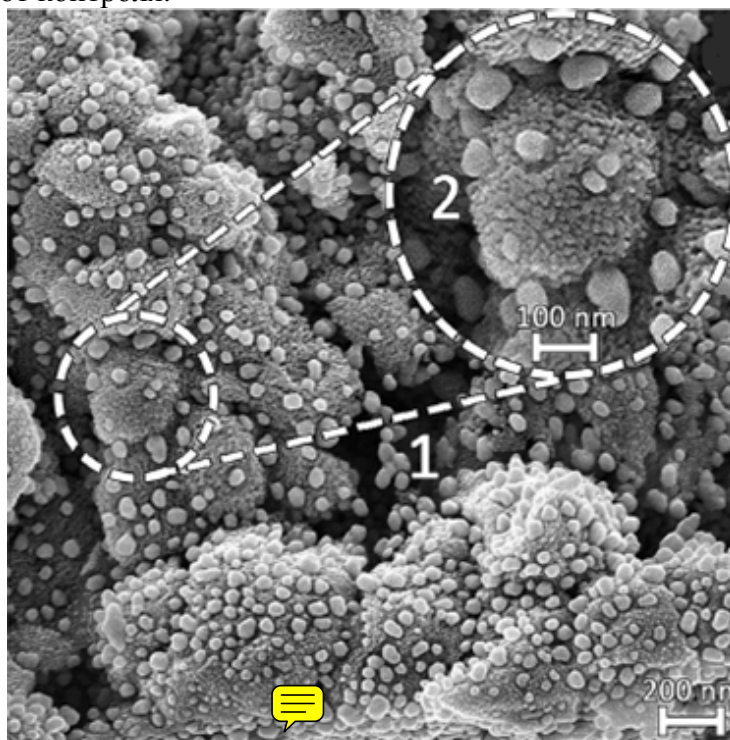


Рис. 2. Микрофотография подложки с напылёнными наночастицами серебра.
1 – оgranённые наночастицы с более мелкими образованиями на них.
2 – увеличенное изображение структуры

Метод ультразвукового пиролиза аэрозолей на нагретой подложке (выше 250 °С) формирует островковую пленку металлического серебра с характерными элементами в виде пересекающихся колец. В ходе работы была проведена оптимизация метода получения наноструктурированных подложек. С помощью рентгенофазового анализа подложек полученных при различных температурах установлено, что начиная с 200 °С происходит полное разложение оксида серебра до металлического серебра, оптимальной температурой синтеза является 250 °С.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Полученные с использованием метода восстановления гидроксиламином гидрохлоридом наночастицы сферической формы не оказывают выраженного гемолитического действия и позволяют зарегистрировать сигнал ГКР.
2. Токсическое действие гидрозолей серебра осуществляется, по-видимому, за счет ионов Ag^+ .
3. Оптимальным методом получения ГКР – активных подложек является напыление аэрозоля аммиачного комплекса серебра с образованием оксида серебра и последующим его термическим разложением. Показано, что полученные наноструктурированные покрытия не обладают токсическим действием и пригодны для ГКР – исследований эритроцитов. Воспроизводимость спектров ГКР на такой структуре становится возможной при оптимальных временах напыления и при правильном подборе режима регистрации спектра.

Публикации студентки:

