

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Санкт-Петербургский национальный исследовательский  
университет информационных технологий, механики и оптики

# ***НАНОСИСТЕМЫ:***

***ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА***

**2013, том 4, № 1**

**Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics**

**2013, volume 4(1)**



# NANOSYSTEMS:

PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS

## EDITORIAL COUNCIL

Corresponding member of RAS V.N. Vasiliev (*St. Petersburg*),  
Academician A.I. Rusanov (*St. Petersburg*),  
Academician V.M. Ievlev. (*Voronezh*)

## EDITORIAL BOARD

**Editor-in-Chief** – academician N.F. Morozov (*St. Petersburg*)

**Vice Editor-in-Chief** – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*)

### Section Co-Editors:

Physics – V.M. Uzdin (*St. Petersburg*),

Chemistry – Corresponding member of RAS V.V. Gusarov (*St. Petersburg*),

Mechanics – A.K. Belyaev (*St. Petersburg*),

Mathematics – I.Yu. Popov (*St. Petersburg*).

### Members:

Academician V.N. Parmon (*Novosibirsk*); Corresponding member of RAS E.A. Gudilin (*Moscow*); Corresponding member of RAS D.A. Indeitsev (*St. Petersburg*); Corresponding member of RAS P.S. Kop'ev (*St. Petersburg*); Corresponding member of RAS A.V. Lukashin (*Moscow*); Corresponding member of RAS I.V. Melikhov (*Moscow*); Corresponding member of NAN of Ukraine A.V. Ragulya; V.M. Adamyan (*Odessa*); O.V. Al'myasheva (*St. Petersburg*); S. Bechta (*Stockholm, Sweden*); V.G. Beshpalov (*St. Petersburg*); A. Chatterjee (*Hyderabad, India*); S.A. Chivilikhin (*St. Petersburg*); A.V. Chizhov (*Dubna*); P.P. Fedorov (*Moscow*); A.L. Ivanovskii (*Ekaterinburg*); Jónsson H. (*Iceland*); A.A. Kiselev (*Wisconsin*); Yu.S. Kivshar (*Australia*); S.A. Kozlov (*St. Petersburg*); Yu.B. Kudasov (*Sarov*); P.A. Kurasov (*Sweden*); S.E. Kul'kova (*Tomsk*); V.A. Margulis (*Saransk*); G.P. Miroshnichenko (*St. Petersburg*); H. Neidhardt (*Berlin*); K. Pankrashkin (*Paris*); B.S. Pavlov (*St. Petersburg and Auckland*); V. Rajendran (*India*); V.P. Romanov (*St. Petersburg*); V.Ya. Rudyak (*Novosibirsk*); V.M. Talanov (*Novocherkassk*); A.Ya. Vul' (*St. Petersburg*).

### Editors:

I.V. Blinova; A.I. Popov; M.A. Skryabin; A.I. Trifanov; E.S. Trifanova (*St. Petersburg*).

**Address:** SPbNRU ITMO, 197101, St. Petersburg, Kronverkskiy pr., 49, room 311

**Phone:** (812)232-67-65, **Journal site:** <http://nanojournal.ifmo.ru/>,

**E-mail:** [popov@mail.ifmo.ru](mailto:popov@mail.ifmo.ru)

### Aim and scope

The scope of the journal includes all areas of nano-sciences. Papers devoted to basic problems of physics, chemistry and mathematics inspired by nanosystems investigations are welcomed. Both theoretical and experimental works concerning the properties and behavior of nanosystems, problems of its creation and application, mathematical methods of nanosystem studies are considered.

The journal publishes scientific reviews (up to 30 journal pages), research papers (up to 15 pages) and letters (up to 5 pages). All manuscripts are peer-reviewed. Authors are informed about the referee opinion and the Editorial decision.

# Содержание / Content

|   |    |
|---|----|
| Е.А. Гудилин, Е.А. Еремина, А.В. Григорьева, А.Р. Кауль,<br>А.В. Лукашин, Ю.Г. Метлин, В.И. Путляев, О.А. Шляхтин<br><b>Жизнь и творчество академика Ю.Д. Третьякова</b><br>E.A. Goodilin, E.A. Eremina, A.V. Grigoryeva, A.R. Kaul,<br>A.V. Lukashin, Yu.G. Metlin, V.I. Putlyayev, O.A. Shlyakhtin<br><b>Life in science of academician Yu.D. Tretyakov</b>   | 5  |
| В.М. Бузник, И.В. Зибарева<br><b>Библиометрический анализ научных публикаций академика Ю.Д. Третьякова</b><br>V.M. Bouzник, I.V. Zibareva<br><b>Bibliometric analysis of scientific publications of academician Yu.D. Tretyakov</b>   | 14 |
| Т.В. Сафронова, В.И. Путляев<br><b>Медицинское неорганическое материаловедение в России:<br/>кальцийфосфатные материалы</b><br>T.V. Safronova, V.I. Putlyayev<br><b>Inorganic materials science for medicine in Russia: materials based on calcium phosphates</b>   | 24 |
| П.В. Евдокимов, В.И. Путляев, Д.А. Мерзлов, Т.Б. Шаталова,<br>Т.В. Сафронова, Е.С. Климашина, Б.Р. Чурагулов<br><b>Полиморфизм <math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math></b><br>P.V. Evdokimov, V.I. Putlyayev, D.A. Merzlov, T.B. Shatalova,<br>T.V. Safronova, E.S. Klimashina, B.R. Churagulov<br><b><math>\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2</math> polymorphism</b>  | 48 |
| Я.Ю. Филиппов, Д.С. Ларионов, В.И. Путляев, Ю.Г. Колягин,<br>Д.В. Георгиевский, К.А. Агахи, В.К. Ковальков, А.В. Соколов<br><b>Кинетические особенности формирования реакционно-связанных<br/>фосфатных биоматериалов</b><br>Ya.Yu. Filippov, D.S. Larionov, V.I. Putlyayev, Yu.G. Kolyagin,<br>D.V. Georgievskiy, K.A. Agakhi, V.K. Kovalkov, A.V. Sokolov<br><b>Kinetic features of phosphate biomaterial formation based on reactionary bonding</b>  | 54 |
| А.С. Сарычева, Е.Ю. Паршина, А.А. Байжуманов,<br>А.А. Семенова, Е.А. Гудилин, Г.В. Максимов<br><b>Влияние гидрозолей серебра на структурную целостность эритроцитов</b><br>A.S. Sarycheva, E.Yu. Parshina, A.A. Baydjumanov,<br>A.A. Semenova, E.A. Goodilin, G.V. Maximov<br><b>Influence of silver hydrosols on structural integrity of erythrocytes</b>  | 66 |
| Н.Я. Спивак, Н.Д. Носенко, Н.М. Жолобак, А.Б. Щербаков,<br>А.Г. Резников, О.С. Иванова, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков<br><b>Нанокристаллический диоксид церия повышает функциональную<br/>активность репродуктивной системы стареющих самцов крыс</b><br>N.Ya. Spivak, N.D. Nosenko, N.M. Zholobak, A.B. Shcherbakov,<br>A.G. Reznikov, O.S. Ivanova, V.K. Ivanov, Yu.D. Tretyakov<br><b>The nanocrystalline cerium dioxide raises the functional activity of genesial<br/>system of ageing males of rats</b> | 72 |
| Д.О. Гиль, Е.А. Долгополова, Т.О. Шекунова, А.А. Садовников,<br>О.С. Иванова, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков<br><b>Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия</b><br>D.O. Gil, E.A. Dolgopolova, T.O. Shekunova, A.A. Sadovnikov,<br>O.S. Ivanova, V.K. Ivanov, Yu.D. Tretyakov<br><b>Photoprotector properties of ceria-based solid solutions</b>   | 78 |

- Т.О. Шекунова, Д.О. Гиль, О.С. Иванова, В.К. Иванов, Ю.Д. Третьяков  
**Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность золей диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом**  
 T.O. Shekunova, D.O. Gil, O.S. Ivanova, V.K. Ivanov, Yu.D. Tretyakov  
**Synthesis, bioactivity and photocatalytic activity of citrate-stabilized ceria sols** 83
- М.А. Ширяев, А.Н. Баранов  
**Синтез и модификация наноструктур оксида цинка для создания кондуктометрического иммуносенсора**  
 M.A. Shiryayev, A. N. Baranov  
**Synthesis and modification of zinc oxide nanostructures for conductometric immunosensor development** 90
- А.В.Барулин, А.В.Григорьева, Е.А.Гудилин, Е.В.Якубович, Е.А.Померанцева, А.В.Семено, С.В.Демишев  
**Синтез наностержней низкоразмерного спин-пайерлсовского магнетика  $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$**   
 A.V.Barulin, A.V.Grigorieva, E.A.Goodilin, E.V.Yakubovitch, E.A.Pomerantseva, A.V.Semeno, S.V.Demishev  
**Preparation route of low-dimensional spin-peierls magnetic  $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$  in a form of nanorods** 98
- К.А. Куриленко, О.А. Брылев, Т.В. Филиппова, А.Е. Баранчиков, О.А. Шляхтин  
**Криохимический синтез катодных материалов на основе  $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$  для Li-ионных аккумуляторов**  
 K.A. Kurilenko, O.A. Brylev, T.V. Filippova, A.E. Baranchikov, O.A. Shlyakhtin  
**Freeze drying synthesis of  $LiNi_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$  cathode materials for lithium-ion batteries** 105
- С. А. Лермонтов, А. Н. Малкова, Л. Л. Юркова, В. П. Казаченко, В. К. Иванов, А. Е. Баранчиков, Ю. Д.Третьяков  
**Сульфатированный оксид алюминия в реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена**  
 S.A. Lermontov, A.N. Malkova, L.L. Yurkova, V.P. Kazachenko, V.K. Ivanov, A.E. Baranchikov, Yu.D. Tretyakov  
**Sulfated alumina in the oligomerization reaction of hexene-1and cyclohexene** 113
- И.В. Росляков, К.С. Напольский, П.В. Евдокимов, Ф.С. Напольский, А.В. Дунаев, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков  
**Термические свойства мембран анодного оксида алюминия**  
 I.V. Roslyakov, K.S. Napolskii, P.V. Evdokimov, F.S. Napolskiy, A.V. Dunaev, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, Yu.D. Tretyakov  
**Thermal properties of anodic alumina membranes** 120
- В.В. Еремин, И.О. Глебов, В.В. Поддубный  
**Роль когерентности в явлениях переноса электрона в природных биохимических наносистемах**  
 V.V.Eremin, I.O.Glebov, V.V.Poddubniy  
**The role of coherency in the phenomena of electron transfer in biochemical nanosystems in the Nature** 130
- А.Б. Тарасов, Г.В. Трусов, А.Ю. Грузинов, Е.А. Гудилин, А.В. Забелин  
**Исследование процессов взаимодействия газообразного тетрахлорида титана с водными аэрозолями методом in-situ малоуглового рентгеновского рассеивания на синхротронном излучении**  
 A.B.Tarasov, G.B.Trusov, A.Yu.Gruzinov, E.A.Goodilin, A.V.Zabelin  
**Investigation of interactions of gaseous titanium tetrachloride with water aerosol by in-situ small-angle X-Ray scattering using sincrotrone irradiation** 139
- П.П. Федоров, П.А. Попов  
**Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел**  
 P.P. Fedorov, P.A. Popov  
**Principle of equivalency of the disorder sources and heat conductivity of solids** 148

УДК 001.892: 001.895

*«Я убеждён в том, что мы ещё можем совершить прорыв, но для этого нам нужно привлекать молодёжь. На мой взгляд, в отечественной науке всё начинается сначала, и если мы сейчас сможем воодушевить студентов, аспирантов, то сможем рассчитывать и на успех в будущем.» (академик Ю. Д. Третьяков, из интервью на вручении Демидовской премии)*

## ЖИЗНЬ И ТВОРЧЕСТВО АКАДЕМИКА Ю. Д. ТРЕТЬЯКОВА

Е. А. Гудилин<sup>1,2,\*</sup>, Е. А. Еремина<sup>1</sup>, А. В. Григорьева<sup>2</sup>, А. Р. Кауль<sup>1</sup>,  
А. В. Лукашин<sup>1,2</sup>, Ю. Г. Метлин<sup>1</sup>, В. И. Пуляев<sup>1,2</sup>, О. А. Шляхтин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет, <sup>2</sup> Факультет наук о материалах,  
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

\* тел. +7 (495) 939 46 09, факс +7 (495) 939 09 98, эл. почта goodilin@gmail.com

PACS 01.30.Tt, 01.65.+g

Статья содержит краткое библиографическое описание основных этапов творческого пути декана факультета наук о материалах, заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, заведующего лабораторией химической синергетики ИОНХ РАН, академика Юрия Дмитриевича Третьякова в контексте развития современных неорганических материалов в Российской Федерации и формирования научной школы химиков — материаловедов в Московском государственном университете.

**Ключевые слова:** ферриты, высокотемпературные сверхпроводники, нанотехнологии, наноматериалы, химический факультет МГУ, факультет наук о материалах МГУ.

### 1. Введение

История создается людьми. Она держится на человеческой памяти и деяниях, которые опережают свое время. Из поколения в поколение передаются знания и навыки, которые учителя передают своим ученикам; таков научно-технический прогресс. 11 августа 2012 года завершил свой жизненный путь академик Юрий Дмитриевич Третьяков, однако остались начатые им дела, практически каждое из которых стало уже частью науки: химии, наук о материалах, кирпичиком того нового и передового, что создает Московский Университет и Академия Наук.

Научные труды Юрия Дмитриевича и его научной школы охватили практически все материаловедческие «миниреволюции», которые были на слуху в последние десятилетия [1-30]. Ферриты и электротехника, ионные проводники и химическая термодинамика, высокотемпературные сверхпроводники и будущее энергетики, материалы с колоссальным магнетосопротивлением, нанокompозиты для электроники и хранения информации, фотонные кристаллы, биоматериалы, новые химические источники тока. Этот список можно было бы продолжать и дальше, потому что профессор Московского университета Юрий Дмитриевич Третьяков был академиком ломоносовского стиля — выдающимся естествоиспытателем широчайшего кругозора. Он хотел быть впереди, и он был на передовых рубежах науки, никогда не стоял на месте. Одной из его любимых притчей, которая чрезвычайно актуальна при современном темпе научных и технических изысканий, была история из кэрловской «Алисы в стране чудес» о том, что чтобы только оставаться на месте, нужно бежать изо

всех сил. Собственно, он всегда бежал из всех сил, сначала, буквально, как спортсмен — чемпион МГУ, затем, в переносном смысле, как основатель и бессменный декан нового, уникального, структурного образования МГУ — факультета наук о материалах.

ФНМ МГУ — детище Юрия Дмитриевича — успешно вошло в научно-технический «НЭП» — инновационный путь развития России. При этом никогда академик Третьяков не отходил от принципа фундаментальных исследований и междисциплинарной подготовки молодых исследователей, готовых жить и творить в науке, жаждущих малых и больших открытий, преданных поиску научной истины и конкретным техническим решениям. И то, и другое было для него двумя сторонами одной медали, единым процессом активного созидания знаний в химии и материаловедении.



Рис. 1. Декан ФНМ МГУ Ю.Д. Третьяков и ректор МГУ В.А. Садовничий на праздновании юбилея ФНМ МГУ (апрель 2006 г)

С одинаковой тщательностью он писал с коллегами, учениками и научные монографии, и учебники для студентов, и научно-популярные книги, например, «Нанотехнологии. Азбука для всех», которую с удовольствием прочитали многие школьники, академики, члены Государственной Думы, журналисты. Более пятисот важнейших научных трудов, не считая тезисов конференций и многочисленных научно-популярных статей, вышло из-под пера Юрия Дмитриевича и его школы. Примерно столько же студентов и аспирантов подготовил ФНМ МГУ за время своего существования под руководством академика Ю.Д.Третьякова. Они сами стали профессорами и научными сотрудниками российских, американских, французских, немецких, японских, испанских университетов и теперь, оставшись в науке, продолжают дело, начатое академиком Ю.Д.Третьяковым. Трудно переоценить влияние этой мощнейшей научной, образовательной и научно-образовательной деятельности на развитие современной материаловедческой культуры в России.

Юрий Дмитриевич был важнейшим связующим звеном между Московским Университетом и Российской Академией Наук. Собственно, МГУ и РАН всегда исторически и фактически были взаимосвязаны, однако по нерукотворному мосту, им созданном, прошли успешной дорогой в фундаментальную науку десятки студентов ФНМ, а члены отделения химии и наук о материалах каждый год могли лицезреть яркие достижения своих возможных преемников — студентов и аспирантов ФНМ МГУ. Это всегда создавало тот круговорот жизни, который совершенно необходим и столпам науки, и молодому поколению, выбирающему свой путь. И для многих этот путь действительно стал успешной дорогой в

науку и образование, чему всегда способствовал живой пример и горячая поддержка Юрия Дмитриевича.

В 2011 году Юрий Дмитриевич отметил столетний юбилей. Но не свой, а комбинированный, 80-летний период со дня своего рождения и 20-летний зрелый возраст своего факультета, от которого он себя никогда не отделял. Он всегда был окружен студентами, аспирантами, молодыми сотрудниками. И декан, и факультет достигли многого. К сожалению, при жизни Юрия Дмитриевича не сбылась мечта о том, чтобы выпускник ФНМ стал лауреатом Нобелевской премии. Однако у нас есть еще не один год, чтобы достичь этой цели...

## **2. Краткая биография и основные достижения**

Юрий Дмитриевич Третьяков родился 04.10.1931 в городе Ростов-на-Дону. В 1954 г. окончил химический факультет Ростовского государственного университета, выполнив дипломную работу, посвященную равновесиям в водно-солевых системах. В 1958 году Юрий Дмитриевич после окончания аспирантуры Химического факультета МГУ защищает кандидатскую диссертацию, в которой калориметрическими методами было исследовано возникновение высококоэрцитивного состояния в магнитных сплавах. Именно с этого времени вся научная, образовательная и организационная деятельность Ю.Д. Третьякова неразрывно связана с химическим факультетом, а затем с факультетом наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Ю.Д. Третьякову была присуща разносторонняя научная направленность, поэтому еще перед защитой кандидатской диссертации он начинает работать над новой тематикой, посвященной разработке воспроизводимого метода получения ферритных материалов. Одновременно с разработкой основ «химических» методов гомогенизации Ю.Д. Третьяков уделяет большое внимание фундаментальным термохимическим и термодинамическим исследованиям, в основу которых были положены представления о ферритах как о фазах переменного состава с широкими областями катионной и анионной (кислородной) нестехиометрии. В это же время под руководством Ю.Д. Третьякова в лаборатории активно развиваются методы калориметрии и микрокалориметрии Кальве, и происходит долгожданный выход в свет в 1963 году на русском языке монографии Э. Кальве и А. Прата «Микрокалориметрия. Применение в физической химии биологии», перевод которой был осуществлен Ю.Д. Третьяковым в сотрудничестве с В.А. Холлером.

При изучении гетерогенных равновесий Ю.Д. Третьяков развивает классические методы экспериментальной термодинамики: динамический (метод закалки) и статический (метод прямого манометрического измерения давления кислорода в закрытой системе), метод электродвижущих сил с твердым кислородпроводящим электролитом на основе диоксида циркония. Проведенные исследования позволили установить термодинамические характеристики ферритов со структурой шпинели и граната, ортоферритов и купратов редкоземельных элементов, алюминатов, силикатов, хромитов, галлатов, индатов, титанатов, германатов, ниобатов, танталатов и других соединений. Этот период был чрезвычайно плодотворен, основные результаты были обобщены в целом ряде монографий: «Термодинамика ферритов» (Издательство «Химия», 1967 год), «Физико-химические основы термической обработки ферритов» (Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, В.А. Граник, Издательство МГУ, 1973 год), «Химия нестехиометрических оксидов» (Издательство МГУ, 1974 год).

Успехи, достигнутые лабораторией, были высоко оценены научным сообществом, и в 1961 году Ю.Д. Третьяков совместно с К.Г. Хомяковым и Л.А. Резницким за синтез новых материалов и исследование их фундаментальных свойств были отмечены Ломоносовской премией Первой степени. В это время, учитывая необходимость тесного сотрудничества



Рис. 2. Лаборатория криохимической технологии в начале своего развития (Ю.Д. Третьяков — в нижнем ряду справа)

химиков и физиков при создании и изучении свойств новых материалов, в МГУ впервые организуются исследования по первой Межфакультетской проблемной тематике: «Исследования новых магнитных материалов», в решении которой самое активное участие принимал Ю.Д. Третьяков. Основные результаты этой научной деятельности вошли в докторскую диссертацию Ю.Д. Третьякова, защита которой прошла в 1965 году. В 1967 году высокий уровень исследований, проводимых под руководством Ю.Д. Третьякова, и их актуальность были отмечены премией ВХО им. Д.И. Менделеева.

Исследования, проводимые под руководством Ю.Д. Третьякова в области ферритов, нашли логическое продолжение в изучении халькогенидных магнитных полупроводников со структурой шпинели и твердые растворы замещения на их основе [1-4]. В результате проведенных экспериментов были изучены области существования однофазных шпинелей, влияние катионной и анионной нестехиометрии на магнитные и электрические свойства [5], термическая устойчивость этих соединений в различных атмосферах, впервые получены значения стандартных энтальпий образования и теплоемкости, коэффициентов линейного расширения. Эти результаты нашли свое отражение в монографии «Магнитные полупроводники — халькогенидные шпинели», вышедшей в 1981 году в издательстве Московского университета в соавторстве с И.В. Гордеевым, Л.И. Королевой, Я.А. Кеслером, К.П. Беловым.

Имя Ю.Д. Третьякова неразрывно связано с развитием криохимического метода получения веществ и материалов [6]. Идея метода состоит в быстром замораживании (в жидком азоте) многокомпонентного раствора и последующем сублимационном обезвоживании продуктов криокристаллизации. Этот прием позволяет получать высокооднородные продукты различного состава. Впервые этот метод был предложен профессором К.Г. Хомяковым и Ю.Д. Третьяковым в конце пятидесятых годов, но не был принят и поддержан научной общественностью, и только после появления в 1968 году статьи американских исследователей о новом способе получения керамики из раствора, где приводилось описание синтеза, в точности копирующее криохимический метод, в лаборатории были возобновлены эксперименты по сублимационному обезвоживанию. Признанием научных успехов коллектива под руководством Ю.Д. Третьякова является решение Ректората МГУ в 1979 году

о создании лаборатории криохимической технологии под руководством Ю.Д. Третьякова, которая вошла в состав кафедры химической технологии.

Ю.Д. Третьяков приложил много усилий, чтобы криохимическая технология из лабораторного синтетического приема перешла в реальное технологическое производство. В начале 80-х годов при участии лаборатории Ю.Д. Третьякова на заводе «Прогресс» в г. Астрахань начал успешно работать цех по производству ферритовых дисков — магнитных головок для обеспечения записи и считывания информации ЭВМ. За разработку криохимического метода получения ферритовых материалов с уникальными свойствами Выставка достижений народного хозяйства (ВДНХ) в 1983 году наградила лабораторию Почетным дипломом ВДНХ Первой степени, а группу сотрудников — золотой, серебряной и бронзовой медалями ВДНХ. Результаты этого цикла работ нашли отражение в двух монографиях: «Основы криохимической технологии» (авторы Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можяев, издательство «Высшая школа», 1987 год) и «Cryochemical Technology of Advanced Materials» (авторы Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, О.А. Шляхтин, издательство «Chapman and Hall», 1997 год). В это время заслуги Ю.Д. Третьякова широко признаны научной общественностью, и 26 декабря 1984 года Юрий Дмитриевич Третьяков избирается членом-корреспондентом АН СССР по специальности «неорганическая химия» (Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов).

У Ю.Д. Третьякова была хорошо развита научная интуиция, это особенно четко проявилось в 1986 году, когда швейцарские физики А. Мюллер и Д. Беднорц, ставшие Нобелевскими лауреатами, открыли новый класс оксидных соединений, обладающих свойствами высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Именно в это время Химический факультет МГУ становится организацией, координирующей второй раздел национальной программы по исследованию ВТСП «Химия и технология», руководителем которого становится Ю.Д. Третьяков. Так, впервые в истории страны, координирующей организацией для научных исследований становится ВУЗ в лице Химического факультета МГУ.

В результате выполнения цикла исследований по ВТСП были разработаны оптимальные условия получения ВТСП материалов, построены Р-Т-х диаграммы, что позволило получить большое количество качественных образцов для физических измерений. В это время были проведены исследования кислородной нестехиометрии образцов, развиты расплавные методы получения ВТСП, без которых невозможно получение материалов с высокими значениями транспортного критического тока. При разработке этой проблемы получила дальнейшее развитие концепция о существовании в твердофазных материалах трех иерархических уровней структуры (микро-, мезо- и макроструктуры). При исследовании ВТСП-материалов были выделены дополнительные подуровни, играющие важную роль в формировании структурно-чувствительных свойств материалов [7-10].

Для Ю.Д. Третьякова было характерно постоянное сочетание интенсивной научной работы с педагогической, с 1969 г. он является профессором Химического факультета. Признанием научных заслуг Ю.Д. Третьякова является его избрание 23.12.1987 действительным членом АН СССР (в настоящее время РАН) по специальности общая химическая технология (Отделение физикохимии и технологии неорганических материалов).

Для развития исследований твердофазных систем с фрактальной размерностью в ИОНХ РАН имени Н.С. Курнакова была создана лаборатория «Химической синергетики», руководимая Ю.Д. Третьяковым. В лаборатории проводятся исследования, посвященные влиянию ультразвуковой, гидротермальной и микроволновой обработок на твердофазные процессы в широких температурных интервалах, что изменяет реальную структуру твердого тела [11-14].

В последние годы основные достижения академика Ю.Д. Третьякова самым непосредственным образом связаны с развитием неорганической химии и современного фундаментального материаловедения в приложении к разработке новых методов получения и анализа важнейших классов наноматериалов и биоматериалов [15-25]. Фактически, Ю.Д. Третьяков выступил в роли создателя одной из крупных российских научных школ в этом направлении на базе МГУ им.М.В. Ломоносова, а также в качестве общественно-политического деятеля, способствовавшего развитию нанотехнологий в нашей стране.



Рис. 3. Кафедра неорганической химии на ступеньках химического факультета МГУ (2005 год)

Одним из основных и самых значимых достижений Ю.Д. Третьякова как в социальном, общественном, так, в конечном итоге, и научном плане стало создание в 1991 году нового междисциплинарного подразделения МГУ — Высшего колледжа наук о материалах, преобразованного в Факультет наук о материалах (ФНМ). Появление нового факультета на базе классических химического, физического и механико-математического факультетов позволило основать подразделение, которое выпускает материаловедов-исследователей с фундаментальной университетской подготовкой. С 1991 года Ю.Д. Третьяков является деканом ФНМ, одновременно с этим он является заведующим кафедрой неорганической химии (с 1988 года) и лабораторией неорганического материаловедения МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующим лабораторией химической синергетики ИОНХ РАН (с 1994 года).

Творческая активность Ю.Д. Третьякова многогранна. Он являлся председателем Диссертационного совета Д 501.001.51 и активно работал в Диссертационном совете Д 501.002.05 в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Ю.Д. Третьяков являлся членом ряда Учёных Советов МГУ, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИМЕТ РАН, редактором и членом редколлегий российских и зарубежных научных журналов, среди которых «Журнал неорганической химии», «Неорганические материалы», «Материаловедение», «Успехи химии», «Journal of Solid State Chemistry», «Ceramics International». Ю.Д. Третьяков возглавлял оргкомитеты Международного симпозиума по высокотемпературным сверхпроводникам и Всероссийского семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Он являлся также членом общественного экспертного совета при Председателях Государственной Думы и Федерального собрания РФ, членом Европейской академии наук, Международной академии керамики, Международной академии наук Высшей школы и ряда других зарубежных и международных академий.

Ю.Д. Третьяков — основатель Российского общества материалоедов, первый президент и почетный член Нанотехнологического общества России. При активном участии Ю.Д. Третьякова проводились ежегодные научные конкурсы среди студентов и молодых ученых на премии имени В.И. Спицына, А.В. Новоселовой, В.А. Легасова, Н.Н. Олейникова, организуется работа секций в рамках конкурса молодых ученых на серии форумов Rusnanotech, организованном РОСНАНО.

Академик Ю.Д. Третьяков непрерывно придумывал и реализовывал инновационные формы образования, так одним из самых интересных образовательных проектов, который развивается в течение последних лет, является Всероссийская интернет-олимпиада по нанотехнологиям [26]. В отличие от традиционных олимпиад, которые посвящены проблемам только одной дисциплины, и в рамках которых идет проверка знаний учащихся, которые им помогли получить и систематизировать другие педагоги, эта олимпиада подразумевает междисциплинарность, а также сама обучает и формирует круг участников через «Клуб участников Олимпиады».

Юрий Дмитриевич Третьяков вел активную педагогическую деятельность. Он организовал ежегодную школу по неорганической химии для студентов, аспирантов и молодых ученых [27-30]. Третьяков Ю.Д. читал лекции для студентов I курса Химического факультета по курсу «Неорганическая химия», по спецкурсу «Инженерия функциональных материалов» (для студентов 5-ого курса химфака и ФНМ МГУ) и курсу «Введение в материаловедение» (для студентов 1-ого курса ФНМ). Под руководством Третьякова Ю.Д. защищено свыше 80 кандидатских и докторских диссертаций, издано более 10 учебно-методических пособий и учебников по неорганической химии, учебное пособие «Функциональные наноматериалы». Ю.Д. Третьяков является автором свыше 600 научных трудов, в т.ч. многих монографий, научных обзоров, учебников и учебных пособий по неорганической химии, химии твёрдого тела, химии и технологии неорганических материалов, имеет более 60 патентов и авторских свидетельств.

В 2010 году Ю.Д. Третьяков способствовал возрождению традиции чтения публичных лекций на Химическом факультете, что способствует развитию интереса к химии среди молодых людей России.

За многочисленные заслуги в различных сферах науки и образования Ю.Д. Третьякову были присуждены Демидовская премия в области химии за выдающийся вклад в развитие современного материаловедения, Госпремия РФ в области науки, премия и золотая медаль имени Н.С. Курнакова РАН, премии (дважды) Правительства РФ в области образования за работу «Научно-практические разработки по синергетике, нелинейной динамике и термодинамике необратимых процессов, динамическому хаосу в химической технологии, химии и физике» и за учебник «Неорганическая химия. Химия элементов», премия Международной издательской компании «Наука/Интерпериодика» за лучшую публикацию в журналах Российской академии наук. Ю.Д. Третьяков избран Менделеевским чтецом 2011 г. Он награжден орденом «За заслуги перед Отечеством» IV степени, орденом Почета, юбилейной премией МГУ — РАН за выдающиеся достижения в области образования. Юрий Дмитриевич во всех своих начинаниях показывал высочайшую ответственность, глубокую эрудицию, государственное мышление, профессионализм и творческое отношение к любому делу.

### **3. Вместо заключения**

Из воспоминаний академика Ю.А. Золотова: «С Юрием Дмитриевичем мы были в тесном деловом контакте несколько десятилетий. Прежде всего как заведующие смежными и дружественными кафедрами и коллеги по академическому отделению ... Это был,

без сомнения, выдающийся человек, причем во многих отношениях. Как ученый Юрий Дмитриевич был всегда современен, он отличался чутьем на новое и важное в науке и не в какой-то замкнутой области, которой в данный момент занимался, а в весьма обширном научном поле. При этом он умел сосредоточить на выбранных задачах людей, обеспечить инфраструктуру, создать привлекательный имидж. Всему этому способствовал багаж химических знаний, научный кругозор Юрия Дмитриевича и его организаторский талант. Как организатор Ю.Д. Третьяков был удивительно инициативен, последователен, настойчив, требователен, иногда очень тверд. В то же время активно поддерживал своих соратников, сотрудников.

Сила духа Третьякова проявлялась и в упорстве, с которым он занимался спортом (в зрелые годы — бегом). Высокий уровень факультета наук о материалах, достойная его репутация — в значительной степени результат деятельности создателя факультета. Юрий Дмитриевич вложил в факультет много идей, отдал ему невероятно много сил и времени. А скольких крупных ученых сумел привлечь к работе на факультете! ... Умел убеждать, причем делал это деликатно. Чаше, правда, наши мнения совпадали. Юрий Дмитриевич прямо и смело высказывал свою, позицию, если нужно — несогласие в любой аудитории, даже на фоне общего одобрения чего-то кем-то предложенного.»

## Литература

- [1] Tretyakov Yu.D., Rapp R.A. Non-stoichiometries and defect structures in pure nickel oxide and lithium ferrite. // Transactions of the metallurgical society of aime. — 1969. — V.245, № 6. — P. 1235–1241.
- [2] Tretyakov Y.D., Komarov V.F., Kutsenok I.B., Prosvirin N.A. Nonstoichiometry and defect structure in copper oxides and ferrites. // Journal of solid state chemistry. — 1972. — V.5, № 2. — P. 157–161.
- [3] Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Y.D. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders. // Ultrasonics sonochemistry. — 2006. — V.13, № 1. — P. 47–53.
- [4] Pomerantseva E.A., Itkis D.M., Goodilin E.A., Noudem J.M., Lobanov M.V., Greenblatt M., Tretyakov Y.D. Homogeneity field and magnetoresistance of the Ca(Mn, Cu)<sub>7</sub>O<sub>12</sub> solid solution prepared in oxygen. // Journal of materials chemistry. — 2004. — V.14, № 7. — P. 1150–1156.
- [5] Tretyakov Y.D. Chemistry of solid-phase materials with high ionic-conductivity. // Inorganic materials. — 1979. — V.15, № 6. — P. 798–801.
- [6] Tretyakov Y.D., Shlyakhtin O.A. Recent progress in cryochemical synthesis of oxide materials. // Journal of materials chemistry. — 1999. — V.9, № 1. — P. 19–24.
- [7] Goodilin E.A., Oleynikov N.N., Antipov E.V., Shpanchenko R.V., Popov G.Y., Balakirev V.G., Tretyakov Y.D. On the stability region and structure of the Nd<sub>1+x</sub>Ba<sub>2-x</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> solid solution. // Physica C. — 1996. — V.272(1-2). — P. 65–78.
- [8] Metlin Y.G., Tretyakov Y.D. Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites. // Journal of materials chemistry. — 1994. — V.4, № 11. — P. 1659–1665.
- [9] Tretyakov Y.D., Goodilin E.A. Chemical principles of the metall-oxide superconductors preparation. // Uspekhi khimii. — 2000. — V.69, № 1. — P. 3–40.
- [10] Lee S., Kuznetsov M., Kiryakov N., Emelyanov D., Tretyakov Y. Synthesis and properties of Hg<sub>0.7</sub>Pb<sub>0.3</sub>(BaSr)<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> superconductors. // Physica C. — 1997. — V.290(3-4). — P. 275–280.
- [11] Tretyakov Y.D. Self-organisation processes in the material chemistry. // Uspekhi khimii. — 2003. — V.72, № 8. — P. 731–763.
- [12] Tretyakov Y.D. Development of inorganic chemistry as a fundamental base for the design of new generations of functional materials. // Uspekhi khimii. — 2004. — V.73, № 9. — P. 899–916.
- [13] Barantchikov A.Y., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Sonochemical synthesis of inorganic materials. // Uspekhi khimii. — 2007. — V.76, № 2. — P. 147–168.
- [14] Tretyakov Y.D., Oleinikov N.N., Gudilin E.A., Vertegel A.A., Baranov A.N. Self-organization in physicochemical systems: On the path to creating novel materials. // Inorganic materials. — 1994. — V.30, № 3. — P. 277–290.

- [15] Tretyakov Y.D., Goodilin E.A. Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials. // Russian chemical reviews. — 2009. — V.78, № 9. — P. 801–820.
- [16] Tretyakov Y.D. Goodilin E.A. Lessons of foreign nanoboom. RAS Bulletin. — 2009. — V.79, № 1. — P. 1–15.
- [17] Tretyakov Y.D., Goodilin E.A. Down there is still so much of nanoboom. Scientific American (in Russian), 2009, V.5.
- [18] Sinitskii A.S., Knot'ko A.V., Tretyakov Y.D. Silica photonic crystals: synthesis and optical properties. // Solid state ionics. — 2004. — V.172(1-4). — P. 477–479.
- [19] Klimonskii S.O., Abramova V.V., Sinitskii A.S., Tretyakov Y.D. Photonic crystals based on opals and inverse opals: synthesis and structural features. // Russian chemical review. — 2011. — V.80, № 12. — P. 1191–1207.
- [20] Plokhiih N.V., Soin A.V., Kuznetsov A.V., Veresov A.G., Putliaev V.I., Tretyakov Y.D. Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite. // Mendeleev communications. — 2004. — V.4. — P. 178–179.
- [21] Sinitsyna O.V., Veresov A.G., Putliaev V.I., Tretyakov Y.D., Ravaglioli A., Krajewski A., Mazzocchi M. Cements for biomedical applications. // Mendeleev communications. — 2004. — V.4. — P. 179–180.
- [22] Napol'skii K.S., Eliseev A.A., Knotko A.V., Lukashin A.V., Vertegel A.A., Tretyakov Y.D. Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix. // Materials science & engineering c-biomimetic and supramolecular systems. — 2003. — V.23(1-2). — P. 151–154.
- [23] Semenenko D.A., Itkis D.A., Pomerantseva E.A., Goodilin E.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Tretyakov Y.D. LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanobelts for high capacity lithium-ion battery cathodes. // Electrochemistry communications. — 2010. — V.12, № 9. — P. 1154–1157.
- [24] Semenova A.A., Goodilin E.A., Semenova I.A., Semenov A.P., Ivanov V.K., Tretyakov Y.D. Nanostructured silica-silver composite films with surface Plasmon resonance. // Doklady chemistry. — 2011. — V.438, № 2. — P. 160–163.
- [25] Kocherginskaya P.B., Romanova A.V., Prokhorenko I.A., Itkis D.M., Korshun V.A., Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Modification of quantum dots with nucleic acids. // Russian chemical review. — 2011. — V.80, № 12. — P. 1209–1221.
- [26] Goodilin E.A. The first internet Olympiad “Nanotechnologies – the breakthrough to the future!” (concept, lessons, problems and solutions). // International scientific journal for alternative energy and ecology. — 2008. — V.1. — P. 72–139.
- [27] Tretyakov Y.D. Perspectives of materials education development in Russia for the new century. // MRS Bulletin. — 2001. — V.26, № 11. — P. 928–930.
- [28] Tretyakov Y.D. Lomonosov Moscow State University develops interdisciplinary degree programs in materials science. // MRS Bulletin. — 2000. — V.25, № 8. — P. 97–100.
- [29] Tretyakov Y.D., Goodilin E.A., Kiseleva E.A. Nanomaterials and nanotechnologies in classical university: from education to innovations. Moscow university press, Series: Innovative university, Moscow, 1007, 149 p.
- [30] Goodilin E.A., Tretyakov Y.D. Fundamental approaches to development of nanotechnologies, nanomaterials and training of personnel for nanoindustry. // International scientific journal for alternative energy and ecology. — 2008. — V.1. — P. 9–16.

### LIFE IN SCIENCE OF ACADEMICIAN YURIY TRETYAKOV

E. A. Goodilin<sup>1,2</sup>, E. A. Eremina<sup>1</sup>, A. V. Grigoryeva<sup>2</sup>, A. R. Kaul<sup>1</sup>,  
A. V. Lukashin<sup>1,2</sup>, Yu. G. Metlin<sup>1</sup>, V. I. Putlyaev<sup>1,2</sup>, O. A. Shlyakhtin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemistry department, <sup>2</sup>Department of Materials Science,  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The paper describes briefly biography and well-known achievements of academician Yuriy Tretyakov, the founder and dean of Materials Science Department, head of inorganic chemistry division of Chemistry Department of Moscow State University, leader of synergy laboratory of General and Inorganic Chemistry Institute of Russian Academy of Sciences.

**Keywords:** ferrites, high temperature superconductors, nanotechnologies, nanomaterials, Faculty of Chemistry of Lomonosov Moscow State University, Faculty of Materials Science of Lomonosov Moscow State University.

## БИБЛИОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АКАДЕМИКА Ю.Д. ТРЕТЬЯКОВА

В. М. Бузник<sup>1,2</sup>, И. В. Зибарева<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский университет — Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

В статье приведен наукометрический анализ публикаций по различным тематикам, развивавшихся в различное время академиком Ю. Д. Третьяковым.

Академик Юрий Дмитриевич Третьяков (1931–2012) — ярчайший представитель современной отечественной науки, внесший значительный вклад во многие разделы неорганической химии и материаловедения. Благодаря его работам, инициативам, активным организационным действиям российская / советская наука заняла видное место в таких областях как магнитные материалы, твердые электролиты, высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) и наноматериалы (НМ). Сейчас, после ухода этого выдающегося ученого, организатора и педагога, в качестве дани его памяти уместно провести библиометрическое изучение оставленного им научного наследия.

Анализ научных публикаций Ю.Д. Третьякова выполнен с использованием четырех библиографических баз данных (БД) научно-технической информации: Chemical Abstracts Plus (CAPlus) на платформе SciFinder [1], Web of Science (WoS) на платформе Web of Knowledge [2], Scopus [3] на платформе SciVerse и Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) на платформе Научной электронной библиотеки elibrary.ru [4]. Опыт предыдущих библиометрических исследований научных публикаций химиков — академиков Ю.А. Буслаева [5], Н.Н. Ворожцова [6], Ю.А. Золотова [7], В.А. Коптюга [8] и проф. А.Г. Стромберга [9] показал, что применение нескольких БД совершенно необходимо, поскольку каждая из них имеет свои ограничения. БД CAPlus специализирована по химии, химической технологии и некоторым разделам смежных дисциплин, БД WoS, Scopus и РИНЦ являются политематическими (мультидисциплинарными). Охват первичных источников информации (журналов, патентов, др.), ретроспектива, функциональные и аналитические возможности этих БД различны. Их совместное применение обеспечивает более полный и разносторонний охват изучаемого предмета.

Поиск публикаций Ю.Д. Третьякова проведен в октябре 2012 г. по различным вариантам написания его имени. В БД CAPlus найдено 1020 публикаций, в БД WoS — 585, РИНЦ — 672 и Scopus — 629. Уже эти показатели свидетельствуют о значительном вкладе Ю.Д. Третьякова в современную науку.

Распределение научных публикаций Ю.Д. Третьякова по годам представлено на рис. 1. Спад графиков после 2010 г. в значительной степени обусловлен естественной задержкой между изданием работы и ее учетом в БД. Обращает на себя внимание, что для периода 2005–2010 гг. показатели по БД РИНЦ превосходят другие (рис. 1). Это может быть связано как с более полным отображением в этой БД отечественных публикаций, так

и с тем, что для ряда российских изданий в ней одновременно учитываются оригинальные версии работ на русском и их англоязычные переводы [10].

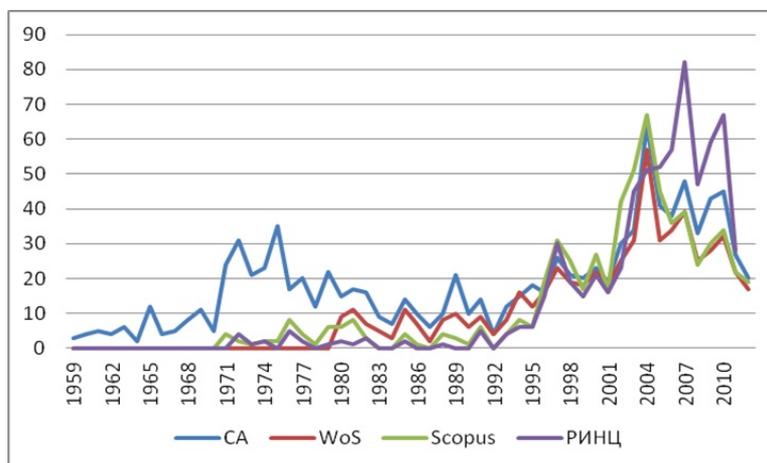


Рис. 1. Распределение публикаций Ю.Д. Третьякова по годам

БД SCOPUS позволяет выделить 3 периода наибольшей научной продуктивности Ю.Д. Третьякова: ~1971-1982 гг., 1988-1991 г. и особенно период после 1995 г. Самые ранние зафиксированные в базах данных публикации датированы 1959 г. — следующим после года защиты Ю.Д. Третьяковым кандидатской диссертации. Первый максимум на графике SCOPUS приходится на 1965 г., в котором Ю.Д. Третьяков в возрасте 34 лет защитил докторскую диссертацию (обе диссертации были защищены в МГУ). Последовавшая за этим интенсивная научная работа отображена в пике публикаций 1970-х гг. Второй всплеск количества публикаций, максимум которого приходится на 1989 г., относится к активной исследовательской деятельности, связанной с только что открытыми ВТСП (К. Мюллер и Г. Беднорц, 1986; Нобелевская премия по физике 1987 г.). Созданный и возглавленный Ю.Д. Третьяковым исследовательский коллектив стал ведущим в этой области в СССР и одним из ведущих мире. В 1991 г. по инициативе Ю.Д. Третьякова в МГУ был организован Факультет наук о материалах (ФНМ), в стенах которого собралась активная, работоспособная команда исследователей, располагавшая всем необходимым технологическим и исследовательским оборудованием. За этим последовал пик публикаций в период после 1995 г. В начале 21-ого века, когда интенсивность исследований в области ВТСП во всем мире пошла на спад, в область интересов Ю.Д. Третьякова попали наноматериалы (НМ), публикации по которым дали вклад в абсолютный максимум на графике SCOPUS (рис. 1).

Распределение публикаций Ю.Д. Третьякова по видам представлено в табл. 1. Среди них доминируют журнальные статьи, но впечатляет и количество обзоров и книг. Значительное число последних можно связать с тем, что Ю.Д. Третьяков, проработав все время в МГУ, помимо научных исследований занимался преподаванием, стимулирующим написание книг и обзоров. Примечательно, что хотя Ю.Д. Третьяков больше работал в сфере фундаментальных исследованиях, у него более 50 патентов, отображающих, как принято считать, инновационный потенциал полученных результатов и нацеленность исследователя на приложение своих научных результатов. Согласно БД SCOPUS, патенты с авторством Ю.Д. Третьякова изданы в СССР и России (22 и 29, соответственно); также найдены 2 патентные заявки США.

ТАБЛИЦА 1. Распределение публикаций по видам\*

| Вид публикации               | Количество публикаций |     |        |      |
|------------------------------|-----------------------|-----|--------|------|
|                              | СAPlus                | WoS | Scopus | РИНЦ |
| Статья                       | 856                   | 509 | 553    | 657  |
| Материалы конференции        | 83                    | 96  | 35     | 10   |
| Обзор                        | 63                    | 15  | 14     | 33   |
| Патент**                     | 54                    | –   | 22     | –    |
| Онлайновый компьютерный файл | 45                    | –   | –      | –    |
| Книга                        | 17                    | –   | –      | –    |
| Заметка***                   | –                     | 16  | –      | –    |

\*Классификация БД, представлены виды, к которым отнесено  $\geq 10$  публикаций. В БД Scopus вид 24 публикаций не идентифицирован.

\*\*Учитываются только БД CAPlus.

\*\*\* Note.

Согласно БД CAPlus, в тематическом отношении публикации Ю.Д. Третьякова во многом связаны с электрическими, магнитными явлениями и керамическими материалами (табл. 2). В целом они распределены по 49 из 80 предметных рубрик этой БД, что свидетельствует о широкой тематической направленности исследований. Классификации публикаций по предметным областям других БД подтверждает этот вывод.

ТАБЛИЦА 2. Распределение публикаций по предметным рубрикам БД CAPlus

| Предметная рубрика*   | Количество публикаций |
|---|-----------------------|
| Electric phenomena  | 194                   |
| Magnetic phenomena  | 119                   |
| Ceramics  | 115                   |
| Thermodynamics, thermochemistry, and thermal properties               | 71                    |
| Inorganic chemicals and reactions                                     | 65                    |
| Optical, electron, and mass spectroscopy and other related properties | 40                    |
| Phase equilibriums, chemical equilibriums, and solutions              | 35                    |
| Catalysis, reaction kinetics, and inorganic reaction mechanisms       | 32                    |
| Industrial inorganic chemicals  | 29                    |
| Catalysis and reaction kinetics                                       | 28                    |
| Crystallization and crystal structure                                 | 27                    |
| Crystallography and liquid crystals                                   | 27                    |
| Electrochemical, radiational, and thermal energy technology           | 26                    |
| Surface chemistry and colloids  | 26                    |
| Pharmaceuticals   | 24                    |

\*Указаны рубрики, к которым отнесено  $> 20$  публикаций; для 22 работ информация отсутствует.

В тематическом отношении более полезны контролируемые термины БД CAPlus (табл. 3) и ключевые слова БД Scopus (табл. 4). В БД CAPlus публикациям Ю.Д. Третьякова сопоставлено 819 контролируемых терминов, свидетельствующих, что его исследования в

значительной степени были связаны со сверхпроводимостью и сверхпроводниками на основе керамик, включая магнитные, структурные и термодинамические свойства материалов (табл. 3). Согласно ключевым словам БД Scopus, работы Ю.Д. Третьякова были во многом посвящены синтезу оксидных керамических высокотемпературных сверхпроводников, изучению их структуры методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Наиболее упоминаемыми химическими элементами являются стронций, кислород и висмут (табл. 4).

ТАБЛИЦА 3. Контролируемые термины БД SCPlus, сопоставленные публикациям

| Термин*  | Количество публикаций |
|--|-----------------------|
| Superconductors / Superconductivity                      | 146 / 41              |
| Ceramics   | 69                    |
| Microstructure / Crystal structure                       | 69 / 54               |
| Magnetic susceptibility / Coercive force / Magnetization | 61 / 41 / 39          |
| Annealing  | 58                    |
| Nanoparticles / Nanocomposites / Particle size           | 54 / 39 / 49          |
| Sintering  | 42                    |
| Thermodynamics / Free energy / Heat of formation         | 41 / 36 / 32          |
| Powders  | 33                    |
| Phase composition  | 31                    |

\*Указаны термины, сопоставленные > 30 публикациям: для 84 публикаций информация отсутствует.

ТАБЛИЦА 4. Ключевые слова БД Scopus, сопоставленные публикациям

| Термин  | Количество публикаций |
|---|-----------------------|
| Synthesis, chemical / Synthesis / Hydrothermal synthesis                  | 40 / 35 / 18          |
| X-ray diffraction / X-ray diffraction analysis / X-ray powder diffraction | 35 / 16 / 16          |
| Crystal structure / Chemical structure / Microstructure                   | 27 / 18 / 16          |
| Crystallization   | 26                    |
| Oxide superconductors / High temperature superconductors                  | 24 / 21               |
| Nanostructured materials / Nanoparticle                                   | 22 / 15               |
| Strontium   | 22                    |
| Scanning electron microscopy / Transmission electron microscopy           | 20 / 15               |
| Ceramic materials   | 19                    |
| Chemical reaction   | 19                    |
| Decomposition   | 19                    |
| Heat treatment  | 17                    |
| Oxidation / Oxygen  | 17 / 17               |
| Bismuth compounds   | 15                    |
| Magnetism   | 15                    |

В распределении публикаций Ю.Д. Третьякова по журналам преобладают отечественные издания, среди которых лидируют *Неорганические материалы*, *Доклады АН* и

Журнал неорганической химии; из международных изданий его работы наиболее часто выходили в *Mendeleev Communications* и *Physica C: Superconductivity and its Applications* (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5. Распределение публикаций по журналам

| Журнал  | Количество публикаций |     |        |      |
|---|-----------------------|-----|--------|------|
|   | CAPlus                | WoS | Scopus | РИНЦ |
| Неорганические материалы                          | 124                   | –   | 18     | 14   |
| Inorganic Materials                               | 41                    | 83  | 36     | 34   |
| Доклады Академии наук                             | 33                    | 20  | 62     | 68   |
| Doklady Chemistry                                 | 101                   | 103 | 115    | 101  |
| Doklady Physical Chemistry                        | 5                     | 4   | 7      | 7    |
| Журнал неорганической химии                       | 61                    | 16  | 27     | 28   |
| Russian Journal of Inorganic Chemistry            | 9                     | 35  | 48     | 47   |
| Вестник Московского Университета. Сер. Химия      | 43                    | 8   | –      | –    |
| Mendeleev Communications                          | 32                    | 31  | 31     | 29   |
| Physica C: Superconductivity and Its Applications | 31                    | 26  | 31     | 33   |
| Альтернативная энергетика и экология              | 23                    | –   | –      | 31   |
| Журнал физической химии                           | 17                    | 7   | –      | –    |
| Успехи химии                                      | 14                    | 9   | 7      | 12   |
| Russian Chemical Reviews                          | 14                    | 6   | 13     | 10   |
| Сверхпроводимость: физика, химия, техника         | 14                    | –   | –      | –    |
| Journal of Solid State Chemistry                  | 13                    | 4   | 13     | 13   |
| Journal of Materials Chemistry                    | 12                    | 11  | 11     | 7    |
| Solid State Ionics                                | 11                    | 12  | 11     | 11   |

Основные языки публикаций — русский и английский, причем по БД CAPlus примерно в равных долях, а по БД WoS и Scopus доминирует английский (табл. 6). Это связано с тем, в зарубежных библиографических БД реферируются преимущественно не оригинальные русскоязычные издания, а их английские переводы.

ТАБЛИЦА 6. Распределение публикаций по языкам

| Язык       | Количество публикаций |     |        |
|------------|-----------------------|-----|--------|
|            | CAPlus*               | WoS | Scopus |
| Русский    | 526                   | 76  | 88     |
| Английский | 469                   | 509 | 498    |

\*Для 24 публикаций информация отсутствует.

В БД WoS и Scopus публикации Ю.Д. Третьякова аффилированы с 18 странами, среди которых, естественно, доминирует Россия, среди зарубежных стран — Германия (табл. 7). Этот факт объясняется тесным сотрудничеством ФНМ МГУ с немецкими университетами, отмеченными в табл. 8. БД CAPlus в этом отношении менее полезна, т.к. для журнальных публикаций сообщается место работы только первого автора (для патентов — всех авторов).

Согласно БД WoS, Scopus и РИНЦ, публикации Ю.Д. Третьякова аффилированы с 87, 92 и 50 различными организациями, соответственно. В БД CAPlus, для не патентных публикаций указывающей лишь место работы первого автора, найдено 52 организации. Наибольшее количество публикаций связано с МГУ — его основным местом работы —

ТАБЛИЦА 7. Географическая локация публикаций

| Страна                  | Количество публикаций |        |
|-------------------------|-----------------------|--------|
|                         | WoS                   | Scopus |
| Россия / СССР           | 475 / 81              | 505    |
| Германия                | 89                    | 90     |
| США                     | 15                    | 7      |
| Япония                  | 8                     | 9      |
| Австралия               | 7                     | 4      |
| Украина / УССР          | 7 / 3                 | 8      |
| Ю. Корея                | 6                     | 6      |
| Франция                 | 5                     | 7      |
| Нидерланды              | 5                     | 6      |
| Соединенное королевство | –                     | 6      |
| Англия                  | 4                     | –      |
| Шотландия               | 1                     | –      |

\*Указаны страны с числом публикаций > 5.

и ИОНХ РАН, где он работал по совместительству (табл. 8). Можно отметить большое количество других отечественных и иностранных научных и университетских организаций, с которыми Ю.Д. Третьяковым совместно выполнялись исследования и публиковались результаты. В целом из библиометрических данных явствует широкое и активное научное сотрудничество Ю.Д. Третьякова как с отечественными, так и зарубежными специалистами.

ТАБЛИЦА 8. Организации, с которыми аффилированы публикациями

| Организация  | Количество публикаций |       |        |      |
|--|-----------------------|-------|--------|------|
|  | CAPlus*               | WoS** | Scopus | РИНЦ |
| Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова       | 631                   | 445   | 472    | 612  |
| Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН     | 81                    | 102   | 94     | 142  |
| Max Planck Institute for Solid State Research, Germany           | 2                     | 31    | 34     | –    |
| Московский государственный университет леса                      | 28                    | 23    | 24     | 34   |
| Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН | 6                     | 15    | 15     | 25   |
| Санкт-Петербургский государственный университет                  | 4                     | 13    | 20     | 24   |
| University of Bonn, Germany                                      | 2                     | 11    | 14     | –    |
| Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН                 | 3                     | 11    | 14     | 24   |
| Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН                  | 7                     | 3     | 12     | 16   |
| GKSS Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Germany                  | 6                     | –     | 11     | –    |

\*Для 110 публикаций в качестве адреса в БД указан лишь СССР, в 7 – Россия.

\*\*Для 15 записей данные об организации в БД отсутствуют.

Основные соавторы публикаций Ю.Д. Третьякова представлены в табл. 9. В основном это сотрудники Кафедры неорганической химии и ФНМ МГУ, большинство из

которых — ученики Ю.Д. Третьякова. Более 100 совместных работ с Ю.Д. Третьяковым зафиксировано у член-корреспондентов РАН Н.Н. Олейникова и Е.А. Гудилина.

ТАБЛИЦА 9. Основные соавторы публикаций

| Соавтор          | Количество публикаций* |     |        |      |
|------------------|------------------------|-----|--------|------|
|                  | CAPlus                 | WoS | Scopus | РИНЦ |
| Олейников Н.Н.   | 154                    | 82  | 106    | 115  |
| Гудилин Е.А.     | 102                    | 90  | 102    | 164  |
| Иванов В.К.      | 85                     | 74  | 92     | 126  |
| Казин П.Е.       | 79                     | 75  | 86     | 106  |
| Лукашин А.В.     | 75                     | 61  | 80     | 103  |
| Елисеев А.А.     | 71                     | 60  | 71     | 98   |
| Гордеев И.В.     | 70                     | 18  | 7      | 13   |
| Кауль А.Р.       | 61                     | 32  | 21     | 18   |
| Путляев В.И.     | 55                     | 29  | 35     | 59   |
| Jansen M.        | 50                     | 48  | 57     | 74   |
| Кеслер Я.А.      | 48                     | 19  | 7      | 9    |
| Баранчиков А.Е.  | 43                     | 38  | 41     | 64   |
| Белов К.П.       | 35                     | 4   | –      | 1    |
| Можаяев А.П.     | 34                     | 15  | 8      | 8    |
| Вертегел А.А.    | 30                     | 29  | 38     | 47   |
| Зайцев Д.Д.      | 24                     | 28  | 32     | 50   |
| Федотов Г.Н.     | 29                     | 25  | 39     | 43   |
| Ванецев А.С.     | 26                     | 21  | 28     | 39   |
| Вересов А.Г.     | 24                     | 17  | 21     | 38   |
| Кнотько А.В.     | 25                     | 20  | 23     | 38   |
| Померанцева Е.А. | 29                     | 22  | 26     | 37   |
| Синицкий А.С.    | 25                     | 22  | 23     | 36   |
| Пахомов Е.И.     | 20                     | 18  | 28     | 35   |
| Полежаева О.С.   | 18                     | 16  | 16     | 32   |
| Чурагулов Б.Р.   | 23                     | 18  | 26     | 32   |

\*Указаны соавторы, имеющие с Ю.Д. Третьяковым > 30 совместных публикаций по одной из БД.

Таблица 10 содержит наиболее цитируемые публикации Ю.Д. Третьякова — это обзоры в *Успехах химии* и оригинальные статьи по ВТСП материалам, опубликованные в международных журналах.

Среднее цитирование одной публикации Ю.Д. Третьякова по политематическим БД WoS, Scopus и РИНЦ составляет 4.1–4.2, по химической БД CAPlus — 2.1, а индекс Хирша варьируется в этих БД от 19 до 21 (табл. 11).

Какие выводы следуют из приведенных библиометрических данных? Значительное количество, более тысячи, статейных публикаций, обзоров и книг, высокий рейтинг изданий, в которых они опубликованы, высокие цитируемость и индекс Хирша характеризуют Ю.Д. Третьякова как выдающегося ученого. Разнообразие тематик, проведенных им исследований, говорят о широком научном кругозоре, по-видимому, работа в университете не позволяла ему замкнуться на узкую тему исследований. Большое количество публикаций

ТАБЛИЦА 10. Наиболее цитируемые публикации Ю.Д. Третьякова\*

| Публикация  | Количество цитирований |        |         |         |
|---|------------------------|--------|---------|---------|
|   | WoS                    | CAPlus | Scopus  | РИНЦ    |
| Goodilin E.A. e. a., On the stability region and structure of the $Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu_3O_y$ solid solution, <i>Physica C: Superconductivity and its Applications</i> , 1996, 272 (1-2), 65-78.  | 75                     | 66     | 75      | 79      |
| Kazin P.E. e. a., Flux-pinning improvement in BI-2212 silver-sheathed tapes with submicron $SrZrO_3$ inclusions, <i>Physica C: Superconductivity and its Applications</i> , 1995, 253 (3-4), 391-400.   | 47                     | 41     | 48      | 29      |
| Metlin Y.G. e. a., Chemical routes for preparation of oxide high-temperature superconducting powders and precursors for superconductive ceramics, coatings and composites, <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 1994, 4 (11), 1659-1665.   | 38                     | 32     | 37      | –       |
| Третьяков Ю.Д., Процессы самоорганизации в химии материалов, <i>Успехи химии</i> , 2003, 72 (8), 731-763 / Tretyakov Y.D., Self-organisation processes in the chemistry of materials, <i>Russian Chemical Reviews</i> , 2003, 72 (8), 651-679   | 37 / –                 | 12 / – | 40 / 16 | 80 / –  |
| Napolsky K.S. e. a., Preparation of ordered magnetic iron nanowires in the mesoporous silica matrix, <i>Materials Science and Engineering: C</i> , 2003, 23 (N 1-2), 151-154.   | 36                     | 1      | 38      | 35      |
| Samoylenkov S.V. e. a., $LuBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films prepared using MOCVD, <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 1996, 6(4), 623-627.   | 36                     | 35     | 33      | –       |
| Kazin P.E. e. a., Study on the superconducting composite material formation in the system $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}/Al$ -containing phases, <i>Physica C: Superconductivity and its Applications</i> , 1997, 280(4), 253-265.  | 35                     | 31     | 35      | 36      |
| Meskin P.E. e. a., Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline $ZrO_2$ , $TiO_2$ , $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders, <i>Ultrasonics Sonochemistry</i> , 2006, 13 (1), 47-53.   | 34                     | 35     | 37      | 35      |
| Третьяков Ю.Д. и др., Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов, <i>Успехи химии</i> , 2004, 73(9), 974-998 / Tretyakov Y.D. e. a., Synthesis of functional nanocomposites based on solid-phase nanoreactors, <i>Russian Chemical Reviews</i> , 2004, 73(9) 899-921 . | 29 / –                 | – / 12 | 33 / 3  | 65 / 19 |
| Gorbenko O.Y. e. a., YBCO and BSCCO thin-films prepared by wet MOCVD, <i>Journal of Materials Chemistry</i> , 1994, 4 (10), 1585-1589.  | 29                     | 21     | 27      | –       |
| Eliseev A.A. e. a., Complexes of Cu(II) with polyvinyl alcohol as precursors for the preparation of $CuO/SiO_2$ nanocomposites, <i>Materials Research Innovations</i> , 2000, 3 (5), 308-312.   | 27                     | 29     | 25      | 23      |
| Burova L.I. e. a., Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix, <i>Superlattices and Microstructures</i> , 2006, 39 (1-4), 257-266.   | 26                     | 22     | 26      | 20      |

|   |        |        |         |         |
|---|--------|--------|---------|---------|
| Lee S. e. a., Effect of Sr substitution on irreversibility line, lattice dynamics and formation of Hg,Pb-1223 superconductors, <i>Physica C</i> , 1998, 305 (1-2), 57-67.   | 26     | 34     | 17      | 24      |
| Popov A.V. e. a., Thermodynamics of ordering in $\beta$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ lithium-vanadium oxide bronzes, <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 1980, 31 (1), 23-30.  | 26     | 3      | 31      | –       |
| Третьяков Ю.Д. и др., Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников, <i>Успехи химии</i> , 2000, 69 (1), 3-40 / Tretyakov Y.D. e. a., Chemical principles of preparation of metal-oxide superconductors, <i>Russian Chemical Reviews</i> , 2000, 69 (1), 1-34. | 20 / – | – / 21 | 31 / 17 | 60 / 16 |

\*Указан лишь первый автор, приведены публикации, имеющие  $\geq 20$  цитирований по одной из БД.

в соавторстве с учениками отображает его значительные качества преподавателя-учителя. Периодические переключения исследований на новые, более актуальные исследования демонстрируют его научную мобильность, которая строилась на обширном кругозоре. При этом Ю.Д. Третьякову удавалось вовлечь в новые исследования окружающих его сотрудников и учеников. Временная динамика публикаций Ю.Д. Третьякова шла по нарастающей, и достигла максимальных показателей в последние годы. Такое поведение разумно связать с созданием эффективного научного коллектива в рамках Факультета наук о материалах МГУ. Создание коллектива с такими высокими библиометрическими показателями — один из фактов, отображающих выдающийся организационные способности Ю.Д. Третьякова.

И так, проведенный библиометрический анализ ярко представляет Ю.Д. Третьякова как выдающегося ученого, большого организатора и талантливого педагога, создавшего одну из ведущих российских материаловедческих школ.

ТАБЛИЦА 11. Основные библиометрические показатели

| Показатель                                | WoS  | CAPlus | РИНЦ | Scopus |
|---|------|--------|------|--------|
| Общее количество публикаций               | 585  | 1020   | 672  | 629    |
| Общее количество ссылок на публикации     | 2456 | 2144   | 2840 | 2574   |
| Среднее количество ссылок на 1 публикацию | 4.20 | 2.10   | 4.23 | 4.09   |
| Индекс Хирша                              | 20   | 19     | 21   | 20     |

## Литература

- [1] Chemical Abstracts Plus. URL: <http://www.cas.org/content/references>.
- [2] Web of Science. URL: [http://thomsonreuters.com/content/science/pdf/Web\\_of\\_Science\\_factsheet.pdf](http://thomsonreuters.com/content/science/pdf/Web_of_Science_factsheet.pdf)
- [3] Scopus. URL: <http://elsevierscience.ru/products/scopus/>.
- [4] Российский индекс научного цитирования. URL: [http://elibrary.ru/projects/citation/cit\\_index.asp](http://elibrary.ru/projects/citation/cit_index.asp)
- [5] В.М. Бузник, И.В. Зибарева. Библиометрический анализ научной деятельности академика Ю. А. Буслаева // Академик Юрий Александрович Буслаев. Под ред. В.М. Бузника. М.: Интерконтакт Наука. — 2009. — С. 36–46.
- [6] И.В. Зибарева. Научные публикации академика Н.Н. Ворожцова — библиометрическое эссе // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2007. — Т.15, № 5. — С. 549–555.
- [7] В.М. Бузник, И.В. Зибарева, Л.С. Филатова. Наукометрические показатели академика Ю.А. Золотова (по материалам баз данных Chemical Abstracts и Science Citation Index // *Успехи аналитической химии: к 75-летию академика Ю.А. Золотова*. Под ред. Л.К. Шпигун, М.: Наука. — 2007. — С. 40–51.

- [8] В.М. Бузник, И.В. Зибарева. Научные публикации академика В.А. Коптюга — библиометрический анализ // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2006. — Т.14, №5. — С. 535–542.
- [9] И.В. Зибарева. Томская электрохимическая школа А.Г. Стромберга: наукометрический взгляд. // *Стромберг А.Г. (1910-2004): библиографический указатель трудов*. Под ред. А.А. Бакибаева. Томск: ТПУ. — 2005. — С. 12–19.
- [10] И.В. Зибарева, В.Н. Пармон. Ранжирование институтов Российской академии наук с помощью Российского индекса научного цитирования на примере институтов химического профиля // *Вестник РАН*. — 2012. — Т.82, №9. — С. 779–789.

**BIBLIOMETRIC ANALYSIS OF SCIENTIFIC PUBLICATIONS  
OF ACADEMICIAN YU. D. TRETYAKOV**

V. M. Bouzник, I. V. Zibareva

Zibareva Bibliometric analysis of scientific publications of academician Yu.D.Tretyakov In the paper, a bibliometric analysis of publications of Yu.D.Tretyakov in different areas is performed.

# МЕДИЦИНСКОЕ НЕОРГАНИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В РОССИИ: КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Т. В. Сафронова, В. И. Путляев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

t3470641@yandex.ru, valery.putlayev@gmail.com

## PACS 87.85.J

В обзоре дан краткий анализ развития неорганического медицинского материаловедения в России в области фосфатов кальция. Рассмотрены основные направления в области исследований фосфатов кальция биомедицинского назначения с акцентом на резорбируемые биоактивные материалы, применяемые в современной регенеративной медицине. Описаны основные результаты и достижения в области создания высокодисперсных порошков для создания керамики, вяжущих, композиционных материалов различного вида; разработки плотной и пористой керамики; материалов, получаемых с использованием реакций химического связывания. Освещены проблемы оценки функциональных свойств создаваемых материалов при испытаниях в модельных средах.

**Ключевые слова:** фосфаты кальция, гидрок시아патит, трикальцийфосфат, октакальциевый фосфат, пирофосфат кальция, высокодисперсные порошки, кальцийфосфатные цементы, реакционно-связанные материалы, керамика, композиты, стеклокристаллические материалы, биоактивность, резорбируемые материалы, регенеративная медицина.

## 1. Введение

Неорганическое материаловедение — обширная область науки и технологии, содержащая множество различных направлений, определяемых областью применения разрабатываемых материалов и технологий их получения.

Медицинское материаловедение включает разработку и исследование материалов, которые применяются в медицине, создаются с целью компенсации утраты органов или тканей. Предметом неорганического медицинского материаловедения являются металлы или металлические сплавы в виде несущих конструкций или диагностических препаратов; оксидные материалы, в том числе и кальцийфосфатные<sup>1</sup>, предназначенные для лечения дефектов костной ткани или культивирования клеточных культур [1, 2, 3, 4].

В качестве кальцийфосфатных материалов рассматривают оксидные материалы, в состав которых входят фосфаты кальция в виде кристаллических или аморфных фаз. Кальцийфосфатные материалы, т.е. содержащие фосфаты кальция, разрабатывают в оксидных системах, дополнительно содержащих оксид натрия, оксид кальция, оксид магния, оксид цинка, оксид кремния, оксид стронция, воду, фтор, хлор. Кальцийфосфатные материалы используют в виде порошков; гранул; объемных материалов; в качестве покрытий на металлах; в качестве компонентов композиционных материалов в виде раздробленной или непрерывной фазы (матрицы). Для получения кальцийфосфатных материалов используют

<sup>1</sup>Состав существующих фосфатов кальция может быть выражен формулой, которая в общем виде может быть записана  $x\text{CaO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (z\text{H}_2\text{O})$

приемы, известные в технологии получения высокодисперсных порошков, технологии керамики, технологии стекла, технологии вяжущих материалов, технологии композиционных материалов.

Развитие кальцийфосфатных материалов медицинского применения в России всегда имело тенденции, соответствующие мировым. Существуют разные деления материалов для создания костных имплантатов на поколения. Ряд авторов насчитывает три, а в ряде случаев — четыре поколения материалов. Однако с точки зрения идеологии развития исследований и технологий в этой области можно выделить два больших этапа развития. В рамках каждого этапа доминировали различные идеи, связанные с глубиной понимания процессов, протекающих в организме при использовании имплантатов на основе искусственных, синтетических материалов. Сначала главной была идея прямого замещения костного дефекта имплантатом, а затем, в последние годы, определяющим стал подход регенеративной медицины, базирующийся на использовании резорбируемых материалов, способных инициировать регенерацию костной ткани и замещаться вновь образованной.

Поскольку исследования минеральной составляющей костной ткани свидетельствовали о том, что карбонатгидроксиапатит является основной минеральной фазой, то долгое время синтез порошков, получение керамики и цементного камня для замещения костной ткани проводили, добиваясь идентичности химического и фазового состава материала составу костной ткани [5, 6]. Гидроксиапатит (ГА) и неорганические материалы на его основе были целью подавляющего числа исследований, как за рубежом, так и в СССР, а затем в России и странах СНГ (Белоруссии, Украине, Казахстане) [7, 8]. Основная трудность в решении задачи была обусловлена самой природой фосфатов кальция, список которых достаточно обширен, а незначительное отклонение от мольного соотношения, соответствующего ГА, а именно  $Ca/P=1,67$ , приводило или к получению материалов, дающих высокощелочную реакцию при взаимодействии с водой, модельными средами или жидкостями живого организма ( $Ca/P > 1,67$ ), или приводило к получению материалов, не стабильных, растворяющихся при взаимодействии с водой, модельными средами или жидкостями живого организма ( $Ca/P < 1,67$ ). К этому же периоду следует отнести разработку химически устойчивых, стабильных в указанных выше средах, биосовместимых материалов в системе  $Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2$  [9, 10], а также попытки применить в качестве замещающих конструкционные и химически стойкие, но тяжелые материалы на основе оксида алюминия и диоксида циркония. По состоянию на сегодняшний день материалы в системе  $Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2$  успешно используются в челюстно-лицевой хирургии [11, 12], нейрохирургии [13] и спинальной хирургии для замещения утраченных позвонковых дисков [14], а устойчивая к истиранию керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония применяется при создании эндопротезов тазобедренных суставов [15].

В дальнейшем, наряду с материалами на основе ГА, развитие получили материалы, содержащие резорбируемые фазы, или полностью резорбируемые материалы. На их основе в дальнейшем стали развиваться конструкции тканевой инженерии, идеология которых предполагает использование пористой резорбируемой матрицы, несущей белки и/или костные клетки. К резорбируемым следует отнести фосфаты кальция с соотношением  $Ca/P < 1,67$  (трикальцийфосфат, ТКФ —  $Ca_3(PO_4)_2$ , пирофосфат кальция, ПФК —  $Ca_2P_2O_7$ , полифосфаты кальция  $(Ca(PO_3)_2)_n$ ), карбонатгидроксиапатит — КГА, материалы в системе  $Na_2O-CaO-P_2O_5$ ,  $Na_2O-CaO-P_2O_5-SiO_2$ ,  $K_2O-CaO-P_2O_5$  [16].

Стратегия повышения резорбируемости фосфатных биоматериалов помимо регулирования фазового состава, предполагающего введение в состав материала фаз с повышенной склонностью к резорбции включает различные подходы. Один из таких подходов

сводится к варьированию *морфологии* — (нано)кристаллов ГА при синтезе высокодисперсных порошков, это предполагает, в частности, переход от порошковой технологии, включающей высокотемпературную обработку, к низкотемпературным методам консолидации, используемым, например, при получении реакционно-связанных материалов. Другой подход направлен на *понижение энергии кристаллической решетки* фосфата вследствие ее деформирования, например, при анионном или катионном замещении; в некоторых случаях замещение приводит к образованию фосфата с отличным от ГА структурным типом.

В соответствии с делением процесса резорбции на две фазы — «медленной» и «быстрой», отличающихся по уровню pH в зоне резорбции, участием клеток в этом процессе, оценка резорбируемости материалов может быть сведена к рассмотрению растворимости материала в воде или модельных средах. В таблице 1 представлены некоторые свойства материалов, которые могут быть использованы для компенсации дефектов костной ткани. Индекс резорбции (по 10 - бальной шкале), выведенный из растворимости, для представленных материалов возрастает слева направо.

ТАБЛИЦА 1. Характеристики растворимости и резорбции некоторых Са-содержащих биоматериалов

| Характеристики                            | Материалы                                    |                                    |                                   |                                 |  |   |
|---|--|------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|---|
|   | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ | $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ | $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ | $\text{CaCO}_3$                 | $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| pKs (= -lgPP*)                            | 118  | 28.9                               | 14.7                              | 8.4 (кальцит)<br>8.2 (арагонит) | 6.6  | 4.2                                       |
| Растворимость s, моль/л                   | $0.4 \cdot 10^{-7}$                          | $0.6 \cdot 10^{-6}$                | $0.3 \cdot 10^{-5}$               | $0.6 \cdot 10^{-4}$             | $0.5 \cdot 10^{-3}$                        | $0.8 \cdot 10^{-2}$                       |
| pCa (= -lg s)                             | 7.4  | 6.2                                | 5.5                               | 4.2 - 4.1                       | 3.3  | 2.1                                       |
| Оценка резорбции** по литературным данным | - -  | -                                  |                                   | +                               | ++   | ++  |
| Индекс резорбции (ИР)                     | 1.0  | 3.0                                | 5.2                               | 6.4 - 6.6                       | 8.0  | 10.0                                      |

\* — Произведение растворимости

\*\* — оценка резорбции: - - очень слабая, - невысокая, + высокая, ++ очень высокая

Таким образом, усилия современных исследовательских коллективов направлены на расширение списка материалов, отличающихся друг от друга в широком диапазоне пределов и скоростей резорбирования, для чего совершенствуются существующие методы получения высокодисперсных порошков фосфатов кальция и разрабатываются принципы формирования материалов, по своим свойствам отвечающие задачам современной медицины.

## 2. Высокодисперсные кальцийфосфатные материалы

При изготовлении материалов медицинского назначения к исходным материалам предъявляется ряд требований в отношении биологической совместимости исходных компонентов или продуктов (фаз) из них получаемых, химической чистоты и дисперсности. Поэтому процессам изготовления гранул, керамики, композитов, вяжущих материалов предшествует стадия химического синтеза исходных порошков. Все методы синтеза порошков можно разделить на две большие группы. *Первая группа* базируется на применении твердофазных реакций, *вторая группа* использует реакции двойного обмена в растворах или суспензиях.

Твердофазный синтез, протекающий при высокой температуре, может быть использован для получения тетракальциевого фосфата  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ , гидроксиапатита, трикальцийфосфата в виде  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций, пирофосфата кальция в виде  $\beta$  модификации и полифосфата кальция в виде  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций, т.е. для фаз стабильных после обработки при высокой температуре. Смешанные или двойные фосфаты кальция и натрия или калия, т.е. ренанитоподобные соединения и ренаниты с общей формулой  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  (где  $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ), также могут быть получены только с использованием взаимодействия в твердой фазе при нагревании [17]. Для формирования твердых растворов гидроксиапатита, фторапатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  также используют твердофазный синтез [18]. Следует отметить, что трикальцийфосфат, двойные фосфаты щелочных металлов и кальция могут быть синтезированы только в результате твердофазных реакций. Некоторое исключение может представлять собой двойной пирофосфат канафит —  $\text{CaNa}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , синтезированный из соответствующих растворимых солей в присутствии ограниченного количества воды с применением механической активации [19], и который все же был получен в форме кристаллогидрата. Формально к твердофазному синтезу ТКФ можно отнести термическую конверсию нестехиометрического ГА или аморфного фосфата кальция (АФК), имеющих соотношение  $\text{Ca}/\text{P}=1,5$ . ТКФ также может быть синтезирован из порошковых смесей, в состав которых входят различные фосфаты кальция при брутто-соотношении  $\text{Ca}/\text{P}=1,5$ . Порошки, полученные в результате взаимодействия в твердой фазе, в дальнейшем могут быть использованы для получения керамики, вяжущих, композиционных материалов, к которым относят композиты с полимерной матрицей и покрытия на металле. Чаще всего порошки фосфатов кальция, синтезированные в твердой фазе, в частности  $\alpha$ -модификацию ТКФ, применяют при изготовлении вяжущих материалов [20].

Порошки, полученные в результате взаимодействия в твердой фазе, уступают по ряду показателей порошкам, синтезированным из растворов или суспензий, в частности, по главному показателю — дисперсности. С использованием подходов так называемой «мягкой» химии были синтезированы порошки различных фосфатов в активной форме. Осаждением из растворов получены порошки ГА, КГА, брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , монетита  $\text{CaHPO}_4$ , гидратированного пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , АФК в широком интервале значений мольного соотношения  $\text{Ca}/\text{P}$ . При получении аморфных фосфатов акцент делается как на аморфные фосфаты с соотношением  $\text{Ca}/\text{P}$  близком к 1,5 [21], так и на аморфные фосфаты с соотношением  $\text{Ca}/\text{P}$  близком к 1 [22] или даже к 0,5 [23]. Получен аморфный высокогидратированный продукт в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  из  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , перспективный для использования в медицине [24]. С использованием гидролиза малорастворимых соединений, таких как карбонат кальция, брушит и т.п., получены гидроксиапатит [25], октакальциевый фосфат [26].

Для получения фосфатов кальция методом осаждения из растворов или суспензий используют растворимые или слаборастворимые фосфаты и соли кальция а также,

если это необходимо используют вещества, регулирующие рН среды в зоне реакции. Для дальнейшего использования синтезированных порошков следует обращать внимания на формирующийся при синтезе сопутствующий продукт реакции (СПР) — соль, являющаяся результатом реакции двойного обмена помимо целевой фазы. Такие вещества, как нитрат аммония, натрия или калия, или хлорид аммония, делают полученный порошок цитотоксичным при использовании его в качестве заполнителя костных дефектов, в качестве носителя лекарственных средств, при использовании в качестве наполнителя в композитах с полимерной матрицей. Хлориды же и ацетаты натрия и калия можно отнести к категории условно-биосовместимым.

Даже после тщательного промывания полученных осадков некоторое количество сопутствующего продукта реакции удерживается порошком в адсорбированном или окклюдированном виде. Это в свою очередь может повлиять на процессы рекристаллизации и уплотнения порошка при высокотемпературной обработке при получении керамики [27]. При отсутствии такой термообработки наличие СПР может вызвать нежелательную реакцию при соприкосновении с живыми тканями. Возможно по этой причине достаточно часто для синтеза ГА использовали взаимодействие гидроксида кальция и фосфорной кислоты, при котором единственным продуктом реакции помимо ГА является вода [28, 29, 30], или взаимодействие суспензии СаО и гидрофосфата аммония, при котором образуется легко удаляемый, летучий аммиак [31]. В том случае, если порошок фосфата кальция используют для получения керамики или керамических мишеней для изготовления покрытий напылением, для синтеза ГА или других фосфатов кальция используют реакции, приводящие к образованию удаляемых при термообработке СПР. Наиболее распространенной является реакция взаимодействия нитрата кальция и гидрофосфата аммония [32, 33, 34]. Образующийся в качестве СПР нитрат аммония перитектически разлагается при температурах выше 210°C на газообразные N<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O. Интересным является способ получения гидроксиапатита взаимодействием нитрита кальция и фосфата аммония, при котором образуется нитрит аммония — вероятно, наименее стойкий СПР. Его разложение с выделением N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O происходит уже при 70°C [35]. В том случае, когда используют фосфаты щелочных металлов К или Na, или для поддержания необходимого при синтезе рН используют гидроксиды К или Na [36, 37, 38], то СПР содержит соли или гидроксиды щелочных металлов. Их взаимодействие с ГА при нагревании приводит к образованию примесных фаз двойных фосфатов натрия-кальция или калия-кальция [39].

Итак, для получения высокодисперсных порошков ГА используют реакцию двойного обмена (1), записанную в общем виде для различных пар солей:



где X = NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, а где Y = NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>

Результат взаимодействия любой пары прекурсоров зависит от таких параметров синтеза как уровень рН, температура, продолжительность взаимодействия, мольное соотношение Са/Р в растворе. Образование ГА происходит при перекристаллизации АФК в течение продолжительного времени при относительно низких температурах или в течение нескольких секунд при температурах выше 50°C. В общем случае образуется нестехиометрический ГА Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-x</sub>, где x = f(Ca/Р в растворе, температуры, рН). Значительное влияние на дальнейшую эволюцию порошка ГА в плане агрегации кристаллов и их поведения в процессах спекания оказывают свойства СПР — соли YX, ее растворимости и поведении при термоллизе. Особенно привлекательным выглядит вариант

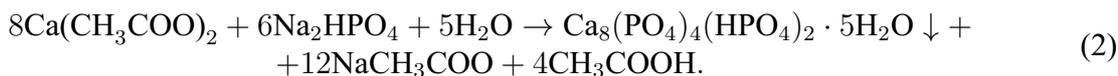
синтеза с  $YX=NH_4NO_3$ , необратимо разлагающимся на газообразные продукты. Сопутствующий продукт реакции или выбранная пара прекурсоров, которая его определяет, влияет на морфологию и термические свойства полученного порошка [40].

Предложены и реализованы способы синтеза ГА из фосфата аммония и хлорида кальция [41, 42], хлорида кальция и гидрофосфата натрия [43], из сахарата кальция и гидрофосфата аммония [44], из брушита и раствора КОН [45]. Применение кипячения в щелочи, проведение остаривания (выдерживания осадка в маточном растворе) в течение длительного времени, термообработка при высокой температуре приводит к формированию крупнокристаллического порошка. Напротив, повышение концентрации исходных растворов; уменьшение времени пребывания осадка в маточном растворе; использование поверхностно-активных веществ, полимеров (поливиниловый спирт [46], карбоксиметилцеллюлоза [47]) или крупных органических анионов (например,  $CH_3COO^-$  [48]), которые, адсорбируясь на поверхности вновь образованных частиц, могут блокировать их дальнейший рост; способствуют снижению размера формирующихся частиц и повышению активности порошков к спеканию.

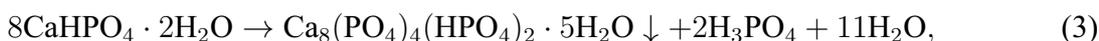
Получение ГА в высокодисперсном состоянии — наиболее разработанный раздел медицинского неорганического материаловедения фосфатов. Следует лишь отметить, что упомянутые выше синтезы, могут быть проведены с использованием гидротермальной и ультразвуковой обработки [49], в условиях механохимической активации [50], с использованием приемов, известных в криохимии [51, 52]. Мотивация применения указанных воздействий связана с их специфическим влиянием на процессы зародышеобразования и роста кристаллов, а, следовательно, и на микроморфологию и размер частиц порошка ГА. Установлено влияние [53] различных параметров синтеза по реакции (1) на форму кристаллов ГА при использовании в качестве кальциевых солей нитрата кальция, ацетата кальция или хлорида. Предложенные кинетические модели формирования кристаллов ГА позволяют применять заданные условия синтеза для получения ГА требуемой формы и степени отклонения от стехиометрии. Анизометричные кристаллы ГА с большими значениями форм-фактора (до 3) могут быть незаменимы при получении армированных композитов с полимерной матрицей. Для получения керамики предпочтительно использование частиц с формой близкой к равноосной. Для получения стехиометрического ГА требуются высокие значения pH синтеза, длительное остаривание осадка, тщательное соблюдение мольного соотношения исходных реагентов ( $Ca/P=1.67$ ). Однако с точки зрения применения синтезированного порошка в качестве прекурсора для получения керамики следует учитывать, что длительное остаривание приводит к совершенствованию структуры отдельного кристаллита, снижая, таким образом, активность порошка к спеканию.

Переход к *резорбируемым материалам* знаменует собой не только увеличение дисперсности, но и повышение растворимости фосфата за счет уменьшения энергии его кристаллической решетки. В этом смысле закономерен интерес к фосфатам кальция с  $Ca/P < 1.67$ , поскольку уменьшение этого отношения означает или *протонирование*, или *конденсацию* ортофосфатного аниона, что неизбежно приводит к увеличению и/или уменьшению заряда аниона, а, следовательно, и к уменьшению электростатической составляющей энергии кристаллической решетки. Октакальциевый фосфат  $Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O$  (ОКФ), характеризующийся мольным соотношением  $Ca/P=1.33$ , долгое время привлекал исследователей как исходный компонент гранул или композитов с полимерной матрицей, способный преобразовываться в ГА при проведении тестовых испытаний *in vitro* или *in vivo*, или как компонент исходных смесей ГА-цементов. Как и другие гидрофосфаты кальция он проявляет остеоиндуктивные свойства (т.е. активизирует процесс костеобразования) за счет того, что кислотные значения pH, создаваемые такими фосфатами в зоне контакта

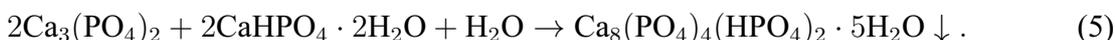
с костью, «подтравливают» костный апатит и вызывают десорбцию с него специфических остеоиндуктивных белков типа ВМР. Эти и другие свойства гидрофосфатов кальция, в частности ОКФ, были подробно обсуждены в ряде обстоятельных аналитических работ [54, 55]. Тем не менее, исследования термических свойств, фазовых превращений этого вещества при нагревании, а также кристаллическая структура, представляющая собой чередование слоев гидроксипапатита и брушита, позволяла рассматривать данное соединение как перспективный и уникальный однофазный порошок для получения керамического композита [26]. Полагают, что ОКФ является метастабильной фазой, кристаллизующейся лишь вследствие кинетических причин: 1) подходящих значений концентрации ионов кальция и фосфат-ионов, pH, температуры, которые в совокупности задают необходимую величину пересыщения, 2) подходящей затравки для снижения энергетического барьера при гетерогенном зародышеобразовании. Синтез ОКФ из водных растворов производят, используя в качестве растворимых солей  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , некоторые другие соли кальция, а в качестве растворимых фосфатов смесь  $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  [56]. Для поддержания требуемого уровня pH используют буферные растворы или поддерживают заданный уровень pH при помощи pH-статирования. Исследования синтеза ОКФ из ацетата кальция и гидрофосфата натрия по реакции (2) свидетельствуют о чувствительности фазового состава синтезированного продукта к использованному уровню pH и значениям температуры синтеза [57].



Недостатками синтеза ОКФ осаждением являются: 1) использование разбавленных растворов, обуславливающих низкую производительность (малый выход целевого продукта, необходимость использования больших объемов для получения приемлемого количества ОКФ), 2) возможная фазовая неоднородность синтезированного продукта, содержащего наряду с ОКФ другие ФК, 3) достаточно длительное время проведения синтезов. Отмечают, что морфология получающихся кристаллов ОКФ очень сильно зависит от условий проведения реакции. Другая большая группа методов синтеза ОКФ основана на гидролизе таких малорастворимых фосфатов, как  $\alpha$ -ТКФ или АФК (в слабощелочной среде), брушита или монетита (в слабокислой среде) [58]:

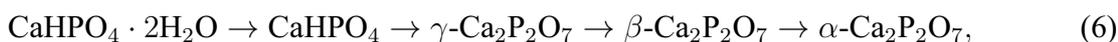


В данной группе методов наиболее широко применяется гидролиз  $\alpha$ -ТКФ или смеси  $\alpha$ -ТКФ с брушитом в соотношении 1:1:



К недостатку данного способа можно отнести сложность получения чистого  $\alpha$ -ТКФ, который необходим для реакции (его синтез требует температур порядка  $1400^\circ\text{C}$ ). Кроме того, растворимость  $\alpha$ -ТКФ хотя и больше чем, например, у ГА, но все-таки достаточно низкая, а это требует увеличения продолжительности процесса гидролиза. Гидролиз брушита или монетита обычно протекает быстрее, но велика вероятность образования ГА, если не контролировать pH при проведении реакции. Поэтому pH среды при проведении гидролиза обычно контролируют pH-статированием или используют буферные растворы (например, ацетатный буфер  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$ ) для поддержания заданного pH среды. Однако, сообщается о возможности проведения гидролиза и без контроля над реакцией среды, например гидролиз брушита в 0,5 М растворе ацетата натрия в течение нескольких суток или в присутствии солей дикарбоновых кислот.

Развитие регенеративного подхода в лечении костных дефектов вызвало интерес к различным фосфатам кальция, которые ранее исследовались скорее как природные минералы или паталогические образования в организме млекопитающих. К таким фосфатам кальция относят высокотемпературный пирофосфат кальция, гидратированный фосфат кальция, монетит, брушит — соединения, мольное соотношение Ca/P которых составляет 1. В качестве исходных компонентов для получения керамики используют порошки монетита  $\text{CaHPO}_4$ , брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , пирофосфата  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  в виде  $\gamma$  или  $\beta$  модификации, гидратированного пирофосфата  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=2,4$ ). Гидратированные соединения преобразуются при нагревании в пирофосфат в соответствии со схемами, представленными ниже:



Синтез порошков ортофосфатов с мольным соотношением Ca/P=1, для получения керамики рассмотрен в ряде работ [59, 60]. Синтез по реакции (8) при соблюдении необходимого интервала pH=4-5 позволял получать продукт, содержащий брушит или смесь брушита и монетита, а также сопутствующий продукт реакции.



где  $\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-$ , а где  $\text{Y} = \text{NH}_4^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ .

Образование монетита возможно в случае осуществлении синтеза при повышенных температурах, порядка 70-90°C. При варьировании исходных пар прекурсоров (растворимых солей кальция и растворимых фосфатов) получаемые частицы имели характерную для брушита или монетита пластинчатую форму. В ряде случаев, при использовании ацетата кальция, в зоне реакции создавались условия для формирования фосфатно-ацетатного буфера, что приводило к появлению в составе продукта Ca-дефицитного гидроксиапатита [61].

Для химического синтеза порошка гидратированного пирофосфата кальция, может быть использована реакция (9):



где  $\text{X} = \text{NO}_3, \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$ , а где  $\text{Y} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Na}$ , а  $n=2,4$ .