1. Brazhe N.A.; Parshina E.Y., Khabatova V.V., Semenova A.A., Brazhe A.R., Yusipovich A.I., Sarycheva A.S., Churin A.A., Goodilin E.A., Maksimov G.V., Sosnovtseva O.V. *Tuning SERS in Living Erythrocyte: Focus on Nanoparticle Size and Plasmon Resonance Position* **Journal of Raman Spectroscopy** 2013, 44 (5), 686–694, DOI: 10.1002/jrs.4274
2. Parshina E.Yu, Sarycheva A.S., Yusipovich A.I., Brazhe N.A., Goodilin E.A., Maksimov G.V. *Combined Raman and atomic force microscopy study of hemoglobin distribution inside erythrocytes and nanoparticle localization on the erythrocyte surface*// **Laser Physics letters**, 2013, DOI:10.1088/1612-2011/10/7/075607
3. Сарычева А.С., Паршина Е.Ю., Байжуманов А.А., Семенова А.А., Гудилин Е.А., Максимов Г.В. *Влияние гидрозолей серебра на структурную целостность эритроцитов* **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, 4 (1), С. 66–71, <http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P66.pdf>
4. Сарычева А.С., Паршина Е.Ю. *Получение и анализ номатериалов на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния эритроцитов* **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013, Секция Биология С. 37, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_2_2067.htm
5. Сарычева А.С. *Влияние наночастиц серебра на мембрану эритроцита* **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2012, Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. С.106 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/index_2.htm.
6. Сарычева А.С. *Влияние наночастиц серебра на мембрану эритроцита* **VI Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием**, С.298 http://www.mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_neorganicheskaya_himiya.pdf
7. Сарычева А.С., Паршина Е.Ю. *Влияние наночастиц серебра на структурную целостность мембраны эритроцитов*// **БИОЛОГИЯ – НАУКА XXI ВЕКА: 16-я Международная Пушинская школа-конференция молодых ученых, Пушкино, 16 - 21 апреля 2012 года, Сборник тезисов**, С. 73, http://biology21.ru/files/2012_thesis_16.pdf
8. Сарычева А.С., Юсипович А.И., Паршина Е.Ю., Браже Н.А. *Влияние наночастиц серебра на морфологические параметры и структурную целостность мембран эритроцитов*// **Пятая международная конференция 15-17 июня 2011, Москва МГУ имени М.В. Ломоносова «Современные достижения бионаноскопии»**, С.46, <http://www.nanoscopy.org/bionanoscopy/assets/files/BioNanoScopy2011.pdf>
9. Сарычева А. С. *Влияние коллоидных растворов серебра на эритроциты* **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2011, Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы, С.104, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/index_2.htm.
10. Сарычева А. С. *Влияние коллоидных растворов серебра на эритроциты* **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2011, Секция Биология С.40, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_2_1389.htm
11. Сарычева А.С. *Получение и анализ номатериалов на основе серебра для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния эритроцитов* **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**. Секция Фундаментальное материаловедение и наноматериалы. С.123 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/index.htm.

Перспективные противоопухолевые препараты на основе липосомальных наночастиц

Кузнецов И.И.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.

Каждый год только в России выявляется около 500 тысяч новых онкобольных. При лечении этих заболеваний широко используются производные платины, однако, их применение имеет ряд ограничений, основные из которых – высокая системная токсичность и быстрое выведение из организма. Для увеличения максимально переносимой дозы и улучшения фармакокинетических характеристик таких препаратов возможно заключение их вовнутрь контейнерных систем. Липосомальные наночастицы, обладающие такими преимуществами, как возможность конъюгации с векторными группами и увеличение времени циркуляции в крови за счет покрытия полиэтиленгликолем, представляют собой многообещающие системы для адресной доставки лекарств к определенным мишеням в организме.

Целью данной работы стала разработка стабильных векторных липосомальных наноконтейнеров (рис.1), эффективно загруженных цисплатином (CDDP) и цис-диаминдинитратплатиной (II) (CDDP3), как перспективных препаратов при лечении опухолей головного мозга.

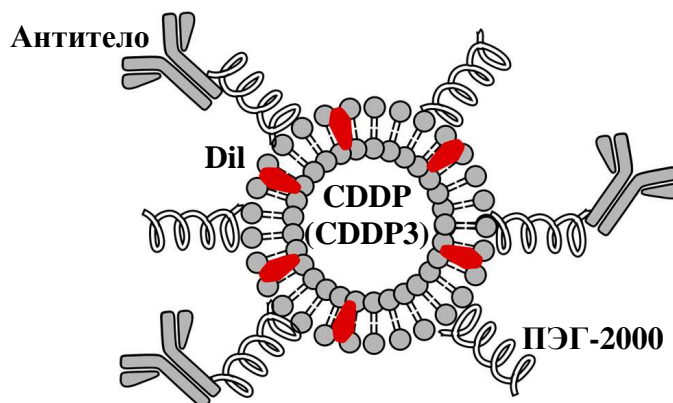


Рис. 1. Схематическое строение липосом, конъюгированных с моноклональными антителами. В качестве флуоресцентной метки был использован Dil.

Синтез липосомальных наноконтейнеров, конъюгированных с моноклональными антителами, состоял из трех этапов. Вначале получали липидную оболочку из смеси фосфолипидов: фосфатидилхолин (PC), холестерин, DSPE-PEG(2000), mal-DSPE-PEG(2000) и DPPG. К образцам для флуоресцентного анализа дополнительно добавляли 0,1 % Dil в состав пленки. Затем производили загрузку лекарства путем эмульгирования липидной оболочки в водном растворе солей платины ($[CDDP] = 3$ мг/мл, $[CDDP3] = 15$ мг/мл). При эмульгировании в водной среде образовывались жировые пузырьки, ограниченные внешней бислойной мембраной, с захваченным вовнутрь лекарством. Для получения однослойных липидных наноконтейнеров (униламелярные липосомы) с узким распределением по размерам, их подвергали экструдированию через мембраны в 400 и 200 нм. Последним этапом являлась конъюгация липосом с моноклональными антителами (к VEGF, KDR и IgG в качестве контроля) для обеспечения адресной доставки. Свободное лекарство и несвязавшиеся антитела удаляли при помощи гель-фильтрационной хроматографии с использованием Sepharose CL-6B. Физико-химические характеристики липосом были изучены методом динамического светорассеяния и

рентгенофлуоресцентным анализом. Активность антител к их специфическим белкам-мишеням определяли иммуноферментным анализом. Цитотоксические свойства полученных препаратов изучали на культуре клеток глиома С6, используя MTS-тест. Характер распределения векторных липосом в опухоли головного мозга у крыс был изучен на 2 день после внутривенного введения препаратов, используя метод иммуногистохимии.

В результате работы были успешно синтезированы стабильные векторные липосомы со средним гидродинамическим диаметром 175 ± 15 нм, индексом полидисперсности $0,16 \pm 0,04$ и отрицательным ζ -потенциалом -40 ± 10 мВ. Максимальная эффективность загрузки составила 18 ± 4 % для анионных липосом, загруженных CDDP3, что существенно превышает загрузку коммерчески доступных липосомальных частиц (Lipoplatin), у которых она составляет 10 %. Цитотоксичность CDDP и CDDP3 в культуре клеток понижалась после их введения в липосомы из-за медленного высвобождения лекарства из наноконтейнера (50 % за 20 ч). Иммунохимическая активность антител сохранялась после их конъюгации с липосомами, что свидетельствует о том, что разработанный синтез не затрагивал активные центры антител. Липосомы, конъюгированные со специфическими антителами, показали значительное увеличение в накоплении в опухолевой ткани мозга крыс по сравнению с липосомами без антител и липосомами, конъюгированными с неспецифическими антителами IgG.

Таким образом, в ходе работы были получены стабильные векторные липосомальные наноконтейнеры с высокой эффективностью загрузки лекарством, которые могут быть многообещающими препаратами при лечении опухолей головного мозга.

Публикации студента:

1. Kuznetsov I.I., Sandalova T.O., Vlasova K.Y., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P. *Targeted liposomal nanocarriers for anticancer drugs based on platinum salt*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Heraklion, Greece, May 5-12, 2013, p. 23.
2. Кузнецов И.И., Абакумова Т.О., Бычков Д.А., Власова К.Ю. *Липосомальные наноконтейнеры для противораковых препаратов на основе солей платины*// **20-ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ-2013»**, Москва 8-12 апреля 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2431/14760_d7fe.doc
3. Кузнецов И.И., Власова К.Ю., Бычков Д.А., Чехонин В.П. *Противораковые препараты на основе липосомальных частиц*// **«МЕНДЕЛЕЕВ-2013» VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам**, Тезисы докладов, Санкт-Петербург 2-5 апреля 2013, с. 156, <http://mendeleev-spbu.org/program.php>
4. Kuznetsov I.I., Abakumova T.O., Vlasova K.Y., Kabanov A.V., Nukolova N.V., Chekhonin V.P. *Liposomal nanocontainers for anticancer drugs based on platinum salt*// **VII Moscow International congress «Biotechnology: state of the art and prospects of development»**, Moscow, Russia, March 19-22, 2013, part 1, p. 100.
5. Kuznetsov I.I., Vlasova K.Y., Bychkov D.A., Chekhonin V.P. *Advanced anticancer drugs based on liposomal nanoparticles*// **VIII International Scientific Medical Conference of Students and Young Scientists named after N.I. Pirogov**, Moscow, Russia, March 21, 2013, p. 230, <http://pirogovka.rsmu.ru/maps/pirogovka2013.pdf>
6. Кузнецов И.И., Власова К.Ю., Чехонин В.П., Нуколова Н.В. *Разработка липосомальных частиц для доставки противораковых препаратов в глиомы*// **1-ая Всероссийская научная конференция молодых ученых-медиков «Инновационные технологии в медицине XXI века»**, Москва 6-7 декабрь 2012, с. 232, <http://www.humanhealth.ru/images/conference/Tezisy.pdf>

Наноконтейнерные системы для доставки биологически активных веществ *in vivo*.