Полученный осадок фильтруют, сушат, дезагрегируют. Подготовленный таким образом порошок, представляющий собой смесь гидратированного пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (мольное соотношение Ca/P=1) и сопутствующего продукта реакции, может быть использован для подготовки шихты для получения керамического материала на основе пирофосфата кальция. Форма частиц гидратированного пирофосфата близка к изометричной [62, 63]. Альтернативная схема подготовки порошка включает термообработку порошка гидратированного пирофосфата кальция, содержащего сопутствующий продукт реакции. При проведении термообработки образуется  $\gamma$ -пирофосфат кальция ( $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ). Разложение присутствующих в порошке солей аммония и удаление воды из брушита способствуют дополнительному термически обусловленному измельчению неорганического порошка.

Одним из широко используемых приемов модификации свойств порошков фосфатов кальция (в смысле их резорбируемости) является химическая модификация, чаще всего применяемая к порошкам гидроксиапатита кальция. Замещения катионов или анионов на ионы с меньшим зарядом и/или большим радиусом, с большей энергией гидратации ведут к повышению растворимости. Карбонатгидроксиапатит А или В-типа с высокой степенью замещения обладает более высокой растворимостью по сравнению с обычным ГА [64].

При этом, как правило, замещение фосфат-ионов на карбонат ион облегчается при одновременном замещении иона кальция на ион натрия [65]. Замещение части фосфат-ионов на силикат-ионы также приводит к повышению растворимости, однако в меньшей степени, чем замещение фосфат ионов карбонат ионы [66]. Введение ионов цинка в структуру гидроксиапатита позволяет надеяться на снижение размеров отдельного кристаллита, однако растворимость оксида цинка в структуре гидроксиапатита невелика [67]. С целью придания антибактериальных свойств в структуру гидроксиапатита вводили ионы серебра [68]. Рассмотрено получение аморфного фосфата кальция при введении Mg в структуру ортофосфатов [69].

Высокодисперсные фосфаты кальция применяют в виде гранул или используют в качестве наполнителя полимерных матриц при создании композитов. Для получения гранул используют размол брикета ГА с последующим рассевом или метод окатывания в тефлоновом грануляторе тарельчатого типа [70]. В качестве брикета может быть использован спрессованный или обожженный материал на основе фосфатов кальция. В качестве связующего для брикетов, полученных прессованием используют водорастворимые полимеры в виде гидрогелей, в том числе биогенные (коллаген, желатин, кератин, альгинат натрия, эфиры целлюлозы, гепарин, хитозан) [71, 72, 73]. Оригинальным является метод приготовления гранул с использованием метода эмульсий при котором суспензия порошка в растворе желатина смешивается с растительным маслом [74]. Синтетические порошки различных фосфатов кальция могут быть использованы в качестве наполнителей для композиционных материалов с полимерной матрицей, например на основе хитозана [75] или коллагена. Порошковые материалы на основе силикатных стекол с высоким содержанием кальция рекомендованы для использования в качестве наполнителя для фото и химически отверждаемых стоматологических полимерных матриц [76].

Таким образом, разработку методов синтеза фосфатов кальция в высокодисперсном, активном состоянии, можно считать определяющим для развития технологии изготовления компактных материалов, таких как керамика, химически связанные материалы, композиты с полимерной матрицей и покрытия. Следует отметить, что приведенные выше частные аспекты поведения высокодисперсных фосфатов кальция укладываются в целостную концепцию физико-химической эволюции твердого вещества в наностоянии, разработанную И.В. Мелиховым [77] и описывающую жизненный цикл материала от зарождения кристаллов в растворе до дегградации в растворной среде организма.

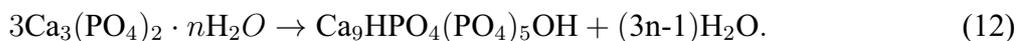
### 3. Вяжущие материалы (материалы реакционного связывания)

Одним из подходов, позволяющих сохранить высокие резорбционные характеристики дисперсных фосфатов кальция, является использование низкотемпературных технологий консолидации компактного материала, в частности, применение самосхватывающихся цементов. Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) в зависимости от продуктов, образующихся в цементом камне, делят на апатитные КФЦ (основной продукт ГА, уравнение 10) и брушитные КФЦ (основной продукт брушит —  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , уравнение 11) [78, 79, 80].

Можно отметить два основных типа реакций, протекающих при формировании цементного камня. К первому типу относятся кислотно-основные взаимодействия, в ходе которых относительно «кислый» фосфат кальция (т.е.  $\text{Ca/P} < 1.5$ ) реагирует с основным ( $\text{Ca/P} > 1.67$ ):



К реакциям второго типа относят те, в которых исходный фосфат кальция и продукт имеют одинаковое мольное соотношение Са/Р. Такой реакцией является реакция преобразования аморфного фосфата кальция (АФК) в нестехиометрический ГА (реакция 12):



Образование цементного камня связано с образованием и ростом кристаллов и их взаимным перекрыванием. Следует обратить внимание на то, что в некоторых реакциях (например, реакция 11) принимает участие вода, в других же реакциях вода не участвует (например, реакция 10) или даже выделяется (реакция 12). Такие цементные системы, соответственно, считают гидравлическими и негидравлическими. Эта характеристика во многом определяет остаточную пористость и микроструктуру цементного камня.

КФЦ на основе ГА получен при соединении порошковой смеси гидроксида кальция и дигидрофосфата калия и затворяющей жидкости, представляющей собой раствор оксида магния в фосфорной кислоте [81]. Предложен цемент, содержащий в качестве реакционной порошковой смеси гидроксиапатит и трикальцийфосфат, а в качестве жидкости затворения использован раствор фосфата калия и магния в фосфорной кислоте [82] или раствор фосфатов кальция и магния в фосфорной кислоте [83] или раствор фосфата натрия и магния в фосфорной кислоте [84]. Предложен цемент, содержащий в качестве реакционной порошковой смеси ГА, брушит и ТКФ, а в качестве жидкости затворения использован раствор фосфата калия и магния в фосфорной кислоте [85]. Запатентованные рецептуры созданы с целью повышения прочностных свойств цементного камня.

Обычно апатитовый КФЦ состоит из плохо закристаллизованного ГА; также в цементном камне можно обнаружить исходные вещества, не вступившие в реакцию. Уникальной особенностью твердеющего апатитового цемента является то, что силы, связывающие вновь образованные кристаллы ГА, очень слабы, поэтому отдельные кристаллы могут быть легко отделены от основной массы цементного камня, особенно после частичной деградации материала в организме. Для практического использования КФЦ (как, впрочем, и других цементных систем) огромное значение имеет реология цементной пасты, определяемая соотношением между жидкой и твердой фазами (ж/тв) в ней. С этой точки зрения апатитные цементы — «густые», хотя время их затвердевания (схватывания) — относительно велико. Многочисленные исследования в данной области посвящены уменьшению сроков схватывания апатитовых цементов. Растворимость апатитовых цементов в водных растворах близка к таковой для костной ткани. Апатитные КФЦ практически нерастворимы в растворах с нейтральным рН, однако их растворимость резко повышается с понижением рН. Способность к растворению является важной характеристикой резорбируемых костных имплантатов, т.к. они могут подвергаться контролируемой деградации специальными клетками (остеокластами). В отличие от апатитовых цементов брушитные — жидкие, поэтому они могут быть инъецированы (выдавлены через шприц в закрытый костный дефект, например, для заполнения полости) [86]. В противоположность апатитным, брушитные КФЦ схватываются очень быстро. «Кислые» значения рН, возникающие при контакте брушитных КФЦ с растворами, обуславливают их более высокую скорость резорбции в организме по сравнению с апатитовыми.

Слабые прочностные характеристики ограничивают область применения КФЦ заполнением тех дефектов, где кости не несут существенной нагрузки. Низкую прочность КФЦ обоснованно связывают со значительной остаточной микропористостью — фактором не первостепенной значимости в формировании их биосвойств. Стратегия удаления избыточной пористости активно разрабатывается для классических силикатных цементов. Но, к сожалению, технологические решения, предложенные для решения этой проблемы

в отношении классических цементов, нельзя напрямую перенести на системы типа КФЦ, предназначенные для медицинского использования. Тем не менее, сравнение силикатных и фосфатных материалов различного типа указывает на возможные резервы прочностных характеристик КФЦ.

Развивается также иной подход или иное видение получения компактных кальций-фосфатных биоматериалов, рассматриваемое как результат химического или реакционного связывания [87]. Низкая температура формирования структуры ГА-материалов позволяет достичь прочностных характеристик сопоставимых с характеристиками керамики аналогичного состава и плотности, за счет отсутствия термических напряжений. Близкой к развиваемому подходу является философия и практическое воплощение УХАКС-технологии (упрочнения за счет химической активации контактных связей), разработанная Ю.Е. Пивинским и примененная им для создания безобжиговых огнеупоров и керамобетонов в оксидных системах, содержащих  $\text{SiO}_2$  [88].

Примером использования реакционного связывания для получения компактного материала является использование пасты на основе высокотемпературной  $\alpha$ -ТКФ -  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , и воды [89]. В данной смеси протекает цементная гидролитическая реакция, приводящая к образованию нанодисперсного нестехиометрического ГА:



Приготовленная паста подвергается прессованию (или другому виду формования), при этом из пасты удаляется (отжимается при прессовании) избыточная вода. Для консолидации сформованный образец помещают в нагретую воду, что приводит к развитию указанной выше гидролитической реакции. Конечный материал представляет собой композит с прочностью на сжатие до 90 МПа, состоящий из непрореагировавшего ТКФ и продукта реакции ГА в соотношении, определяемом глубиной протекания гидролитической реакции. С точки зрения фазового состава материал подобен так называемой бифазной керамике ТКФ/ГА — материалу, часто используемому для изготовления резорбируемых имплантатов. С точки зрения микроструктуры описанный материал должен обладать улучшенной по сравнению с бифазной керамикой резорбцией и трещиностойкостью. Отметим, что подобная технология не требует сложного оборудования и при детально описанном протоколе может быть реализована непосредственно в медицинском учреждении силами персонала. При температурах консолидации 60-80°C происходит морфологический переход от кристаллов ГА в форме удлинённых пластин к игольчатым кристаллам и достигается максимум прочностных характеристик.

Развитие КФЦ и реакционно-связанных материалов на основе фосфатов кальция — наиболее бурно развивающееся направление, как в мире, так и в России, базируется на глубоком понимании особенностей химии фосфатов. Неоспоримым преимуществом данной группы материалов является возможность развития на их основе неинвазивных методов лечения дефектов костной ткани, а также возможность получать компактные объемные материалы с уникальными свойствами, обусловленными структурой получаемого при низкой температуре цементного камня. Отсутствие в большинстве технологических решений КФЦ высокотемпературной обработки делает возможным введение лекарственных препаратов, белков в состав твердеющих смесей, что ускоряет процесс восстановления костной ткани.

#### 4. Керамические материалы

Керамические материалы на основе фосфатов кальция могут быть однофазными или многофазными, т.е. композиционными. Как и любые другие керамические материалы керамика на основе фосфатов кальция может быть получена в процессе обжига с

использованием твердофазного или жидкофазного механизма спекания. При реализации твердофазного механизма спекания возможно протекание взаимодействия в твердой фазе с образованием новой фазы. При реализации жидкофазного спекания возможно протекание гетерогенной реакции, сопровождающейся образованием новой фазы. В этих случаях считается, что материал получают при спекании, сопровождающемся реакцией.

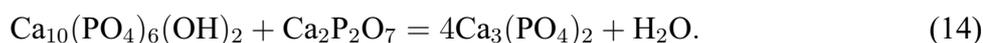
В кальцийфосфатном керамическом материале медицинского назначения возможно присутствие следующих фаз: ГА, ТКФ, пирофосфата кальция, полифосфата кальция. Дополнительное использование соединений натрия, калия, кремния с технологическими целями (снижение температуры обжига, повышение или снижение плотности) или с целью формирования фазового состава, включающего иные, кроме перечисленных фаз, приводит к формированию ренанитоподобных или ренанитных фаз (смешанные или двойные фосфаты натрия-кальция или калия-кальция) волластонита, аморфных фаз в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ;  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  и т.п.

Наиболее простой (прямой) путь получения однофазного материала на основе фосфатов кальция — это использовать однофазный порошок, являющийся прекурсором заданной фазы. При получении керамики на основе ГА из порошка гидроксиапатита кальция во время обжига в порошковой системе не наблюдается фазовых превращений, происходит лишь процесс спекания [90, 91]. То же самое имеет место при получении керамики на основе ТКФ, получаемой из порошка трикальцийфосфата или при получении керамики на основе ПФК из порошка пирофосфата кальция. Это не так в случае гидрофосфатов кальция. Тем не менее, путь получения однофазной керамики из гидратированных фосфатов кальция можно считать столь же простым, практически прямым. Такой подход может быть применен при получении керамики на основе ТКФ из Са-дефицитного гидроксиапатита [92] или с некоторыми оговорками для керамики на основе пирофосфата кальция из монетита, брушита [93, 94] или гидратированного пирофосфата кальция [20], т.е. из порошков соединений, мольное соотношение Са/Р которых соответствует мольному соотношению Са/Р однофазной керамики.

Сравнение условий спекания и микроструктур ГА и ТКФ указывает на меньшие скорости уплотнения и рекристаллизации последнего, что, по-видимому, связано с отсутствием атмосферы водяных паров, имманентно присущих ГА. В случае же ПФК, наличие очень крупного пирофосфатного аниона практически исключает возможность его твердофазной диффузии. Таким образом, склонность к спеканию падает в ряду ГА–ТКФ–ПФК.

Значительная часть работ, посвященных получению керамики на основе ГА, свидетельствует о том, что изготовление плотной керамики затруднено процессами агрегации порошков, полученных химическим синтезом. Как правило, достигается плотность керамики, которая не превышает 97% [95]. Керамика на основе гидроксиапатита с плотностью 99% была получена из синтетического порошка ГА, причем на стадии формования заготовки применяли гидростатическое обжатие [96, 97]. Плотность керамики на основе пирофосфата кальция из порошков брушита, монетита или пирофосфата, как следует из литературных данных, не превышает 85-87% при использовании метода полусухого прессования и обычного обжига на воздухе.

Однофазная керамика может быть получена и из двухкомпонентной шихты при создании условий для взаимодействия фаз, мольное соотношение Са/Р отличается от заданного в большую или меньшую сторону. Например, керамика на основе ТКФ может быть получена из порошковой смеси ПФК и ГА [98] в соответствии с реакцией:



Фазовый состав, отчасти характеризующийся мольным соотношением Са/Р, определяет такие свойства керамических кальцийфосфатных материалов как биорезорбируемость или биорезистивность, т.е. способность растворяться в воде, модельных жидкостях, среде организма или способность противостоять растворению и деградации. Использование двух- или многофазных материалов позволяет гибко сочетать предел и скорость биорезорбирования, растворения. Наиболее очевидным является путь создания двухфазной керамики с использованием в качестве исходной шихты порошковую смесь прямых фазовых прекурсоров. Такой подход может быть реализован при создании керамических композитов, состоящих из фаз (соединений), расположенных рядом на фазовой диаграмме. Например, так может быть изготовлен композит ГА/ТКФ [99], ТКФ/ПФК, ПФК /полифосфат кальция [100] или ГА/волластонит [101]. Двухфазная керамика (например, ТКФ/ПФК) может быть получена в случае использования шихты, компоненты которой могут взаимодействовать друг с другом, например, по реакции (14). При этом один из компонентов (ПФК) был взят в избытке [102]. Двухфазная керамика, содержащая фазы ГА и кальцита, получена из порошковой смеси, полученной в результате совместного осаждения указанных фаз при взаимодействии суспензии гидроксида кальция гидрокарбоната аммония и гидрофосфата аммония [103].

В случае кальцийфосфатных керамических материалов активно используется подход, в котором для получения двухфазного материала используют однофазный прекурсор, полученный методами «мягкой» химии. Так из порошка Са-дефицитного, низкокristаллического ГА получен керамический материал содержащий фазу ТКФ и стехиометрического ГА [104]. Если же подобную керамику обжигают при температурах, превышающих температуру фазового перехода ТКФ из  $\beta$ -формы в  $\alpha$ -форму, то может быть получена как двухфазная, так и трехфазная керамика, содержащая после обжига ГА и  $\beta$ - и  $\alpha$ -ТКФ [105]. Резорбируемый двухфазный керамический композит, содержащий фазы ПФК и ТКФ может быть получен из однофазного порошка октакальциевого фосфата [26]. Двухфазная керамика, содержащая фазу ТКФ и ренанита получена из порошка гидроксиапатита, содержащего сопутствующие продукты реакции ацетат натрия и гидроксид натрия [106]. Трехфазный керамический кальцийфосфатный материал может быть получен, например, по реакции (14), если степень ее протекания далека от 100%. В этом случае в конечном материале одновременно будут присутствовать фазы ГА, ТКФ и ПФК [93].

Исходная шихта для получения керамики помимо синтетического порошка фосфата кальция может содержать также и предварительно подготовленный порошок стекла. Так, например, была получена трехфазная керамика ГА/ТКФ/ПФК при использовании шихты, содержащей синтетический порошок ГА и порошок стекла, состав которой соответствовал низкотемпературной эвтектике в системе СаО-Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub> с мольным соотношением Са/Р близким 0,5 [107, 108].

При получении различных видов керамики, в том числе и кальцийфосфатной, широко применяются в качестве исходных порошковые смеси, содержащие добавки, способствующие протеканию спекания по жидкофазному механизму. Так, например, была изготовлена прочная керамика на основе КГА с использованием в качестве спекающей добавки карбоната калия [109, 110], а керамика на основе ГА была получена с использованием добавки ортофосфата натрия [111]. При спекании нанопорошков фосфатов кальция возникает проблема «сдерживания» их рекристаллизационной активности в интервале 400-700°С, которая препятствует нормальному уплотнению спекаемого тела, вследствие отделения движущихся межзеренных границ от пор [112]. Одним из подходов к временному сдерживанию активности порошков при относительно низких температурах в процессе обжига является использование специальных добавок, которые управляют процессами рекристаллизации

путем создания временных физических барьеров на пути движения межзеренных границ. К таким барьерам можно отнести равномерно распределенный слой хлорида кальция, проявляющего поверхностную активность по отношению к фосфатам кальция [113]. Аналогичным эффектом обладает тонкий слой углерода, формирующийся при обжиге керамики на основе порошков, синтезированных из ацетатов [104]. Подобные подходы способствуют получению плотной керамики с субмикронным размером зерен [114].

Таким образом, высокотехнологичные керамические материалы и керамические композиты на основе фосфатов кальция изготавливают из высокодисперсных активных, слабо агрегированных порошков, как правило, спеканием на воздухе, а при формулировке фазового и химического состава или выборе технологических добавок соблюдают принцип биосовместимости при заданных характеристиках резорбции.

## 5. Стеклокристаллические материалы

При изготовлении стеклокристаллических материалов достаточно часто сочетают два технологических подхода. Один из них присущ технологии стекла и включает варку (синтез) стекла, формование из него изделия, и последующую термообработку, вызывающую полную или частичную кристаллизацию аморфной фазы рассматриваемой системы. Другой подход базируется на идеологии получения изделий, присущей порошковым технологиям, и предполагает предварительное измельчение синтезированного стекла. Речь идет о получении ситаллов<sup>2</sup> по стекольной или по керамической технологиям. Как правило, одновременно решается задача получения пористой структуры такого материала.

Композиционный материал на основе смеси порошка нейтрального алюмоборосиликатного стекла и порошка гидроксиапатита [115, 116] получен методом вспенивания, благодаря порообразующей добавке  $\text{CaCO}_3$ . В данном способе возможно использование стекол, содержащих оксид натрия и оксид фосфора, повышающих растворимость стеклянной матрицы. Аналогичный материал в качестве наполнителя может содержать наряду с гидроксиапатитом другие более растворимые фосфаты кальция, например, трикальцийфосфат [117]. Выбор в качестве системы для изготовления стекла  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  позволяет повысить растворимость и связанную с ней резорбируемость не только за счет использования более растворимого наполнителя, но и за счет образования ренанита и ренанитоподобных фаз в стеклянной матрице при кристаллизации стекла [118]. Спеканием стеклянных порошков в системе  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ , содержащие также оксиды  $\text{TiO}_2$ , и  $\text{ZrO}_2$  получены поликристаллические резорбируемые материалы, содержащие фазу пирофосфата кальция [119]. Сообщали о создании биологически совместимого стеклокерамического материала в системе  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3\text{F}-\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  [120]. Получен пористый материал на основе порошковой смеси, включающей гидроксиапатит и порошок стекла биовитрокерам в системе  $\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaF}_2$  [91].

Присутствие предварительно подготовленного порошка стекла в составе порошковой заготовки — удобный прием регулирования фазового состава материала после обжига, а также надежный технологический прием, позволяющий использовать жидкофазное спекание.

<sup>2</sup>Материалы, фазовый состав которых представлен аморфной фазой и равномерно распределенной в ней кристаллической фазой, в российской технологической школе называют ситаллами, соединяя в этом слове первую букву от слова «стекло» и окончание слова «кристалл».

## 6. Придание материалу пористой структуры

Подходы регенеративной медицины требуют использования или создания материалов не только обладающих биосовместимостью, биактивностью, заданным уровнем устойчивости или способности резорбироваться. Такие материалы должны обладать соответствующей микроструктурой, чтобы обеспечивать прорастание костной ткани в имплантат, сопровождающееся образованием сети кровеносных сосудов для подведения питательных веществ костным клеткам. Указанные свойства материала обычно называют остеокондуктивными. В настоящее время достигнут консенсус относительно требований к микроструктуре для реализации оптимальных свойств имплантата. Материал должен обладать бимодальной пористостью (с максимумами распределения пор по размерам при 1–10 мкм и 100–1000 мкм). Поры первой моды обеспечивают шероховатость поверхности, достаточную для эффективного прикрепления и распластывания костных клеток, крупные поры второй моды должны быть связными; именно они ответственны за проявление остеокондуктивных свойств. Минимальный размер пор обозначен как 100 мкм, а «окно», связывающее соседние поры не должно быть меньше 50 мкм.

Для получения материалов медицинского назначения с пористой структурой используют ряд подходов: метод выгорающих добавок, метод дублирования полимерной матрицы, метод вспенивания шликера [121]. При использовании в качестве исходных порошковых смесей, содержащих компоненты, склонные к формированию расплава, список можно расширить, добавив метод травления растворимой фазы, вспенивание вязкого стекольного расплава, использование смесей узко фракционированных порошков стекла, спекание стеклянных порошков в присутствии компонента, способного разлагаться с выделением газообразных продуктов, метод фазового разделения в золь-гель технологии стекла [122].

## 7. Фосфаты кальция для покрытий

Создание кальцийфосфатных, преимущественно на основе ГА, покрытий связано с необходимостью повышения биосовместимости имплантата, его сцепления с костной тканью, например при реконструкции или имплантации в стоматологии. Существуют различные методы получения покрытий на металле (титане и его сплавах) на основе фосфатов кальция: совместное испарение и конденсация  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; ионно-лучевое осаждение; плазменное напыление порошков, содержащих фосфаты кальция [123]; пульсирующая лазерная абляция [124], электрохимическое осаждение, микродуговое окисление [125]. Методом высокочастотного магнетронного напыления получены пленки толщиной до 1 мкм с использованием керамической мишени [126]. Стеклокристаллические покрытия на титане изготавливают нанесением суспензий [127] или с использованием золь-гель метода [128]. Рассмотрены составы и свойства стеклокристаллических покрытий на титане и сплавах [129].

## 8. Подходы к оценке функциональных свойств материалов медицинского назначения

Оценка функциональных свойств современных материалов для регенеративной медицины предполагает исследование химического и фазового состава, биологических свойств и, в меньшей степени, прочностных характеристик. Химический состав фосфатов кальция, характеризующийся мольным соотношением  $\text{Ca/P}$ , наличие примесей и фазовый состав исследуют различными методами, которые включают химический анализ и рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, рентгеноспектральный микроанализ, эмиссионный спектральный анализ [130, 131].

Деградация фосфатного материала в организме является завершающим этапом его физико-химической эволюции; именно в это время он реализует свои основные функциональные свойства, которые описывают такой комплексной характеристикой как биоактивность. *Биоактивность* подразумевает способность материала быть интегрированным непосредственно в костную ткань. Следует выделить два значимых аспекта биоактивности:

а) *резорбция* - растворение материала в водной среде организма. Активную («быструю») фазу резорбции, протекающую при участии специализированных клеток — остеокластов, обычно моделируют растворением материала в кислой среде — ацетатном буфере (рН=4.5 – 5.5). Пассивную («медленную») фазу резорбцию, протекающую без участия клеток в слабощелочной среде межтканевой жидкости, моделируют растворением материала в трис-буфере (рН=7.4).

б) *минерализация костного матрикса*, состоящая в осаждении кристаллов ГА из пересыщенного раствора, омывающего материал. Этот процесс моделируют осаждением ГА на поверхность исследуемого материала из раствора SBF (от англ. Simulated Body Fluid — раствора, имитирующего солевой состав плазмы крови).

Могут быть реализованы два варианта растворения материалов в кислых средах — «статический», включающий в себя потенциметрическое измерение рСа по мере растворения материала в ацетатном буфере с рН = 4.5, и специально разработанный «динамический», когда к суспензиям порошков фосфатов кальция с постоянной скоростью добавлялись малые порции соляной кислоты и автоматически регистрировалось значение рН раствора. Оба метода дают согласующиеся между собой результатам.

Испытания в модельных средах являются достаточно традиционными, тем не менее, в последнее время отечественные и зарубежные исследователи, работающие в области неорганического материаловедения, все чаще включают, как необходимые, исследования цитотоксичности *in vitro*, а также исследования материалов *in vivo* с использованием мелких и крупных животных. Данные испытания необходимы для принятия решения о целесообразности применения разработанного материала в медицине.

## 9. Заключение

Медицинское неорганическое материаловедение в части кальцийфосфатных материалов в России развивается по нескольким направлениям, включающим разработку различных методов синтеза, создания композиционных керамических материалов и материалов химического связывания, создание покрытий и композитов с полимерной матрицей. Наряду с исследованием и разработкой биорезистивных материалов исследователи расширяют область исследований, включая биорезорбируемые материалы.

В развитии этих исследований большое значение имела объединяющая роль Всероссийского совещания «Биокерамика в медицине», которое впервые проходило в 2006 году и было организовано Институтом физико-химическим проблем керамических материалов. Затем дважды, в 2009 и 2011 Всероссийское совещание «Биокерамика в медицине» было организовано Институтом металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН.

Следует отметить, что большинство исследований российских ученых в области медицинского неорганического материаловедения последних лет имели государственную поддержку в форме грантов РФФИ или в форме государственных контрактов по ряду федеральных целевых программ<sup>3</sup>, что отмечено в публикациях, цитированных и использованных при подготовке данной статьи.

<sup>3</sup>ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 - 2012 годы», а также ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы»

Авторы данного обзора всегда будут помнить, что инициатором развертывания исследований в данной области на Факультете наук о материалах и кафедре неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова был академик РАН Ю.Д. Третьяков. Его никогда не угасавший интерес к работам по кальцийфосфатным биоматериалам стимулировал расширение круга объектов исследований, а всемерная поддержка способствовала привлечению новых идей и молодого поколения исследователей. Успех этих работ был обусловлен и тем, что в своей основе они опирались на разработанные ранее Ю.Д. Третьяковым основополагающие принципы конструирования твердофазных материалов [132].

Авторы статьи благодарят за финансовую поддержку по грантам и государственным контрактам, в которых выполняли роль руководителей или ответственных исполнителей: гранты РФФИ 05-03-32768, 05-08-50256, 06-08-01112, 07-08-0576, 09-03-01078, 10-03-00866, 11-03-12179-офи-м-2011, 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол\_а\_вед и 11-08-01015а, государственные контракты №П403 и №14.740.11.0277.

## Литература

- [1] Vlasov A.S., Karabanova T.A. Ceramics and medicine (review). // *Glass and Ceramics*. — 1993. — V.50, №9-10. — P. 398–401. Translated from *Steklo i Keramika*. — 1993. — № 9-10 September-October. — P. 23–25.
- [2] Sarkisov P.D., Mikhailenko N.Yu. New inorganic materials for medicine. // *Russian Chemical Bulletin*. — 1997. — V. 46, № 2. — P. 232–239. Translated from *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. — 1997. — № 2 February. — P. 246–253.
- [3] Lukin E.S., Tarasova S.V., Korolev A.V. Application of ceramics based on aluminum oxide in medicine (a review). // *Glass and Ceramics*. — 2001. — V. 58, № 3-4. — P. 105-107. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2001. — № 3 March. — P. 28–30.
- [4] Veresov, A.G., Putlyaev, V.I., Tret'yakov, Yu.D., Achievements in the Field of Calcium Phosphate Materials // *Ros. Khim. Zh.* — 2000. — V. 44, № 6. — P. 32–46.
- [5] Леонтьев В.К. Биологически активные кальцийфосфатсодержащие материалы для стоматологии. // *Стоматология*. — 1996. — 4-6.
- [6] Безруков В.М., Григорьян А.С. Гидроксиапатит как субстрат для костной пластики: теоретические и практические аспекты проблемы. // *Стоматология*. — 1996. — 7-12.
- [7] Орловский В.П., Суханова Г.Е., Ежова Ж.А., Родичева Г.В. Гидроксиапатитная биокерамика. // *Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*. — 1991. — V. 36, № 10. — P.683–690.
- [8] Орловский В.П., Курдюмов С.Г., О.И. Сливка Синтез, свойства и применение гидроксиапатита кальция.// *Стоматология*. — 1996. — V. 75, № 5. — P. 68–73.
- [9] Sarkisov P.D., Mikhailenko N.Yu., Khavala V.M. Biological activity of glass- and sitall-based materials (Review). // *Glass and Ceramics*. — 1993. — V. 50, № 9-10. — P. 372–379. Translated from *Steklo i Keramika*. — 1993. — № 9–10 September-October. — P. 5–11.
- [10] Stroganova E.E., Mikhailenko N.Yu., Moroz O.A. Glass-based biomaterials: present and future (a review). *Glass and Ceramics*. — 2003. — V. 60, № 9-10. — P. 315–319. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2003. — № 10 October. — P. 12–16.
- [11] Nikitin A.A., Zausova O.V., Titova N.V., Shapovalov A.B., Vlasova E.B. Popova L.A. Use of biocompatible calcium-phosphate glass ceramic BGC in surgical treatment of maxillary cysts. // *Glass and Ceramics*. — 2007. — V. 64, № 9-10. — P. 373–374. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2007. — № 10 October. — P. 36–38.
- [12] Власова Е.Б., Никитин А.А., Стучилов В.А., Малыченко Н.В., Топилина Л.А., Калабухова Н.А. Применение гранулированных форм биокерамики БКС в хирургической стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. Вопросы оборонной техники, 2012, научно-технический сборник, серия 9, 17-23
- [13] Beletskii V.I., Mastryukova D.Sh., Vlasova E.B. Development of implant materials with a gradient porous structure for neurosurgery. // *Glass and Ceramics*. — 2003. — V. 60, № 9-10. — P. 270–273. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2003. — № 9 September. — P. 18–20.
- [14] Власова Е.Б., Топилина Л.А., Кедров А.В. Использование имплантатов из набора НИС–НХР и биокерамики БКС при травматических повреждениях и заболеваниях позвоночника. Вопросы оборонной техники, 2012, научно-технический сборник, серия 9, 24-28.

- [15] Lukin E.S., Tarasova S.V., Popova N.A., Makarov N.A. Corundum Ceramics for Medical Purposes. // *Glass and Ceramics*. — 2003. — V. 60, № 1-2. — P. 26–29. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2003. — № 1 January. — P. 29–32.
- [16] Putlyaev V.I., Safronova T.V. A new generation of calcium phosphate biomaterials: the role of phase and chemical compositions. // *Glass and Ceramics*. — 2006. — V. 63, № 3-4. — P. 99-102. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2006. — № 3 March. — P. 30–33.
- [17] Способ получения керамического биодegradуемого материала на основе ренанита: пат. 2362538 Рос. Федерация: МПК А61К 6/033, А61L 27/12, Сафронова Т.В., Пуляев В.И., Стеклов М.Ю., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2007109482/15, Бюл. № 21, 27.07.2009, 5с.
- [18] Barinov S.M., Rustichelli F., Orlovskii V.P., Lodini A., Oscarsson S., Firstov S.A., Tumanov S.V., Millet P., Rosengren A. Influence of fluorapatite minor additions on behavior of hydroxyapatite ceramics // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. — 2004. — V.15, №3. — P. 291–296.
- [19] Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyaev V.I. Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation. // *Glass and Ceramics*. — 2012. — V. 69, № 7-8. — P. 276–282. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2012. — № 8 August. — P. 34–41.
- [20] Komlev V.S., Fadeeva I.V., Gurin A.N., Shvorneva L.I., Bakunova N.V., Barinov S.M. New Calcium Phosphate Cements Based on Tricalcium Phosphate. // *Doklady Chemistry*. — 2011. — 437, Part 1. — P. 75–78. Original Russian Text © V.S. Komlev, I.V. Fadeeva, A.N. Gurin, L.I. Shvorneva, N.V. Bakunova, S.M. Barinov // *Doklady Akademii Nauk*. — 2011. — V. 437, № 3. — P. 366–369.
- [21] Sinyayev V.A., Shustikova E.S., Griggs D., Dorofeev D.V. The nature of P-O bonds in the precipitated amorphous calcium phosphates and calcium magnesium phosphates glass. // *Physics and Chemistry*. — 2005. — V. 31, № 5. — P. 671–675. Original Russian Text Copyright © 2005 by Fizika i Khimiya Stekla, Sinyayev, Shustikova, Griggs, Dorofeev.
- [22] Shekhirev M.A., Safronova T.V., Putlayev V.I. Calcium pyrophosphate nanopowders for resorbable bioceramics preparation. // *Rare metals*. — 2009. — 28 Spec. Issue. — P. 531–534.
- [23] Sinyaev V.A., Shustikova E.S., Levchenko L.V., Sedunov A.A. Synthesis and Dehydration of Amorphous Calcium Phosphate. // *Inorganic Materials*. — 2001. — V. 37, № 6. — P. 619–622. Translated from *Neorganicheskie Materialy*. — 2001. — V. 37, № 6. — P. 735–738. Original Russian Text Copyright © 2001 by Sinyaev, Shustikova, Levchenko, Sedunov.
- [24] Sinyaev V.A., Levchenko L.V., Shustikova E.S., Karzhaubaeva R.A., Gaysina G.D. Precipitated calcium phosphatesilicates and their dehydration in air at room temperature. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2009. — V. 82, № 5. — P. 789–793. Original Russian Text © V.A. Sinyaev, L.V. Levchenko, E.S. Shustikova, R.A. Karzhaubaeva, G.D. Gaysina // *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. — 2009. — V. 82, № 5. — P. 737–741.
- [25] Sinitsyna O.V., Veresov A.G., Kovaleva E.S. Kolenrko Yu.V., Putlyaev V.I., Tretyakov Yu.D. Synthesis of hydroxyapatite by hydrolysis of  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. — 2005. — V. 54, № 1. — P. 79–86. Published in Russian in *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. — 2005. — № 1 January. — P. 78–85.
- [26] Способ подготовки шихты для получения керамического биодegradуемого материала: пат. 2456253 Рос. Федерация: МПК С04В 35/447, А61L 27/12, В82В 3/00, Пуляев В.И., Сафронова Т.В., Кукуева Е.В., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2010 125759/03, Бюл. № 36, 27.11.2011, 14с.
- [27] Safronova T.V. Phase composition of ceramic based on calcium hydroxyapatite powders containing byproducts of the synthesis reaction. // *Glass and Ceramics*. — 2009. — V. 66, № 3-4. — P. 136–139. Translated from Сафронова Т.В. Фазовый состав керамики на основе порошков гидроксипатита кальция, содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза // *Стекло и керамика (Steklo i Keramika)*. — 2009. — № 4 April. — P. 21–24.
- [28] Longinova N.M., Kozyreva N.A., Lipochkin S.V. Physicochemical properties of hydroxylapatite produced by precipitation. // *Glass and Ceramics*. — 2000. — V. 57, № 5-6. — P. 172–173. Translated from *Steklo i Keramika*. — 2000. — № 5 May. — P. 24–25.
- [29] Suvorova E.I., Polyak L.E., Komarov V.F., Melikhov I.V. Study of synthetic hydroxyapatite by the method of high-resolution transmission electron microscopy: morphology and growth direction. // *Crystallography Reports*. — 2000. — V. 45, № 5. — P. 857–861. Translated from *Kristallografiya*. — 2000. — V. 45, № 5. — P. 930–934.
- [30] Способ получения суспензии гидроксипатита: пат. 2122520 Рос. Федерация: МПК С01В25/32, Рудин В.Н., Комаров В.Ф., Мелихов И.В., Орлов А.Ю., Минаев В.В., Божевольнов В.Е., Зуев В.П., заяв. и патентообл. АОЗТ "Остим №9521322/25, Бюл. № 33, 27.11.98

- [31] Способ получения гидроксиапатита кальция: Пат. 1834836 СССР, МПК C01B25/32, Орловский В.П., Родичева Г.В., Ежова Ж.А., Суханова Г.Е., Коваль Е.М., Романова Н.М. № 5013838, 26.11.1991, 4 с.
- [32] Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Керамические материалы на основе гидроксилапатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов // Неорганические материалы. — 2007. — № 8. — С. 1005–1014.
- [33] Vlasov A.S., Ludanova O.V. Effect of the parameters of synthesis on the properties of hydroxyapatite. // *Glass and Ceramics*. — 1994. — V. 51, № 7-8. — P. 261–262. Translated from *Steklo i Keramika*. — 1994. — № 7-8 July-August. — P. 30-31.
- [34] Способ получения гидроксиапатита. В.А. Маликов, И.П. Смирнов, В.Е. Кузь, Н.М. Алешина, М.А. Логачева, Сычева В.Ю. Патент RU 2038293 26.06.1992.
- [35] Dorozhkin S.V. A Novel, Environmentally Friendly Process for the Fabrication of Calcium Phosphate Bioceramics. // *Inorganic Materials*. — 2008. — V. 44, № 2. — P. 207–210. Original Russian Text © S.V. Dorozhkin, 2008, published in *Neorganicheskie Materialy*. — 2008. — V. 44, № 2. — P. 253–256.
- [36] Способ получения тонкодисперсного однофазного гидроксилапатита: пат. 2165389 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, Лонгинова Н.М., Козырева Н.А., Гаврилов Ю.В., Колосов В.А., Липочкин С.В., заяв. и патентообл. авторы, № 2000116482/12, 20.04.2001, 3 с., [http://www1.fips.ru/fips\\_servl/fips\\_servlet](http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet).
- [37] Способ получения тонкодисперсного однофазного гидроксилапатита: пат. 2147290 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, Лонгинова Н.М., Липочкин С.В., Козырева Н.А., Михайличенко А.И., заяв. и патентообл. авторы, № 99113485/12, 10.04.2000, 4 с., [http://www1.fips.ru/fips\\_servl/fips\\_servlet](http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet).
- [38] Сафронова Т.В., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Иванов В.К. Керамика на основе гидроксиапатита, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата натрия // *Перспективные материалы*. — 2008. — Спец. выпуск №6. — С. 96–99.
- [39] Афонько А.А., Кирилова С.А., Альмяшев В.И. Керамические и композиционные наноматериалы на основе ортофосфатов кальция. // *Наносистемы: физика, химия, математика*. — 2012. — V. 3, № 5. — P. 84–102.
- [40] Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I., Tret'yakov Yu.D. The Influence of  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , and  $\text{Cl}^-$  Ions on the Morphology of Calcium Hydroxyapatite Crystals. // *Doklady Physical Chemistry*. — 2007. — 412, Part 1. — P. 11–14. Original Russian Text © A.A. Stepuk, A.G. Veresov, V.I. Putlyayev, Yu.D. Tret'yakov // *Doklady Akademii Nauk*. — 2007. — V. 412, № 2. — P. 211–215.
- [41] Способ получения гидроксиапатита кальция. А.С. Дыкман, О.Е. Баталин, Г.Ф. Балханова, Т.М. Шатровская, Г.Н.Ягодина, Л.М. Александрова. Авторское свидетельство 710928. 25.01.1980.
- [42] Krut'ko V.K., Kulak A.I., Lesnikovich L.A., Trofimova I.V., Musskaya O.N., Zhavnerko G.K., Paribok I.V. Influence of the Dehydration Procedure on the Physicochemical Properties of Nanocrystalline Hydroxylapatite Xerogel. // *Russian Journal of General Chemistry*. — 2007. — V. 77, № 3. — P. 336–342. Original Russian Text © V.K. Krut'ko, A.I. Kulak, L.A. Lesnikovich, I.V. Trofimova, O.N. Musskaya, G.K. Zhavnerko, I.V. Paribok // *Zhurnal Obshchei Khimii*. — 2007. — V. 77, № 3. — P. 366–373.
- [43] Способ получения сорбента-гидроксиапатита. Ю.Л. Кацадзе, З.Д. Федорова, З.П. Глазкова и О.Г. Головина. Авторское свидетельство SU 1450852. 07.01.1987.
- [44] Способ получения нанокристаллического гидроксиапатита кальция: пат. 2362730 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, B82B3/00, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Сергеева А.И., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2007119298/15, Бюл. № 21, 27.07.2011, 6с.
- [45] Dorozhkin S.V. Solid-phase conversion of nonstoichiometric hydroxyapatite into two-phase calcium phosphate. // *Russian Journal of Applied Chemistry*. — 2002. — V. 75, № 12. — P. 1897-1902. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. — 2002. — V. 75, № 12. — P. 1937–1942.
- [46] Safronova T.V., Putlayev V.I., Belyakov A.V., Shekhirev M.A. Sintering of  $\text{HAp}$  precipitated from solutions containing ammonium nitrate and PVA // *Degradation Process in Nanostructured Materials*, edited by M. Chipara, O. Puglisi, R. Skomski, F.R. Jones, B.S. Hsiao (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 887, Warrendale, PA, 2006) # 0887-Q 06-10.
- [47] Ezhova Zh.A., Koval' E.M., Zakharov N.A., Kalinnikov V.T. Synthesis and Physicochemical Characterization of Carboxymethylcellulose-Containing Calcium Hydroxylapatite // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2006. — V. 51, № 2. — P. 332–336. Original Russian Text © Zh.A. Ezhova, E.M. Koval', N.A. Zakharov, V.T. Kalinnikov // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. — 2006. — V. 51, № 2. — P. 375–379.
- [48] Способ получения порошка нанокристаллического гидроксиапатита кальция: пат. 2362731 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, B82B3/00, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2007126162/15, Бюл. № 21, 27.07.2011, 8с.