Алексашкин А.Д.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Нуколова Н.В.

С развитием нанотехнологий стала возможна адресная доставка биологически активных веществ к определенным органам, тканям и органеллам в организме человека. Учеными было разработано множество наноконтейнерных систем для доставки лекарств: липосомы, наночастицы, наносферы, наносuspензии, полимерные мицеллы, наногели, блок-иономерные комплексы, нанотрубки. Каждая из этих систем обладает своими преимуществами и недостатками, поэтому актуальной является проблема выбора наноконтейнера для конкретного препарата.

В данной работе нами была поставлена цель: синтезировать и исследовать блок-иономерные комплексы на основе супероксиддисмутазы (нано-СОД) – антиоксидантного фермента, снижающего токсичное действие свободных радикалов, а также наногели с включенным противораковым препаратом «Диоксадэт» (нано-ДД).

В ходе исследований были разработаны новые методы синтеза рассматриваемых систем, оптимизированы методики, описанные в литературе; полученные частицы были охарактеризованы следующими методами:

1. Нано-СОД: колориметрическое определение белка методом microBCA, спектрофотометрия (оценка удельной активности СОД), определение гидродинамического радиуса и ζ -потенциала методом динамического светорассеяния, определение цитотоксичности методом МТТ-теста; *in vivo* исследования эффективности препарата на модели контузионной травмы спинного мозга (МРТ, ВВВ-тест)

2. Нано-ДД: контроль высвобождения препарата, количественная оценка загрузки препарата, определение гидродинамического радиуса и ζ -потенциала методом динамического светорассеяния.

Полученные частицы нано-СОД сохраняют до 60% удельной активности, имеют размер от 30 до 50 нм (нативная СОД – 5-7 нм). ζ -потенциал полученных частиц составил от -16 до 6 мВ. Максимальная нетоксичная концентрация препарата в культуре клеток НЕК293 составила около 200 мкг/мл. По результатам *in vivo* испытаний при введении оптимальной дозы препарата происходит достоверное уменьшение объема воспаления в зоне травмы по сравнению с контрольной группой.

Нано-ДД имеет размер от 120 до 150 нм, эффективность загрузки наногелей составила 20-30%. Лекарственный препарат характеризуется пролонгированным высвобождением и его цитотоксичность на культуре клеток СНО-k1 зависит от метода загрузки в наноконтейнер.

Таким образом, были получены и охарактеризованы наноконтейнерные системы для доставки биологически активных веществ.

Публикации студента:

1. Aleksashkin A.D., Morozova A.Yu., Mustafina T.B., Chekhonin V.P., Klyachko N.L., Devika D.S., Nukolova N.V., Kabanov A.V. *Synthesis and investigation of superoxide dismutase nanozymes using model of spinal cord injury in rats*// **4th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues»**, Heraklion, Greece, May 5-12, 2013; p. 20.
2. Morozova A.Y., Aleksashkin A.D., Mustafina T.B., Nukolova N.V., Chekhonin V.P., Klyachko N.L., Kabanov A.V. *Biological effects of nano-complexes based on superoxide dismutase in the acute contusion spinal cord injury in rats*// **4th International Conference**

- «**Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues**», Heraklion, Greece, May 5-12, 2013; p. 22, <http://bionanotox.org/files/programme.pdf>
3. Алексашкин А.Д., Морозова А.Ю., Мустафина Т.Б., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Нуколова Н.В., Кабанов А.В. *Синтез и изучение свойств наночастиц антиоксидантного фермента супероксиддисмутазы в модели контузионной травмы спинного мозга у крыс*// **20-ая Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ 2013»**, апрель 8-12, 2013.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2431/14760_d7fe.doc
 4. Алексашкин А.Д., Нуколова Н.В., Морозова А.Ю., Мустафина Т.Б., Чехонин В.П., Клячко Н.Л., Кабанов А.В. *Наночастицы на основе супероксиддисмутазы для контроля воспалительных процессов*// **7-ая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «МЕНДЕЛЕЕВ 2013»**, Санкт-Петербург, Россия, апрель 2-5, 2013.
 5. Aleksashkin A.D., Morozova A.Yu., Mustafina T.B., Chekhonin V.P., Klyachko N.L., Nukolova N.V., Kabanov A.V. *Synthesis and investigation of superoxide dismutase nanoparticles using model of spinal cord injury in rats*// **VII Moscow International congress «Biotechnology: state of the art and prospects of development»**, Moscow, Russia, March 19-22, 2013; part 1, p. 80.
 6. Aleksashkin A.D., Kabanov A.V., Nukolova N.V. *Creation of nanoscale delivery systems for dioksadet for intraperitoneal chemotherapy in ovarian cancer*// **VIII International Scientific Medical Conference of Students and Young Scientists named after N.I. Pirogov**, Moscow, Russia, March 21, 2013; p. 230.
<http://pirogovka.rsmu.ru/maps/pirogovka2013.pdf>
 7. Алексашкин А.Д., Кабанов А.В., Нуколова Н.В. *Создание наноразмерных систем доставки диоксидета для интраперитонеальной химиотерапии рака яичника*// **1-ая Всероссийская научная конференция молодых ученых-медиков «Инновационные технологии в медицине XXI века»**, Москва, Россия, декабрь 6-7, 2012; стр. 283.
<http://www.humanhealth.ru/images/conference/Tezisy.pdf>
 8. Aleksashkin A.D., Nukolova N.V., Klyachko N.L., Kirzhanova E.A., Pechyonkin M.A., Balabushevich N.G., Manickam D.S., Kabanov A.V. *Synthesis of Cross-Linked Block Ionomer Complexes of Superoxide Dismutase and PLL-PEG for Biomedical Applications*// **Nanomedicine: from molecules to diagnosis and therapy**, Rome, Italy, October 1-3, 2012; p. P3. <http://www.nanodrug.cnr.it/docs/Book%20of%20Abstracts.pdf>
 9. Aleksashkin A.D., Nukolova N.V., Pechyonkin M.A., Kirzhanova E.A., Balabushevich N.G., Klyachko N.L., Kabanov A.V. *Catalase and superoxide dismutase nanoparticles for biomedical applications*// **4th International Conference «Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues»**, Heraklion, Greece, May 6-13, 2012; p. 42. <http://bionanotox.org/files/past/2012.pdf>
 10. Алексашкин А.Д., Балабушевич Н.Г., Клячко Н.Л. *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения*// **XIX молодежная конференция «ЛОМОНОСОВ-2012»**, Москва, Россия, апрель 9-13, 2012; стр. 506.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1932/Chemistry_all.pdf
 11. Алексашкин А.Д. *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения*// **VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием «МЕНДЕЛЕЕВ 2012»**, Санкт-Петербург, Россия, апрель 3-7, 2012; стр. 155.
http://www.mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_organicheskaya_himiya.pdf
 12. Алексашкин А.Д., Балабушевич Н.Г., Клячко Н.Л. *Получение наночастиц каталазы для биомедицинского применения*// **2-ая Международная школа «Наноматериалы и нанотехнологии в живых системах. Безопасность и наномедицина»**, д. Петрово, Ступинский район Московской области, Россия, сентябрь 19-24, 2011.

Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах магнетита

Ефремова М.В.

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

Суперпарамагнитные наночастицы (СПМ НЧ) оксидов железа получили в последнее десятилетие широкое распространение в биомедицинских исследованиях и практике. В ряде публикаций СПМ НЧ оксидов железа предложено использовать для лечения раковых заболеваний методом гипертермии (при помещении объекта в радиочастотное магнитное поле, РЧ МП), транспортировки и адресной доставки лекарств и др. Известны попытки использования СПМ НЧ в качестве агентов – посредников локализованного управления биохимическими реакциями, в которых РЧ МП может играть роль триггера, включающего или прерывающего/затормаживающего ферментативную реакцию. В качестве объекта исследования был выбран химотрипсин - фермент класса гидролаз, содержащийся в секрете поджелудочной железы животных и человека, катализирующий гидролиз белков и пептидов.