- [49] Kuznetsov A.V., Fomin A.S., Veresov A.G., Putlyaev V.I., Fadeeva I.V., Barinov S.M. Hydroxyapatite of platelet morphology synthesized by ultrasonic precipitation from solution. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2008. — V. 53, 1, 1-5. Original Russian Text © A.V. Kuznetsov, A.S. Fomin, A.G. Veresov, V.I. Putlyaev, I.V. Fadeeva, S.M. Barinov // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. — 2008. — V. 53, № 1. — P. 5–10.
- [50] Чайкина М.В. Механохимический синтез апатитов и ортофосфатов. В книге Механохимический синтез в неорганической химии, под ред. Аввакумова Е.Г. — Новосибирск: Наука, 1991.
- [51] Способ получения порошка гидроксилapatита: пат. 2050317 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, Шабатин В.П., Басченко Ю.В., Максимов П.В., Морозов В.А., заяв. и патентообл. авторы, № 5016313/26, 20.12.1995, 3 с.
- [52] Musskaya O.N., Kulak A.I., Krut'ko V.K., Lesnikovich L.A., Ulasevich S.A. Nanocomposite Biomaterials Based on Hydroxyapatite Xerogel // *Glass Physics and Chemistry*. — 2011. — V. 37, № 5. — P. 525–532. Original Russian Text © O.N. Musskaya, A.I. Kulak, V.K. Krut'ko, L.A. Lesnikovich, S.A. Ulasevich // *Fizika i Khimiya Stekla*. — 2011.
- [53] Вересов А.Г. Направленный синтез высокодисперсных материалов на основе гидроксилapatит. 2003, Автореферат дисс. к.х.н.
- [54] С.М. Баринов Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины // *Успехи химии*. — 2010. — V. 79, № 1. — P. 15–29.
- [55] А.Н. Гурин В.С. Комлев, И.В. Фадеева, С.М. Баринов Октакальций фосфат — прекурсор биологической минерализации, перспективный остеопластический материал // *Стоматология*. — 2010. — V. 4. — P. 65–72.
- [56] Barinov S.M., Komlev V.S. Osteoinductive Ceramic Materials for Bone Tissue Restoration: Octacalcium Phosphate (Review). // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2010. — V. 1, № 3. — P. 175–181. Original Russian Text © S.M. Barinov, V.S. Komlev // *Materialovedenie*. — 2009. — № 10. — P. 34–41.
- [57] Komlev V.S., Fadeeva I.V., Fomin A.S., Shvorneva L.I., Ferro D., Barinov S.M. Synthesis of Octacalcium Phosphate by Precipitation from Solution. // *Doklady Chemistry*. — 2010. — 432, Part 2. — P. 178–182. Original Russian Text © V.S. Komlev, I.V. Fadeeva, A.S. Fomin, L.I. Shvorneva, D. Ferro, S.M. Barinov // *Doklady Akademii Nauk*. — 2010. — V. 432, № 6. — P. 782–786.
- [58] Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. — М.: Наука, 2005. — 204 с.
- [59] Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Иванов В.К. Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия кальция // *Перспективные материалы*. — 2008. — Спец. выпуск №6. — С. 91–95.
- [60] Ширяев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Досовицкий Е.А., Иванов В.К. Материалы на основе порошков фосфатов кальция, содержащих КСl // *Перспективные материалы*. — 2008. — Спец. выпуск №6. — С. 20–24.
- [61] Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlayev V.I., Shekhirev M.A. Calcium phosphate powders synthesized from solutions with  $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]=1$  for bioresorbable ceramics. // *Cent. Eur. J. Chem*. — 2009. — V. 7, № 2. — P. 184–191.
- [62] Способ получения активного к спеканию порошка пирофосфата кальция: пат. 2395450 Рос. Федерация: МПК C01B 25/42, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д. заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, №2008149275 Бюл. № 21, 27.07.2010
- [63] Корнейчук С.А. Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и щелочного металла. Тезисы секционных докладов, стендовых докладов и докладов участников конкурса научных работ молодых ученых. Роснанофорум, 06-08 октября 2009, [www.rusnanotech09.rusnanoforum.ru](http://www.rusnanotech09.rusnanoforum.ru)
- [64] Kovaleva E.S., Veresov A.G., Soin A.V., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. Comparative Analysis of the Bioactivity of Materials. // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. — 2007. — V. 1, № 6. — P. 683–686. Original Russian Text © E.S. Kovaleva, A.G. Veresov, A.V. Soin, V.I. Putlyaev, Yu.D. Tret'yakov *Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya // Poverkhnost'*. — 2007. — № 11. — P. 72–75.
- [65] Barinov S.M., Fadeeva I.V., Ferro D., Rau J.V., Nunziante Cesaro S., Komlev V.S., Fomin A.S. Stabilization of Carbonate Hydroxyapatite by Isomorphic Substitutions of Sodium for Calcium. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. — 2008. — V. 53, № 2. — P. 164–168. Original Russian Text © S.M. Barinov, I.V. Fadeeva, D. Ferro, J.V. Rau, S. Nunziante Cesaro, V.S. Komlev, A.S. Fomin // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. — 2008. — V. 53, № 2. — P. 204–208.
- [66] Study of Materials Bioactivity with the Use of Model Media Kovaleva E.S., Kuznetsov A.V., Soin A.V., Veresov A.G., Putlyaev V.I., Tret'yakov Yu.D. // *Doklady Chemistry*. — 2005. — 405, Part 1. — P. 213–216. Translated

- from *Doklady Akademii Nauk.* — 2005. — V. 405, № 1. — P. 61–64. Original Russian Text Copyright © 2005 by Kovaleva, Kuznetsov, Soin, Veresov, Putlyayev, Tret'yakov.
- [67] Способ получения керамики на основе гидроксиапатита, содержащего оксид цинка: пат. 2372313 Рос. Федерация: МПК C04B 35/447, A61L 27/12, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2007126163/03, Бюл. № 31, 10.11.2009, 9с.
- [68] Fadeeva I.V., Bakunova N.V., Komlev V.S., Medvecky L., Fomin A.S., Gurin A.N., Barinov S.M. Zinc- and Silver-Substituted Hydroxyapatite: Synthesis and Properties. // *Doklady Chemistry.* — 2012. — 442, Part 2. — P. 63–65. Original Russian Text © I.V. Fadeeva, N.V. Bakunova, V.S. Komlev, L. Medvecky, A.S. Fomin, A.N. Gurin, S.M. Barinov // *Doklady Akademii Nauk.* — 2012. — V. 442, № 6. — P. 780–783.
- [69] Sinyaev V.A., Shustikova E.S., Levchenko L.V., Tokseitova G.A., Griggs D. Nature and Thermal Behavior of Precipitated Calcium\_Magnesium Phosphates. // *Russian Journal of Applied Chemistry.* — 2003. — V. 76, № 9. — P. 1375–1378. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* — 2003. — V. 76, № 9. — P. 1415–1418. Original Russian Text Copyright 2003 by Sinyaev, Shustikova, Levchenko, Tokseitova, Griggs.
- [70] Арсеньев П.А., Саратовская Н.В. Синтез и исследование материалов на основе гидроксиапатита кальция — 1996. — V. 75, № 5. — P. 74–79.
- [71] Способ получения микрогранул на основе гидроксилатапатита кальция: пат. 2235061 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, Крылова Е.А., Крылов С.Е., Иванов А.А., заяв. и патентообл. Крылова Е.А., №20022128981/15, Бюл. №24 27.08.2004 5с.
- [72] Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Komarov V.F., Severin A.V., Melikhov I.V.P. A. Buffat Electron Microscopy of Biomaterials Based on Hydroxyapatite. // *Crystallography Reports.* — 2006. — V. 51, № 5. — P. 881–887. Original Russian Text © Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Komarov V.F., Severin A.V., Melikhov I.V., Buffat P.A. // *Kristallografiya.* — 2006. — V. 51, № 5. — P. 939–946.
- [73] Zyman Z., Glushko V., Filipenko V., Radchenko V., Mezentsev V. Nonstoichiometric hydroxyapatite granules for orthopaedic application. // *J. Mater. Sci.: Mater. in med.* — 2004. — V. 15. — P. 551–558.
- [74] Kubarev O.L., Komlev V.S., Barinov S.M., N.S. Sergeeva, Sviridova I.K., Kirsanova V.A., Akhmedova S.A., Solntsev K.A. Bioceramic Granules with Controlled Resorbability for Bone Tissue Therapy // *Doklady Chemistry.* — 2006. — V. 409, Part 1. — P. 124–127. Original Russian Text © O.L. Kubarev, V.S. Komlev, S.M. Barinov, N.S. Sergeeva, I.K. Sviridova, V.A. Kirsanova, S.A. Akhmedova, K.A. Solntsev // *Doklady Akademii Nauk.* — 2006. — V. 409, № 1. — P. 73–76.
- [75] Ezhova Zh.A., Koval E.M., Zakharov N.A., Kalinnikov V.T. Synthesis and physicochemical characterization of nanocrystalline chitosan containing calcium carbonate apatites. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* — 2011. — V. 56, № 6. — P. 841–846. Original Russian Text © Zh.A. Ezhova, E.M. Koval, N.A. Zakharov, V.T. Kalinnikov // *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii.* — 2011. — V. 56, № 6. — P. 899–904.
- [76] Moroz O.A., Stroganova E.E., Buchilin N.V. Solubility of finely dispersed powders of calcium-containing glasses in a water medium. calcium-silicate glasses. // *Glass and Ceramics.* — 2008. — V. 65, № 5-6. — P. 211–213. Translated from *Steklo i Keramika.* — 2008. — № 6 June. — P. 35–37.
- [77] Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. — 309 с.
- [78] Лукина Ю.С., Сивков С.П., Зайцев В.В. Биоактивный минеральный цемент. Тезисы докладов XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25-30 сентября 2011 г., Том 3 Химия и технология материалов, включая наноматериалы, 126.
- [79] Сивков С. П., Лукина Ю. С. Синтез и исследование свойств инъекционных кальцийфосфатных брши-товых цементов. // *Техника и технология силикатов.* — 2010. — V. 17, № 4. — P. 10–16.
- [80] Lukina Yu.S., Svetskaya N.V. Biocomposite material based on dicalcium phosphate dehydrate. // *Glass and Ceramics.* — 2010. — V. 67, № 11-12. — P. 354–357. Translated from *Steklo i Keramika.* — 2010. — № 11 November. — P. 23–26.
- [81] Материал для замещения дефектов костной ткани: пат. 2281121 Рос. Федерация: МПК A61L 27/00, A61K 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Комлев В.С., Кубарев О.Л. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, №2004138285/15, Бюл. №22, 10.08.2006, 4 с.
- [82] Материал для заполнения костных челюстно-лицевых и стоматологических дефектов: пат. 2292865 Рос. Федерация: МПК A61K 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Кубарев О.Л. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, №2005113836/15, Бюл. №4, 10.02.2007, 4 с.

- [83] Материал для заполнения костных челюстно-лицевых и стоматологических дефектов: пат. 2292866 Рос. Федерация: МПК А61К 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Кубарев О.Л. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, №2005113838/15, Бюл. №4, 10.02.2007, 4 с.
- [84] Материал для заполнения костных челюстно-лицевых и стоматологических дефектов: пат. 2292868 Рос. Федерация: МПК А61К 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Кубарев О.Л. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, № 2005113841/15, Бюл. №4, 10.02.2007, 4 с.
- [85] Материал для заполнения костных челюстно-лицевых и стоматологических дефектов: пат. 2292867 Рос. Федерация: МПК А61К 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Кубарев О.Л. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, №2005113839/15, Бюл. №4, 10.02.2007, 5 с.
- [86] Лукина Ю.С. Инъекционный биорезорбируемый кальцийфосфатный цемент для ортопедии и травматологии автореферат. 2010, дисс. к.т.н.
- [87] Ларионов Д.С., Путляев В. И., Сафронова Т.В., Филиппов Я. Ю. «Низкотемпературные» методы получения кальцийфосфатных биоматериалов: цементы и реакционно-связанные композиты // Вестник РФФИ. — 2011. — V. 72, № 4. — P. 97–105.
- [88] Пивинский Ю. Е., Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. Том 1. — СПб.: Стройиздат, 2003. — 544 с. илл.
- [89] Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Путляев В.И., Колягин Ю.Г., Георгиевский Д.В., Агахи К.А., Ковальков В.К., Соколов А.В. Кинетические особенности формирования реакционно-связанных фосфатных биоматериалов // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2013. — V. 4, № 1. — С. Текущий номер.
- [90] Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V. Disperse systems in calcium hydroxyapatite ceramics technology. // Glass and Ceramics. — 2007. — V. 64, № 1-2. — P. 22–26. Translated from Steklo i Keramika. — 2007. — № 1 January. — P. 21–25.
- [91] Skorokhod V.V., Solonin S.M. Dubok V.A., Kolomiets L.L., Katashinskii V.P., Shinkaruk A.V. Pressing and sintering of nanosized hydroxyapatite powders. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2008. — V. 47, № 9-10. — P. 518–524.
- [92] Safronova T.V., Putlyaev V.I., Avramenko O.A., Shekhirev M.A., Veresov A.G. Ca-deficient hydroxyapatite powder for producing tricalcium phosphate based ceramics. // Glass and Ceramics. — 2011. — V. 68, № 1-2. — P. 28–32. Translated from Steklo i Keramika. — 2011. — № 1. — P. 27–31.
- [93] Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V. Composite ceramic containing a bioresorbable phase. // Glass and Ceramics. — 2007. — V. 64, № 3-4. — P. 102-106. Translated from Steklo i Keramika. — 2007. — № 3 March. — P. 31–35.
- [94] Способ получения керамического биодegradуемого материала на основе пирофосфата кальция: пат. 2392006 Рос. Федерация: МПК А61L 27/02, А61L 27/12 А61L 27/32, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кузнецов А.В., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2008109947/15, Бюл. № 17, 20.06.2010, 6с.
- [95] Mal'kov M.A., Lipochnik S.V., Mosin Yu.M., Pimneva L.N. Medical ceramics based on hydroxyl-apatite. // Glass and Ceramics. — 1991. — V. 63, № 3-4. — P. 99-102. Translated from Steklo i Keramika. — 1991. — № 7 July. — P. 28–29.
- [96] Мешков Г.В. Комбинированное применение керамических имплантатов на основе гидроксипатита и фиксирующих приспособлений из титана при реконструктивных операциях черепно-лицевой области // Стоматология. — 1996. — V. 5. — С. 35–42.
- [97] Lukin E.S., Makarov N.A., Kozlov A.I., Popova N.A., Anufrieva E.V., Vartanyan M.A., Kozlov I.A., Safina M.N., Lemeshov D.O., Gorelik E.I. Oxide ceramics of the new generation and areas of application // Glass and Ceramics. — 2008. — V. 65, № 9-10. — P. 348-352. Translated from Steklo i Keramika. — 2008. — № 10 October. — P. 27–31.
- [98] Shekhirev M.A., Safronova T.V., Putlyaev V.I., Resorbable ceramic composites based on calcium phosphate. International Conference on Sintering September 7-11, 2009, Kiev, Ukraine, 89
- [99] Skorokhod V.V., Solonin S.M., Dubok V.A., Kolomiets L.L., Permyakova T.V., Shinkaruk A.V. Pressing and sintering of binary mixtures based on nanosized hydroxyapatite. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2011. — V. 49, № 9-10. — P. 588–593. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. — 2010. — V. 49, 9-10 (475). — P. 119–125.

- [100] Корнейчук С.А. Сафронова Т.В. Путляев В.И. Лукина Ю.С. Сивков С.П. Зайцев В.В. Резорбируемые керамические материалы на основе пирофосфата кальция и полифосфатов кальция // Сборник тезисов Второго Всероссийского совещания «Биоматериалы в медицине», 02 декабря 2011.
- [101] Shumkova V.V. V.M. Pogrebenkov, Karlov A.V., Kozik V.V., Vereshchagin V.I. Hydroxyapatite-wollastonite bioceramics. // *Glass and Ceramics*.—2000.— V. 57, № 9-10.— P. 350–353. Translated from *Steklo i Keramika*.—2000.— № 10 October.— P. 18–20.
- [102] Способ получения керамического биodeградируемого материала, состоящего из пирофосфата кальция и трикальцийфосфата: пат. 2 391 316 Рос. Федерация: МПК C04B 35/447, A61L 27/12, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2008152281/03, Бюл. № 16, 20.06.2010, 7с.
- [103] Gol'dberg M.A., Smirnov V.V., Kutsev S.V., Shibaeva T.V., Shvorneva L.I., Sergeeva N.S., Sviridova I.K., Barinov S.M. Hydroxyapatite-Calcium Carbonate Ceramic Composite Materials *Inorganic Materials*.—2010.— V. 46, № 11.— P. 1269–1273. Original Russian Text © M.A. Gol'dberg, V.V. Smirnov, S.V. Kutsev, T.V. Shibaeva, L.I. Shvorneva, N.S. Sergeeva, I.K. Sviridova, S.M. Barinov // *Neorganicheskie Materialy*.—2010.— V. 46, № 11.— P. 1397–1402.
- [104] Сафронова Т.В., Путляев В.И., Казакова Г.К., Корнейчук С.А. Двухфазная Керамика в системе CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на основе порошка, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата аммония // *Стекло и керамика*.—2012.— №12.— С. 28–34.
- [105] Kubarev O.L., Komlev V.S., Barinov S.M. Bioactive ceramic composite materials in hydroxyapatite-tricalcium phosphate system. // *Inorganic Materials: Applied Research*.—2010.— V. 1, № 3.— P. 182–187. Original Russian Text © O.L. Kubarev, V.S. Komlev, S.M. Barinov // *Materialovedenie*.—2010.— № 2.— P. 28–33.
- [106] Способ получения керамического биodeградируемого материала на основе фосфатов кальция и натрия: пат. 2372891 Рос. Федерация: МПК A61K 6/033, A61K 33/42, A61L 27/12, Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кузнецов А.В., Третьяков Ю.Д., заяв. и патентообл. МГУ имени М.В.Ломоносова, № 2007129819/15, Бюл. № 32, 20.11.2009, 7с.
- [107] Safina M.N., Safronova T.V., Lukin E.S. Calcium phosphate based ceramic with a resorbable phase and low sintering temperature // *Glass and Ceramics*.—2007.— V. 64, № 7-8.— P. 238–243. Translated from *Steklo i Keramika*.—2007.— № 7 July.— P. 19–24.
- [108] Гарелик Е.И., Лукин Е.С., Муравьев Э.Н., Сабурин И.Н., Сафина М.Н., Сафронова Т.В., Кондратьев С.Н., Орлов А.А. Биоактивная высокопористая керамика на основе гидроксиапатита и ее применение для пластики кости. Сб. тр. междунар. науч. конф. «Фундаментальные основы инженерных наук», Т. 1 — М.-Тамбов: Изд-во Р.В. Першина, 2006. — 298 с, С. 166-170.
- [109] Шихта для карбонат гидроксиапатитовой керамики: пат 2280017 Рос. Федерация: МПК C04B 35/447, A61L 27/12, A61K 6/033, Баринов С.М., Смирнов В.В., Фадеева И.В., Комлев В.С., Бибииков Ю.С. заяв. и патентообл. Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, №2004138284/03, Бюл. №20, 20.07.2006, 4 с.
- [110] Бибииков В.Ю. Формирование микроструктуры и свойств карбонатгидроксиапатитовой керамики. 2006, автореферат к.т.н.
- [111] Fateeva L.V., Golovkov Yu.I., Tumanov S.V., Barinov S.M., Shemyakina A.N., Orlovskii V.P., Rustikelli F., Oskarsson S. Effect of sodium phosphate on sintering of hydroxyapatite ceramics // *Refractories and Industrial Ceramics*.—2001.— V. 42, № 1-2.— P. 3-8. Translated from *Ogneupory i Tekhnicheskaya Keramika*.—2001.— № 1 January.— P. 4–10.
- [112] Bakunova N.B., Barinov S.M., Ievlev V.M., Komlev V.S., Titov D.D. Effect of thermal treatment on sintering and strength of ceramics from hydroxyapatite nanopowders. // *Inorganic Materials: Applied Research*.—2011.— V. 2, № 4.— P. 377–380. Original Russian Text © N.B. Bakunova, S.M. Barinov, V.M. Ievlev, V.S. Komlev, D.D. Titov // *Materialovedenie*—2010.— № 12.— P. 11–15.
- [113] Safronova T.V., Putlyayev V.I., Shekhirev M.A., Kuznetsov A.V., Tretyakov Yu.D., Belyakov A.V. Densification additives for hydroxyapatite ceramics // *Journal of European Ceramic Society*.—2009.— V. 29.— P. 1925–1932.
- [114] Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. Нанокерамика на основе гидроксиапатита // *Конструкции из композиционных материалов*.—2007.— 1.— P. 22-31.
- [115] Биоактивный микропористый материал для костной хирургии и способ его изготовления: пат. 2053737 Рос. Федерация: МПК A61F2/28, A61L27/00, Белецкий Б.И., Власова Е.Б. заяв. и патентообл. авторы, № 93050910/14, 10.02.1996 [http://www1.fips.ru/fips\\_serv1/fips\\_servlet](http://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet)
- [116] Malysheva A.Yu., Beletskii B.I., Vlasova E.B. Structure and properties of composite materials for medical application // *Glass and Ceramics*.—2001.— V. 58, № 1-2.— P. 66–69. Translated from *Steklo i Keramika*.—2001.— № 2 February.— P. 28–31.

- [117] Набор биосовместимых апатито-силикатных заготовок имплантатов для восстановительной и заместительной челюстно-лицевой хирургии: пат. 2074672 Рос. Федерация: МПК C01B25/32, B82B3/00, Белецкий Б.И., Никитин А.А., Копылов Ю.Б., Власова Е.Б. и др. заяв. и патентообл. № заявки, Бюл. № , 10.03.1997, с.
- [118] Белецкий Б.И., Свентская Н.В. Кремнеземсодержащие стекла и имплантационные материалы на основе фосфатов кальция. // Техника и технология силикатов. — 2008. — V. 15, № 3. — P. 27–32.
- [119] Buchilin N.V., Stroganova E.E Sintered glassceramic materials based on calcium-phosphate glasses // Glass and Ceramics. — 2008. — V. 65, № 7-8. — P. 256–259. Translated from Steklo i Keramika. — 2008. — № 8 August. — P. 8–11.
- [120] Абдуллаев Ш.Ю. Стеклокристаллические апатитсодержащие материалы медицинского назначения // Стоматология. — 1996. — V. 75, № 5. — P. 57–58.
- [121] Belyakov A.V., Lukin E.S., Safronova T.V., Safina M.N., Putlyayev V.I Porous materials made from calcium phosphates (review) // Glass and Ceramics. — 2008. — V. 65, № 9-10. — P. 337–339. Translated from Steklo i Keramika. — 2008. — № 10 October. — P. 17–19.
- [122] Sarkisov P.D. Stroganova E.E., Mikhailenko N.Yu., Buchilin N.V. Glass-based porous materials // Glass and Ceramics. — 2008. — V. 65, № 9–10. — P. 333–336. Translated from Steklo i Keramika. — 2008. — № 10 October. — P. 13–16.
- [123] Shmeleva I.N., Mikhailenko N.Yu., Batrak I.K. Plasma sputtering of bioactive coatings on medical implants and endoprostheses // Glass and Ceramics. — 1997. — V. 54, № 1-2. — P. 25–27. Translated from Steklo i Keramika. — № 1 January. — P. 25–27.
- [124] Antonov, E.N., Bagratashvili, V.N., Ball, M., et al., Influence of target density on properties of laser deposited calcium phosphate coatings // Key Eng. Mater. — 2001. — (192-195). — 107-110.
- [125] Sagymbaev E.E., Bushnev L.S., Kolobov Yu.R., Karlov A.V. Mechanism of formation of structure and phase composition in coatings produced by microarc oxidation on titanium alloys // Russian Physics Journal. — 2000. — V. 43, № 6. — P. 505–508. Translated from Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Fizika. — 2000. — № 6 June. — P. 72–76.
- [126] Barinov S.M., Belonogov E.K., Ievlev V.M., Kostyuchenko A.V., Putlyayev V.I., Tret'yakov Yu.D., Smirnov V.V., Fadeeva I.V. Synthesis of dense nanocrystalline hydroxyapatite films // Doklady physical chemistry. — 2007. — 412, Part 1. — P. 15–18. Original Russian Text © S.M. Barinov, E.K. Belonogov, V.M. Ievlev, A.V. Kostyuchenko, V.I. Putlyayev, Yu.D. Tret'yakov, V.V. Smirnov, I.V. Fadeeva // Doklady Akademii Nauk. — 2007. — V. 412, № 3. — P. 347–350.
- [127] Vlasov A.S., Ludanova O.V. Biocompatible glass ceramic coatings For titanium alloys (review) // Glass and Ceramics. — 1995. — V. 37, № 3-4. — P. 99–101. Translated from Steklo i Keramika. — 1995. — № 4 April. — P. 22–24.
- [128] Petrovskaya T.S., Borilo L.P. Production of  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-(Na}_2\text{O)}$  structured films // Glass and Ceramics. — 2012. — V. 69, № 1-2. Translated from Steklo i Keramika. — 2012. — № 1 January. — P. 25–29.
- [129] Petrovskaya T.S. Silicophosphate glasses as a component of bioactive coatings // Glass and Ceramics. — 2002. — V. 59, № 11-12. — P. 420-423. Translated from Steklo i Keramika. — 2002. — № 12 December. — P. 34–37.
- [130] Garbuz V.V., Dubok V.A., Kravchenko L.F., Kurochkin V.D., Ul'yanchikh N.V., Kornilova V.I. Analysis of the chemical composition of a bioceramic based on hydroxyapatite and tricalcium phosphate Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 1998. — V. 37, № 3-4. — P. 193–195. Translated from Poroshkovaya Metallurgiya. — 1998. — V. 400, № 3-4 March-April. — P. 74-76.
- [131] Климашина Е.С. Синтез, структура и свойства карбонатзамещенных гидроксипатитов для создания резорбируемых биоматериалов. 2011, автореферат к.х.н.
- [132] Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. — М.: Изд-во Моск. ун-та: Наука, 2006. — 400 с. Классический университетский учебник.

**INORGANIC MATERIALS SCIENCE FOR MEDICINE IN RUSSIA:  
MATERIALS BASED ON CALCIUM PHOSPHATES**

T. V. Safronova, V. I. Putlyayev

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The review describes the state of the art of materials science for biology and medicine focusing on calcium phosphate materials.

## ПОЛИМОРФИЗМ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

П. В. Евдокимов<sup>1</sup>, В. И. Путляев<sup>1,2</sup>, Д. А. Мерзлов<sup>2</sup>, Т. Б. Шаталова<sup>2</sup>,  
Т. В. Сафронова<sup>1,2</sup>, Е. С. Климашина<sup>1,2</sup>, Б. Р. Чурагулов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, <sup>2</sup> Химический факультет,  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

pavel.evdokimov@gmail.com

### PACS 87.85.J

Показано, что переход  $\beta \rightarrow \alpha$  в  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  является заторможенным реконструктивным переходом 1-го рода, что позволяет получить высокотемпературную  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  при охлаждении со скоростями порядка  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Переход  $\alpha \rightarrow \alpha'$  относится к быстрым деформационным переходам 1-го рода, что исключает возможность получения  $\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  даже при высоких скоростях охлаждения, в том числе при закалке.

**Ключевые слова:** трикальциевый фосфат, полиморфизм, реконструктивный фазовый переход, деформационный фазовый переход, переход 1-го рода.

### 1. Введение

Кость — сложный материал с многоуровневой организацией, содержащий костный мозг, нервы, кровеносные и лимфатические сосуды. Кость выполняет множество функций, в том числе опорную, запасующую и т.д. [1] Благодаря своему строению, кость является сложноорганизованным композиционным материалом минерал-биополимер. Несмотря на низкую плотность ( $\sim 2 \text{ г}/\text{см}^3$ ), кость обладает высокой прочностью и большой устойчивостью к образованию трещин. Характеристики костной ткани меняются в зависимости от типа кости, характера нагрузок, возраста человека [2].

Фосфаты кальция являются одними из самых важных биоматериалов для заместителей костной ткани. Трикальциевый фосфат (ТКФ) —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , может быть использован в качестве прекурсора для получения апатита, а также входит в состав керамики для замещения поврежденной либо утраченной костной ткани. В зависимости от температуры  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  имеет три аллотропные модификации:  $\beta$ ,  $\alpha$  и  $\alpha'$  [3].

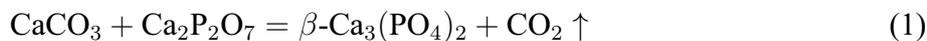
Сообщения о полиморфизме ТКФ отрывочны и несистематичны. Распространены утверждения о том, что переход  $\beta/\alpha$  является заторможенным [напр., 4,5,6], однако не приводится никаких кинетических аргументов, подтверждающих этот тезис. Еще меньше сведений в отношении превращения  $\alpha/\alpha'$ , поскольку структура  $\alpha'$ -фазы установлена недостаточно надежно [7]. Указанные пробелы не способствуют, в частности, и выработке условий получения той или иной полиморфной модификации ТКФ.

В этой связи основной целью данной работы стало систематическое изучение полиморфизма ТКФ в поли- и изотермических условиях, имея в виду определение условий синтеза отдельных полиморфных модификаций (температуры, скорости охлаждения), причем особый акцент был сделан на изучение превращения  $\beta/\alpha$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез образцов

Получение трикальциевого фосфата осуществляли твердофазным методом по реакции:



Для этого готовые навески исходных веществ ( $\text{CaCO}_3$  (х.ч.),  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (х.ч.)) помещали в барабан из стабилизированного оксида циркония шаровой мельницы планетарного типа Pulverisette (фирма Fritsch, Германия) с набором шаров для помола из корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Масса шаров составляла  $\approx 50$  г, масса порошковой смеси исходных веществ — 5 г для обеспечения эффективности помола и смешения реагентов, помол проводили с использованием ацетона (х.ч.) в качестве жидкой среды в течение 10 минут на средней скорости вращения. Сухую смесь протирали через полиэфирное сито Saatilene HiTech™ с размером ячеек  $\sim 200$  мкм. Затем основную массу засыпали в алундовый тигель и проводили отжиги в интервале температур  $800 \div 1100^\circ\text{C}$  в течение нескольких часов (продолжительность до 12 часов) в муфельной печи Истра (Россия).

### 2.2. Методы исследования

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{Cu K}\alpha_{\text{ср}}$ , излучения (длина волны  $\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$ ). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 200 мА. Съёмку проводили в кварцевых кюветах без усредняющего вращения. Для закрепления порошковых образцов использовали растворители. Параметры съёмки: интервал углов  $2\theta = 3\text{-}70^\circ$ , шаг  $0.02^\circ$ , скорость регистрации спектров  $5^\circ/\text{мин}$ . Для коррекции спектра в качестве внутреннего стандарта использовали порошок кремния (ASTM). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPow при использовании базы данных ICDD PDF-2. Профильный анализ спектров и определение значений параметров решётки осуществляли в программе WinXPow.

Оценку количественного состава смеси проводили с использованием как градуировочной функции при использовании свободных от наложения аналитических дифракционных пиков, так и корундового числа  $I/I_c$  по методу Чанга [8]. При известных величинах корундового числа получаем, что  $\sum \omega_k = 1$ ,  $k = 1, 2, 3 \dots$ , где  $\omega_k$  — соответствующие весовые доли компонентов. Весовая доля вычисляется по формуле:

$$\omega_A = \frac{I_{iA}/(I/I_c(A) \cdot I_{iA}^{\text{rel}})}{\sum_k I_{ik}/(I/I_c(K) \cdot I_{ik}^{\text{rel}})}, \quad (2)$$

где  $I_{iA}$  — измеренная интенсивность для  $i$  рефлекса фазы  $A$ ,  $I_{reljA}$  — относительная интенсивность этого рефлекса в базе данных,  $I/I_c(A)$  — корундовое число для определяемой фазы  $A$ ,  $I_{jK}$ ,  $I_{reljK}$ ,  $I/I_c(K)$  — соответствующие величины для всех (включая  $A$ ) компонентов смеси.

Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в воздушной атмосфере в интервале температур от комнатной до  $1480^\circ\text{C}$  со скоростями нагрева  $5 \div 50^\circ\text{C}$ . Навески образцов составляли до 130 мг. Для проведения эксперимента использовали алундовые тигли.

Измерение линейной усадки прессованных образцов проводили в политермическом режиме до  $T = 1500^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева  $5^\circ/\text{мин}$  в горизонтальном dilatометре DIL 402 C (Netzsch, Германия).

Обработка dilatометрических данных проводилась с помощью программы Proteus-Analysis и заключалась в сглаживании полученных кривых усреднением значения в каждой точке по интервалу из четырех соседних точек. Затем кривая численно дифференцировалась, при этом бралась разностная центральная производная по трем узлам сетки:

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_i = \left(\frac{y_{i+1} - y_i}{x_{i+1} - x_i} + \frac{y_i - y_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}\right) \quad (3)$$

### 3. Основные результаты и их обсуждение

Для термоаналитического изучения полиморфизма  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  была выбрана программа, состоящая из нескольких сегментов нагрева и последующего охлаждения. На первом сегменте нагрева (рис. 1) можно отметить два эндотермических пика при  $1183$  и  $1455^\circ\text{C}$ , которые соответствуют переходу из низкотемпературной  $\beta$ -модификации  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в высокотемпературную  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и переходу  $\alpha/\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , соответственно. Причем первый эффект является более размытым и не столь интенсивным по сравнению с эффектом, который связан с переходом  $\alpha/\alpha'$ , что говорит о кинетически заторможенном переходе из низкотемпературной  $\beta$ -модификации  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в высокотемпературную  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , и о быстром переходе во втором случае. На сегменте последующего нагрева проявился единственный экзотермический пик при  $T=1455^\circ\text{C}$ , который соответствует обратному переходу  $\alpha'/\alpha$ , однако никаких эффектов, связанных с переходом  $\alpha/\beta$ , на термограмме не было отмечено, так же как и на последующих сегментах нагрева и охлаждения, что свидетельствует о возможности получения высокотемпературной фазы  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  не только путем закалки, но и с постепенным охлаждением печи.

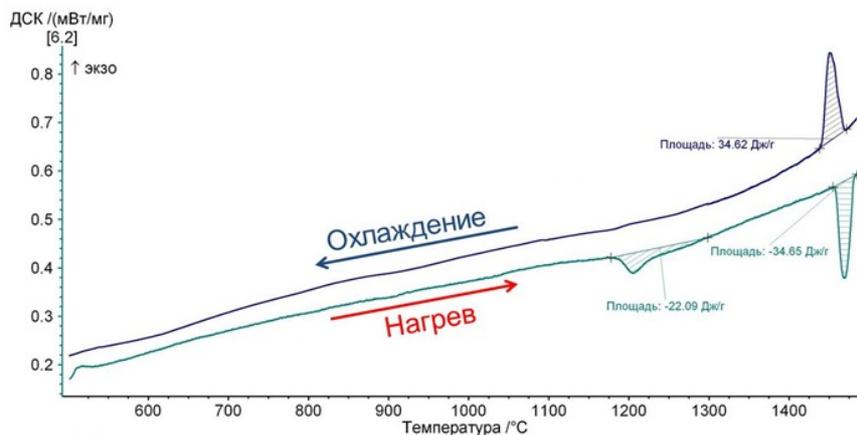


Рис. 1. Данные ДТА полученные при нагреве и охлаждении ТКФ со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$

Данные, полученные с помощью РФА, подтвердили наше предположение, что после проведения дифференциального термического анализа в данных условиях в итоге мы получили однофазный порошок  $\alpha$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Это свидетельствует о том, что даже при скорости охлаждения печи  $5^\circ/\text{мин}$  можно получить данную фазу, в то время как высокотемпературную фазу  $\alpha'$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  таким образом получить невозможно, даже путем резкого охлаждения. Результаты термоаналитических исследований полиморфизма в ТКФ сведены в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Данные для фазовых переходов трикальциевого фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , полученные методами ДТА и дилатометрии

| Переход          | $\Delta H$ , кДж/моль | $\Delta V/V$ , % |
|------------------|-----------------------|------------------|
| $\beta/\alpha$   | 6.8                   | 4.5              |
| $\alpha/\alpha'$ | 10.73                 | 8.8              |

Кинетику превращения  $\alpha/\beta$  исследовали в изотермических условиях при  $T=900, 1050, 1100^\circ\text{C}$  при выходе на изотермы из области более высоких температур в процессе дилатометрических экспериментов (пример дилатометрической кривой приведен на рис. 2). Данные обобщены в виде части ТТТ-диаграммы (рис. 3).

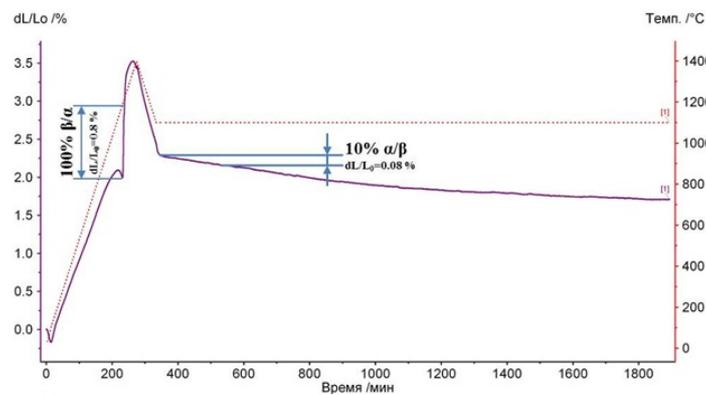


Рис. 2. Дилатометрическая кривая нагрева и охлаждения таблетки  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  до  $900^\circ\text{C}$ .

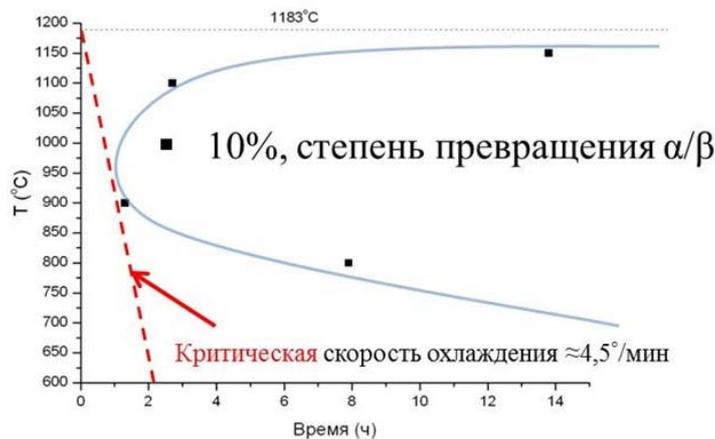


Рис. 3. ТТТ- диаграмма  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения в  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; изолиния, соответствующая степени превращения 10%

Из данных рентгенофазового анализа искусственных смесей с корундом получены корундовые числа  $I_{cor}(\alpha)=0,85$  и  $I_{cor}(\beta)=1,19$

Кинетика изотермического превращения  $\alpha \rightarrow \beta$  при  $1100^\circ\text{C}$  (подход к изотерме при нагревании от комнатной температуры) свидетельствует, что к моменту выхода на изотерму превращение прошло на 70% (рис. 4).

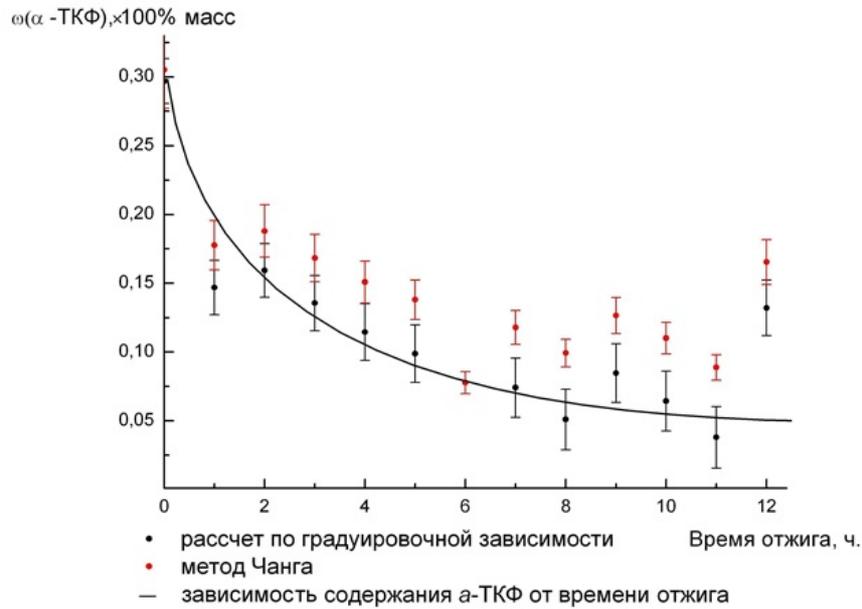


Рис. 4. Зависимость содержания  $\alpha$ -ТКФ в порошковой бифазной системе от времени отжига

Оценка критической скорости охлаждения для предотвращения перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  дает величину  $4,5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , «опасный» температурный интервал  $800\text{-}900^\circ\text{C}$ . Различие в кинетике превращения при подходе «сверху» и «снизу», торможение превращения на заключительных этапах, говорят о существенной роли процессов зародышеобразования. Рост зародышей контролируется возникающими в процессе превращения механическими напряжениями (переход  $\alpha \rightarrow \beta$  сопровождается объемным эффектом  $\Delta V/V = -4,5\%$ ). Микрофотография протравленного шлифа отожженной при  $110^\circ\text{C}$  керамики  $\alpha$ -ТКФ выявляет ячеистую субструктуру зерна (рис. 5), связанную, по-видимому, с образованием низкотемпературного полиморфа вдоль направлений растрескивания матрицы высокотемпературной фазы.

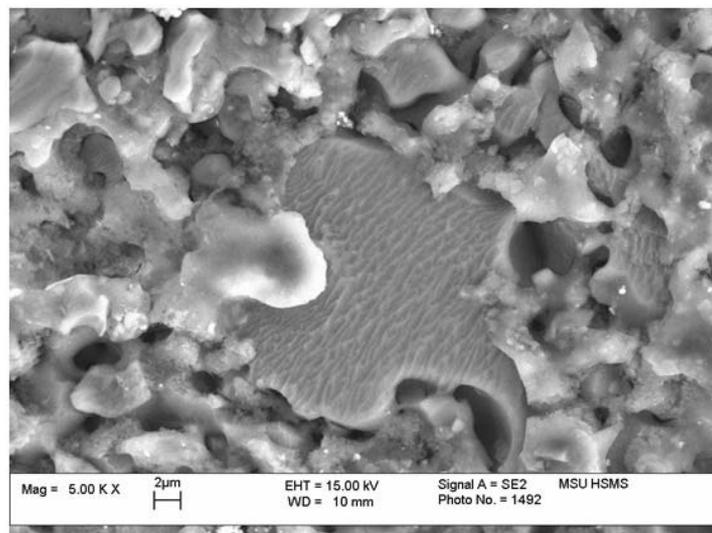


Рис. 5. Микрофотография протравленного шлифа отожженной при  $1100^\circ\text{C}$  керамики  $\alpha$ -ТКФ

#### 4. Заключение

В ходе работы показано, что переход  $\beta \rightarrow \alpha$  является заторможенным реконструктивным переходом 1-го рода с  $\Delta H = 6,8$  кДж/моль и  $\Delta V/V = +4.5\%$ , превращение начинается при  $1183^\circ\text{C}$ , для его полного протекания требуется обжиг при  $1400^\circ\text{C}$  в течение порядка 1 ч. При обратном переходе величины переохлаждения могут превышать  $300^\circ\text{C}$ . Это позволяет получить высокотемпературную  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  даже при не слишком быстром охлаждении (порядка  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Переход  $\alpha \rightarrow \alpha'$  относится к быстрым деформационным переходам 1-го рода с  $\Delta H = 10.73$  кДж/моль, переход начинается при  $1455^\circ\text{C}$  и обладает малой величиной температурного гистерезиса  $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ . Это исключает возможность получения  $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  даже при закалке.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета. Проведенные исследования поддержаны грантами РФФИ 10-03-00866, 11-03-12179-офи-м-2011, 12-03-01025, 12-08-00681.

#### Литература

- [1] Doremus R.H. Review: Bioceramics // Journal of Materials Science. — 1992. — V. 27. — P. 285–297.
- [2] Hench L.L. Bioceramics. Journal of the American Ceramic Society. — 1998. — V. 81, № 7. — P. 1705–1728.
- [3] Masatomo Yashima, Atsushi Sakai, Takashi-Kamiyama, Akinori Hoshikawa. Crystal structure analysis of  $\beta$ -tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  by neutron powder diffraction // Journal of Solid State Chemistry. — 2003. — V. 175. — P. 272–277.
- [4] Masatomo Yashima, Yoichi Kawaie. Determination of Precise Unit-Cell Parameters of the  $\alpha$ -Tricalcium Phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  Through High-Resolution Synchrotron Powder Diffraction // Journal of the American Ceramic Society. — 2007. — V. 90, № 1. — P. 272–274.
- [5] C. L. Camire, P. Nevsten, L. Lidgren, I. McCarthy. The effect of Crystallinity on Strength Development of  $\alpha$ -TCP Bone Substitutes // Journal of Biomedical Research Part B: Applied Biomaterials. — 2006. — 79B(1). — P. 159–165.
- [6] Masanobu Kamitakahara, Koji Ioku, Giichiro Kawachi, Chikara Ohtsuki. Hydrothermal treatment of alpha tricalcium phosphate porous ceramics in various aqueous solutions. Advances in Bioceramics and Porous Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2009. — P. 103–112.
- [7] Masatomo Yashima, Atsushi Sakai. High-temperature neutron powder diffraction study of the structural phase transition between  $\alpha$  and  $\alpha'$  phases in tricalcium phosphate  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // Chemical Physics Letters. — 2003. — V. 372. — P. 779–783.
- [8] Chung F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis // Journal of Applied Crystallography. — 1974. — V. 7. — P. 526–531.

#### $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ POLYMORPHISM

P. V. Evdokimov<sup>1</sup>, V. I. Putlyaev<sup>1,2</sup>, D. A. Merzlov<sup>2</sup>, T. B. Shatalova<sup>2</sup>,  
T. V. Safronova<sup>1,2</sup>, E. S. Klimashina<sup>1,2</sup>, B. R. Churagulov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Sciencet, <sup>2</sup>Chemistry departmen,  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The present article is devoted to the  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation of  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . This phase transformation is low-rate, first-order reconstructive transition, so  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  can be obtained in the course of low-rate cooling (ca.  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Transformation  $\alpha \rightarrow \alpha'$  is a high-rate, first-order deformation phase transition; such a fact indicates that  $\alpha'\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  cannot be obtained even by quenching.

**Keywords:** tricalcium phosphate, polymorphism, reconstructive phase transition, deformation phase transition, first-order transition.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННЫХ ФОСФАТНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ

Я. Ю. Филиппов<sup>1,4</sup>, Д. С. Ларионов<sup>1</sup>, В. И. Путляев<sup>1,2</sup>, Ю. Г. Колягин<sup>2</sup>,  
Д. В. Георгиевский<sup>3,4</sup>, К. А. Агахи<sup>4</sup>, В. К. Ковальков<sup>4</sup>, А. В. Соколов<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, <sup>2</sup> Химический факультет,

<sup>3</sup> Механико-математический факультет

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>4</sup> НИИ Механики, Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

### PACS 87.85.J

В работе рассмотрено получение реакционно-связанного материала исходя из пасты на основе высокотемпературной альфа-модификации трикальциевого фосфата (ТКФ) —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , и воды. Описана кинетика реакции гидратации при различных температурах, влияние температурных условий на микроструктуру и механические свойства реакционно-связанного материала.

**Ключевые слова:** реакционно-связанный материал, трикальциевый фосфат, гидратация, гидроксипатит, кинетика, фазовые контакты, прочность.

### 1. Введение

Остеопластические биоматериалы на основе гидроксипатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) широко известны и давно применяются в медицине для лечения поврежденных костных тканей благодаря химическому и фазовому подобию неорганической составляющей костной ткани. В последние пару десятилетий концепция применения материалов для целей остеопластики претерпела серьезные изменения. В рамках так называемого регенерационного подхода основной акцент делается на замещении биоматериала нативной растущей костью, а материалу отводят роль источника необходимых для построения костной ткани элементов, лишь первоначально осуществляющего опорную функцию [1]. В настоящее время активно используются две группы компактных кальцийфосфатных материалов: а) высокорезорбируемые (т.е. растворимые в организме), но малопрочные композиты фосфат-биополимер и кальцийфосфатные цементы (КФЦ), и б) высокопрочные, но плохо резорбируемые фосфатные керамики. Заметный тренд последних лет состоит в предпочтении материалов первой группы, в частности, фосфатных цементов, поскольку низкотемпературная технология получения позволяет эффективно наполнить их биоактивными элементами (антибиотиками, морфогенетическими костными белками, факторами роста, стволовыми клетками), тем самым дополнительно повышая их активность в процессе остеосинтеза [2]. К сожалению, слабые прочностные характеристики ограничивают область применения КФЦ заполнением тех дефектов, где кости не несут существенной нагрузки.

Решение этой проблемы предпринято в ряде работ, авторы которых предложили и реализовали простые и одновременно эффективные подходы к получению цементов с лучшими механическими характеристиками [3]. Специфика технологических аспектов их приготовления позволяет говорить о новом классе материалов (реакционно-связанные или химически связанные материалы), которые наследует принцип разделения стадий формования и консолидации от керамики, но для формования используются реакционно-твердеющие пасты, а окончательная консолидация предварительно сформованного образца осуществляется при помощи химических реакций, протекающих в растворах кальцийфосфатных дисперсий при температурах не выше 100°C. Описанная схема получения материала интересна не только в плане отказа от длительных высокотемпературных процессов и связанного с этим экономического эффекта, но и тем, что не требует сложного оборудования, и при детально описанном протоколе может быть реализована непосредственно в медицинском учреждении, где проводится операция, силами персонала.