Таким образом, целью работы было изучение влияния магнитного поля на ферментативные свойства химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах магнетита. В связи с этим были поставлены следующие задачи: провести модификацию ферментом комплексов, в состав которых входят линкеры различной химической природы, провести химический анализ полученных частиц, изучить их распределение по размеру; исследовать зависимость эффекта магнитного поля от структуры соединения, используемого в качестве линкера, изучить зависимость воздействия магнитного поля на кинетику реакции от его напряженности, а также предположить возможные механизмы воздействия магнитного поля на ферментативную реакцию.

Иммобилизацию химотрипсина проводили следующим образом: первоначально частицы Fe_3O_4 покрывали золотом или функционализировали олеиновой кислотой, затем к ним присоединяли различные органические молекулы (L-цистеин, ундекановая, PEG-кислота с SH-группами, липоевая кислота, 3-меркаптопропионовая кислота или блок-сополимер PAA-PEG/PMA-PEG). Для наночастиц, покрытых золотом, использовался метод ковалентного связывания, для другого типа частиц – метод лигандного обмена; затем полученные комплексы ковалентно связывались с энзимом. Для изучения влияния магнитного поля на каталитические свойства фермента использовали реакцию гидролиза паранитроанилида-N-бензоил –L- тирозина, катализируемая химотрипсином. Наблюдение за кинетикой реакции осуществляли по накоплению продукта реакции, измеряя его поглощение при длине волны 380 нм в двух одинаковых светопрозрачных кюветах с одним и тем же раствором исходных реагентов. Одну из кювет подвергали экспозиции в магнитном поле, другую термостатировали.

В образцах была определена общая концентрация белка, иммобилизованного на частицах, она составляет 35-50% от первоначально добавленного в систему. Кроме того, было установлено, что на одну молекулу иммобилизованного фермента приходится от 5 до 7 свободных аминогрупп, в то время как в самой молекуле химотрипсина 15 доступных аминогрупп, что служит подтверждением химического присоединения фермента. Часть образцов была охарактеризована методом анализа траекторий наночастиц (NTA). По данным NTA, исходное распределение частиц по размеру имеет максимум в области 50-60 нм, после модификации ферментом его положение в той или иной степени сдвигается в область больших значений. Для частиц, в состав которых входят липоевая и 3-меркаптопропионовая кислота, эти значения практически однозначно соответствуют образованию димеров, состоящих из двух магнитных наночастиц, соединенных через

молекулу фермента. Для частиц с L-цистеином соответствие не столь явное, возможно, это связано с наличием в его молекуле аминогрупп помимо карбоксильных.

Во всех образцах (кроме тех, которые содержали ундекановую и PEG-кислоту), подвергавшихся действию магнитного поля, наблюдали замедление реакции после каждой экспозиции. Принципиально это возможно по двум причинам: влиянию магнитного поля непосредственно на иммобилизованный химотрипсин, либо на его реакцию с субстратом. Для выяснения того, какой из двух механизмов является преобладающим, была сделана серия экспериментов с добавлением субстрата уже после обработки раствора иммобилизованного химотрипсина в поле. В этом случае также наблюдали замедление скорости на 10-15 %, что говорит о непосредственном влиянии на структуру фермента. Кроме того, методом управляемой молекулярной динамики было смоделировано и изучено поведение молекулы иммобилизованного химотрипсина под влиянием внешних сил, аналогичных действующим в магнитном поле. Было показано, что даже при характерных временах действия силы порядка 10^{-9} с уже наблюдается деформация связывающего центра фермента, что приводит к снижению функциональной активности. Отсутствие влияния магнитного поля на каталитические свойства частиц, в состав которых входили ундекановая и PEG-кислота, вероятно, можно объяснить большой длиной углеводородной цепи и, следовательно, гибкостью этих молекул, за счет которой воздействие на магнитные наночастицы практически не передается на фермент.

Также была изучена полевой зависимости эффекта замедления реакции на частоте 50 Гц (напряженность магнитного поля варьировали от 17 до 220 кА/м) – для частиц, в которых в качестве линкера использовали полиакриловую (РАА) и полиметакриловую (РМА) кислоты. По результатам качественного анализа полученных данных можно сказать, что обе серии зависимостей имеют максимум около 120 кА/м (для частиц с РАА) и 75 кА/м (для частиц с РМА). Максимальное замедление скорости реакции и в том, и в другом случае составило $30 \pm 5\%$. Наличие максимумов на полевых зависимостях свидетельствует о наличии конкурирующих процессов, возникающих под действием МП различной напряженности. Наиболее вероятной причиной наблюдавшегося эффекта является изменение топологии активных центров на поверхности молекулы энзима в результате ее необратимой (или, по крайней мере, надолго запоминаемой) деформации приложенными силами.