В настоящей работе рассмотрено получение реакционно-связанного имплантата исходя из пасты на основе высокотемпературной альфа-модификации трикальциевого фосфата (ТКФ) —  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , и воды. В данной смеси протекает реакция гидратации, приводящая к образованию нанодисперсного нестехиометрического гидроксиапатита общей формулой  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  ( $x=0 \dots 1$ ). Описана кинетика реакции гидратации при различных температурах, влияние температурных условий на микроструктуру и механические свойства реакционно-связанного материала, развиты теоретические представления, объясняющие влияние микроструктуры на прочностные свойства.

## 2. Экспериментальная часть

В качестве прекурсора для получения реакционно-связанного материала на основе нестехиометрического гидроксиапатита использовался  $\alpha$ -ТКФ, который обладает относительно высокой растворимостью и обеспечивает быстрое и эффективное схватывание цементной пасты. Специфика синтеза  $\alpha$ -ТКФ описана в [4]. Полученный порошок  $\alpha$ -ТКФ затворяли дистиллированной водой, после чего полученную пасту переносили в разборную пресс-форму диаметром 8 мм и производили одноосное одностороннее прессование при давлении 400 МПа в течение 1 минуты. Полученный столбик оставляли при комнатной температуре в течение 24 часов для первоначального схватывания, а затем помещали в гидростат и выдерживали в воде при температурах 20, 40, 60 и 80°C в течение различного времени до 120 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исследования проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$  излучения (ср. длина волны  $\lambda=1,54183 \text{ \AA}$ ). Качественный анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью пакета программ WinXPOW при использовании базы данных ICDD PDF-2.

Оценку количественного состава смеси проводили с использованием корундового числа  $I/I_c$  (метод Чанга [5]). Весовая доля фазы вычислялась по формуле (1):

$$\omega_A = \frac{I_{iA}/(I/I_c(A) \cdot I_{iA}^{rel})}{\sum I_{iK}/(I/I_c(K) \cdot I_{iK}^{rel})}, \quad (1)$$

где  $I_{iA}$  — измеренная интенсивность для  $i$  рефлекса фазы,  $I_{jA}^{rel}$  — относительная интенсивность этого рефлекса в базе данных,  $I/I_c(A)$  — корундовое число для определяемой фазы  $A$ ,  $I_{jK}$ ,  $I_{jK}^{rel}$ ,  $I/I_c(K)$  — соответствующие величины для всех (включая  $A$ ) компонентов смеси. Расчёт размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и уточнение параметров решетки осуществляли методом Ритвельда с использованием ПО Jana 2006.

Исследование микроструктуры образцов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющих напряжениях до 10 кВ во вторичных электронах (детектор типа SE2).

Твёрдотельные спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировались на спектрометре AVANCE-II 400МГц фирмы Bruker с рабочей частотой 400,1 и 161,98 МГц по ядрам  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , соответственно. Для получения спектров высокого разрешения использовался датчик с системой вращения под «магическим» углом (ВМУ), частота вращения образца составляла 10 кГц. Спектры на ядрах  $^1\text{H}$  регистрировались с использованием одноимпульсной методики (90-градусный импульс). Для регистрации спектров ВМУ ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  использовалось две различные спектральные методики.

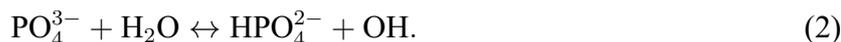
Количественные спектры на ядрах  $^{31}\text{P}$  регистрировались с использованием одноимпульсной методики (90-градусный импульс), для получения спектров только для ядер фосфора, находящихся в кристаллической решетке вблизи протонов, использовалась методика кросс-поляризации (CPMAS). Нулевая точка на шкале химического сдвига выставлялась по сигналам ЯМР тетраметилсилана для ядер  $^1\text{H}$  и 85% водного раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$  для ядер  $^{31}\text{P}$ .

Для проведения механических испытаний по определению прочностных свойств готовились цилиндрические образцы с отношением диаметра к высоте 1:2 (диаметр — 10 мм, высота — 20 мм). Образцы подвергали одноосному (вдоль оси цилиндра) сжатию со скоростью деформации 1 мм/мин. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Р-05, снабженной многоканальной измерительной системой Spider (Германия).

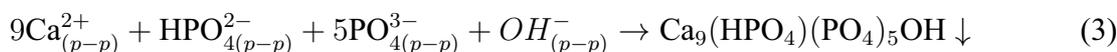
### 3. Основные результаты и их обсуждение

Динамика изменения рН суспензии  $\alpha$ -ТКФ в воде позволяет различить два основных явления, сопровождающие гидратацию:

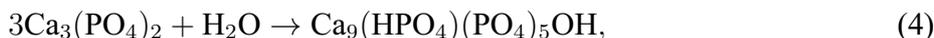
1) Резкий рост рН в первые минуты после прибавления порошка  $\alpha$ -ТКФ к воде до величины 8–9, что связано с растворением ТКФ и гидролизом ортофосфатного аниона:



2) Медленное, в течение часов, падение рН до величины 7 (или даже менее), обусловленное осаждением из пересыщенного над частицами ТКФ раствора нестехиометрического ГА:



Результат процесса может быть записан как уравнение реакции:



(или в более общем виде, предполагая более глубокий гидролиз и переменный состав ГА



где  $x=0 \dots 1$ ). Таким образом, превращение ТКФ в ГА протекает по маршруту «растворение-осаждение» и зародышеобразование ГА может быть как гетерогенным (т.е. на поверхности ТКФ), так и гомогенным — в растворе. Высокая вероятность гетерогенного образования ГА на ТКФ обусловлена определенным сходством расположения атомов в кристаллах ТКФ и ГА (рис. 1).

Следует отметить, что энергетический барьер нуклеации будет достаточно мал в случае следующего ориентационного соотношения фаз ТКФ и ГА:

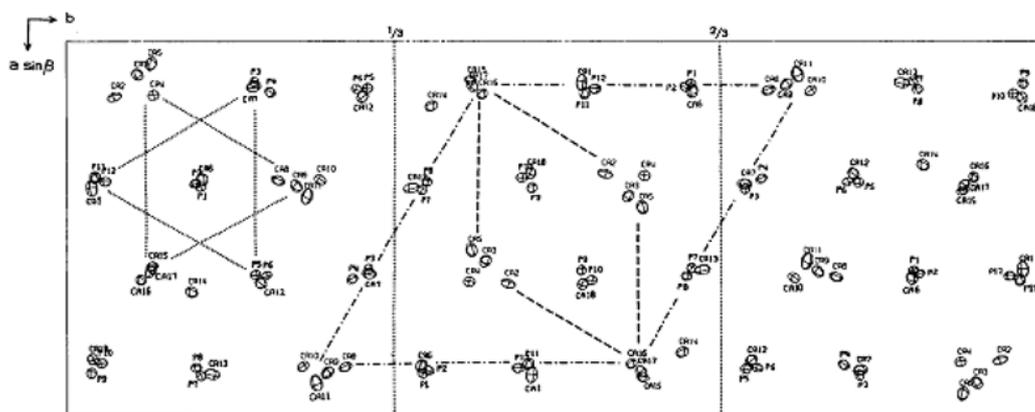


Рис. 1. Проекция структуры  $\alpha$ -ТКФ на плоскость (001). Тире выделяют область ячейки, относящуюся к глазериту, а точки-тире — соответствующую ГА [6]

$$\begin{aligned} (001)_{\text{ТКФ}} &\parallel (00.1)_{\text{ГА}}^1 \\ [010]_{\text{ТКФ}} &\parallel [12.0]_{\text{ГА}}, \end{aligned}$$

поскольку рассогласование решеток фаз в плоскости  $(00.1)_{\text{ГА}}$  для различных направлений составляют  $f_{[12.0]} = +3.5\%$  и  $f_{[21.0]} = -2.6\%$ , т.е не превышают 5%. Реализация подобного соотношения предполагает рост гексагональных призм кристаллов ГА по нормали от грани (001) частицы ТКФ.

ТАБЛИЦА 1. Положение и интерпретация линий в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР для нанокристаллического ГА

| Номер линии (ширина)         | 1 (узкая)                     | 2 (узкая)                     | 3 (узкая)                     | 4 (широкая)       | 5 (широкая)                |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------------|
| Химический сдвиг линии, м.д. | 0.5                           | 1.4                           | 1.9                           | 6.0               | 9.1                        |
| Интерпретация                | ОН-ионы в каналах (А-позиции) | Мобильная поверхностная вода? | Мобильная поверхностная вода? | «Решеточная» вода | $\text{HPO}_4$ (В-позиции) |

На рис. 2 а приведены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры с ВМУ для исходного ТКФ, а также образцов с различными степенями превращения ТКФ в ГА. Интерпретация линий протонного резонанса (табл. 1) дана согласно [7].

Видно, что гидратация и образование на поверхности ТКФ областей структурно подобных ГА имеет место уже для исходного ТКФ, несмотря на принятые меры предосторожности, предотвращающие длительный контакт порошка с влажным воздухом (эксикатор). Следует отметить, что на этой стадии никакие другие аналитические методы (ИК, РФА, РЭМ) не диагностируют присутствия зародышей ГА. В дальнейшем, антибатно с ростом ОКР кристаллов ГА, падает интенсивность линий мобильной поверхностной воды, но возрастает содержание ОН-ионов в каналах структуры ГА. Кислые протоны  $\text{HPO}_4$ -групп реально видны лишь для образца со 100% степенью превращения. Интересно, что линии

<sup>1</sup>Здесь и далее для обозначения плоскостей и направлений в гексагональной сингонии используются индексы Вебера  $hk.l$  вместо индексов Бравэ  $hki$ , поскольку третий индекс определяется однозначно как  $i=-(h+k)$

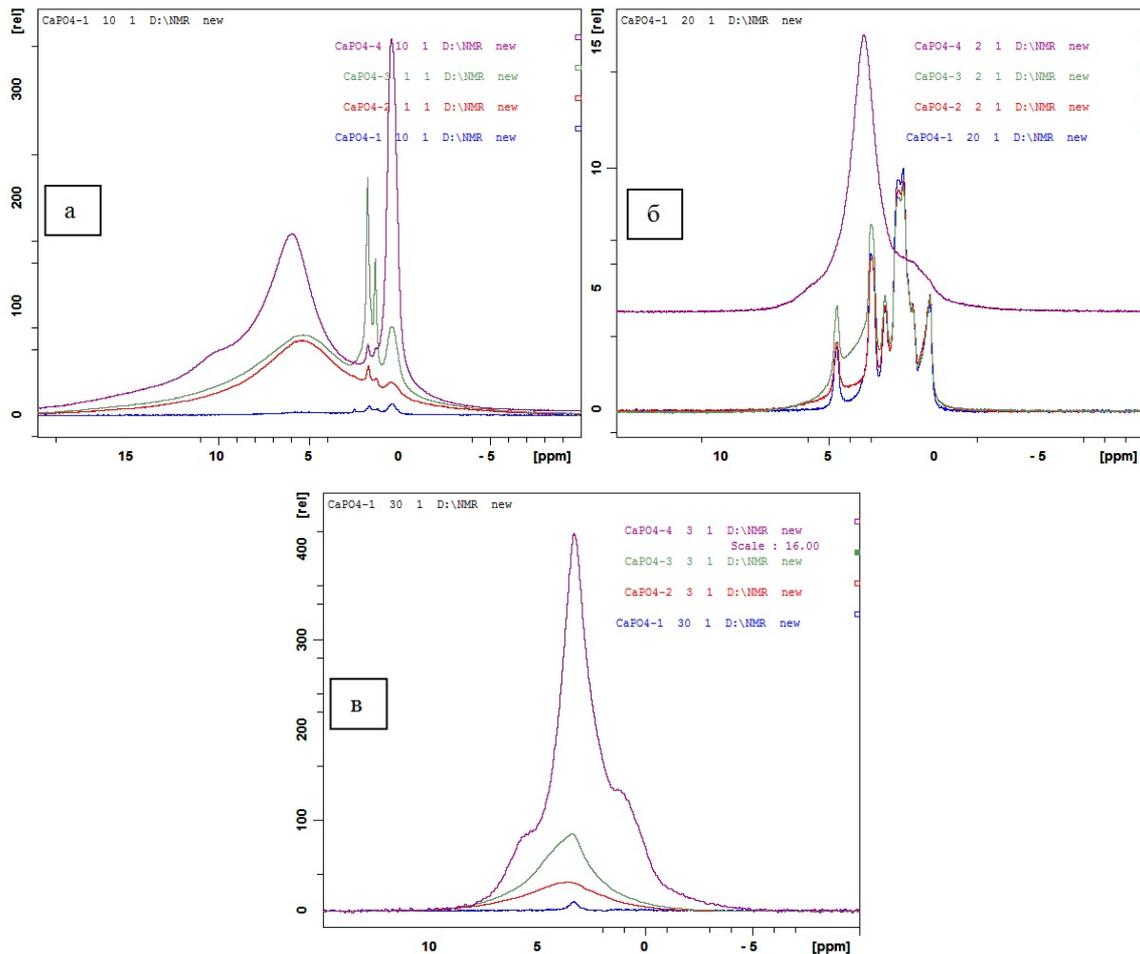


Рис. 2. ЯМР спектры с ВМУ для исходного ТКФ (CaPO<sub>4</sub>-1, синий), образца реакционно-связанного композита с >5% превращения ТКФ в ГА (CaPO<sub>4</sub>-2, красный), с 50% превращения (CaPO<sub>4</sub>-3, зеленый) и практически 100% ГА (CaPO<sub>4</sub>-4 (фиолетовый): а) <sup>1</sup>H ЯМР спектры, б) <sup>31</sup>P ЯМР спектры, в) спектры кросс-поляризации (CPMAS)

«решеточной» воды видны на всем протяжении процесса гидролиза. Мы трактуем эту широкую линию, как относящуюся к ионной паре H<sup>+</sup> – OH<sup>-</sup>, причем OH-ион расположен в канале (А-положение), а протон находится рядом в междузельном положении (рядом с В-позицией ортофосфатного аниона), что обеспечивает иммобильность всей пары и, следовательно, широкую линию в спектре. По мере роста кристалла ГА и совершенствования его структуры протон «перебирается» ближе к PO<sub>4</sub>-иону в В-позиции и становится «кислым» (появление линии резонанса при 9.1 м.д.), а оставшийся OH-ион в канале получает дополнительную степень свободы, связанную с движением вдоль [00.1], что усиливает линию при 0.5 м.д. Сравнение спектров <sup>31</sup>P и CPMAS ЯМР указывает на то, что при гидратации ТКФ протоны располагаются вблизи атомов фосфора, занимающих одну и ту же кристаллографическую позицию (рост соответствующей линии наблюдается как в <sup>31</sup>P, так и в CPMAS-спектрах), по-видимому, в катион-катионных колонках, в углах апатитоподобной ячейки, выделенной штрих-пунктиром на рис. 1. При такой картине гидратации рост ГА на ТКФ происходит в соответствии с указанным выше ориентационным соотношением фаз.

Кинетика процесса гидратации ТКФ в процессе получения реакционно-связанного материала была изучена рентгеновским методом. На рис. 3 представлены результаты количественного РФА образцов, отвержденных при различных температурах.

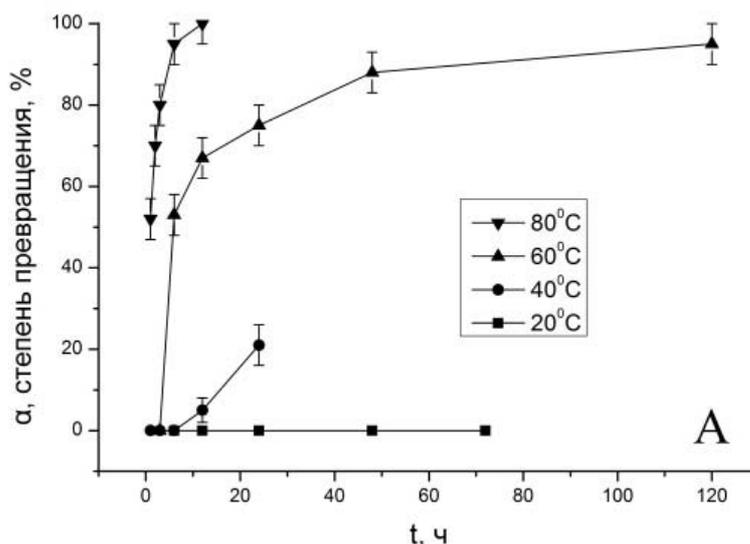


Рис. 3. Зависимость степени превращения  $\alpha$ -ТКФ в нестехиометрический ГА от времени гидратации

Как видно из приведенных на рис. 3 зависимостей, при температурах 20 и 40°C скорость реакции гидратации довольно низка, чтобы ее можно было практически использовать для создания компактных материалов. Это связано с тем, что при этих условиях кинетика превращения лимитирована процессами образования зародышей ГА, хорошо различимых на РЭМ-изображениях (рис. 4 а). На микрофотографиях заметны как зародыши в виде удлиненный гексагональных призм, растущих по нормали от поверхности частиц ТКФ, так и кистеобразные сrostки призматических зародышей ГА. В дальнейшем, претерпев морфологический отбор, зародыши срастаются в пластинки при температуре 60°C, либо продолжают расти в равновесной для ГА форме иголок (удлиненных гексагональных призм) при 80°C (рис. 4 б, в).

Ранее нами было показано [8], что кинетика гидратации  $\alpha$ -ТКФ в водной суспензии в интервале температур 40 — 80°C удовлетворительно описывается уравнением Колмогорова — Аврами:

$$-\ln(1 - \alpha) = \kappa \cdot t^n, \quad (6)$$

где  $\alpha$  — степень превращения ТКФ в ГА в процессе гидролиза,  $t$  — время гидролиза (мин),  $n$  — показатель степени в кинетическом уравнении, положительное число, характеризующее механизм реакции (для диффузионно-контролируемых реакций показатель степени  $n = \beta + \lambda/2$ ;  $\beta$  — параметр, характеризующий скорость образования зародышей:  $\beta=0$  для мгновенного зародышеобразования,  $\beta=1$  для зародышеобразования с постоянной скоростью,  $0 < \beta < 1$  для замедляющегося зародышеобразования;  $\lambda$  — число преимущественных направлений роста зародышей) [9].

Полученные в работе кинетические данные относительно превращения ТКФ → ГА в реакционно-связанных материалах аппроксимированы уравнением Колмогорова-Аврами

и сопоставлены с результатами кинетического анализа подобного превращения в водных суспензиях, а также с габитусами ГА-кристаллов согласно РЭМ-изображениям микроструктуры, позволяющими сделать заключения относительно параметров  $\lambda$  и  $\beta$  (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2. Кинетические и микроструктурные параметры, определяющие показатель степени  $n$  в уравнении Колмогорова-Аврами, для реакционно-связанных материалов, отвержденных при различных температурах

| Температура, °С        | 20  | 40  | 60                                 | 80                                 |
|------------------------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|
| $n$ , данные [8]       | 1.5   | 1.5   |                                    | 0.5                                |
| $n$ , настоящая работа |   | 2.2( $\pm$ 0.2)                             | 0.5( $\pm$ 0.2)                    | 0.7( $\pm$ 0.2)                    |
| Габитус кристаллов ГА  | пластины                                    | пластины                                    | пластины+ иглы                     | иглы                               |
| $\lambda$              | 2   | 2   | 1                                  | 1                                  |
| $\beta(=n-\lambda/2)$  | 1 (постоянная скорость зародышеобразования) | 1 (постоянная скорость зародышеобразования) | 0 (мгновенное зародышеобразование) | 0 (мгновенное зародышеобразование) |

Результаты, представленные в табл. 2, позволяют сделать вывод о том, что реакция (4) протекает в диффузионном режиме (оценка энергии активации дает величину порядка 14 кДж/моль) при постоянной ( $\beta=1$ ) или замедляющейся ( $\beta=0.5$ , данные для суспензий [8]) скорости зародышеобразования для температурного интервала 20-40°С, и при мгновенном образовании зародышей продукта ( $\beta=0$ ) для интервала 60-80°С. Замедление скорости зародышеобразования при низких температурах связано с морфологическим отбором зародышей, образующихся в условиях пространственного ограничения, сростанием отобранных зародышей в пластины.

Таким образом, температура является исключительно важным параметром, который существенно влияет не только на скорость гидратации ТКФ, но также изменяет морфологию продукта реакции, Морфологический переход, выражающийся в «переключении» габитуса ГА с пластинчатого на игольчатый, происходит при 40-60°С и связан с ускорением процессов образования и роста зародышей. Именно в области температур 60°С достигается максимум прочности на сжатие реакционно-связанного материала (до 90 МПа). Подобный факт свидетельствует о преимуществе микроструктуры из пластинок, по сравнению с таковой, построенной из иголок, в смысле прочности. Это связано, по-видимому, с большим количеством упрочняющих компактное тело контактов кристаллов в массиве случайно ориентированных пластин, чем в случае хаотично расположенных игл.

Взаимосвязь особенностей микроструктуры рассматриваемых материалов и их макроскопических прочностных характеристик представляет значительный интерес. Для объяснения этой взаимосвязи полезно привлечь представления физико-химической механики о коагуляционных и фазовых контактах [10], образующихся в дисперсных системах. В соответствии с этими представлениями, элементом микроструктуры, обеспечивающим прочность реакционно-связанного образца, является фазовый контакт — сросток кристаллов ГА, имеющий межкристаллитную границу с удельной энергией  $\gamma_{фк}$ . При одноосном сжатии наших образцов поверхности разрушения имеют форму «песочных часов», т.е. разрушение происходит путем сдвига вдоль поверхностей касательных компонент тензора напряжений. Происходит полный сдвиг двух кристаллов в фазовом контакте друг

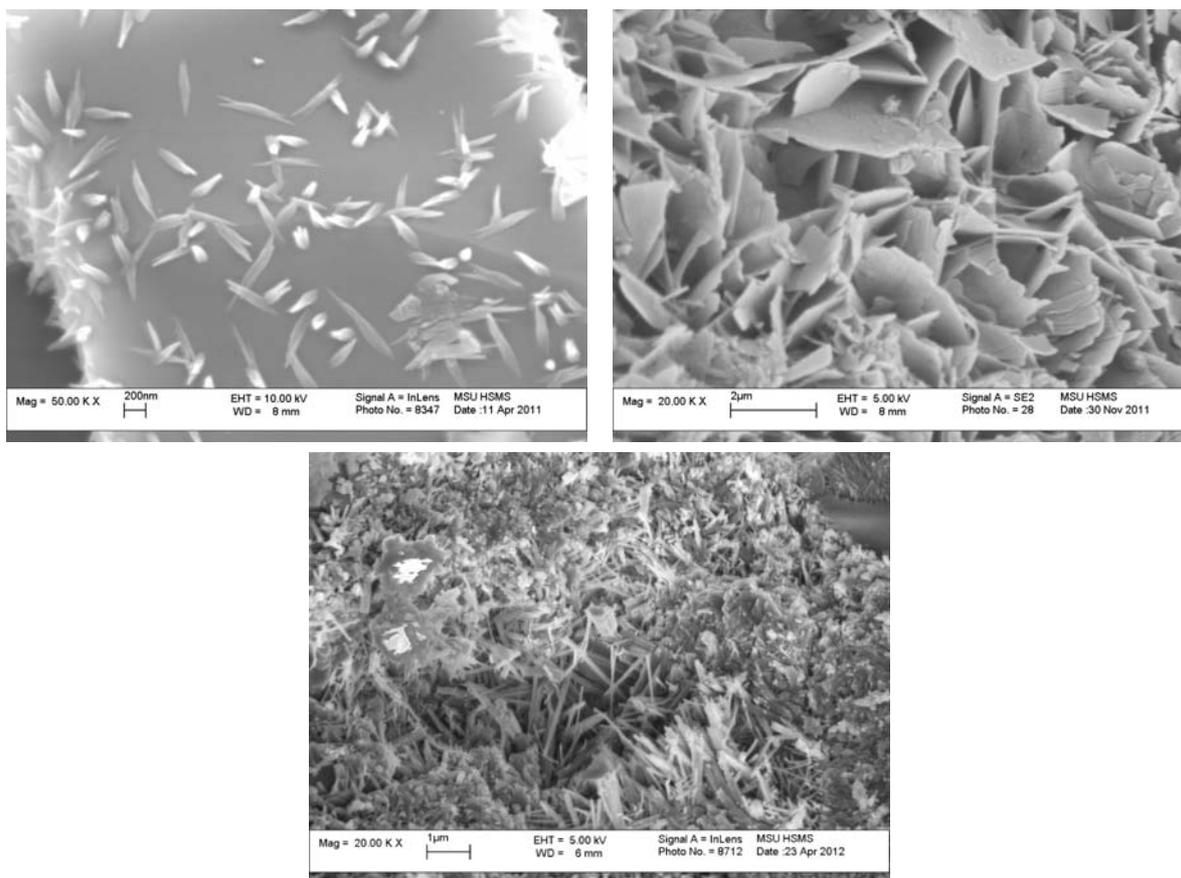


Рис. 4. Эволюция микроструктуры реакционно-связанных материалов а) образование зародышей гидроксиапатита на начальной стадии гидролиза ( $\sim 1$  ч), б) образование пластинчатых кристаллов гидроксиапатита при  $60^\circ\text{C}$  на конечной стадии ( $\sim 48$  ч), в) образование игольчатых кристаллов гидроксиапатита при  $80^\circ\text{C}$  на конечной стадии ( $\sim 24$ ч)

относительно друга; при этом совершается работа против сил аутогезии (сцепления)  $A = P_{\text{фк}} \cdot l' = (2\gamma - \gamma_{\text{фк}}) \cdot S_{\text{фк}}$ , где  $P_{\text{фк}}$  — силы аутогезии в фазовом контакте,  $l'$  — путь сдвига,  $\gamma_{\text{фк}}$  — (удельная) энергия межкристаллитной границы,  $\gamma$  — поверхностная энергия грани, параллельной границе,  $S_{\text{фк}}$  — площадь контакта (т.е. его межкристаллитной границы). Простейшая модель фазового контакта — два пластинчатых или игольчатых кристалла ГА (так называемый бикристалл), прижатые друг к другу и повернутые на угол  $\theta$  относительно оси, перпендикулярной или лежащей в плоскости границы. Тогда  $l' = l \cdot f(\theta)$ , где  $l$  — характерный размер кристалла ГА, а  $f(\theta)$  — некоторая функция угла разориентации кристаллов в контакте; поверхностная энергия грани и энергия границы также являются функцией угла разориентации, так что и аутогезия зависит от угла  $P_{\text{фк}}(\theta) = (2\gamma(\theta) - \gamma_{\text{фк}}(\theta)) S_{\text{фк}} / (l \cdot f(\theta))$ .

Макроскопическая прочность на сжатие  $\sigma_c = (P_{\text{фк}} \cdot N) / S$ , где  $N$  — число контактов в поперечном сечении образца,  $S$  — площадь поперечного сечения. Очевидно, плотность контактов в плоскости  $N/S$  пропорциональна числу кристаллов ГА в единице объема, т.е. степени превращения  $\alpha$ . Принимая, что  $S_{\text{фк}} \sim l^2$ , получим  $\sigma_c \sim P_{\text{фк}}(\theta) (l/f(\theta)) \cdot \alpha$ . Типичные зависимости  $\sigma_c$  от  $\alpha$  представлены на рис. 5. До величин  $\alpha=20\text{--}30\%$  прочность

определяется плотностью фазовых контактов, дальнейший рост доли кристаллов ГА, по-видимому, не приводит к увеличению числа контактов между ними. Однако на начальных этапах консолидации образца прочность определяется свойствами фазового контакта: размером кристаллов  $l$ , который характеризует возможную площадь контакта (поэтому консолидация при повышенных температурах, дающая более крупные кристаллы ГА, приводит и к большей прочности) и энергиями  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$  и  $\gamma(\theta)$ .

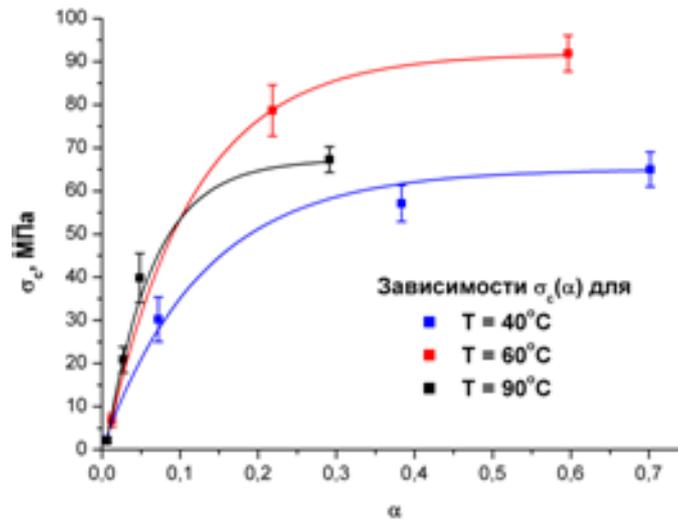


Рис. 5. Зависимость прочности на сжатие от степени протекания ( $\alpha$ ) гидролитической реакции (4)

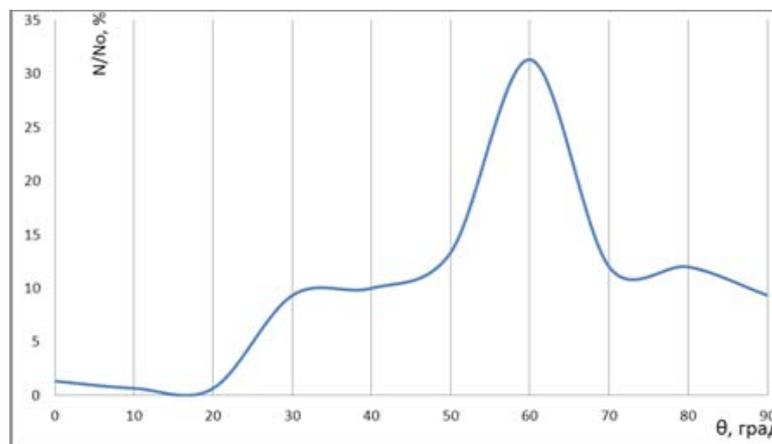


Рис. 6. Распределению проекций двугранных углов разориентации кристаллов ГА в фазовых контактах в реакционно-связанном образце, отвержденном при 60°C (общее число исследованных фазовых контактов в образце составило 150)

Прочность контакта  $P_{\text{фк}}(\theta) = (2\gamma(\theta) - \gamma_{\text{фк}}(\theta))S_{\text{фк}}/(l \cdot f(\theta))$ , определяющая макропрочность реакционно-связанного образца, при равных  $S_{\text{фк}}/l$  тем больше, чем больше  $\gamma(\theta)$  и меньше  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$ . Анализ этих 2-х факторов приводит к следующим выводам:

а) кристалл апатита огранен плоскостями (00.1), (1-1.0), (11.0) и рядом наклонных типа (10.2), (10.1) и др. Известно, что  $\gamma$  максимальна для базальных граней (00.1) и минимальна для боковых (1-1.0), (11.0) [11]. Поэтому наиболее прочен контакт при срастании

игольчатых кристаллов «встык» по (00.1). Однако в силу особенностей гидролитической реакции чаще реализуется как раз неблагоприятный контакт боковыми гранями.

б) В случае контакта кристаллов ГА боковыми гранями важно минимизировать энергию межфазной границы  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$ . Для малоугловых границ ( $\theta < 15^\circ$ ) это достигается за счет малых величин угла (и это часто встречающийся элемент микроструктуры, см., например, кистеобразные зародыши на рис. 4 а); для высокоугловых границ зависимость  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$  имеет немонотонный характер с минимумами, соответствующими специальным границам со значительным числом атомов, лежащим в границе и принадлежащим обоим кристаллам. Особенности зависимости  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$  можно исследовать, изучая характер распределения проекций двугранных углов между пластинчатыми кристаллами ГА в фазовом контакте (рис. 6), поскольку согласно стереологии среднее значение проекций углов совпадает со средним значением истинных двугранных углов [12].

На кривой распределения хорошо заметен тривиальный максимум при  $\theta = 60^\circ$ . Подобное значение угла разориентации означает соединение двух решеток ГА однотипными боковыми гранями, что обеспечивает максимальное совпадение атомов двух решеток как на самой границе контакта, так и в объеме бикристалла при взаимопроникновении друг в друга составляющих его ГА пластин. С точки зрения концепции решетки совпадающих узлов (PCY) [13] это соответствует границе типа  $\Sigma 1$ . Поиск дискретного набора значений углов  $\theta$ , при которых в бикристалле ГА возникает PCY вели с помощью численного анализа особых кватернионов — гексагональных символов (ГС). ГС представляет собой четверку взаимно простых чисел ( $m$  и  $v$  w), таких что  $[u \ v \ -(u+v) \ w]$  (в обозначениях Вебера  $[u \ v \ . \ w]$ ) — индексы оси поворота одного кристалла на угол  $\theta$  относительно другого в гексагональной установке Бравэ,  $\cos \theta = (3\mu m^2 - D)/(3\mu m^2 + D)$ ,  $D = \mu w^2 + 3\nu(u^2 + uv + v^2)$ ,  $(c/a)^2 = \mu/\nu$  (где  $\mu$  и  $\nu$  — взаимно простые целые числа, и  $a$  — параметры решетки ГА, для стехиометрического ГА  $(c/a)^2 = 0.53$ ). В основе численного анализа ГС лежит  $\Sigma$ hex-теорема [14]; изначально для каждого значения  $0.5 < (c/a)^2 < 0.6$  подбираются пары  $\mu$  и  $\nu$ , и для заданного значения  $\Sigma n$  генерируется ГС, из которого легко вычислить ось и угол разориентации кристаллов. Для реализации алгоритма была использована написанная ранее компьютерная программа на языке Фортран [15]. Поиск велся для PCY с малыми периодами  $2 \leq \Sigma n \leq 7$  (низкие значения  $\gamma_{\text{фк}}(\theta)$ ), результаты приведены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Разориентировки примитивной гексагональной решетки с  $0.5 < (c/a)^2 < 0.6$ , дающие PCY  $2 \leq \Sigma n \leq 7$

| $\Sigma n$ | $\mu$       | $\nu$ | $(c/a)^2$ | Ось поворота<br>[u v . w] | Угол поворота<br>$\Theta$ , градусы |
|------------|-------------|-------|-----------|---------------------------|-------------------------------------|
| 2          | Нет решений |       |           |                           |                                     |
| 3          | 1           | 2     | 0.5       | [1 0 . 0]                 | 70.53                               |
| 4          | Нет решений |       |           |                           |                                     |
| 5          | 1           | 2     | 0.5       | [1 1 . 0]                 | 78.46                               |
| 6          | 3           | 5     | 0.6       | [1 1 . 0]                 | 48.19                               |
| 7          | 1           | 2     | 0.5       | [1 1 . 0]                 | 44.42                               |
|            | 9           | 16    | 0.56      | [1 1 . 0]                 | 81.79                               |

Таким образом, в высокоугловой области возможны низкоэнергетические границы (наклона) на основе 3-х мерной PCY. Наиболее вероятным решением, представленным в табл. 3 является граница  $\Sigma 7$ . Для этого необходима небольшая деформация решетки ГА: снижение  $(c/a)^2$  с 0.53 до 0.5 или повышение  $(c/a)^2$  с 0.53 до 0.56; это возможно как за счет

образования нестехиометрического ГА при котором часть  $\text{PO}_4^{3-}$  ионов заменяется на более объемные  $\text{HPO}_4^{2-}$ , так и за счет частичного замещения  $\text{PO}_4^{3-}$  на  $\text{CO}_3^{2-}$  при образовании карбонатгидроксиапатита В-типа  $\text{Ca}_{(10-x/2)}(\text{PO}_4)_{(6-x)}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ . На рис. 6 хорошо заметны дополнительные максимумы распределения в области углов 40 и 80°, которые можно интерпретировать как вклад границ типа  $\Sigma 7$ . Наблюдаемая морфология свидетельствует о том, что если и реализуется 3-мерная РСУ в бикристалле ГА/ГА, то только для частных границ наклона с осью  $[1\ 1\ .\ 1]$  (т.е.  $\Sigma 7$ ). Однако достаточно часто наблюдаются отклонения от этой ориентации, полученные путем вращения вокруг осей перпендикулярных  $[0\ 0\ .\ 1]$ . При этом должна соблюдаться компланарность плотноупакованных плоскостей типа  $(4\ 1\ .\ 0)$ ,  $(2\ 1\ .\ 0)$ ,  $(1\ 1\ .\ 0)$ ,  $(1\ 0\ .\ 0)$ , но сами сопрягающиеся плоскости могут быть развернуты относительно их нормали, т.е. реализуется 1-мерная решетка совпадения (решетка совпадающих направлений). Следует отметить, что модель одномерного совпадения может быть трактована как автоэпитаксия систем различных плоскостей. В соответствии с теорией псевдоморфизма Франка - Ван дер Мерве [16] размер псевдоморфной области (в нашем случае это латеральные размеры контакта) будет превышать 10 нм, если рассогласование сопрягающихся направлений не превышает 1%. Это позволяет надеяться на то, что структура бикристалла в области фазового контакта может быть исследована методами просвечивающей электронной микроскопии.

#### 4. Выводы

Гидратация ТКФ при формировании реакционно-связанного ГА-имплантата является диффузионно-контролируемой реакцией. Температура проведения процесса является исключительно важным параметром, который существенно влияет не только на скорость гидратации ТКФ, но также изменяет морфологию продукта реакции. Морфологический переход, выражающийся в «переключении» габитуса ГА с пластинчатого на игольчатый, происходит при 40-60°C и связан с ускорением процессов образования и роста зародышей. В области температур 60°C достигается максимум прочности на сжатие реакционно-связанного материала (до 90 МПа) и именно эта температура предлагается в качестве оптимальной для быстрого формирования прочного реакционно-связанного материала. Введено представление о фазовом контакте — сростке кристаллов, имеющем межкристаллитную границу, как об элементе микроструктуры, обеспечивающего прочность реакционно-связанного образца. Проведен анализ строения фазового контакта на основе модели РСУ в гексагональном бикристалле; полученный набор специальных разориентировок, описывающих межзеренную границу в ГА, сопоставлен с экспериментальной статистикой двугранных углов между кристаллами ГА в полученных образцах.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП МГУ, в том числе приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Представленные исследования поддержаны грантами РФФИ 10-03-00866, 11-03-12179-офи-м-2011, 12-03-01025, 12-08-00681, 12-08-33125 мол\_a\_вед и 11-08-01015а, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (мероприятие 1.2.2, государственный контракт No. 14.740.11.0277).

#### Литература

- [1] LeGeros R.Z. Properties of Osteoconductive Biomaterials: Calcium Phosphates // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. — 2002. — V. 395. — P. 81–98.
- [2] Bohner M. Design of ceramic-based cements and putties for bone graft substitution. // *Europ. Cells and Mat.* — 2010. — V. 20. — P. 1–12.

- [3] Kuznetsov A., Larionov D., Stebuk A, Kuznetsov V., Putlayev V., Ivanov V. Calcium phosphate scaffolds fabricated via chemical bonding technique from different precursors// *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. — 2009. — V. 40. — P. 277–284.
- [4] Евдокимов П.В., Путляев В.И. и др. Полиморфизм  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в этом номере
- [5] Chung F.H. Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis // *J. Appl. Cryst.* — 1974. — V. 7. — P. 526–531.
- [6] Mathew M., Schroeder L.W., Dickens B. And Brown W.E. The Crystal Structure of  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *Acta Cryst.* — 1977. — B33. — P. 1325–1333.
- [7] Jäger C. et al. A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite // *Magn.Reson.Chem.* — 2006. — V. 44. — P. 573–580.
- [8] Синицына О.В., Вересов А.Г., Ковалева Е.С., Коленко Ю.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д.. Получение гидроксиапатита гидролизом  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  // *Известия Академии наук. Серия химическая*. — 2005. — Т. 1. — С. 78–85.
- [9] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. — М.: «Мир», 1983. — С. 54–84.
- [10] Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. — М.: «Химия», 1980. — С. 288–292.
- [11] Zhu W.H., Wu P. Surface energetics of hydroxyapatite: a DFT study // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — V. 396. — P. 38–42.
- [12] Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. — М.: Металлургия, 1976. — 270 с.
- [13] Sutton A.P., Balluffi R.W. Interfaces in Crystalline Materials. — Oxford: Clarendon Press, 1995. — 819 p.
- [14] Grimmer H. Tables of all coincidence orientations with low multiplicity for arbitrary hexagonal and rhombohedral lattices. // *Scripta Metallurgica*. — 1989. — V. 23. — P. 1407–1412.
- [15] Gülgün M. A., Putlayev V., Rühle M. Effects of yttrium doping  $\alpha$ -alumina. I, Microstructure and Microchemistry // *J.Am.Ceram.Soc.* — 1999. — V. 82. — P. 1849–1856.
- [16] Иевлев В.М. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. — Воронеж: Издат.-полигр. центр ВГУ, 2008. — 496 с.

## KINETIC FEATURES OF PHOSPHATE BIOMATERIAL FORMATION BASED ON REACTIONARY BONDING

Ya. Yu. Filippov<sup>1,4</sup>, D. S. Larionov<sup>1</sup>, V. I. Putlyaev<sup>1,2</sup>, Yu. G. Kolyagin<sup>2</sup>,  
D. B. Georgievskiy<sup>3,4</sup>, K. A. Agakhi<sup>4</sup>, V. K. Kovalkov<sup>4</sup>, A. V. Sokolov<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Chemistry department

<sup>3</sup> Department of Mechanics and Mathematics,

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>4</sup> Institute of Mechanics, M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

In this work, a preparation procedure of reactionary bonded material formed from  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  and water under different conditions is discussed with respect to its microstructure and mechanical properties.

УДК 577.352.3

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОЗОЛЕЙ СЕРЕБРА НА СТРУКТУРНУЮ ЦЕЛОСТНОСТЬ ЭРИТРОЦИТОВ

А. С. Сарычева<sup>1</sup>, Е. Ю. Паршина<sup>2</sup>, А. А. Байжуманов<sup>2</sup>,  
А. А. Семенова<sup>1</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1,3</sup>, Г. В. Максимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, <sup>2</sup> Биологический факультет, <sup>3</sup> Химический факультет  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

assergevna@gmail.com

PACS 81.07.-b, 87.16.D

Актуальной задачей в настоящее время является синтез наночастиц серебра, обладающих плазмонным резонансом и позволяющих регистрировать сигнал гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), особенно от живых клеток. Важным условием является сохранение целостности мембраны клетки при взаимодействии с наночастицами. В данной статье обсуждается влияние коллоидных растворов наночастиц серебра (гидрозолей) на структуру эритроцитов. В настоящей работе выявлена антиоксидантная активность гидрозолей серебра и исследовано их гемолитическое действие. Показано, что наночастицы, инкубированные в буфере, не содержащем хлорид-ионы, которые способны связывать  $Ag^+$ , подвергались гемолизу в большей степени, что свидетельствует об участии в процессе разрушения мембраны эритроцитов ионов серебра, диссоциирующих с поверхности наночастиц.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра, эритроцит, токсичность, гемолиз, FRAP метод.

### 1. Введение

Одним из возможных вариантов практического использования НЧ серебра является применение их для получения сигнала гигантского комбинационного рассеяния, в последнее время НЧ серебра используют для регистрации сигнала ГКР от живых, неповрежденных клеток [1–6]. Важным условием регистрации сигнала ГКР в суспензии живых клеток является отсутствие деструктивного влияния НЧ серебра на клетки. Анализ литературы показал, что в настоящий момент существует ограниченное число исследований по действию наноматериалов на свойства крови при их введении в кровь *in vitro* или введении в организм в экспериментах *in vivo*. В нашей группе ранее были проведены исследования действия раствора гидрозолей серебра, позволяющих регистрировать сигнал ГКР, на свойства эритроцитов [1]. Было выявлено отсутствие выраженного влияния НЧ на морфологию клеток, отсутствие изменения мембранной структуры и небольшой протекторный эффект в отношении спонтанного гемолиза эритроцитов. Это до некоторой степени противоречило имеющимся в литературе данным о повреждающем действии НЧ серебра в отношении мембран эритроцитов. Так, в работе [2] была изучена гемолитическая активность наночастиц серебра и показано, что в концентрации 10 мг/мл наночастицы серебра (средний диаметр частиц 3 нм) вызывают 6% гемолиз, что, однако, меньше, чем при действии амфотерицина В в той же концентрации. Такую разницу с нашими результатами можно объяснить разной концентрацией наночастиц серебра, а также меньшим размером наночастиц серебра у авторов [2]. Гемолитическое действие непосредственно ионов серебра было показано в работе [3]. Нитрат серебра вызывал достоверный, хотя и небольшой по величине (2–4%)

спонтанный гемолиз в концентрациях 50 нМ и более. Кроме того, было показано, что нитрат серебра вызывает апоптоз эритроцитов — запрограммированную клеточную гибель, в безъядерных клетках эритроцитах связанный с экспозицией молекул фосфатидилсерина во внешнем монослое мембраны, увеличением содержания кальция в клетке и уменьшением объема клетки. Однако сравнение результатов, полученных в работах разных авторов осложняется вследствие разных концентраций, размеров и методов синтеза используемых НЧ.

В настоящее время обсуждается усиленное образование свободных радикалов кислорода на поверхности наночастиц благородных металлов с диаметром менее 5 нм. В связи с этим, безусловно, большой интерес представляют исследования действия наночастиц на антиоксидантные ферменты в условиях *in vivo* и *in vitro*. В настоящий момент отсутствуют данные по действию наночастиц серебра на антиоксидантные ферменты крови, однако в работе [4] продемонстрировано, что в тканях у мальков *Danio rerio*, выращенных в воде с наночастицами серебра, каталазная активность увеличивается, при этом эффект зависит от размеров наночастиц.

Важным моментом при добавлении НЧ серебра к живым клеткам является возможность взаимодействия НЧ не только с поверхностью клетки, но и со средой инкубации, которая в случае большинства клеток содержит ионы хлора. Ионы серебра, диссоциирующие с поверхности НЧ, могут связываться хлорид-ионами. В настоящей работе был произведен подбор условий регистрации степени гемолиза под действием наночастиц, удовлетворяющих следующим требованиям: клетки в среде инкубации сохраняют свою морфологию и структурную целостность, НЧ серебра не образуют крупных агрегатов, среда не содержит ионов хлора.

Информация о механизмах влияния наночастиц на клетки крови человека позволит сконструировать наночастицы, обладающие оптимальными характеристиками для усиления сигнала КР и не оказывающие деструктивного влияния на клетки. В связи с этим целью данной работы является определение возможных механизмов влияния гидрозолей серебра на мембрану эритроцита.