Таким образом, в работе обнаружен эффект влияния магнитного поля на каталитические свойства иммобилизованного химотрипсина, а также возможность его регуляции путем изменения природы (длины, гибкости) линкеров. С практической точки зрения это может дать способ управления адресной доставкой лекарств и дистанционным дозированием их активности.

Публикации студентки:

1. Головин Ю.И., Клячко Н.Л., Головин Д.Ю., Ефремова М.В. и др. *Новый подход к управлению биохимическими реакциями в магнитной наносuspензии с помощью низкочастотного магнитного поля*// **Письма в ЖТФ**, 2013, том 39, вып. 5, С. 24-32
<http://journals.ioffe.ru/pjtf/2013/05/p24-32.pdf>
2. Klyachko N.L., Sokolsky-Papkov M., Pothayee N., Efremova M.V. et al. *Change of the Enzyme Reaction Rate in Magnetic Nanosuspensions by Non-Heating Magnetic Field*// **Angewandte Chemie**, 2012, DOI: 10.1002/anie.201205905 and 10.1002/ange.201205905
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.201205905/full>
3. Balakhonov S.V., Astafyeva K.I., Efremova M.V., Kulova T.L., Skundin A.M., Churagulov B.R. and Tretyakov Yu.D. *Completely functional composite cathode material based on an aerogel of vanadium oxides*// **Mendeleev Commun**, 2011, V. 21, P. 315 – 318,
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959943611001593>
4. Балахонов С.В., Лучинкин Д.С., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. *Синтез и физико-химические свойства литированных нановискеров на основе оксидов ванадия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2011, Т. 2(3), С. 102–112,

- <http://nanojournal.ifmo.ru/files/volume4/volume4.pdf#page=102>
5. Ефремова М.В. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24, <http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
 6. Ефремова М.В. *Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах Fe₃O₄/Au типа ядро-оболочка*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 51, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm
 7. Ефремова М.В. *Функционализация поверхности наночастиц магнетита ферментом: влияние магнитного поля*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2431/60684_e11e.doc
 8. Ефремова М.В. *Влияние магнитного поля на каталитические свойства химотрипсина, иммобилизованного на частицах магнетита*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2012, С. 525, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1932/Chemistry_all.pdf
 9. Ефремова М.В. *Синтез и исследование аэрогелей на основе оксидов ванадия*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2011, С. 50, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
 10. Лебедев В.А., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез наноструктур ZnO и исследование влияния параметров синтеза на их морфологию и свойства*// **IV всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2011»**, Сборник материалов, Москва 1-4 марта 2011, С. 188 http://nano.imet-db.ru/materials_NANO_2011.pdf
 11. Ефремова М.В., Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Изучение свойств оксида цинка, полученного гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами*// **VIII Курчатовская молодежная научная школа (РНЦ «Курчатовский институт»)**, Тезисы докладов, Москва. 22 – 25 ноября 2010, С. 118
 12. Лебедев В.А., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р. *ZnO Наноструктуры оксида цинка с высокой фотокаталитической активностью, полученные в гидротермальных условиях*// **III Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech 2010»**, Сборник тезисов докладов участников Третьего Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 1-3 ноября 2010, С. 63.
 13. Лебедев В.А., Ефремова М.В., Чурагулов Б.Р. *Морфология и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным и гидротермально-микроволновым методами*// **Всероссийская научная школа для молодежи «Современная нейтронография: фундаментальные и прикладные исследования функциональных и наноструктурированных материалов»**, Тезисы докладов, Дубна, 25 октября - 2 ноября 2010, С. 43
 14. Ефремова М.В., Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Влияние параметров гидротермальной обработки на морфологию и свойства получаемого оксида цинка*// **X конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека»**, Программа лекций и тезисы докладов, Звенигород 29-31 октября 2010, С. 14, http://www.fnm.msu.ru/documents/7/Web_editionn_X_Zvenigorod.pdf
 15. Ефремова М.В., Лебедев В.А. *Влияние скорости нагрева на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным методом*// **Материалы Молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2010, С. 51, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2010/26.doc