## 2. Материалы и методы

Гидрозоль серебра (НЧ 1) получали по методу, описанному в работе [5]. Данный метод основан на восстановлении серебра из нитрата серебра в щелочной среде при помощи гидрохлорида гидросиламина. Концентрация серебра в коллоидном растворе по нитрату составляла 1 мМ. Гидрозоли серебра (НЧ 2 и НЧ 3) были получены в два этапа: сначала были синтезированы затравки с характерным размером частиц 10 нм восстановлением ионов серебра боргидридом натрия  $\text{NaBH}_4$  (НЧ 2). В последующем полученные затравки вводились в реакционную смесь, в которой проводили восстановление нитрата серебра аскорбиновой кислотой в присутствии поливинилпироллидона. В результате полученные частицы имели форму пластинок (НЧ 3). Для характеристики полученных НЧ серебра были использованы методы ПЭМ (LEO912 AB OMEGA, Carl Zeiss) и динамического светорассеяния (Zetasizer nano ZS, Malvern, UK).

Антиоксидантную способность гидрозолей серебра (НЧ 1) определяли по их способности восстанавливать железо. Данный метод (метод FRAP) основан на измерении образования восстановленного комплекса железа с 2,4,6-трипиредилтриазином, поглощающего при 593 нм. Измерения проводятся в ацетатном буфере при pH=3,6. Пробы готовили следующим образом: к 3мл раствора FRAP добавляли 100мкл коллоидов и 300мкл воды. Производили измерения образцов при длине волны 593 нм против образца без коллоидов течение 10 минут после добавления коллоидов.

Морфологию эритроцитов исследовали методом световой микроскопии. Эритроциты фиксировали 0.1% глутаровым альдегидом (Sigma, USA) [7]. После отмывки фиксирующего агента суспензию клеток наносили в виде мазка на предметное стекло и фотографировали при помощи светового микроскопа (Axioplan, Zeiss).

Гемолитическое действие НЧ исследовали путем подсчета количества клеток в камере Горяева. Для этого кровь разводили в 100 раз в гипертоническом буфере (буфер А, мольное соотношение: 241.67 NaCl, 8.33 KCl, 1.67 CaCl<sub>2</sub>, 1.67 MgSO<sub>4</sub>, 6.67 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1.67 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O или его аналог, в котором все хлориды заменены на соответствующие нитраты) и смешивали с соответствующим количеством раствора наночастиц (объемные отношения раствора наночастиц к суспензии эритроцитов составляли 2:3, полученная суспензия была изотонична плазме крови и не вызывала гипотонического гемолиза эритроцитов), после чего помещали в камеру Горяева. Контролем служили пробы эритроцитов в изотоническом буфере А (мольное соотношение: 145 NaCl, 5 KCl, 1 CaCl<sub>2</sub>, 1 MgSO<sub>4</sub>, 4 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> × 12H<sub>2</sub>O, 1 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> × 2H<sub>2</sub>O) без добавления НЧ. Была определена концентрация неразрушенных эритроцитов в пробах при различных временах инкубации с НЧ.

### 3. Результаты и обсуждения

На рис. 1а представлены микрофотографии полученных НЧ 1. Видно, что частицы имеют в основном сферическую форму, встречаются также и эллипсоидные и палочкообразные НЧ. На рис. 1б показано распределение НЧ по размерам, полученное методами ПЭМ (гистограмма) и методом динамического светорассеяния (врезка). Видно, что размеры НЧ имеют бимодальное распределение, имеется фракция мелких НЧ со средним диаметром порядка 10 нм, и более крупных — средний диаметр около 40–50 нм.

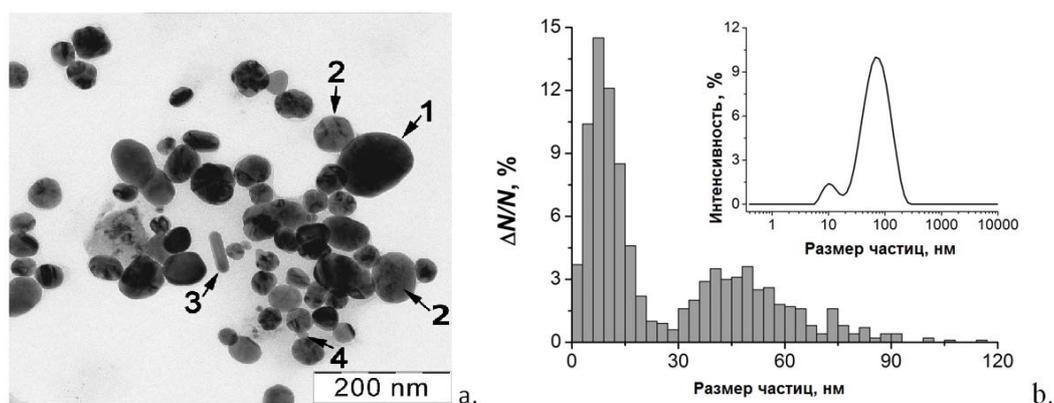


РИС. 1. Характеристики ансамбля наночастиц серебра. (а) ПЭМ изображение сферических наночастиц, приготовленных по методу Леопольда и Лендла. (б) Распределение частиц по размеру

Для того, чтобы выяснить обладают ли коллоидные растворы серебра потенциально про- или антиоксидантными свойствами проводили определение антиоксидантной активности коллоидных растворов методом измерения их способности восстанавливать железо (FRAP) [6].

На рис. 2 представлены типичные кривые кинетики образования Fe(II) комплекса с трипиридилтриазином при добавлении коллоидного раствора серебра (1), (проба 1), и при добавлении раствора, который содержал все компоненты, которые используются для приготовления коллоидного раствора серебра кроме гидроксилamina (2), (проба 2). Полученные

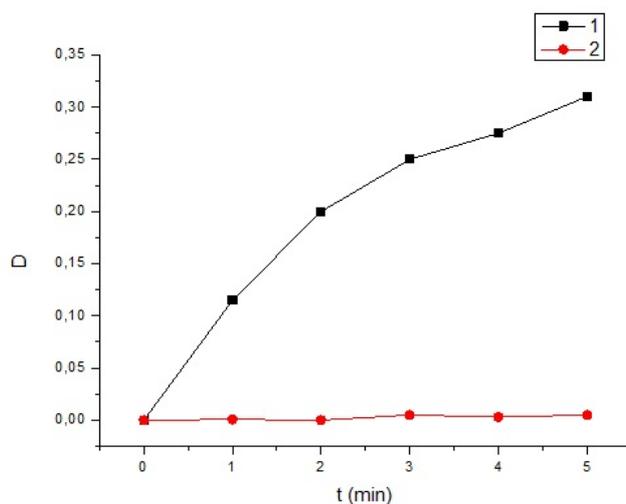


Рис. 2. Кинетические кривые образования Fe(II) комплекса с трипиридилтриазином в пробах 1 и 2

нами данные позволяют объяснить полученные в более ранних работах результаты [1], где было показано, что НЧ, синтезированные по методу [5], вызывают уменьшение спонтанного гемолиза и не оказывают значительного влияния на морфологию эритроцитов. Мембранотропное и гемолитическое действие НЧ серебра могут вносить вклад остатки продуктов реакции, используемых при синтезе НЧ.

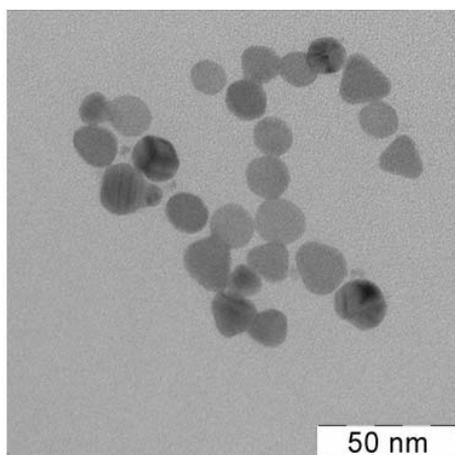


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ наночастиц в форме пластинок (НЧ 3)

Роль ионов серебра в гемолитическом действии НЧ серебра была исследована на примере НЧ, синтезированных в ходе двухстадийного процесса. Наночастицы были получены в два этапа: сначала были синтезированы затравки с характерным размером частиц 10 нм восстановлением ионов  $\text{Ag}^+$   $\text{NaBH}_4$  (НЧ 2). В последующем полученные затравки подверглись дальнейшему восстановлению аскорбиновой кислотой. В результате полученные частицы имели форму пластинок (НЧ 3) (рис. 3).

Широко обсуждаемым механизмом повреждающего действия НЧ серебра на живые клетки является диссоциация с поверхности НЧ ионов серебра и вызываемые ими повреждения белков, а также генерация активных форм кислорода. В то же время в растворе для инкубации клеток, как правило, содержатся ионы хлора, которые могут связывать ионы

серебра и вызывать таким образом снижение их концентрации в растворе. Для того, чтобы исследовать токсическое действие различных по форме НЧ — сферических НЧ 2 и НЧ 3, имеющих форму пластинок, окруженных «шубой» из ионов хлора и без нее на эритроциты млекопитающих были подобраны специальные условия инкубации клеток в растворах, не содержащих ионов хлора. В качестве ионов, замещающих хлорид-анион, вызывающих агрегацию НЧ серебра, нами были выбраны нитрат-анион и ацетат-анион, которые используются для приготовления сред инкубации эритроцитов в случаях, когда присутствие ионов хлора нежелательно. В буфере, содержащем ацетат-анион, наблюдался высокий уровень спонтанного гемолиза (данные не представлены), поэтому для исследований был выбран буфер, содержащий нитраты.

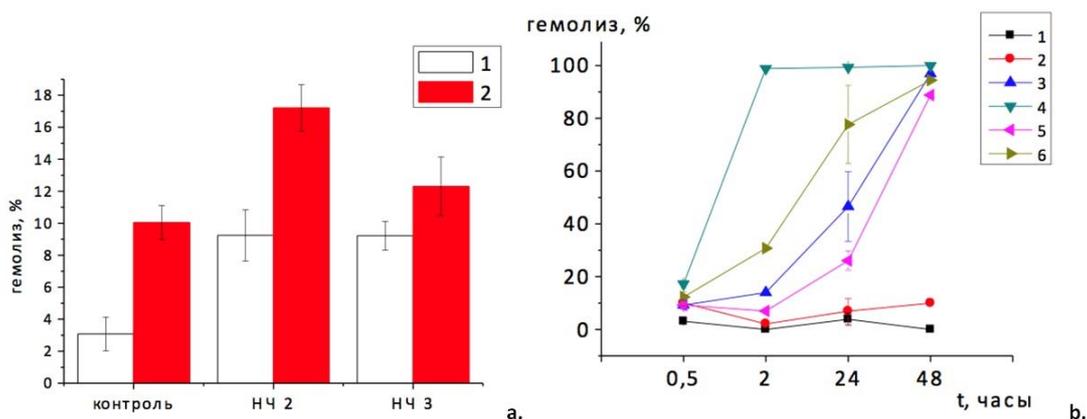


РИС. 4. Влияние НЧ 2 и НЧ 3 на эритроциты. (а) Гемолиз эритроцитов при действии НЧ 2 и НЧ 3 в течение 30 мин: 1 — в буфере А, 2 — в нитрат-содержащем буфере. (б) Динамика гемолиза при воздействии НЧ 2 и НЧ 3, 1 — контроль в буфере А, 2 — контроль в нитрат-содержащем буфере, 3 — НЧ 2 в буфере А, 4 — НЧ 2 в нитрат-содержащем буфере, 5 — НЧ 3 в буфере А, 6 — НЧ 3 в нитрат-содержащем буфере

В нитрат-содержащем буфере содержалось несколько большее количество эхиноцитов, чем в буфере Аллена. Добавление НЧ 2 несколько меняет морфологическую картину как в буфере Аллена, так и — в большей степени — в буфере, содержащем нитраты. Наблюдается образование стоматоцитов и, в случае нитрат-содержащего буфера — сфероцитов, являющихся предлитическими формами клеток. При добавлении НЧ 3, имеющих форму пластинок, форма клеток в буфере Аллена близка к нормальной, в то время как в нитрат-содержащем буфере наблюдается большое количество стоматоцитов и сфероцитов.

На рис. 4. представлены значения величины гемолиза, полученные методом подсчета клеток в камере Горяева. Видно, что наименьшие значения гемолиза наблюдаются в пробе без НЧ в буфере Аллена, в то время как буфер, содержащий нитраты, вызывает небольшой гемолиз. Наибольшие значения гемолиза наблюдаются при добавлении НЧ 2 в нитрат-содержащем буфере. По-видимому, это связано с тем, что гемолитическое действие оказывают ионы серебра, в хлорид-содержащем буфере они связываются ионами хлора, в то время как в буфере, где ионы хлора заменены на нитрат-ионы, остаются свободными. Добавление НЧ 3 в виде пластинок в нитрат-содержащем буфере вызывает меньший гемолиз, чем добавление НЧ 2. Это может быть связано с меньшими размерами НЧ 2 и, соответственно, с большей площадью поверхности и большей концентраций диссоциирующих с поверхности ионов серебра. В хлорид-содержащем буфере (буфере Аллена) добавление как НЧ 2, так и НЧ 3 в виде пластинок вызывает небольшой гемолиз.

Результаты морфологического анализа частично соответствуют результатам исследования гемолиза: наибольшие изменения морфологии наблюдаются при действии НЧ 2 в нитрат-содержащем буфере. В то же время большое количество модифицированных клеток наблюдается и при действии НЧ 3, в то время как гемолиз в этом случае близок к контрольным значениям.

#### 4. Выводы

Таким образом, показано, что хотя исследованные НЧ 1 не вызывают изменений морфологии и свойств эритроцитов, за исключением увеличения устойчивости к спонтанному гемолизу, они могут оказывать антиоксидантное действие вследствие наличия остатков восстановителя в среде. Максимальное повреждение клеток наблюдается при добавлении НЧ 2 в нитрат-содержащем буфере (не содержащем ионы  $\text{Cl}^-$ ). Поскольку повреждение клеток при добавлении НЧ в буфере, содержащем нитраты, более выражено, по-видимому, повреждающее воздействие вызывают диссоциирующие с поверхности НЧ ионы серебра, которые в случае хлорид-содержащего буфера могут частично связываться ионами хлора.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 10-04-00835-а и 11-03-00761-а в рамках Программы приоритетного развития МГУ.*

#### Литература

- [1] N.A. Brazhe, S. Abdali, A.R. Brazhe, O.G. Luneva, N.Y. Bryzgalova, E.Y. Parshina, O.V. Sosnovtseva, G.V. Maksimov. New insight into erythrocyte through in vivo surface enhanced Raman spectroscopy. // *Biophysical J.* — 2009. — V. 97, № 12. — P. 3206–3214.
- [2] K.J. Kim, W.S. Sung, B.K. Suh, S.K. Moon, J.S. Choi, J.G. Kim, D.G. Lee, Antifungal activity and mode of action of silver nano-particles on *Candida albicans* // *Biometals.* — 2009. — V. 22. — P. 235–242.
- [3] N. Leopold, B. Lendl. A new method for fast preparation of highly surface-enhanced raman scattering (SERS) active silver colloids at room temperature by reduction of silver nitrate with hydroxylamine hydrochloride // *J. Phys. Chem.* — 2003. — B 107. — P. 5723–5727.
- [4] M. Sopjani, M. Föllner, J. Haendeler, F. Götz, F. Langa. Silver ion-induced suicidal erythrocyte death // *J. Appl. Toxicol.* — 2009. — V. 29. — P. 531–536.
- [5] I.F. Benzie, J.J. Strain: The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of “antioxidant power”: the FRAP assay. // *Analytical Biochemistry.* — 1996. — V. 239. — P. 70–76.
- [6] Г.В. Максимов, Н.А. Браже, А.И. Юсипович, Е.Ю. Паршина, О.В. Родненков, А.Б. Рубин, Г.Г. Левин, В.А. Быков. Использование наночастиц для исследования конформаций примембранного гемоглобина // *Биофизика.* — 2011. — Т. 56. — С. 1099–1104.
- [7] Е.Ю. Паршина, Л.Я. Гендель, А.Б. Рубин. Влияние новых гибридных антиоксидантов — ихфанов — на морфологию эритроцитов // *Биофизика.* — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 1094–1098

### INFLUENCE OF SILVER HYDROSOLS ON STRUCTURAL INTEGRITY OF ERYTHROCYTES

A. S. Sarycheva<sup>1</sup>, E. Yu. Parshina<sup>2</sup>, A. A. Baydjanov<sup>2</sup>,  
A. A. Semenova<sup>1</sup>, E. A. Goodilin<sup>1,3</sup>, G. V. Maximov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Department of Biology <sup>3</sup>Chemistry department,  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The paper analyses the effect of silver nanoparticles on structural integrity of erythrocytes in hemolysis depending on nanoparticle size and morphology. It is shown that smaller nanoparticles might cause erythrocyte destruction while chloride ions seem to slow down such a process.

**Keywords:** silver metal nanoparticles, erythrocyte, toxicity, hemolysis, FRAP method.

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИОКСИД ЦЕРИЯ ПОВЫШАЕТ ФУНКЦИОНАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ РЕПРОДУКТИВНОЙ СИСТЕМЫ СТАРЕЮЩИХ САМЦОВ КРЫС

Н. Я. Спивак<sup>1,2</sup>, Н. Д. Носенко<sup>3</sup>, Н. М. Жолобак<sup>1</sup>, А. Б. Щербаков<sup>1</sup>, А. Г. Резников<sup>3</sup>,  
О. С. Иванова<sup>4</sup>, В. К. Иванов<sup>4,5</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Институт микробиологии и вирусологии им. Д. К. Заболотного НАН Украины,  
Киев, Украина

<sup>2</sup>ООО «ДиаПрофМед», Киев, Украина

<sup>3</sup>Институт эндокринологии и обмена веществ им. В. П. Комиссаренко НАМН Украины,  
Киев, Украина

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>5</sup>Факультет наук о материалах, Химический факультет,

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

van@igic.ras.ru

### PACS 87.85.Rs

Исследовано влияние нанокристаллического диоксида церия (НДЦ) на состояние репродуктивной системы у стареющих самцов крыс. Показано, что введение стареющим самцам НДЦ в дозе 1 мг/кг в течение 10 дней значительно повышает уровень тестостерона, количество сперматозоидов и количество детенышей в приплоде, рожденных половозрелыми интактными самками. При этом в опытной группе физическое и половое развитие их потомков не отличались от контроля.

**Ключевые слова:** Ключевые слова: нанокристаллический диоксид церия, самцы крыс, тестостерон, сперматозоиды.

### 1. Введение

Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) — полифункциональный материал, перспективный для использования в области катализа, сенсорики, защитных покрытий, а также в области биологии и медицины [1, 2]. Систематические сведения о биологической активности НДЦ в настоящее время отсутствуют. Тем не менее, многочисленные сообщения свидетельствуют о чрезвычайно высокой перспективности биомедицинских приложений НДЦ. Помимо нейропротекторного действия НДЦ, известна его антиоксидантная активность, а также способность значительно повышать жизнедеятельность клеток головного мозга (астроциты, нейроны, микроглиальные клетки и олигодендроциты); показана возможность использования НДЦ для профилактики осложнений радиотерапии некоторых онкозаболеваний [3, 4]. Следует отметить, что области применения НДЦ не ограничиваются только приведенными выше примерами. Так, нами впервые установлена антивирусная активность НДЦ на моделях РНК- и ДНК-содержащих вирусов [5, 6], а также его способность усиливать антивирусную активность интерферона- $\alpha$  [7].

В процессе изучения биологической активности НДЦ нами отмечено улучшение физиологического состояния экспериментальных животных, особенно стареющих особей.

В работе [8] мы показали положительное влияние НДЦ на созревание ооцитов и жизнеспособность фолликулярных клеток у стареющих самок мышей. С целью уточнения причин наблюдаемого явления в настоящей работе проведены исследования по влиянию НДЦ на состояние репродуктивной системы у стареющих самцов крыс. Работа была выполнена в соответствии с условиями Европейской конвенции по защите позвоночных животных, используемых в экспериментальных и других научных целях.

## 2. Материалы и методы

**Животные:** использовали 26 крыс-самцов (Вистар) в возрасте 18 мес (масса тела 380–440 г). Животные содержались в стандартных условиях вивария при естественном освещении и рационе, рекомендованном для данного вида животных. Исследования проведены в зимне-весенний период (февраль–май).

**Золь НДЦ:** 0,1 М коллоидный раствор диоксида церия получен по методике [9]. К 200 мл раствора, содержащего 3,26 г  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $\sim 0,01$  М) добавляли 1,5 г лимонной кислоты ( $\sim 0,0075$  М) и доводили рН до  $\sim 10,0$  водным раствором аммиака (3М). Полученный светло-коричневый раствор кипятили с обратным холодильником в течение 8 ч, после чего доводили до рН  $\sim 4,5$  0,01 М азотной кислотой. Наночастицы диоксида церия отделяли декантацией и несколько раз промывали на фильтре. Осадок переносили в колбу, растворяли в 100 мл воды и доводили рН до  $\sim 9$  водным раствором аммиака. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции (микроскоп Leo 912 AB Omega, увеличение до  $\times 500000$ ), полученные наночастицы являются кристаллическими, характеризуются высокой монодисперсностью и имеют размер 2,5–3 нм.

Золь НДЦ (1 мМ или 100 мМ) вводили животным в дозе 1 или 100 мг/кг массы тела через металлический зонд в желудок ежедневно на протяжении 10 суток. Для определения возможного токсического действия НДЦ оценивали общее состояние животных, взвешивали их до введения препарата, а также через 5 и 10 дней. Эвтаназию животных проводили быстрой декапитацией под легким эфирным наркозом через 24 ч после последнего введения препарата. Извлекали и взвешивали органы половой системы, надпочечники, почки, селезенку. Кровь собирали в гепаринизированные пробирки и отделяли плазму для определения уровня тестостерона радиоиммунологическим методом с использованием набора реагентов «RIA Testosterone direct» (Immunotech, Франция).

У животных контрольной и опытных групп в придатках семенников (эпидидимусах) по стандартной методике [10] определяли количество сперматозоидов, исследовали их морфологию и способность к оплодотворению.

Для изучения оплодотворяющей способности стареющих самцов контрольной группы и животных, получавших НДЦ в дозе 1 мг/кг (по 4 самца в каждой группе), к каждому из них подсаживали двух интактных половозрелых самок крыс (масса тела 180–200 г), которые пребывали в стадии эструса. Самок, у которых выявляли сперматозоиды в вагинальных мазках, взятых утром следующего дня после спаривания (1-й день беременности), отсаживали поодиночке в отдельные клетки и оставляли до родов. После родов подсчитывали общее количество крысят в приплоде (отдельно количество самок и самцов в каждом приплоде), взвешивали их на десятый день после рождения.

У полученного потомства определяли показатели физического развития: массу тела, время открывания глаз, отлипание ушных раковин, появление первого волосяного покрова. В более отдаленные сроки жизни проводили определение параметров полового созревания у молодых самцов (опускание семенников) и самок (открытие вагины).

Статистическую обработку результатов экспериментов проводили с использованием критерия  $t$  Стьюдента.

ТАБЛИЦА 1. Влияние 10-дневного введения золя НДЦ на массу половых органов стареющих самцов крыс ( $M \pm m$ ,  $n = 6$ )

| Исследуемый показатель              | Контроль   | НДЦ, 1 мг/кг | НДЦ, 100 мг/кг |
|-------------------------------------|------------|--------------|----------------|
| Масса тела, г                       | 361,7±25,2 | 338,6±14,6   | 351,7±19,7     |
| Семенники, г/100г м.т.              | 0,92±0,06  | 1,01±0,03    | 0,98±0,03      |
| Семенные пузырьки, мг/100 г м.т.    | 130,7±6,8  | 141,1±8,8    | 137,7±7,6      |
| Вентральная простата, мг/100 г м.т. | 107,2±10,6 | 135,6±6,0*   | 117,4±15,1     |
| Эпидидимис, мг/100 г м.т.           | 285,2±22,9 | 313,1±13,1   | 314,5±11,6     |
| Коагулирующая железа, мг/100 г м.т. | 60,9±4,0   | 57,6±4,2     | 56,9±8,3       |

Примечание: \* $P < 0,05$  в сравнении с контролем.

### 3. Результаты исследований и обсуждение

В результате изучения влияния НДЦ на морфофункциональное состояние репродуктивной системы стареющих самцов крыс установлено, что масса тела животных после 10-дневного курса введения НДЦ (по 1 или 100 мг/кг ежедневно) не отличалась от показателей контрольных животных. Двигательная активность, внешний вид, потребление воды и пищи были одинаковыми во всех группах, что свидетельствует об отсутствии токсического эффекта НДЦ на организм животных в данных условиях.

При анализе массы органов половой системы установлено, что применение НДЦ в дозе 100 мг/кг ежедневно в течение 10 дней не вызывало изменений массы органов половой системы. В то же время, введение меньшей дозы НДЦ (1 мг/кг) достоверно увеличивало (на 25,6 %) массу вентральной доли простаты по сравнению с контролем (табл. 1).

Следует также отметить, что масса надпочечников, почек и селезенки при использовании обеих концентраций НДЦ не отличалась от контрольных показателей.

Определение уровня тестостерона в плазме крови животных показало, что в контрольной группе индивидуальные значения содержания гормона колебались от 1,9 до 4,6 нмоль/л (при среднем значении 2,64 нмоль/л), что соответствовало возрастному снижению уровня гормона у стареющих самцов крыс. При 10-дневном введении НДЦ в дозе 100 мг/кг не отмечали существенных изменений уровня тестостерона в плазме крови животных (индивидуальные колебания 0,96–4,87 нмоль/л; среднее 2,66 нмоль/л). В то же время использование меньшей дозы НДЦ (1 мг/кг) приводило к двукратному повышению уровня гормона по сравнению с контрольными животными, а также животными, получавшими НДЦ в дозе 100 мг/кг (табл. 2). При этом следует отметить, что практически у всех животных, которым в течение 10 дней ежедневно вводили 1 мг/кг золя НДЦ (у 5 из 6), отмечали статистически достоверное повышение уровня тестостерона в плазме крови (диапазон колебаний составлял от 4,42 до 12,1 нмоль/л, среднее значение  $6,35 \pm 1,46$  нмоль,  $P < 0,05$ ); только в одном случае уровень тестостерона составил 1,52 нмоль/л.

При определении количества сперматозоидов в перфузатах эпидидимусов опытных и контрольных животных установлено, что 10-дневное введение НДЦ в дозе 1 мг/кг приводило к значительному (достоверному) повышению их количества (на 25,5%) по сравнению с контролем ( $P < 0,05$ ). В группе животных, получавших НДЦ в дозе 100 мг/кг (табл. 3), достоверного увеличения количества сперматозоидов не зарегистрировано.

ТАБЛИЦА 2. Влияние 10-дневного введения золя НДЦ на уровень тестостерона в плазме крови крыс ( $M \pm m$ ,  $n = 6$ )

| п/п | Группы животных | Уровень тестостерона, нмоль/л |
|-----|-----------------|-------------------------------|
| 1   | Контроль        | 2,64±0,40 (1,90–4,60)         |
| 2   | НДЦ 1 мг/кг     | 5,55±1,40 (1,52–12,10)        |
| 3   | НДЦ 100 мг/кг   | 2,66±0,78 (0,96–4,87)         |

Примечание: здесь и в табл. 3 в скобках указан диапазон колебаний индивидуальных значений.

ТАБЛИЦА 3. Влияние 10-дневного введения золя НДЦ на количество сперматозоидов (млн/мл) в перфузатах эпидидимусов стареющих самцов крыс ( $M \pm m$ ,  $n = 6$ )

| п/п | Группы животных | Концентрация сперматозоидов, млн/мл |
|-----|-----------------|-------------------------------------|
| 1   | Контроль        | 71,3±3,5 (68–83)                    |
| 2   | НДЦ 1 мг/кг     | 89,5±6,8* (67–114)                  |
| 3   | НДЦ 100 мг/кг   | 83,5±5,1 (68–100)                   |

Примечание: \* $P < 0,05$  в сравнении с контролем.

При морфологическом анализе сперматозоидов самцов крыс опытных и контрольной групп (в среднем по 200 сперматозоидов в каждом мазке) не отмечали патологии головок сперматозоидов, редко (1,35–2,1%) встречалась патология шейки (неправильный угол соединения с головкой или отрыв головки от шейки) и хвоста (3,9–12,4%).

При определении оплодотворяющей способности стареющих самцов, которые получали НДЦ в дозе 1 мг/кг на протяжении 10 дней, установлено, что беременность у подсаженных к ним интактных самок протекала нормально и составила 22 суток, потомство рождалось живым, летальность в первые 2 недели после рождения отсутствовала.

У самок, которых спаривали с самцами контрольной группы, в среднем рождалось по 5 животных в приплоде. В то же время, у самок, оплодотворенных стареющими самцами опытной группы (доза НДЦ — 1 мг/кг), рождалось в среднем по 10 животных, что вдвое больше, чем у самок контрольной группы. При этом следует отметить, что в контрольной и опытной группах разделение по полу (самцы:самки) было соответственно 1,9:1 и 1,3:1. То есть самцов в потомстве опытной группы ( $n = 17$ ) было почти в 1,5 раза меньше, чем в контрольной ( $n = 25$ ). Что же касается физического развития потомства в контрольной и опытной группах, то оказалось, что животные, которые были рождены в опытной группе, в среднем имели меньшую массу тела при рождении. Очевидно, это обусловлено тем, что в приплоде рождалось в 2 раза больше животных. В то же время, все остальные параметры физического и полового развития потомства самок, которых оплодотворяли самцы контрольной и опытной групп (отхождение ушных раковин, открытие глаз, прорезывание резцов, появление волосяного покрова, опускание семенников у самцов и открытие вагины у самок), практически не отличались.

#### 4. Заключение

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что введение стареющим самцам НДЦ в дозе 1 мг/кг в течение 10 дней значительно повышает уровень тестостерона,

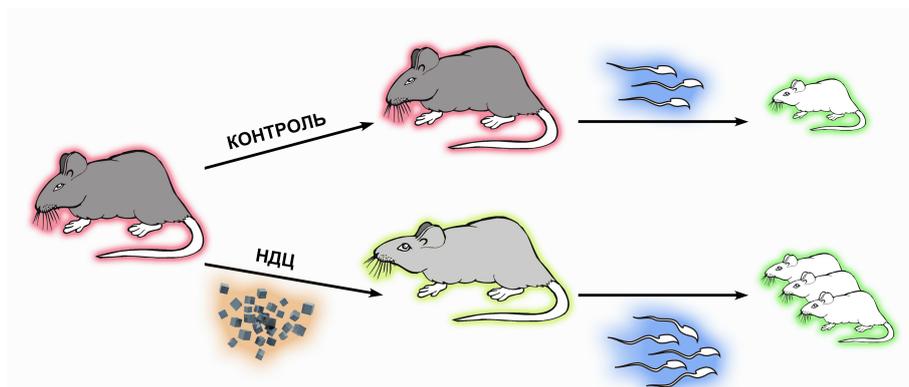


РИС. 1. Нанокристаллический диоксид церия (НДЦ) повышает функциональную активность репродуктивной системы стареющих самцов крыс

количество сперматозоидов и количество детенышей в приплоде, рожденных половозрелыми интактными самками (см. рис. 1). При этом в опытной группе физическое и половое развитие их потомков не отличались от контроля. Дальнейшие исследования влияния НДЦ на функциональную активность репродуктивной системы у стареющих самцов и самок позволят ответить на вопросы, связанные с механизмом его действия, найти оптимальные схемы введения, определить продолжительность наблюдаемых эффектов и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного агентства по вопросам науки, инноваций и информатизации Украины проекта «Разработка, создание и испытания композитных наноматериалов на основе наночастиц диоксида церия», а также РФФИ (11-02-01103 и 11-03-00828) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

Авторы благодарны сотрудникам ГУ Институт эндокринологии и обмена веществ им. В.П. Комиссаренко НАМН Украины Поляковой Л.И., Сеницыну П.В., Лимаревой А.А. за помощь в проведении экспериментов.

## Литература

- [1] Щербаков А.Б., Иванов В.К., и др. Нанокристаллический диоксид церия — перспективный материал для биомедицинского применения // Биофизика. — 2011. — Т. 56, № 6. — С. 995–1015.
- [2] Hirst S.M., Karakoti A., et al. Bio-distribution and In Vivo Antioxidant Effects of Cerium Oxide Nanoparticles in Mice // Environmental Toxicology. — 2011. — V. 26. — DOI 10.1002/tox.20704.
- [3] Colon J., Hsieh N., et al. Cerium oxide nanoparticles protect gastrointestinal epithelium from radiation-induced damage by reduction of reactive oxygen species and upregulation of superoxide dismutase 2 // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. — 2010. — V. 6. No. 5. — P. 698–705.
- [4] Baker C.H. Radiation Protection with Nanoparticles. In: Nanomedicine in Health and Disease. Eds: Hunter R.J., Preedy V.R. — Science Publishers, 2011. — 448 p.
- [5] Жолобак Н.М., Олевинская З.М., и др. Антивирусное действие наночастиц диоксида церия, стабилизированных низкомолекулярной полиакриловой кислотой // Мікробіол. журн. — 2010. — Т. 72. № 3. — С. 42–47.
- [6] Zhlobak N., Sherbakov A., et al. Antiviral effectivity of ceria colloid solutions // Antiviral Research, Twenty-Fourth International Conference on Antiviral Research, Sofia, Bulgaria, 2011. — V. 90, No. 2. — P. A67.
- [7] Жолобак Н.М., Кривохатская Л.Д., и др. Влияние нанокристаллического диоксида церия на активность препарата лаферон-фармбиотек // Сборник трудов конференции «Нанотехнологии в онкологии, 2010», Москва, 30 октября 2010.
- [8] Spivak N.Ya., Shepel E.A., et al. Ceria nanoparticles boost activity of aged murine oocytes // Nano Biomed Eng. — 2012. — V. 4, No. 4. — P. 188.

- [9] Иванов В.К., Полежаева О.С., и др. Синтез и исследование термической устойчивости золь нанокристаллического диоксида церия стабилизированных лимонной и полиакриловыми кислотами // Журнал неорганической химии. — 2010. — Т. 55, № 3. — С. 368–373.
- [10] Сапоцкий И.В., Фоменко В.Н., и др. Методы экспериментального исследования по установлению порогов действия промышленных ядов на генеративную функцию с целью гигиенического нормирования. Метод. рекомендации. — МЗ СССР, М., 1978. — 36 с.

**THE NANOCRYSTALLINE CERIUM DIOXIDE RAISES THE FUNCTIONAL ACTIVITY OF GENESIAL SYSTEM OF AGEING MALES OF RATS**

N. Ya. Spivak<sup>1,2</sup>, N. D. Nosenko<sup>3</sup>, N. M. Zholobak<sup>1</sup>, A. B. Shcherbakov<sup>1</sup>, A. G. Reznikov<sup>3</sup>,  
O. S. Ivanova<sup>4</sup>, V. K. Ivanov<sup>4,5</sup>, Yu. D. Tretyakov<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>D. K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>"DiaProphMed" Ltd, Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup>V. P. Komissarenko Institute of Endocrinology and Metabolism of National Academy of Medical Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>4</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>5</sup>Department of Materials Science, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Effect of a nanocrystalline cerium dioxide (nanoceria) on the reproductive system of elderly male rats has been studied. It was shown that nanoceria administration (1 mg/kg for 10 days) considerably increases testosterone level, quantity of spermatozoa and quantity of rat cubs in the litter born by pubertal intact females. Physical and sexual development of rat cubs in the test group did not differ from the control.

**Keywords:** nanocrystalline cerium dioxide, male rats, testosterone, spermatozoa.

## ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Д. О. Гиль<sup>1</sup>, Е. А. Долгополова<sup>1</sup>, Т. О. Шекунова<sup>1</sup>, А. А. Садовников<sup>2</sup>,  
О. С. Иванова<sup>3</sup>, В. К. Иванов<sup>1,3</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, <sup>2</sup>Химический факультет,

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

gildima2@gmail.com, dolgopolova.e.a@gmail.com, tasiok@mail.ru,  
trinki13@gmail.com, runetta05@mail.ru, van@igic.ras.ru

Сведения о фотокаталитической активности нанодисперсного диоксида церия и материалов на его основе являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу, при этом фотокаталитические свойства нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор остаются неизученными. В настоящей работе выполнен синтез и впервые изучены фотокаталитическая активность нанодисперсных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  ( $x = 0, 1; 0, 15; 0, 2$ ) в модельной реакции фоторазложения красителя кристаллического фиолетового.

**Ключевые слова:** нанокристаллический диоксид церия, твердые растворы, фотокаталитическая активность, фотопротекторные свойства.

### 1. Введение

Фотокаталитическое окисление является одним из наиболее перспективных методов удаления органических и биологических загрязнений. Наиболее часто в качестве фотокатализаторов используют диоксид титана и материалы на его основе, что обусловлено их уникальными свойствами, в частности, высокой фотоактивностью, химической устойчивостью, сравнительно низкой стоимостью и т.д. [1]. Эти материалы применяют также для фоторазложения воды, конверсии диоксида углерода, они входят в состав самоочищающихся покрытий и т.д.

Использование материалов на основе  $\text{TiO}_2$  в качестве УФ-фильтров в составе солнцезащитной косметики в силу их высокой фотокаталитической активности (ФКА) имеет целый ряд ограничений. В частности, известно, что диоксид титана является фототоксичным вследствие образования активных форм кислорода при его облучении солнечным светом [2]. В связи с этим, в последние годы ведется активный поиск альтернативных широкозонных полупроводниковых материалов, которые могут быть использованы в качестве УФ-защитных компонентов в солнцезащитной косметике. Подобные материалы должны обладать определенным комплексом характеристик, включая низкую фотокаталитическую активность, высокую химическую устойчивость, биологическую инертность и т.д. [3]

Твердые растворы на основе диоксида церия являются перспективными материалами для использования в качестве УФ-фильтров [4]. Зонные структуры этих соединений и диоксида титана достаточно схожи, в связи с чем они могут эффективно поглощать ультрафиолетовую часть солнечного спектра. В то же время, характерная для таких твердых растворов высокая кислородная нестехиометрия, дополнительно увеличивающаяся при переходе в нанокристаллическое состояние, позволяет предположить существенно меньшую

ТАБЛИЦА 1. Обозначения исследуемых образцов

| Название образца | Продолжительность ГТМВ обработки, мин | Номинальная степень замещения, ( $x$ ) |
|------------------|---------------------------------------|--|
| Gd0.1-15         | 15                                    | 0,1                                    |
| Gd0.1-30         | 30                                    | 0,1                                    |
| Gd0.1-45         | 45                                    | 0,1                                    |
| Gd0.1-60         | 60                                    | 0,1                                    |
| Gd0.15-15        | 15                                    | 0,15                                   |
| Gd0.15-30        | 30                                    | 0,15                                   |
| Gd0.15-45        | 45                                    | 0,15                                   |
| Gd0.15-60        | 60                                    | 0,15                                   |
| Gd0.2-15         | 15                                    | 0,2                                    |
| Gd0.2-30         | 30                                    | 0,2                                    |
| Gd0.2-45         | 45                                    | 0,2                                    |
| Gd0.2-60         | 60                                    | 0,2                                    |

по сравнению с  $\text{TiO}_2$  подвижность свободных носителей зарядов и время их жизни. Следовательно фотокаталитическая активность указанных материалов должна быть также существенно снижена [4]. Тем не менее, к настоящему времени данные о ФКА  $\text{CeO}_2$  являются крайне фрагментарными и зачастую противоречат друг другу; более того фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия до сих пор не были изучены.

В связи с этим, целью данной работы явилось исследование фотокаталитической активности нанокристаллического диоксида церия и гадолиний-содержащих твердых растворов на его основе ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ ).

## 2. Экспериментальная часть

Синтез твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 10; 0, 15; 0, 20$ ) проводили из смешанных водных растворов, содержащих гексанитроцерат (IV) аммония, нитрат гадолиния и гексаметиленetetрамин (ГМТА), при этом мольное соотношение реагентов составляло  $\text{Ce}:\text{Gd}:\text{ГМТА} = (1 - x) : x : 2, 5$ . Концентрация ГМТА составляла 0,0151–0,0153 М. Растворы помещали в тефлоновые автоклавы объемом 100 мл и подвергали гидротермально-микроволновой (ГТМВ) обработке при 180 °С в течение 15, 30, 45 и 60 мин. После завершения синтеза автоклавы охлаждали на воздухе, полученные осадки отделяли центрифугированием, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в течение 8 ч при 60 °С. Согласно полученным литературным данным, использованный нами метод позволяет получать нанодисперсные материалы, характеризующихся различным размером частиц. Обозначения образцов, полученных в ходе выполнения работы, приведены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра 1–2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JCPDS. Рентгенографический метод (РГА) использовали для определения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Вклад микронапряжений в уширение дифракционных максимумов не учитывали. Уточнение параметров элементарной ячейки исследуемых образцов по методу Ритвельда проводили с использованием программного обеспечения JANA2000. Профиль рентгеновских пиков описывали псевдо-функцией Фойгта в интервале 10–120 °2 $\theta$  с учетом немонахроматичности рентгеновского излучения.

Рамановские спектры регистрировали с использованием спектрофотометра Renishaw inVia Reflex при длине волны возбуждения — 514 нм.

Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до 500000 $\times$ , при получении изображений электронной дифракции (ЭД) применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0,4 мкм.

Для определения фотокаталитической активности полученных образцов твердых растворов на основе диоксида церия была использована модельная реакция фотодегградации кристаллического фиолетового в водной среде. Выбор этого красителя обусловлен, прежде всего, его интенсивной окраской, а также низкой химической стабильностью при облучении светом. С целью корректного учета стадии адсорбции красителя исследование ФКА образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  проводили в три этапа:

1. Подготовка суспензии. К навеске исследуемого образца добавляли 2 мл воды, после чего проводили перемешивание полученной смеси в течение 45 мин для образования однородной суспензии.
2. Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора. К полученной суспензии добавляли водный раствор красителя кристаллический фиолетовый. Суспензию интенсивно перемешивали в темноте в течение 45 мин для предотвращения возможности протекания реакции фотокаталитического разложения красителя на свету и для установления равновесия адсорбции–десорбции.
3. Измерение фотокаталитической активности. После установления равновесия адсорбции–десорбции проводили облучение суспензии диоксида церия с помощью дейтерий-галогеновой лампы Ocean Optics НРХ-2000. Спектрофотометрический анализ суспензии проводили с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000. Концентрацию красителя рассчитывали по значению оптической плотности в максимуме поглощения ( $\lambda=598$  нм) с вычетом фонового поглощения ( $\lambda=710$  нм). В качестве базовой линии использовали спектр суспензии диоксида церия без красителя.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Физико-химические свойства исследуемых образцов

Согласно данным РФА, все образцы, полученные в гидротермально-микроволновых условиях в соответствии с вышеуказанной методикой, являются однофазными и обладают структурой флюорита. Следует отметить, что однофазные образцы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  образуются уже при пятнадцатиминутной выдержке исходных реакционных смесей в гидротермально-микроволновых условиях. Размеры частиц  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ , определенные на основании анализа уширений дифракционных максимумов (111) и (200), составляют 3,0–4,1 нм. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом ПЭМ.

Анализ рентгенограмм методом Ритвельда показал, что значение параметра ячейки для твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$  в пределах погрешности не зависит от содержания гадолиния (см табл. 2). Некоторое увеличение параметра кристаллической ячейки твердых растворов относительно индивидуального диоксида церия может быть обусловлено как входением атомов гадолиния в элементарную ячейку  $\text{CeO}_2$ , так и размерным фактором, поскольку параметр ячейки диоксида церия сильно зависит от размеров частиц.

ТАБЛИЦА 2. Параметры ячеек исследуемых образцов

| Образец   | Параметр ячейки, $E$ |
|-----------|----------------------|
| Gd0.1-30  | 5,4296               |
| Gd0.1-45  | 5,4288               |
| Gd0.1-60  | 5,4225               |
| Gd0.15-30 | 5,4218               |
| Gd0.15-45 | 5,4209               |
| Gd0.15-60 | 5,4269               |
| Gd0.2-30  | 5,4287               |
| Gd0.2-45  | 5,4273               |
| Gd0.2-60  | 5,4223               |

Прямое подтверждение факта образования твердых растворов было получено на основании данных рамановской спектроскопии. На спектрах, помимо основного пика ( $452-456 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующего симметричным колебаниям  $\text{Ce-O}_8$ , наблюдаются также уширенные пики в области  $550$  и  $610 \text{ см}^{-1}$ . Появление первого максимума принято связывать с наличием кислородных вакансий в диоксиде церия при допировании элементами другой валентности; второй максимум возникает вследствие присущей нанодисперсному  $\text{CeO}_2$  кислородной нестехиометрии.

### 3.2. Исследование фотокаталитических свойств $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$

Анализ кинетических кривых реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в присутствии образцов твердых растворов свидетельствует о том, что полученные данные в исследуемом временном интервале (60 минут) можно аппроксимировать линейной ( $C = C_0 - Kt$ ) функцией, соответствующей нулевому порядку. Зависимость константы скорости реакции фотодеградации от степени замещения, а также от продолжительности ГТМВ синтеза приведена на рис. 1. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что константы скорости реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в присутствии всех синтезированных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  крайне малы. Особо стоит подчеркнуть тот факт, что столь же низкая фотокаталитическая активность была зафиксирована нами и при исследовании водного золя  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  ( $x = 0, 2$ ), полученного по методике, описанной в [5]. Вследствие крайне низкой фотокаталитической активности различных образцов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$  зависимость значений констант скорости фотодеструкции красителей от степени допирования и размеров частиц корректно установить невозможно. Важно подчеркнуть, что фотокаталитическая активность всех нанодисперсных твердых растворов, изученных в данной работе, на несколько порядков меньше ФКА образца сравнения  $\text{TiO}_2$  (Evonik Aeroxide  $\text{TiO}_2$  P25).

Из рис. 1 следует также, что скорость фотодеградации красителя в контрольном эксперименте (в отсутствие фотокатализатора) выше, чем в присутствии исследуемых образцов. Данный факт может свидетельствовать о способности данных материалов замедлять процессы фотодеструкции кристаллического фиолетового, преимущественно за счет протекания рекомбинационных процессов, а также экранирования молекул красителя наночастицами  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ .

## 4. Выводы

В настоящей работе были впервые изучены фотокаталитические свойства твердых растворов на основе диоксида церия ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-z}$ ). Было показано, что скорость

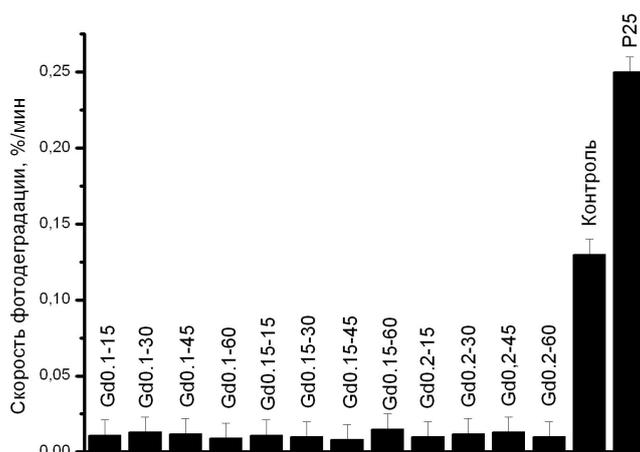


РИС. 1. Скорость фотодеградации красителя кристаллического фиолетового в суспензии, содержащей образцы  $Ce_{1-x}Gd_xO_2$

фотодеградации красителя кристаллического фиолетового в присутствии нанодисперсных твердых растворов на основе диоксида церия на несколько порядков ниже, чем в присутствии диоксида титана, и значительно ниже, чем в контрольных экспериментах при УФ-облучении растворов красителя в отсутствие фотокатализаторов. Можно констатировать, что материалы на основе  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  обладают фотопротекторными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 11-03-00828) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

## Литература

- [1] Tsunekawa S., Sivamohan R., et al. Structural study on monosize  $CeO_{2-x}$  nano-particles // Nanostructured materials. — 1999. — V. 11. — P. 141–147.
- [2] Badu S., Velez A., et al. Electron paramagnetic study on radical scavenging properties of ceria nanoparticles // Chemical Physics letters. — 2007. — V. 442. — P. 405–408.
- [3] Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. — 2009. — Т. 78. — С. 924–937.
- [4] Zholobak N.M., Ivanov V.K., et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. of Photochemistry and Photobiology B: Biology. — 2011. — V. 102. — P. 32–38.
- [5] Иванова О.С., Шекунова Т.О., и др. Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения // Доклады академии наук. — 2011. — Т. 437. — С. 638–641.

## PHOTOPROTECTOR PROPERTIES OF CERIA-BASED SOLID SOLUTIONS

D. O. Gil<sup>1</sup>, E. A. Dolgoplova<sup>1</sup>, T. O. Shekunova<sup>1</sup>, A. A. Sadovnikov<sup>2</sup>, O. S. Ivanova<sup>3</sup>,  
V. K. Ivanov<sup>1,3</sup>, Yu. D. Tretyakov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Chemistry Department,  
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

The studies concerning photocatalytic properties of nanocrystalline ceria and ceria-based materials appear to be controversial. Moreover, photocatalytic properties of nanocrystalline ceria-based solid solutions still remain unstudied. In this paper, we have performed synthesis and detailed study of nanocrystalline  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-z}$  ( $x = 0,1; 0,15; 0,2$ ) samples in a model reaction of crystal violet dye photodecomposition.

**Keywords:** nanocrystalline cerium dioxide, solid solutions, photocatalytic activity, photoprotector properties.

## СИНТЕЗ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЦИТРАТ-ИОНОМ

Т. О. Шекунова<sup>1</sup>, Д. О. Гиль<sup>1</sup>, О. С. Иванова<sup>2</sup>, В. К. Иванов<sup>1,2</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

taisia.shekunova@yandex.ru, gildima2@gmail.com, runetta05@mail.ru, van@igic.ras.ru

**PACS 82.70.Dd, 87.85.Rs**

Диоксид церия — уникальный материал, обладающий значительным потенциалом применения в области биологии и медицины. Подавляющее большинство существующих на сегодняшний день методов синтеза приводит к получению диоксида церия в форме нанодисперсных порошков. Вместе с тем, такие порошки малоприспособны для применения в составе лекарственных препаратов, поскольку их точная дозировка практически невозможна. В настоящей работе предложена простая методика синтеза стабильных водных золей диоксида церия и проведено исследование влияния концентрации и мольного соотношения исходных реагентов на размеры частиц диоксида церия. Проанализирована токсичность полученных золей диоксида церия с использованием биолюминесцентных микроорганизмов *Vibrio fischeri* и *Escherichia Coli*. Проведены сравнительные исследования фотокаталитической активности золей диоксида церия.

**Ключевые слова:** Диоксид церия, коллоидные растворы, биологическая и фотокаталитическая активность.

### 1. Введение

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в промышленности, в том числе в производстве топливных элементов [1], сенсоров [2], трехмаршрутных катализаторов [3] и т.д. В последнее десятилетие  $\text{CeO}_2$  привлекает внимание исследователей в качестве неорганического антиоксиданта, способного эффективно защищать живые системы от окислительного стресса [4]. В частности, ранее нами было показано, что нанодисперсный диоксид церия, вследствие низкой фотокаталитической активности и ярко выраженных антиоксидантных свойств способен выступать в качестве основного компонента солнцезащитной косметики [5]. Для медико-биологических применений требуются препараты диоксида церия в форме, удобной для дозирования, в качестве которых могут выступать агрегативно-устойчивые золи  $\text{CeO}_2$ , стабилизированные биосовместимыми лигандами [6]. В настоящей работе предложена простая методика синтеза стабильных водных золей диоксида церия и исследовано влияние концентрации и мольного соотношения исходных реагентов на размеры частиц  $\text{CeO}_2$ . С использованием биолюминесцентных микроорганизмов *Vibrio fischeri* и *Escherichia Coli* показано, что полученные золи являются нетоксичными. Проведены сравнительные исследования фотокаталитической активности золей  $\text{CeO}_2$ .

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез золей диоксида церия

В качестве исходных использовали смешанные растворы  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) и лимонной кислоты (х.ч.). Концентрация растворов по церию составляла 0,01; 0,025; 0,05; 0,1 М, молярные соотношения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и лимонной кислоты — 1:1, 1:2, 1:4, 2:1. Для синтеза золей указанные растворы добавляли при постоянном перемешивании в 100 мл 3М раствора аммиака (ч.) и выдерживали в течение 3 ч.

### 2.2. Методы физико-химического анализа

Полученные золи  $\text{CeO}_2$  были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического светорассеяния (ДСР). Спектры оптического поглощения регистрировали с использованием спектрометра OceanOptics QE-65000 в диапазоне длин волн от 280 до 900 нм. Перед съемкой образцы разбавляли дистиллированной водой. Регистрацию спектров для каждого золя проводили в течение суток, начиная с момента синтеза. РФА твердофазных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение) при скорости вращения гониометра  $2^\circ 2\theta/\text{мин}$ . Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли с использованием банка данных JCPDS. Микроструктуру образцов изучали методом ПЭМ на электронном микроскопе Leo912 AB Omega при ускоряющем напряжении 100 кВ. Перед съемкой образцы помещали на покрытые полимерной пленкой медные сетки диаметром 3,05 мм. Изображения в просвечивающем режиме получали при увеличениях до  $500000\times$ , при получении изображений электронной дифракции применяли ограничивающую диафрагму диаметром 0,4 мкм. Анализ распределения частиц по размерам в золях диоксида церия проводили методом ДСР на приборе Malvern Zetasizer Nano ZS.

### 2.3. Исследование токсичности золей $\text{CeO}_2$ с использованием бактерий *Vibrio fischeri*

Токсичность золей диоксида церия по отношению к биолюминесцентным бактериям *Vibrio fischeri* оценивали по интенсивности люминесценции (I) последних с использованием люминометра Kikkoman Lumitester. Для проведения экспериментов использовали два золя, синтезированные по указанной выше методике, из растворов с концентрацией  $\text{Ce}^{3+}$  0,025 и 0,1 М и молярным соотношением церия к лимонной кислоте, равным 1:1. Перед проведением измерений золи осаждали при подкислении до  $\text{pH} \sim 2$ , промывали и редуцировали в дистиллированной воде, доводя до  $\text{pH} = 7$ . Затем добавляли к золям рассчитанное количество NaCl таким образом, чтобы массовое содержание NaCl составило 2%. После этого каждый золь разводили в два, четыре или восемь раз. Таким образом, итоговые концентрации диоксида церия в растворах составили  $6,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$  для первого золя, и  $2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ , 0,01 и 0,02 М для второго. Параллельно проводили регидратацию лиофилизированных бактерий *Vibrio fischeri* 2% раствором NaCl при  $+4^\circ\text{C}$  в течение 30 мин и далее при  $+15^\circ\text{C}$  в течение того же времени. Контрольный образец представлял собой 2% раствор NaCl. Интенсивность биолюминесценции измеряли сразу после приготовления образцов и далее через каждые 20 мин в течение 2–2,5 ч. Продолжительность каждого измерения составляла 10 сек. Дополнительно была изучена токсичность цитрата аммония с использованием той же методики. Концентрация лимонной кислоты в растворах составляла 0,1; 0,05; 0,025 и  $1,3 \cdot 10^{-2}$  М.

#### 2.4. Исследование токсичности золей $\text{CeO}_2$ с использованием бактерий *Escherichia Coli*

Дополнительные исследования токсичности золей  $\text{CeO}_2$  были проведены с использованием бактерий генно-инженерного штамма *Escherichia Coli* TG1 (сенсор Эколюм-9), биолюминесценция которых вызвана клонированным полным lux-опероном. Регидратацию лиофилизированных бактерий проводили дистиллированной водой в течение 30 мин при  $+7^\circ\text{C}$  и далее в течение такого же времени при комнатной температуре. Золи  $\text{CeO}_2$  предварительно очищали по описанной выше методике. Анализируемые образцы готовили непосредственно в кварцевых кюветах добавлением к 1 мл полученных золей 50 мкл бактерий, контрольные — добавлением к 1 мл дистиллированной воды 50 мкл бактерий. Анализ каждого образца проводили трижды с последующим усреднением результатов. Интенсивность биолюминесценции измеряли сразу после приготовления образцов и далее через каждые 15–30 мин в течение 5–6 ч. Продолжительность каждого измерения составляла 10 с. Дополнительно анализировали токсичность цитрата аммония (концентрация 0,09 М).

#### 2.5. Анализ фотокаталитической активности золей $\text{CeO}_2$

Для анализа фотокаталитической активности золей диоксида церия была выбрана модельная реакция фотодеградации красителя кристаллического фиолетового в водной среде. Выбор этого красителя обусловлен, прежде всего, наличием интенсивных полос поглощения в видимой области, а также его неустойчивостью при облучении белым светом. Исследование ФКА  $\text{CeO}_2$  проводили в три этапа:

1. Подготовка образцов. Аликвоту промытого и редиспергированного золя диоксида церия, синтезированного из 0,1 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и 0,1 М раствора  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , (рН=7) (1 мл) помещали в кюветный отсек спектрофотометра. Кюветный отсек термостатировали при температуре проведения эксперимента ( $37^\circ\text{C}$ ). Аналогичные измерения проводили с использованием золей, разбавленных в 4 и 10 раз.
2. Адсорбция красителя на поверхности фотокатализатора. После установления постоянной температуры к золю диоксида церия добавляли 200 мкл водного раствора кристаллического фиолетового (концентрация раствора 400 мг/л). Полученный раствор интенсивно перемешивали в темноте в течение 2 ч для установления равновесия адсорбции-десорбции.
3. Измерение фотокаталитической активности. После установления равновесия адсорбции-десорбции раствор облучали с помощью ксеноновой лампы Ocean Optics НРХ-2000 (35 Вт). Непосредственно в ходе облучения раствора проводили спектрофотометрический анализ с использованием спектрофотометра Ocean Optics QE65000. Измерения проводили в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0,99 см, в интервале 200–900 нм с последующим усреднением результатов. Концентрацию красителя рассчитывали по величине оптической плотности в максимуме поглощения ( $\lambda=589$  нм) с учетом положения базовой линии при  $\lambda=702$  нм.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Физико-химические свойства синтезированных образцов

Согласно данным УФ-видимой спектроскопии, непосредственно при добавлении смешанного раствора нитрата церия (III) и лимонной кислоты к раствору аммиака происходит образование  $\text{CeO}_2$ , о чем свидетельствует появление полосы поглощения, край которой располагается при  $\sim 400$  нм. Интенсивность поглощения по мере протекания процесса

увеличивается вследствие увеличения концентрации и размеров наночастиц диоксида церия в золе. Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что в выбранных условиях формирование фазы  $\text{CeO}_2$  полностью завершается через 1,5–2 ч. Ширина запрещенной зоны (Eg) для полученных в итоге зол составляет 3,4–3,5 эВ, что заметно превосходит величину для крупнокристаллического  $\text{CeO}_2$  (~3,2 эВ) и свидетельствует о малом размере частиц  $\text{CeO}_2$ . Ширина запрещенной зоны  $\text{CeO}_2$  была повторно измерена спустя месяц; ее неизменность свидетельствует о стабильности полученных зол. По данным рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы представляют собой однофазный диоксид церия со структурой флюорита. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), рассчитанные из уширения дифракционного максимума (111) лежат в пределах 2,8–3,5 нм. Данные просвечивающей электронной микроскопии хорошо согласуются с данными РФА. Согласно полученным результатам, синтезированные золи состоят из частиц  $\text{CeO}_2$  размером 2,0–3,6 нм, имеющих форму, близкую к изотропной (рис. 1).

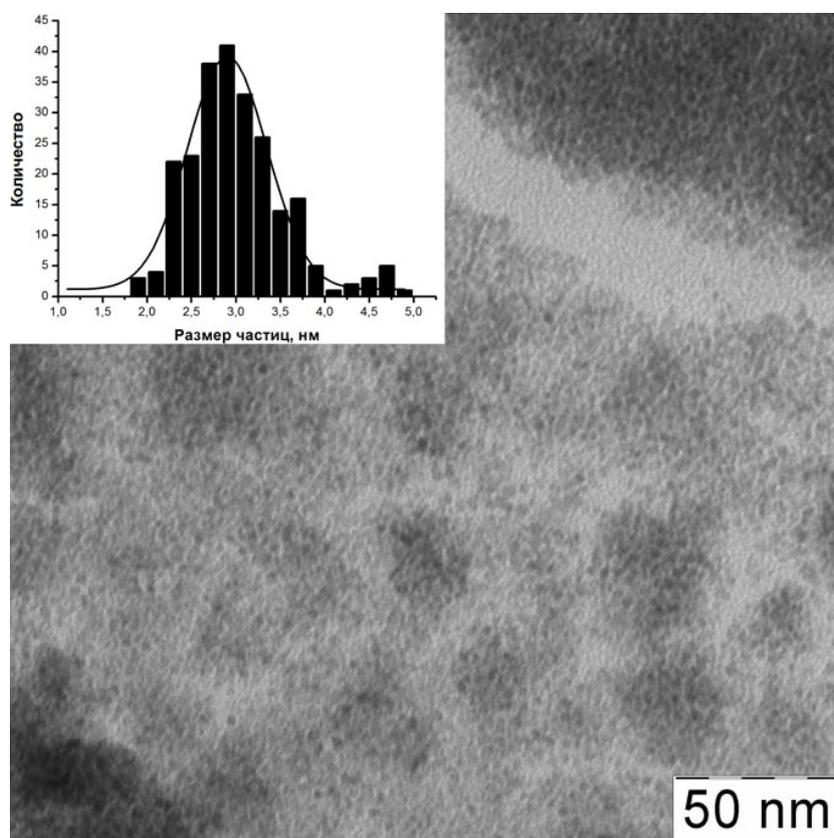


Рис. 1. Микрофотография наночастиц золя  $\text{CeO}_2$ , синтезированного из 0,1 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и 0,1 М раствора  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , и их распределение по размерам

Для всех образцов были построены диаграммы распределения частиц по размерам. При их сравнительном анализе было показано, что увеличение концентрации лимонной кислоты не приводит к существенным изменениям размеров частиц и вида кривой распределения.

Данные, полученные методом динамического светорассеяния, свидетельствуют о том, что гидродинамические диаметры частиц диоксида для различных образцов составляют интервал от 3,0 до 6,7 нм. Относительно небольшие величины гидродинамических

диаметров в целом свидетельствуют о слабой агрегированности наночастиц диоксида церия. Установлено, что при увеличении мольного соотношения  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3/\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (1:1, 1:2, 1:4) происходит уменьшение размера частиц  $\text{CeO}_2$ . Кроме того, из данных ДСР можно сделать вывод о том, что при постоянном мольном соотношении исходных реагентов увеличение концентраций нитрата церия (III) и лимонной кислоты также приводит к уменьшению размера частиц.

### 3.2. Биологическая активность золей $\text{CeO}_2$

В экспериментах, проведенных с использованием бактерий *Vibrio fischeri*, было выявлено, что интенсивность люминесценции данного биосенсора в растворе  $\text{NaCl}$  (2%) через 20 мин после начала измерений составляет не более 60–70% от начального значения, что обусловлено естественным ингибированием ферментативной активности бактерий. При контакте бактерий с золями диоксида церия, стабилизированными цитрат-ионом, не происходит дополнительного снижения их ферментативной активности; напротив, интенсивность биолюминесценции *Vibrio fischeri* в присутствии  $\text{CeO}_2$  возрастает. Также было показано, что цитрат-ионы сами по себе снижают интенсивность биолюминесценции этих бактерий (см. рис. 2).

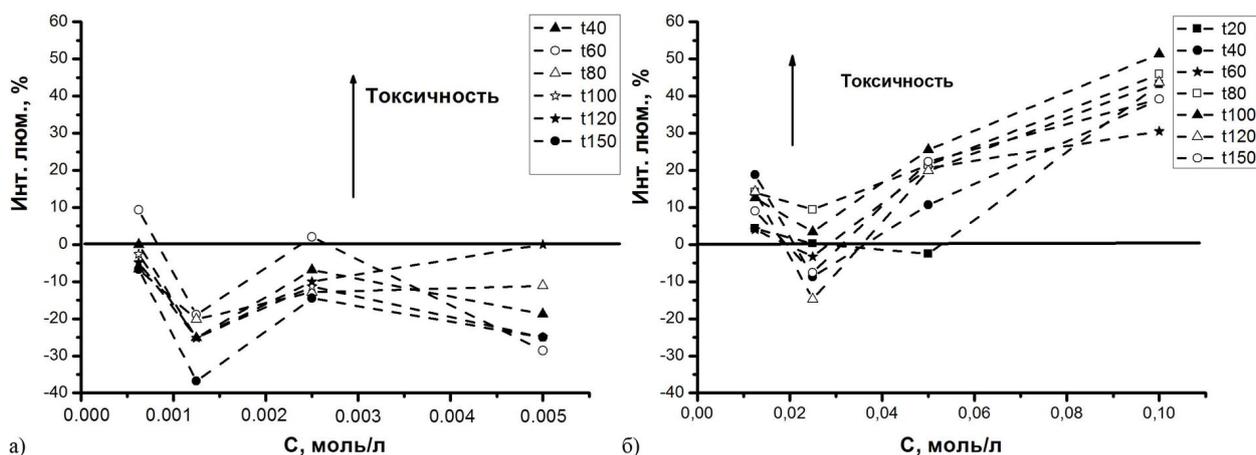


РИС. 2. Интенсивность люминесценции бактерий *Vibrio fischeri* в присутствии а) золя  $\text{CeO}_2$ , синтезированного из 0,025 М раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  и 0,025 М раствора  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ; б) 0,1 М раствора цитрата аммония

В опытах с бактериями *Escherichia Coli* было показано, что интенсивность их биолюминесценции в дистиллированной воде снижается в соответствии с экспоненциальным законом. В свою очередь, интенсивность люминесценции бактерий *Escherichia Coli* в золях  $\text{CeO}_2$ , синтезированных из растворов  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (0,025 и 0,1 М) и лимонной кислоты (0,025 и 0,1 М) соответственно, приблизительно в 2 раза выше чем в дистиллированной воде. Следует отметить, что интенсивность люминесценции бактерий *Escherichia Coli* в золе с концентрацией 0,005 М несколько выше, чем в золе с концентрацией 0,02 М (см. рис. 3).

Дополнительно было показано, что интенсивность биолюминесценции *Escherichia Coli* в растворе цитрата аммония в первые 2,5–3 ч значительно ниже, чем в дистиллированной воде.

### 3.3. Фотокаталитическая активность золей $\text{CeO}_2$

При исследовании закономерностей фотодеградации кристаллического фиолетового в присутствии золей диоксида церия различной концентрации (0,02; 0,005; 0,002 М)

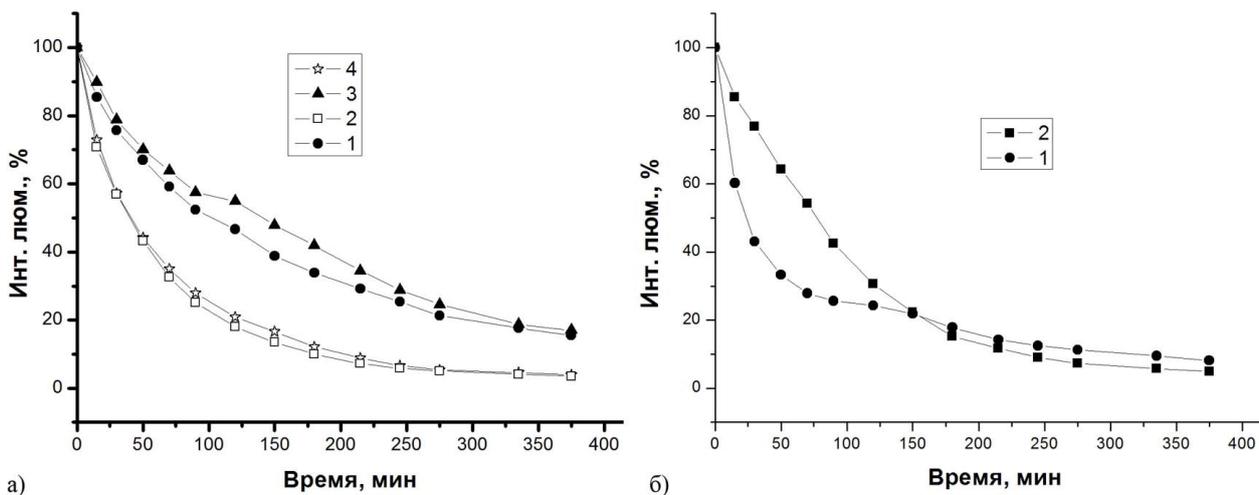


РИС. 3. Интенсивность люминесценции бактерий *Escherichia Coli* в присутствии а) зольей  $\text{CeO}_2$  с концентрациями 1 — 0,02 М (2 — контроль) и 3 — 0,005 М (4 — контроль); б) 1 — раствора цитрата аммония (2 — контроль)

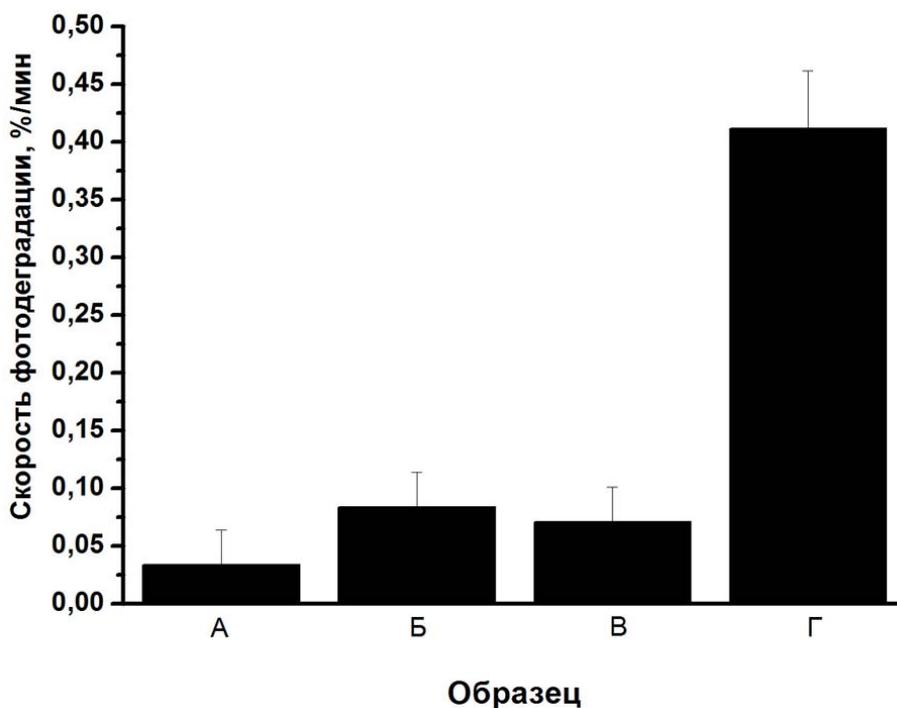


РИС. 4. Зависимость скорости реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в цитратном золе диоксида церия (0,02 М) от степени его предварительного разбавления. А — неразбавленный золь (0,02 М); Б — золь, разбавленный в 4 раза (0,005 М); В — золь, разбавленный в 10 раз (0,002 М); Г — образец сравнения (Evonik Aeroxide TiO<sub>2</sub> P25)

было установлено, что скорость фотодеструкции красителя в золях  $\text{CeO}_2$  достаточно мала (0,03–0,08 %/мин), что увеличивает погрешность их определения. Можно констатировать, что скорость реакции фотодеградации кристаллического фиолетового в золях диоксида церия с различной концентрацией (0,002; 0,005; 0,02 М) примерно на порядок меньше, чем в присутствии контрольного образца  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 4).

#### 4. Выводы

В данной статье предложен простой метод синтеза золей диоксида церия, стабилизированных цитратом аммония, с контролируемым размером частиц. Установлено, что золи диоксида церия не обладают токсичностью по отношению к бактериям *Vibrio fischeri* и *Escherichia Coli*. Показано, что золи диоксида церия обладают крайне незначительной фотокаталитической активностью по сравнению с  $\text{TiO}_2$ , что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных компонентов солнцезащитной косметики.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ фундаментальных исследований Президиума РАН и РФФИ (11-02-01103).

#### Литература

- [1] Killbourn B.T. Cerium: a guide to its role in chemical technology. — NY: Molycorp, 1992.
- [2] Mihaiu S., Marta L., Zaharescu M.  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ -doped  $\text{SnO}_2$  materials obtained by sol-gel alkoxide route // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — V. 27, No. 2–3. — P. 551–555.
- [3] Антонова А.А., Жилина О.В., и др. Синтез и некоторые свойства гидрозолей диоксида церия // Коллоидный журнал. — 2001. — Т. 63, № 6. — С. 728–734.
- [4] Иванов В.К., Щербаков А.Б., Усатенко А.В. Структурно-чувствительные свойства и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 924–937.
- [5] Zholobak N.M., Ivanov V.K., et al. UV-shielding property, photocatalytic activity and photocytotoxicity of ceria colloid solutions // J. Photochem. Photobiol. B. — 2011. — V. 102. — P. 32–38.
- [6] Иванов В.К., Полежаева О.С., и др. Синтез и исследование термической устойчивости золей нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных лимонной и полиакриловой кислотами // Журн. неорганической химии. — 2010. — V. 55, No. 3. — P. 368–373.

### SYNTHESIS, BIOACTIVITY AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF CITRATE-STABILIZED CERIA SOLS

T. O. Shekunova<sup>1</sup>, D. O. Gil<sup>1</sup>, O. S. Ivanova<sup>2</sup>, V. K. Ivanov<sup>1,2</sup>, Yu. D. Tretyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow, Russia

Cerium dioxide is a unique material which is promising for biomedical applications. The vast majority of currently existing methods of synthesis results in  $\text{CeO}_2$  formation in the form of nanopowders. However such powders are useless as biomedical preparations because their exact dosage is nearly impossible. In this paper, we have offered a facile method of ceria stable sols synthesis and investigated the effect of varying concentrations and molar ratio of initial reagents on the  $\text{CeO}_2$  particle size. The toxicity of ceria sols has been analyzed using *Vibrio fischeri* and *Escherichia Coli* bioluminescent microorganisms. Comparative studies of photocatalytic activity of ceria sols has been also performed.

**Keywords:** Cerium dioxide, sols, biological activity, photocatalytic activity.

# СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ИММУНОСЕНСОРА

М. А. Ширяев, А. Н. Баранов

Химический факультет, Московский Государственный Университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

shiryayev.michael@gmail.com

PACS 81.07.Gf, 87.85.fk

В настоящей статье описан синтез и модификация наноструктур оксида цинка для биоаналитических применений. Были изучены свойства модифицированного массива наностержней оксида цинка, а также предложена оригинальная схема устройства для создания кондуктометрического иммуносенсора

**Ключевые слова:** оксид цинка, биосенсоры, наностержни, модификация.

## 1. Введение

Экспрессное детектирование биологических маркеров заболеваний, мониторинг окружающей среды, контроль качества продукции пищевой промышленности — вот лишь наиболее наглядные примеры задач, при решении которых наука сталкивается с необходимостью точного, быстрого и селективного определения тех или иных аналитов. В настоящее время для данных целей разрабатываются биосенсоры, призванные заменить дорогостоящие, сложные и длительные процедуры классической биоаналитики.

Концепция биосенсоров была предложена в начале 1960х годов Кларком и Лайонсом [1]. Биосенсоры — аналитические устройства, преобразующие изменение физических или химических свойств биологического рецептора (биоматрицы) в электрический или другие виды сигналов, амплитуда которых зависит от концентрации определяемых аналитов [2,3].

Необходимым свойством биоматрицы должна являться селективность реакции с выбранным аналитом. В природе можно наблюдать исключительную селективность в процессе иммунного ответа, в ходе ферментативных реакций и комплементарных взаимодействий. В этой связи для создания биосенсоров используются ферменты [4, 5], антитела [6, 7], одноцепочечные последовательности ДНК (аптамеры) [8]. Биосенсоры использующие в качестве биоматрицы антитела (иммуносенсоры), нашли применение для детектирования широкого спектра разнообразных соединений. Причина этого в том, что моноклональные антитела, полученные по методу, предложенному Кёхлером и Мильштейном [9], обладают практически неисчерпаемым разнообразием и могут продуцироваться под воздействием огромного множества антигенов. В частности, иммуносенсоры на основе оксида цинка были разработаны для определения важных биологических маркеров, таких, как  $\alpha$ -1-фетопротейн (AFP) [10], С-реактивный белок (CRP) [11].

Оксид цинка (ZnO) обладает свойствами, необходимыми для биоаналитических применений: он является нетоксичным, обладает химической стабильностью, электрохимической активностью, большим сродством к переносу электрона, а также высоким значением энергии связи экситона и возможностью излучения в видимом и УФ-диапазоне [12].

Стоит отметить способность ZnO к регулированию проводимости в широких пределах с помощью его легирования [13].

Важной особенностью ZnO является относительная простота получения самых разнообразных наноструктур, от наночастиц размером с десятки нанометров до стержней микрометровой длины, как на подложке, так и в виде коллоидных растворов [14, 15]. Для получения наноструктур ZnO используются методы синтеза из газовой фазы [8, 16], гидротермального синтеза [17], синтеза из солевых матриц [18], синтеза с использованием органических растворителей [19] и другие методы. Практически значимым является тот факт, что поверхность ZnO может быть легко модифицирована (например, кремнийорганическими соединениями [20]) для присоединения биорецептора.

Ввиду уникального сочетания люминесцентных, полупроводниковых и пьезоэлектрических свойств ZnO может применяться для создания биосенсоров, использующих различные принципы регистрации сигнала [21]. Биосенсоры, основанные на регистрации изменения электрических свойств устройства (т.е. электрохимические биосенсоры) являются самым многочисленным и коммерчески успешным классом аналитических устройств [22]. Это связано с возможностью минитюаризации и автоматизации (а, значит, возможности снижения стоимости) устройств.

Среди многообразия структур ZnO, используемых для биоаналитических применений, необходимо отметить такую морфологию, как наностержни (массив наностержней на подложке), которые обладают рядом особенностей. На настоящий день разработано множество методов получения высокоупорядоченных массивов наностержней ZnO [23–25], которые обладают большой площадью поверхности, и, как следствие, высокой нагружаемостью, и позволяют упорядочивать биоматрицу на поверхности ZnO. Другое преимущество наностержней ZnO (как и других полупроводниковых наностержней) заключается в том, что влияние поверхности нанокристаллов (где и происходит биохимическая реакция) на электрохимические свойства довольно велико [26, 27]. Если речь идет об измерении проводимости (кондуктометрические сенсоры), то при диаметре стержней меньше 40 нм вклад поверхностных зарядов на проводимость становится определяющим [28]. Таким образом, высокая степень зависимости проводимости наностержней ZnO от состояния их поверхности вкупе с простотой иммобилизации на них биологических рецепторов делает разработку кондуктометрических биосенсоров особенно привлекательной для исследователей.

В настоящей работе описывается синтез и модификация массивов наностержней оксида цинка. Модификация производилась с помощью линкеров, ориентированных на присоединение любых антител через их аминокислотные группы. Процесс модификации контролировался с помощью ИК-спектроскопии. Для изучения влияния модификации наностержней ZnO на их проводящие свойства измеряли вольтамперные характеристики (ВАХ) устройства.

## 2. Экспериментальная часть

Для создания прототипа устройства стеклянная пластинка с нанесенным слоем ИТО с помощью травления в концентрированной HCl была разделена на 4 равные площадки размерами  $1,1 \times 1,1$  см.

Ориентированные затравки ZnO были нанесены на поверхность пластины согласно методике, описанной ранее [29]. На поверхность пластины накапывался 0,005 М раствор  $Zn(CH_3COO)_2$  в  $C_2H_5OH$  и производился отжиг при 350 °С. Данная процедура производилась два раза. Рост наностержней ZnO проводили в гидротермальной ячейке при температуре 110 °С в течение 1,5 часов. Раствор готовили смешиванием 0,2 М раствор

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с 20% раствором  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , доводя pH до 8,5. Пластиину с выращенным на ней массивом наностержней ZnO промывали  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и дистиллированной водой, высушивали потоком азота.

Модификацию полученного массива наностержней ZnO проводили в несколько этапов. Вначале пластину вымачивали в течение 4 часов при комнатной температуре в спиртовом растворе 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTES), при этом этоксигруппы вступали в реакцию с гидроксигруппами на поверхности ZnO. На второй стадии накапывали раствор глутаральдегида (GA) в натрий-фосфатном буфере (PBS) и выдерживали 14 часов при  $3\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом альдегидные группы GA присоединялись к аминогруппам APTES. На последнем этапе присоединяли моноклональные антитела (MAb) 19F/2A3 на флуоресцеин, полученные из гибридных клеток селезенки и миеломных клеток мышей. На рис. 1 представлена схема модификации ZnO и иммобилизации на нем антител с помощью ковалентного связывания.

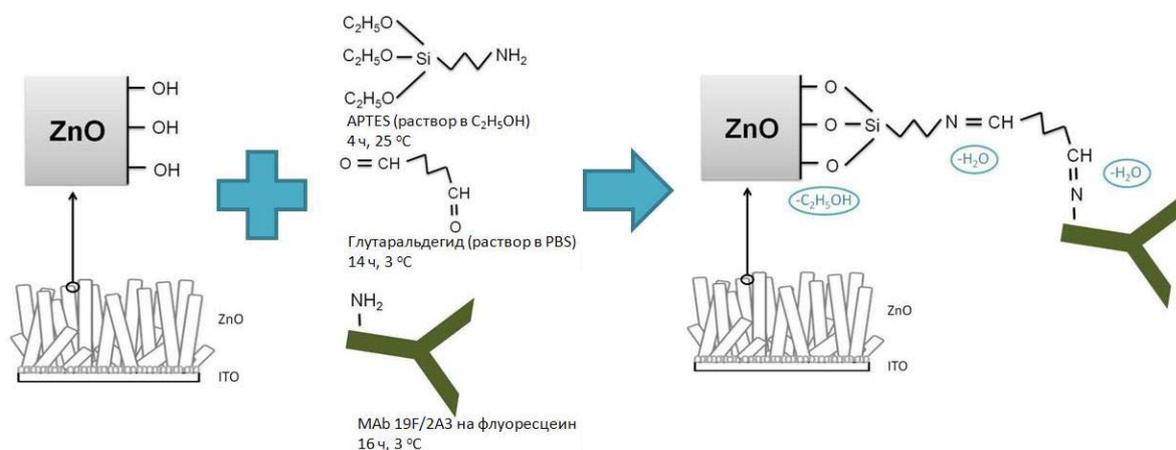


Рис. 1. Схема модификации ZnO и иммобилизации антител

Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре Rigaku D/Max-2500 с вращающимся анодом (Япония). Съёмку проводили в режиме на отражение (геометрия Брегга-Брентано) с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения (длина волны  $l = 1,54183\text{ \AA}$ ). Анализ полученных рентгенограмм проводили с помощью программы WinXPOW при использовании базы данных ICDD PDF-2.

Растровая электронная микроскопия образцов была произведена на растровом электронном микроскопе с автоэмиссионным источником LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия).

Инфракрасная (ИК) спектроскопия была произведена на спектрометре BRUKER EQUINOX55. Диапазон съёмки —  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

Контакты к ITO делали из металлического индия методом пайки. Для проверки омического поведения индиевых контактов были измерены вольтамперные характеристики массива наностержней оксида цинка. Измерения проводили двухконтактным методом при помощи вольтамперметра Keithley Source-Measure Unit (модель 237). Напряжение варьировали от  $-5$  до  $5\text{ В}$  с шагом  $0,1\text{ В}$ .

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлена РЭМ наностержней оксида цинка. Длина наностержней составляет около  $2\text{ мкм}$ , толщина — около  $50\text{ нм}$ .

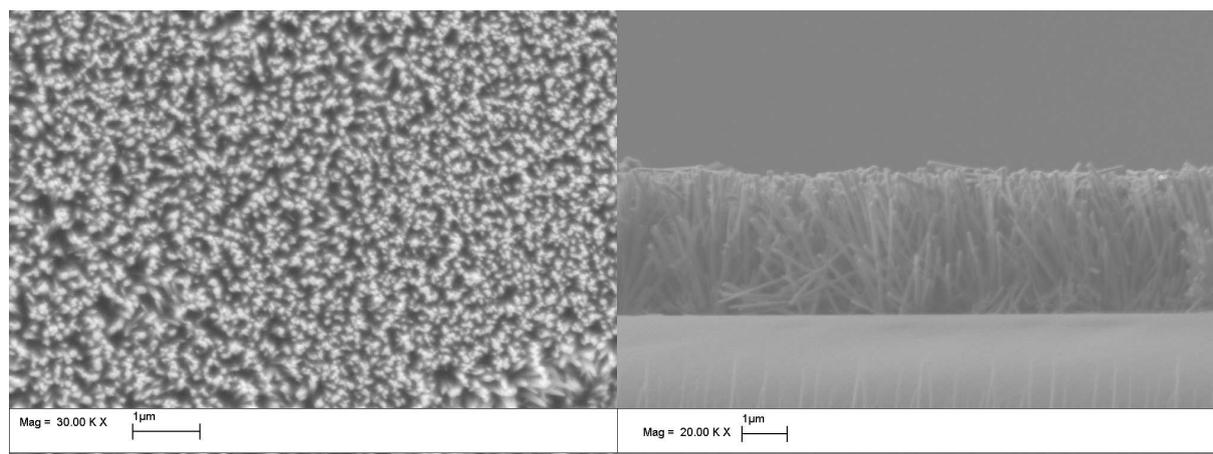


Рис. 2. РЭМ наностержней оксида цинка

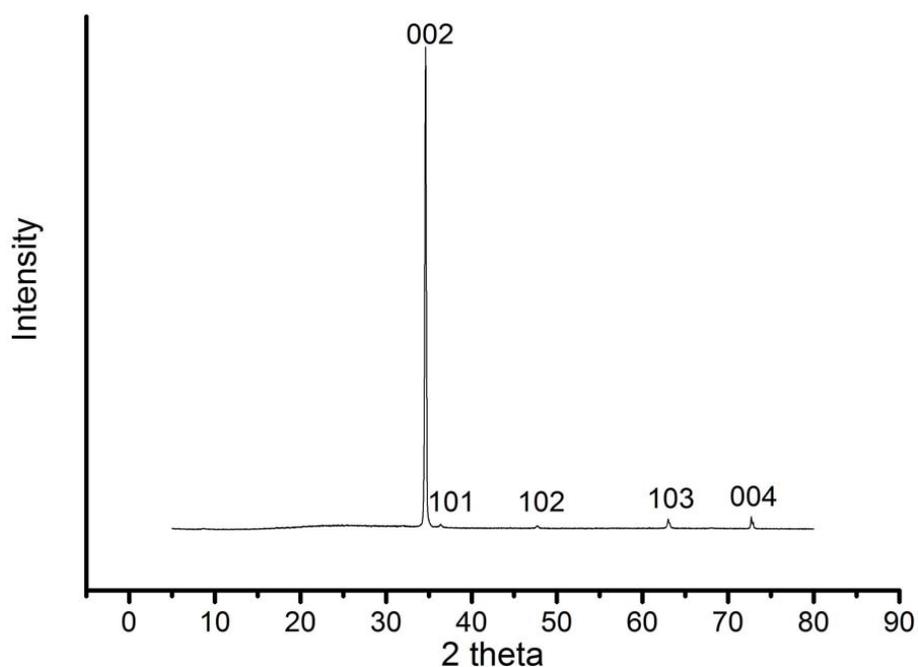


Рис. 3. Рентгенограмма массива наностержней оксида цинка

Рентгенограмма оксида цинка (рис. 3) показывает, что полученное вещество является хорошо закристаллизованной вюрцитной фазой ZnO. Ярко выраженное выделение пика направления 002 говорит о хорошей вертикальной упорядоченности полученных стержней.

Для демонстрации успешной модификации наностержней ZnO, а также иммобилизации антител на модифицированной поверхности образцы были изучены с помощью ИК-спектроскопии (рис. 4). Широкие пики в области  $3400\text{ см}^{-1}$  отвечают колебаниям OH-групп на поверхности ZnO и наблюдаются на всех спектрах. Отличительной особенностью ИК-спектров после иммобилизации антител являются интенсивные пики в области  $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , типичные для больших белковых молекул и соответствующие колебаниям C–C связей в кетонных группах и C–O связей в спиртах.

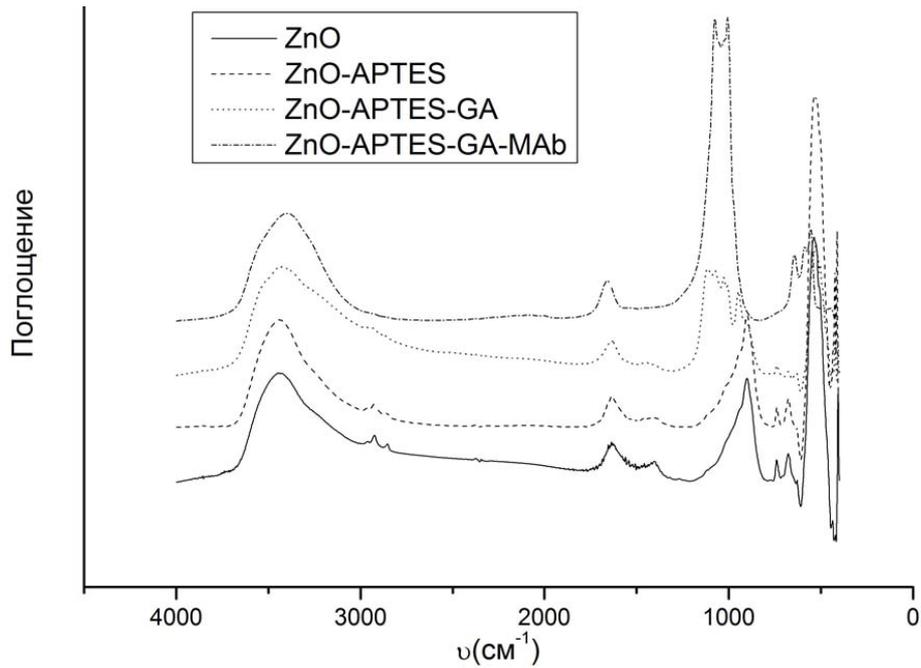


РИС. 4. ИК-спектры массива наностержней ZnO на разных стадиях модификации

ТАБЛИЦА 1. Удельное сопротивление устройства на разных стадиях модификации

| Структура           | $\rho$ , Ом $\times$ см |
|---------------------|-------------------------|
| ZnO, дневной свет   | 71                      |
| ZnO, в темноте      | 74                      |
| ZnO, лазер (400 нм) | 44                      |
| ZnO-APTES           | 2619                    |
| ZnO-APTES-GA        | 1484                    |
| ZnO-APTES-GA-MAb    | 2208                    |

Линейность ВАХ свидетельствует об омическом характере сопротивления контактов. Сопротивление однородного проводника постоянного сечения зависит от свойств вещества проводника, его длины, сечения и вычисляется по формуле:

$$R = \frac{\rho L}{S}.$$

Была проведена оценка удельного сопротивления образца  $\rho$  при комнатной температуре по формуле:

$$\rho = \frac{U}{jL},$$

где  $S$  — площадь сечения,  $U$  — прикладываемое напряжение,  $j$  — плотность тока,  $L$  — длина контактной области. Площадь сечения рассчитывали исходя из ширины контакта  $d$  и высоты наностержней  $h$ . Исходя из предложенной формулы, можно утверждать, что сопротивление устройства может легко варьироваться с помощью изменения геометрических параметров устройства и длины наностержней.

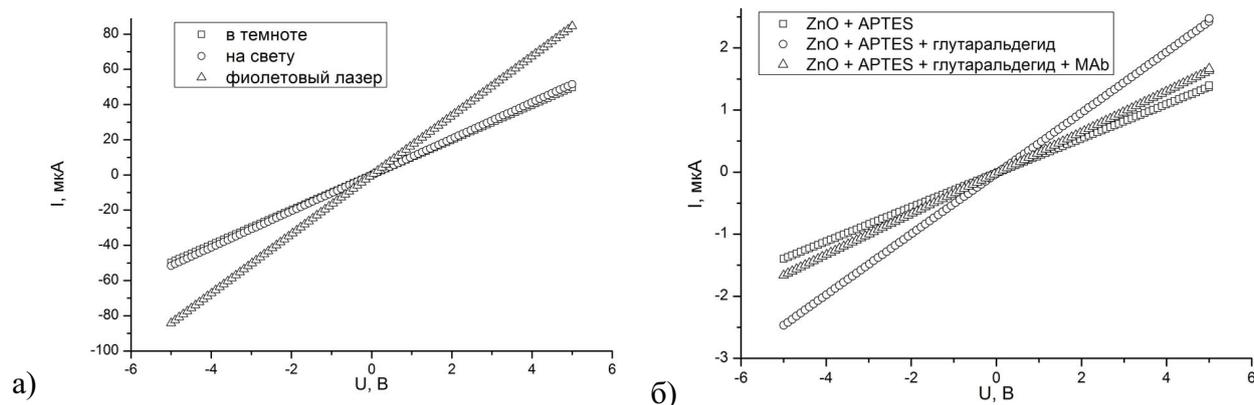


Рис. 5. ВАХ сенсорного устройства на основе ZnO, (а) немодифицированной ZnO при различных условиях измерения, (б) различные стадии модификации

ВАХ массива ZnO были измерены при различных условиях: в темноте, при дневном освещении и под воздействием фиолетового лазера с длиной волны 400 нм (рис. 5а, табл. 1). Под воздействием облучения структура на основе ZnO проявляет значительный эффект фотопроводимости: сопротивление устройства падает более чем в 1,5 раза при облучении фиолетовым лазером. Отметим, что эффект фотопроводимости под воздействием УФ-излучения был ранее описан в литературе [30]. Значительно большую чувствительность проводимость массива наностержней ZnO показала по отношению к модификации поверхности органическими линкерами (рис. 5б, табл. 1). После модификации APTES сопротивление устройства вырастает более чем в 30 раз по сравнению с поверхностью чистого ZnO. При последующей модификации с помощью GA и иммобилизации антител удельное сопротивление меняется в пределах 40% от сопротивления ZnO, модифицированного APTES. Такие изменения легко регистрируются с помощью простейшего вольтамперметра и могут быть использованы для детектирования аналитов, меняющих зарядовое состояние системы ZnO–биорецептор.

#### 4. Заключение

Эффективность предложенного метода модификации массива наностержней ZnO была проиллюстрирована данными ИК-спектроскопии и измерениями ВАХ. Измерения ВАХ показывают, что проводимость наностержней ZnO весьма чувствительна к состоянию поверхности, а также к облучению светом с длиной волны менее 400 нм. Это определяет большой потенциал 1D структур ZnO в области создания биосенсоров. Манипулирование проводящими свойствами устройств на основе ZnO может осуществляться с помощью допирования, варьирования геометрических размеров стержня и площади массива, что открывает возможности достижения наиболее удобных показателей проводимости для детектирования тех или иных аналитов. Принимая во внимание чрезвычайную простоту измерений ВАХ, производящихся на недорогостоящем оборудовании, можно говорить о перспективности кондуктометрических устройств на основе ZnO не только для газовых сенсоров, но и для биосенсоров.

## Литература

- [1] Clark L.C., Lyons C. Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery // *Annals of the New York Academy of Sciences*. — 1962. — V. 102, No. 1. — P. 29–45.
- [2] Zhao Z., Lei W., et al. ZnO-Based Amperometric Enzyme Biosensors // *Sensors*. — 2010. — V. 10, No. 2. — P. 1216–1231.
- [3] Пономарева О.Н., Решетиллов А.Н., Алферов В.А. Биосенсоры. Принципы функционирования и практическое применение. — Изд-во ТулГУ, Тула, 2007. — 255 с.
- [4] Negahdary M., Asadi A., et al. A Biosensor for Determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Use of HRP Enzyme and Modified CPE With ZnO Nps // *International Journal of Electrochemical Science*. — 2012. — V. 7, No. 6. — P. 5185–5194.
- [5] Ali S.M., Ibutoto Z.H., et al. Potentiometric Indirect Uric Acid Sensor Based on ZnO Nanoflakes and Immobilized Uricase // *Sensors*. — 2012. — V. 12, No. 3. — P. 2787–2797.
- [6] Gu B., Xu C., et al. ZnO quantum dot labeled immunosensor for carbohydrate antigen 19–9 // *Biosensors & Bioelectronics*. — 2011. — V. 26, No. 5. — P. 2720–2723.
- [7] Teng Y., Zhang X., et al. Optimized ferrocene-functionalized ZnO nanorods for signal amplification in electrochemical immunoassay of Escherichia coli // *Biosensors & Bioelectronics*. — 2011. — V. 26, No. 12. — P. 4661–4666.
- [8] Hagen J.A., Kim S.N., et al. Biofunctionalized Zinc Oxide Field Effect Transistors for Selective Sensing of Riboflavin with Current Modulation // *Sensors*. — 2011. — V. 11, No. 7. — P. 6645–6655.
- [9] Kohler G., Milstein C. Continuous Cultures of Fused Cells Secreting Antibody of Predefined Specificity // *Nature*. — 1975. — V. 256, No. 5517. — P. 495–497.
- [10] Lu X., Bai H., et al. A reagentless amperometric immunosensor for alpha-1-fetoprotein based on gold nanowires and ZnO nanorods modified electrode // *Analytica Chimica Acta*. — 2008. — V. 615, No. 2. — P. 158–164.
- [11] Ibutoto Z., Jamal N., Khun K., Willander M. Development of a disposable potentiometric antibody immobilized ZnO nanotubes based sensor for the detection of C-reactive protein // *Sensors and Actuators B-Chemical*. — 2012. — V. 166. — P. 809–814.
- [12] Ahn K.Y., Kwon K., et al. A sensitive diagnostic assay of rheumatoid arthritis using three-dimensional ZnO nanorod structure // *Biosensors & Bioelectronics*. — 2011. — V. 28, No. 1. — P. 378–385.
- [13] Pearton S.J., Norton D.P., et al. Recent progress in processing and properties of ZnO // *Progress in Materials Science*. — 2005. — V. 50, No. 3. — P. 293–340.
- [14] Wang Z.L. Nanostructures of zinc oxide // *Materials Today*. — 2004. — V. 7, No. 6. — P. 26–33.
- [15] Wang Z.L. The new field of nanopiezotronics // *Materials Today*. — 2007. — V. 10, No. 5. — P. 20–28.
- [16] Ng H.T., Chen B., et al. Optical properties of single-crystalline ZnO nanowires on m-sapphire // *Appl. Phys. Lett.* — 2003. — V. 82, No. 13. — P. 2023–2025.
- [17] Гаврилов А.И., Капитанова О.О., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р. Особенности гидротермального синтеза ориентированных наностержней оксида цинка на подложке из металлического цинка // *Журнал неорганической химии*. — 2012. — Т. 57, № 9. — С. 1264–1268.
- [18] Baranov A.N., Panin G.N., Kang T.W., Oh Y.J. Growth of ZnO nanorods from a salt mixture // *Nanotechnology*. — 2005. — V. 16, No. 9. — P. 1918–1923.
- [19] Cozzoli P.D., Kornowski A., Weller H. Colloidal Synthesis of Organic-Capped ZnO Nanocrystals via a Sequential Reduction-Oxidation Reaction // *J. Phys. Chem. B*. — 2005. — V. 109, No. 7. — P. 2638–2644.
- [20] Krishnamoorthy S., Bei T., et al. Morphological and binding properties of interleukin-6 on thin ZnO films grown on (100) silicon substrates for biosensor applications // *Biosensors & Bioelectronics*. — 2006. — V. 22, No. 5. — P. 707–714.
- [21] Yakimova R., Selegard L., et al. ZnO materials and surface tailoring for biosensing // *Frontiers in bioscience (Elite edition)*. — 2012. — V. 4. — P. 254–278.
- [22] Grieshaber D., MacKenzie R., Voeroes J., Reimhult E. Electrochemical biosensors — Sensor principles and architectures // *Sensors*. — 2008. — V. 8, No. 3. — P. 1400–1458.
- [23] Гаврилов А.И., Баранов А.Н., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. Получение ориентированных наностержней оксида цинка на подложках из металлического цинка гидротермальной обработкой // *Доклады Академии Наук Физическая химия*. — 2010. — Т. 432, № 4. — С. 486–489.
- [24] Zhao J., Wu D., Zhi J. A novel tyrosinase biosensor based on biofunctional ZnO nanorod microarrays on the nanocrystalline diamond electrode for detection of phenolic compounds // *Bioelectrochemistry*. — 2009. — V. 75, No. 1. — P. 44–49.
- [25] Xu S., Wang Z.L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties // *Nano Research*. — 2011. — V. 4, No. 11. — P. 1013–1098.

- [26] Geistlinger H. Electron Theory of Thin-Film Gas Sensors // *Sensors and Actuators B-Chemical*. — 1993. — V. 17, No. 1. — P. 47–60.
- [27] Zhai T., Li L., et al. Recent Developments in One-Dimensional Inorganic Nanostructures for Photodetectors // *Advanced Functional Materials*. — 2010. — V. 20, No. 24. — P. 4233–4248.
- [28] Неизвестный И.Г. Полупроводниковые нанопроволочные сенсоры // *Микроэлектроника*. — 2009. — Т. 38, № 4. — С. 243–259.
- [29] Плахова Т.В., Шестаков М.В., Баранов А.Н. Влияние текстурированных затравок на морфологию и оптические свойства массивов наностержней оксида цинка, синтезированных из раствора и газовой фазы // *Неорганические материалы*. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 1–8.
- [30] Liao Z.M., Xu J., Zhang J.M., Yu D.P. Photovoltaic effect and charge storage in single ZnO nanowires // *Appl. Phys. Lett.* — 2008. — V. 93, No. 2. — P. 023111–023113.
- [31] Трошин А.В., Коваленко А.А., Дорофеев С.Г., Баранов А.Н. Сенсibilизация наностержней ZnO квантовыми точками CdSe // *Неорганические материалы*. — 2012. — Т. 48, № 7. — С. 1–8.

## **SYNTHESIS AND MODIFICATION OF ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES FOR CONDUCTOMETRIC IMMUNOSENSOR DEVELOPMENT**

M. A. Shiryaev, A. N. Baranov

Chemistry Department, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

In present paper zinc oxide nanostructure synthesis and modification for bioanalytical applications are described. Properties of modified zinc oxide array have been studied, and original scheme for conductometric immunosensor has been proposed.

**Keywords:** zinc oxide, biosensors, nanorods, modification.

## СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ НИЗКОРАЗМЕРНОГО СПИН-ПАЙЕРЛСОВСКОГО МАГНЕТИКА $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$

А. В. Барулин<sup>1</sup>, А. В. Григорьева<sup>1,2,\*</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1,2</sup>, Е. В. Якубович<sup>2</sup>,  
Е. А. Померанцева<sup>1</sup>, А. В. Семенов<sup>3</sup>, С. В. Демишев<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, <sup>2</sup>Химический факультет,  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики имени А.М.Прохорова РАН, Москва, Россия

\*anastasia.grigorieva@gmail.com

PACS 75.47.Lx, 61.46.Km

Разработана методика синтеза наностержней германата меди и твердых растворов состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  ( $x = 0 \div 0,15$ ). Анализ изменения кристаллической решетки материала при замещении Cu(II) никелем показал изменение параметров элементарной ячейки, в полной мере соответствующее теоретически предсказанному результату. Легирование никелем приводит к увеличению форм-фактора наностержней с увеличением степени замещения в твердом растворе.

**Ключевые слова:** германат меди, наностержни, гидротермальная обработка, легирование магнитной примесью, область твердых растворов.

### 1. Введение

Принято считать, что любая одномерная цепочка спинов не претерпевает фазовых переходов при любой конечной температуре.  $\text{CuGeO}_3$  с ромбической структурой является исключением из этого правила и единственной неорганической фзой, демонстрирующей спин-пайерлсовский переход при  $T_{SP} = 14,3$  К [1–6]. Роль спиновой цепочки при этом выполняет цепочка связей медь – кислород, ориентированная вдоль кристаллографического направления  $c$ . Спин-пайерлсовский эффект состоит в альтернировании цепочек ионов магнитных атомов, которое может возникать в материалах с одномерной магнитной подсистемой с общим спином  $S = 1/2$  вследствие взаимодействия спиновой цепочки с трехмерной системой фононов решетки [1]. Эффект сопровождается переходом материала в немагнитное состояние, причем общая магнитная восприимчивость экспоненциально уменьшается до нуля ниже температуры перехода [1]. Для германата меди спин-пайерлсовский переход оказывается термодинамически более выгоден, чем переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние, характерное для многих купратов вследствие преобладания обменной энергии над упругой энергией кристалла. Помимо прочего, ионы Cu(II) имеют 9 электронов на 3d-подуровне, тогда как 3d-подуровень Ge(IV) полностью заполнен ( $3d^{10}$ ), что, теоретически, также может являться одной из причин флуктуаций электронных состояний атомов в структуре [1, 6]. В литературе детально изучены монокристаллы германата меди, полученные методом зонной плавки, что позволило авторам изучить эффекты анизотропии зонной структуры и магнитных подсистем материала [2]. На основе данных спектроскопии оптического поглощения [3] описана температурная зависимость  $E_g$  вплоть до 4 К. Авторами работ [1] высказано предположение о существенной роли электрон-фононного взаимодействия в монокристаллах, что может определять проявление спин-пайерлсовского эффекта.

Ряд работ рассматривает замещение ионов  $Cu^{2+}$  в искаженных октаэдрических позициях на магнитные и немагнитные примеси, в том числе никель [7], цинк [8], марганец [9], железо [10], кобальт [11], кадмий [12]. Наиболее эффективное замещение меди было достигнуто в случае никеля, что, с точки зрения магнитных свойств, приводит к изменению характера температурной зависимости магнитной восприимчивости материала, демонстрируя вместо спин-пайерлсовского антиферромагнитное поведение [13].

Магнитные подсистемы низкоразмерных германатов на сегодняшний день остаются привлекательным объектом исследования для теоретиков. Возможность изучения магнитного поведения нитевидных кристаллов и наностержней одномерных магнетиков создает новые возможности для анализа роли спин-фононных взаимодействий в материале и эволюции эффекта при переходе от трехмерной модели к одномерной [1]. Разработка универсальной методики синтеза, а также физико-химическое описание однофазных образцов наностержней германата меди является важным шагом на пути к пониманию природы спин-пайерлсовского эффекта и условий его проявления [6]. Разработка эффективной методики легирования нитевидных кристаллов германата меди способна пролить свет на причины подавления эффекта низкотемпературной димеризации спинов, что наблюдалось для монокристаллических образцов, легированных различными примесями.

## 2. Экспериментальная часть

Для синтеза наностержней германата меди  $CuGeO_3$  использовали высокочистые гексагональный диоксид германия  $GeO_2$  и заранее охарактеризованный ацетат меди (II). Диоксид германия (0,128 г) и ацетат меди (0,244 г) были растворены в 48 мл воды, после чего раствор был помещен в тефлоновую ячейку автоклава. Степень заполнения ячейки составила 80%. Гидротермальную обработку осуществляли при температуре 180 °С в течение 24, 48 и 96 ч. Полученные образцы были промыты дистиллированной водой, после чего высушены на воздухе при температуре 60 °С.

В качестве легирующей добавки выступал никель как элемент, способный образовывать твердые растворы замещения на основе германата меди в наиболее широком диапазоне [7]. В качестве источника ионов никеля (II) использовали водный раствор нитрата никеля. Теоретический состав легированных никелем образцов германата меди соответствовал общей формуле  $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$ , где  $x = 0,02; 0,04; 0,1$  и  $0,2$ .

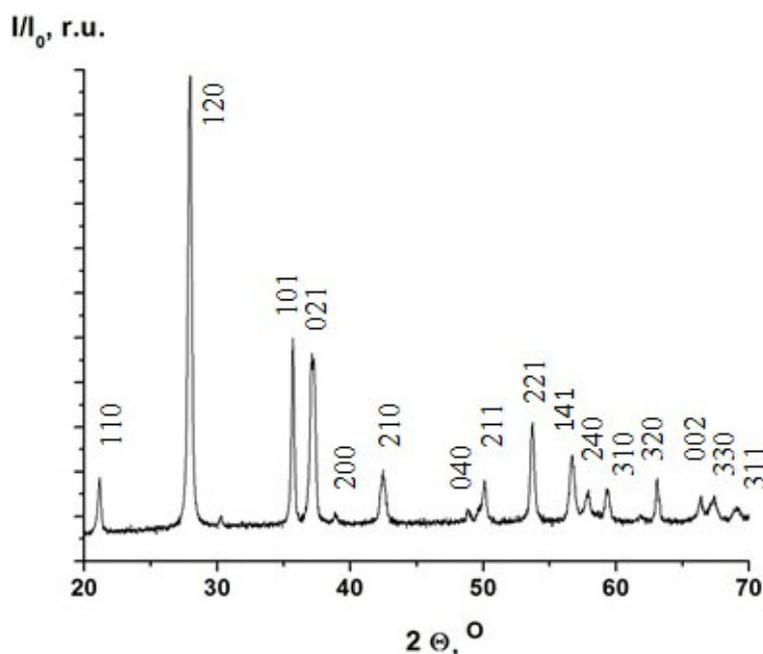
Рентгенофазовый анализ был осуществлен на рентгеновском дифрактометре «RIGAKU» D/max-RC с 12 кВт источником рентгеновского излучения с вращающимся медным анодом без монохроматора. Количественный анализ состава образцов был реализован методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на лазерном масс-спектрометре LAMMA-1000. Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ образцов проводили на установке PYRIS Diamond TG-DTA (Perkin-Elmer) при скорости линейного нагрева 5 °С/мин. Исследование микроструктуры методом растровой электронной микроскопии было проведено на микроскопе Carl Zeiss SUPRA 50 VP с высоким пространственным разрешением (1,7 нм при 1 кВ), а также методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции на микроскопе LEO 912 AB Omega с катодом  $LaB_6$  с ускоряющим напряжением 100 кВ. С помощью SQUID-магнетометра (Quantum Design) в магнитном поле с индукцией 5 Тл была изучена температурная зависимость величины общей магнитной восприимчивости образцов. Температурный диапазон измерений 1,8–300 К.

ТАБЛИЦА 1. Мольные доли  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в образцах, согласно данным масс-спектрометрии, и состав образцов с учетом содержания воды

| Теоретический состав                           | X(Ni), ат.% | X(Cu), ат.% | Ni/(Cu+Ni) | Cu/(Cu+Ni) | Состав образца                                 |
|--|-------------|-------------|------------|------------|--|
| $\text{CuGeO}_3$                               | 0           | 95,6        | 0          | 1          | $\text{CuGeO}_3$                               |
| $\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$ | 1,9         | 91          | 0,02       | 0,98       | $\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$ |
| $\text{Cu}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{GeO}_3$ | 9           | 88,5        | 0,09       | 0,91       | $\text{Cu}_{0,91}\text{Ni}_{0,09}\text{GeO}_3$ |
| $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{GeO}_3$   | 10,6        | 84,5        | 0,11       | 0,89       | $\text{Cu}_{0,89}\text{Ni}_{0,11}\text{GeO}_3$ |
| $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{GeO}_3$   | 13,7        | 75          | 0,15       | 0,85       | $\text{Cu}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{GeO}_3$ |

### 3. Результаты и их обсуждение

Данные РФА наностержней ромбического  $\text{CuGeO}_3$  (рис. 1), синтезированных при температуре  $180^\circ\text{C}$  при различной длительности гидротермальной обработки, иллюстрируют отсутствие рефлексов посторонних фаз, в том числе диоксида германия (гексагональной, тетрагональной модификаций, аморфного  $\text{GeO}_2$ ), диоксида меди и  $\text{Cu}_2\text{GeO}_4$ , описанных в литературе [4, 5] в качестве возможных примесей, что свидетельствует об однофазности полученных продуктов и их пригодности для дальнейшего анализа. Рентгенограммы продуктов неплохо соответствуют файлу PDF2 #32–333, соответствующему составу  $\text{CuGeO}_3$ , с параметрами элементарной ячейки:  $a = 4,802(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,471(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 2,943(3) \text{ \AA}$ .

РИС. 1. Данные РФА образца наностержней ромбического  $\text{CuGeO}_3$  (24 ч при  $180^\circ\text{C}$ )

Кристаллиты полученного ромбического  $\text{CuGeO}_3$  имеют нитевидную форму (рис. 2а). Диаметр частиц варьируется в пределах 30–200 нм, а их длина — в диапазоне 400–3000 нм, что в значительной степени предопределяется условиями протекания процесса, в том числе длительностью процесса гидротермальной обработки и концентрацией реагентов. Варьирование длительности гидротермальной обработки в пределах 24–96 ч показало, что увеличение времени синтеза при фиксированных температуре и степени заполнения ячейки

ТАБЛИЦА 2. Значения параметров элементарной ячейки наностержней твердых растворов теоретического состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  ( $x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$  и  $0,2$ )

| Теоретический состав                           | $a, \text{Å}$ | $b, \text{Å}$ | $c, \text{Å}$ | $V, \text{Å}^3$ | Форм-фактор |
|--|---------------|---------------|---------------|-----------------|-------------|
| $\text{CuGeO}_3$                               | 4,846(6)      | 8,511(4)      | 2,944(3)      | 121,4(2)        | 12,5        |
| $\text{Cu}_{0,98}\text{Ni}_{0,02}\text{GeO}_3$ | 4,848(2)      | 8,51 (2)      | 2,944(2)      | 121,4(2)        | 13,75       |
| $\text{Cu}_{0,96}\text{Ni}_{0,04}\text{GeO}_3$ | 4,8412(6)     | 8,487 (4)     | 2,938(4)      | 120,7(4)        | 14          |
| $\text{Cu}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{GeO}_3$   | 4,842(7)      | 8,48(7)       | 2,941(1)      | 120,7(3)        | 15          |
| $\text{Cu}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{GeO}_3$   | 4,824(8)      | 8,473(5)      | 2,9395(6)     | 120,2(3)        | 15,5        |

автоклава, не приводит к образованию новых фаз в продукте, однако способствует увеличению форм-фактора кристаллитов. Для образцов  $\text{CuGeO}_3$ , синтезированных в течение 24 ч, характерны следующие диапазоны длин и диаметров стержней: 540–1200 нм и 60–200 нм, соответственно. Увеличение длительности процесса до 48 ч приводит к образованию наностержней длиной 1200–2000 нм и диаметром 40–80 нм. Увеличение времени гидротермальной обработки до 96 ч не приводит к истончению частиц; длины и диаметры частиц варьируются в пределах 1200–2300 нм и 40–80 нм, соответственно. Форм-фактор наностержней, увеличивается с увеличением продолжительности гидротермального роста, что видно из сопоставления величин форм-фактора для образцов, синтезированных в течение 96 ч, 48 ч и 24 ч. Таким образом, путем варьирования длительности синтеза, возможно направленное изменение форм-фактор частиц в продукте в диапазоне значений 5–30 ед.

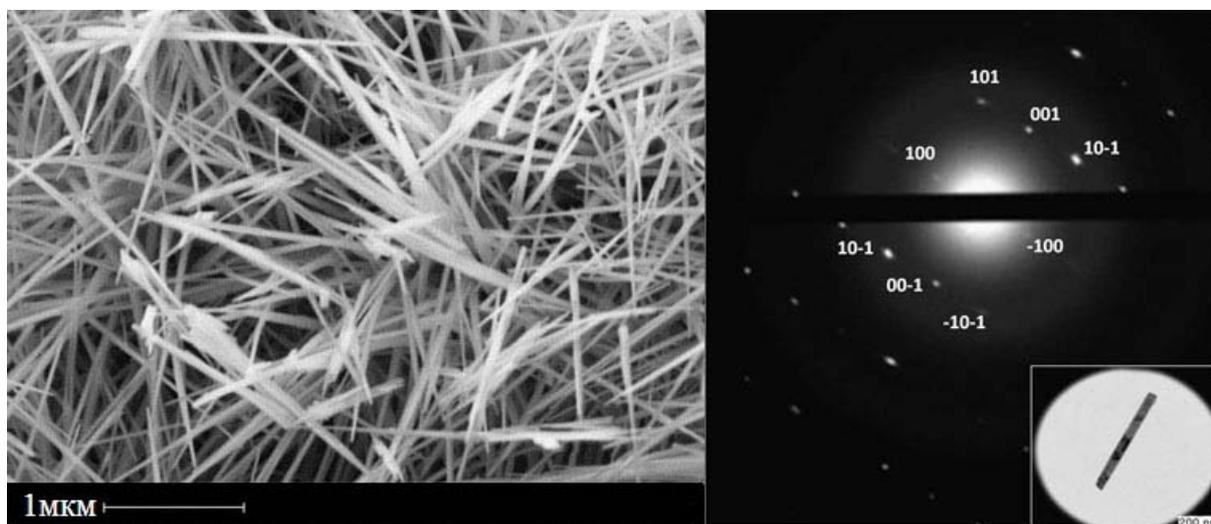


РИС. 2. (а) Характерная микрофотография наностержней ромбического  $\text{CuGeO}_3$  (24 ч при 180 °С); (б) Данные электронной дифракции единичного наностержня  $\text{CuGeO}_3$  (область, ограниченная диафрагмой, показана на врезке)

Полученные данные по электронной дифракции от единичных наностержней  $\text{CuGeO}_3$  на рис. 2б свидетельствуют о соответствии элементарной ячейки кристалла структуре ромбического германата меди. Направление роста кристаллитов совпадает с кристаллографическим направлением (001) с минимальным параметром элементарной ячейки и

ориентацией вдоль Cu–O цепочек в кристалле. Таким образом, дальний порядок в полученном образце реализован в направлении Cu–O цепочек, что позволяет ожидать наличия спин-пайерлсовского эффекта в квазиодномерных наноструктурах.

Образцы германата меди, легированного никелем, состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  ( $x = 0,02; 0,04; 0,1$  и  $0,2$ ), также не обнаружили присутствия примесных фаз, что может соответствовать широкой области твердых растворов данного состава и указывать на высокую фазовую чистоту продуктов синтеза. Содержание  $\text{Ni}^{2+}$  в образцах было уточнено масс-спектрометрически (Табл. 1). Данные свидетельствуют о достаточно близком соответствии состава наностержней составу исходной реакционной смеси образцов для составов 2 ат.%, 4 ат.%, 10 ат.%, в то время как для образца 20 ат.% наблюдается отклонение. Данный эффект может свидетельствовать о нахождении границы твердых растворов  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  в диапазоне значений  $x = 0,1 \div 0,2$ .

Данные ТГ-ДТА образцов, полученные в токе аргона, иллюстрируют постоянство массы образца в температурном диапазоне 20–800 °С. Эндотермический эффект с максимумом 700 °С может свидетельствовать о процессах фазового распада и рекристаллизации, протекающих в системе, и сопутствующих изменениях состава материала. Одновременно с этим, данные ТГ-ДТА, полученные в токе воздуха, показывают скачкообразное ступенчатое увеличение массы образцов при температурах 550 °С и 1000 °С на фоне постепенного монотонного роста массы, после чего происходит скачкообразная потеря массы образцов. Процессы сопровождаются экзотермическими эффектами. Вероятно, первый процесс соответствует поглощению кислорода, что свидетельствует о его дефиците в Cu–O подрешетке наноструктурированного  $\text{CuGeO}_3$ .

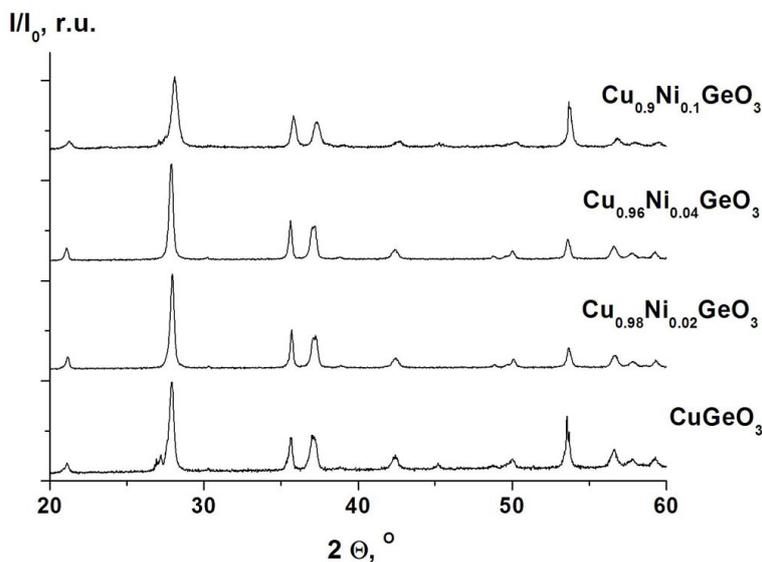


Рис. 3. Данные РФА образцов наностержней состава  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$ , где  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,1$

Кристаллографическое направление  $c$  в структуре  $\text{CuGeO}_3$  соответствует расположению Cu–O цепочек, и, следовательно, замещение меди на никель должно приводить к наблюдаемому изменению параметра  $c$ . Ионные радиусы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в октаэдрическом поле лигандов по Полингу составляют 0,87 Å и 0,83 Å, по Шеннону и Прюитту — 0,70 Å и 0,73 Å, соответственно [14]. Близкие значения электроотрицательности ионов меди и никеля (1,9 ед. и 1,91 ед., соответственно) также позволяют допустить наличие широкой

области твердых растворов в исследуемом диапазоне. Теоретическая оценка изменения параметра элементарной ячейки материала при замещении 20 ат.% меди никелем невелика и составляет около 0,006 Å, что, в свою очередь, неплохо совпадает с результатом, найденным из данных РФА (Табл. 2). В соответствии с экспериментальными данными изменения параметров кристаллической решетки зависят от степени замещения катиона нелинейно, что может быть как свидетельством нестochasticкого распределения примеси в структуре материала, так и следствием малых различий в ионных радиусах меди и никеля.

Нитевидная форма кристаллитов не изменяется во всей области твердых растворов, при этом морфологический выход одномерной формы приближается к 100% для всех образцов. Форм-фактор наностержней (Табл. 2) несколько увеличивается с увеличением соотношения Ni/(Ni+Cu), что может соответствовать большей длине Cu(Ni)–O связей, ориентированных вдоль кристаллографического направления *c*.

#### 4. Заключение

Методом гидротермальной обработки получены однофазные образцы наностержней безводного ромбического  $CuGeO_3$ . Показано, что рост наностержней происходит вдоль кристаллографического направления (001), при этом форм-фактор частиц увеличивается с увеличением длительности гидротермального процесса. Монокристаллы  $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$  нестехиометричны по кислороду, что может препятствовать появлению спин-пайерлсовского перехода в низкоразмерном германте.

Разработана методика синтеза наностержней твердого раствора замещения общего состава  $Cu_{1-x}Ni_xGeO_3$  ( $x = 0 \div 0,15$ ). Легирование наностержней германата меди никелем приводит к увеличению форм-фактора частиц при увеличении мольной доли легирующей добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00800, 10-03-00997, 11-03-12154-офи-м-2011) при использовании оборудования ЦКП ФНМ МГУ в рамках Программы приоритетного развития МГУ.

#### Литература

- [1] Смирнов А.И. Магнитный резонанс собственных и примесных дефектов спин-пайерлсовского магнетика  $CuGeO_3$  // Успехи физических наук. — 2000. — Т. 170, № 6. — С. 692–696.
- [2] Pei L.Z., Yang L.J., et al. Large-scale synthesis and growth conditions dependence on the formation of  $CuGeO_3$  nanowires // Materials Chemistry and Physics. — 2011. — V. 130, No. 1–2. — P. 104–112.
- [3] Dhalenne G., Revcolevschi A. Optical observation of the interplay between magnetic and elastic energy in a spin-Peierls system // Physical review B. — 1996. — V. 54, No. 16. — R11(030–033).
- [4] Германатные системы. — Справочник «Двойные и многокомпонентные системы на основе меди», М.: 1979.
- [5] Atzkern S., Knupfer M., et al. Electronic structure of  $CuGeO_3$ : Charge excitations between zero and one dimension // Physical review B. — 2001. — V. 64, No. 7. — P. 075112.
- [6] Pei L.Z., Wang J.F., et al. Preparation of copper germanate nanowires with good electrochemical sensing properties // Crystal Research and Technology. — 2011. — V. 46, No. 1. — P. 103–112.
- [7] Grenier B., Monod P., et al. Electron spin resonance of Ni-doped  $CuGeO_3$  in the paramagnetic, spin-Peierls, and antiferromagnetic states: Comparison with nonmagnetic impurities // Physical review B. — 2002. — V. 65, No. 9. — P. 094425(1–12).
- [8] Yalcin O., Aktas B. The effects of  $Zn^{2+}$  doping on Spin-Peierls transition in  $CuGeO_3$  // Journal of magnetism and magnetic materials. — 2003. — V. 258–259. — P. 137–140.
- [9] Weiden M., Richter W., Geibel C., Steglich F. Doping investigations of the spin-Peierls-system  $CuGeO_3$  // Czechoslovak Journal of Physics. — 1996. — V. 46, No. 3. — P. 1973–1974.
- [10] Masuda T., Chakoumakos B.C., et al. A novel germanate,  $Cu_2Fe_2Ge_4O_{13}$ , with a four tetrahedra oligomer // Journal of solid state chemistry. — 2003. — V. 176, No. 1. — P. 175–179.

- [11] Демишев С.В., Сумено А.В., и др. Аномальные поляризационные характеристики магнитного резонанса в квазиодномерном магнетике  $\text{CuGeO}_3 : \text{Co}$  // Физика твердого тела. — 2007. — Т. 49, № 4. — С. 1236–1245.
- [12] Pei L.Z., Yang Y., Yang Y.Q., Ran S.L. Synthesis and microstructural control of flower-like cadmium germanate // Materials characterization. — 2011. — V. 62, No. 11. — P. 1029–1036.
- [13] Hase M., Terasaki I., Uchinokura K. Observation of the spin-peierls transition in linear  $\text{Cu}^{2+}$  (spin-1/2) chains in an inorganic compound  $\text{CuGeO}_z$  // Physical review B. — 1993. — V. 70. — P. 3651–3654.
- [14] Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. — М.: Издательство Academia, 2008, 2 изд. Том 1. — 234 с.

### **SYNTHESIS OF LOW-DIMENSIONAL SPIN-PEIERLS MAGNETIC $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$**

A. V. Barulin<sup>1</sup>, A. V. Grigorieva<sup>1,2</sup>, E. A. Goodilin<sup>1,2</sup>, E. A. Yakubovich<sup>2</sup>,  
E. A. Pomerantseva<sup>1</sup>, A. V. Semeno<sup>3</sup>, S. V. Demeshev<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Chemistry Department,  
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup>A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

A new approach for synthesis of  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{GeO}_3$  ( $x = 0 \div 0,15$ ) in form of nanorods is developed. Analysis of the lattice evolution with Cu(II) percentage showed a change of the cell parameters that corresponds to the theoretical simulation completely. Doping with nickel leads to a rise of dopant concentration in the solid solution.

**Keywords:** cooper germinate, nanorods, hydrothermal treatment, doping with magnetic impurity, substitutional solid solution region.

УДК 546.05, 546.06

## КРИОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

К. А. Куриленко<sup>1</sup>, О. А. Брылев<sup>2</sup>, Т. В. Филиппова<sup>1</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>3</sup>, О. А. Шляхтин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Химический Факультет, <sup>2</sup>Факультет Наук о Материалах,

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия

kostik\_msu@mail.ru, brylev@inorg.chem.msu.ru, tania.filippova@inorg.chem.msu.ru,

a.barantchikov@gmail.com, oleg@inorg.chem.msu.ru

PACS 61.05.cp, 61.72.Ff

Ультрадисперсные катодные материалы состава  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  впервые получены криохимическим методом из растворов различного анионного состава. Термолиз криохимических прекурсоров проводился при температурах 800–950 °С. С помощью методов РФА и растровой электронной микроскопии установлено, что размер частиц, степень кристалличности и катионное упорядочение ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Li}^+$  между подрешетками  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  увеличиваются с увеличением температуры термообработки до 900 °С. Показано, что порошки  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , полученные из нитратного прекурсора при температуре 900 °С, обладают наиболее высокими степенями кристалличности и катионного упорядочения.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные порошки, криохимический синтез, катодные материалы, литий-ионные аккумуляторы.

### 1. Введение

Современная мобильная электроника предъявляет все более высокие требования к мощности и емкости источников энергии. По сравнению с никель-кадмиевыми и никель-металлгидридными литий-ионные аккумуляторы обладают более высокой удельной энергией, практической емкостью и большим сроком эксплуатации.

Электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. В последнее время широко исследуются катодные материалы на основе  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ , которые обладают высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем  $\text{LiCoO}_2$  [1, 2].

Материалы на основе  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  относятся к структурному типу  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . Их структура состоит из слоев октаэдров  $\text{MO}_6$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ) и расположенных между ними ионов лития, образующих две катионные подрешетки. Более детальное исследование структуры [2–5] показало возможность частичного обмена ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Ni}^{2+}$  между катионными подрешетками, который реализуется благодаря сходству их ионных радиусов (0,69 Å и 0,76 Å, соответственно). Поскольку транспорт ионов лития в твердой фазе происходит только в пределах литиевой подрешетки, увеличение степени катионного упорядочения приводит к ухудшению электрохимических параметров катодного материала, в частности, к снижению его удельной электрохимической емкости [5].

Во многих работах показано, что метод синтеза прекурсоров (золь-гель [6], соосаждение [7, 8], криохимический метод [9, 10]) и условия их дальнейшей термообработки

оказывают значительное воздействие на электрохимические параметры катодных материалов; при этом влияние способа получения  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$  на его свойства пока изучено недостаточно [8].

Криохимический метод, позволяющий получать многокомпонентные материалы с высокой степенью химической однородности [11], ранее успешно применялся для синтеза катодных материалов состава  $\text{Li}_{1.131}\text{Co}_{0.122}\text{Mn}_{0.504}\text{Ni}_{0.243}\text{O}_2$  [10] и  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  [12], однако для получения материалов на основе  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  он ранее не использовался.

В настоящей работе исследовано влияние химической и термической предыстории на фазообразование и микроморфологию порошков  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ , синтезированных криохимическим методом.

## 2. Экспериментальная часть

Для приготовления растворов солей переходных металлов использовались следующие реактивы:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%+, Alfa Aesar),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (чда),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (чда).

### 2.1. Криохимический синтез и термическая обработка

Для приготовления растворов нитрата и ацетата лития к навеске карбоната лития при перемешивании добавлялась кислота (азотная или уксусная) до полного его растворения; затем к полученному раствору приливались рассчитанные объёмы растворов солей переходных металлов. Были приготовлены три раствора, содержащие следующие соли лития, никеля, марганца и кобальта в мольном соотношении 1,05:0,4:0,4:0,2:

- 1)  $\text{LiNO}_3 + \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (в дальнейшем нитратный прекурсор);
- 2)  $\text{CH}_3\text{COOLi} + \text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (ацетатный прекурсор);
- 3)  $\text{LiNO}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (нитрат-ацетатный прекурсор).

Растворы были диспергированы через форсунку в жидкий азот при постоянном перемешивании. После испарения азота полученные криогранулы помещались в сублиматор Labconco Freezone 7948030 (USA) и подвергались сублимационному обезвоживанию при давлении 0,2–0,5 мбар при постепенном повышении температуры с  $-40$  до  $+30$  °C в течение 72 часов.

Термическое разложение проводилось в трубчатой печи Nabertherm с использованием кварцевого реактора. Небольшие количества солевых порошков-прекурсоров, полученных в результате сублимационной сушки, помещались в алундовые тигли и подвергались термическому разложению и последующей термообработке на воздухе при температурах 800–950 °C в течение 3 часов. Скорость нагрева составляла 1000 °/мин.

### 2.2. Исследование образцов

Элементный анализ проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной аргоновой плазмой (ICP-MS) на масс-спектрометре Perkin Elmer Elan DRC II. Для анализа использовали пробы с содержанием ионов  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  не более 10 мг/л. Для построения градуировочного графика применялись стандарты с концентрациями ионов соответствующих металлов 0,1, 1, 3, 10 и 30 мг/л.

Термический анализ осуществлялся с использованием термоанализатора Perkin Elmer Diamond TG/DTA (чувствительность 0,2 мкг, атмосфера — воздух) в интервале температур 20–1000 °C. Скорость нагрева составляла 5 °/мин.

Рентгенографические эксперименты проводили на дифрактометре с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 (Rigaku, Япония) в режиме отражения (геометрия Брегга — Брентано) с использованием  $\text{Cu K}_{\alpha\text{cp}}$  излучения и графитового монохроматора. В качестве

внутреннего стандарта использовался кремний. Параметры работы генератора рентгеновского излучения: ускоряющее напряжение 50 кВ, ток накала катода 250 мА (суммарная мощность рентгеновской трубки — 12,5 кВт). Параметры съемки: интервал углов  $10\text{--}90^\circ$ , шаг по  $2\theta$  —  $0,02^\circ$ , скорость регистрации спектров —  $5^\circ 2\theta/\text{мин}$ . Обработку дифрактограмм и уточнение параметров кристаллической решетки проводили в пакете программ Win XPow.

Анализ методом растровой электронной микроскопии проводился на приборе Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении  $U = 0,1\text{--}30$  кВ. Увеличение при съемке микрофотографий составляло от  $\times 20000$  до  $\times 150000$ .

### 3. Результаты и их обсуждение

По данным термогравиметрии, термическое разложение криохимических прекурсоров завершается при температуре около  $450^\circ\text{C}$  (рис. 1а). Более низкая температура разложения ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсора по сравнению с нитратным, по-видимому, связана с протеканием процессов внутреннего окисления-восстановления. На термограммах ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров наблюдается наличие ступени при  $270\text{--}450^\circ\text{C}$ , которая указывает на образование и последующее взаимодействие карбоната лития с оксидами переходных металлов, образующихся при термолитзе соответствующих солей. Экзотермические пики на кривых ДТА этих прекурсоров (рис. 1б) в районе  $230\text{--}270^\circ\text{C}$ , по-видимому, отвечают тепловому эффекту реакций окисления летучих продуктов термолитза, выделяющихся при разложении ацетатов переходных металлов.

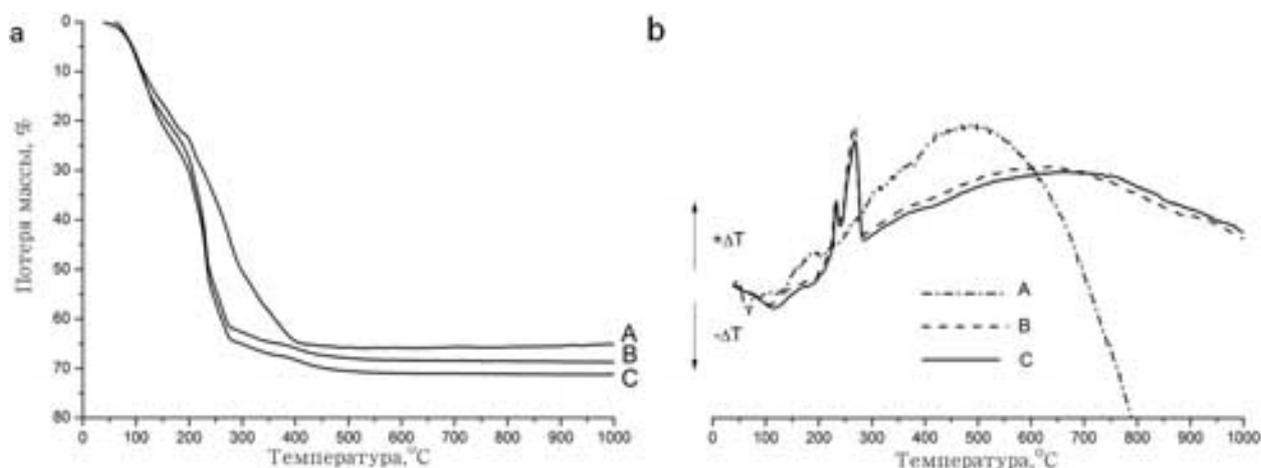


РИС. 1. Термогравиметрические (а) и ДТА (б) кривые прекурсоров, синтезированных криохимическим методом: А) нитратного, В) ацетатного, С) нитрат-ацетатного

Согласно литературным данным [1,2], образование однофазного  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  происходит уже при  $500^\circ\text{C}$ , однако для завершения процессов кристаллографического упорядочения требуются температуры свыше  $800^\circ\text{C}$ .

Анализ результатов рентгенофазового анализа (рис. 2) показывает, что изотермический отжиг при температурах  $800\text{--}950^\circ\text{C}$  приводит к получению практически однофазных материалов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ . Это согласуется с данными элементного анализа, представленного в таблице 1, согласно которым состав синтезированных материалов полностью соответствует соотношению переходных металлов в исходном растворе за исключением

ТАБЛИЦА 1. Результаты элементного анализа  $\text{Li}_A\text{Mn}_B\text{Ni}_C\text{Co}_D\text{O}_2$ , полученных при различных температурах

| Прекурсор        | Температура термообработки | A (Li)  | B (Mn)   | C (Ni)   | D (Co)   |
|------------------|----------------------------|---------|----------|----------|----------|
| Нитратный        | 800°C                      | 0,99(6) | 0,409(8) | 0,406(5) | 0,203(2) |
|                  | 850°C                      | 0,99(5) | 0,410(2) | 0,405(4) | 0,202(1) |
|                  | 900°C                      | 0,98(7) | 0,406(4) | 0,405(3) | 0,203(4) |
|                  | 950°C                      | 0,97(6) | 0,409(4) | 0,404(3) | 0,203(5) |
| Нитрат-ацетатный | 800°C                      | 1,04(5) | 0,407(5) | 0,406(6) | 0,204(4) |
|                  | 850°C                      | 1,04(6) | 0,406(6) | 0,408(5) | 0,204(5) |
|                  | 900°C                      | 1,03(4) | 0,408(6) | 0,407(4) | 0,204(5) |
|                  | 950°C                      | 1,03(4) | 0,405(3) | 0,405(4) | 0,206(6) |
| Ацетатный        | 800°C                      | 1,01(3) | 0,409(6) | 0,409(5) | 0,207(3) |
|                  | 850°C                      | 1,00(5) | 0,407(6) | 0,407(5) | 0,208(4) |
|                  | 900°C                      | 0,99(5) | 0,410(5) | 0,407(4) | 0,206(4) |
|                  | 950°C                      | 0,98(4) | 0,409(3) | 0,407(4) | 0,207(5) |

лития, содержание которого незначительно меньше исходного. Это может свидетельствовать о частичном испарении  $\text{Li}_2\text{O}$  при высокотемпературной термообработке криохимических прекурсоров.

Дифрактограммы образцов, полученных при термическом разложении нитратного прекурсора при различных температурах, приведены на рис. 2. При увеличении температуры термообработки увеличивается кристалличность полученных веществ, что выражается, в частности, в уменьшении ширины пика (104) на половине высоты (FWHM) (см. табл. 2). Расщепление пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110) характеризует степень катионного упорядочения ионов лития и переходных металлов в кристаллической решетке  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$  [6]. Оно наиболее явно выражено для образцов, полученных при 900 °С,

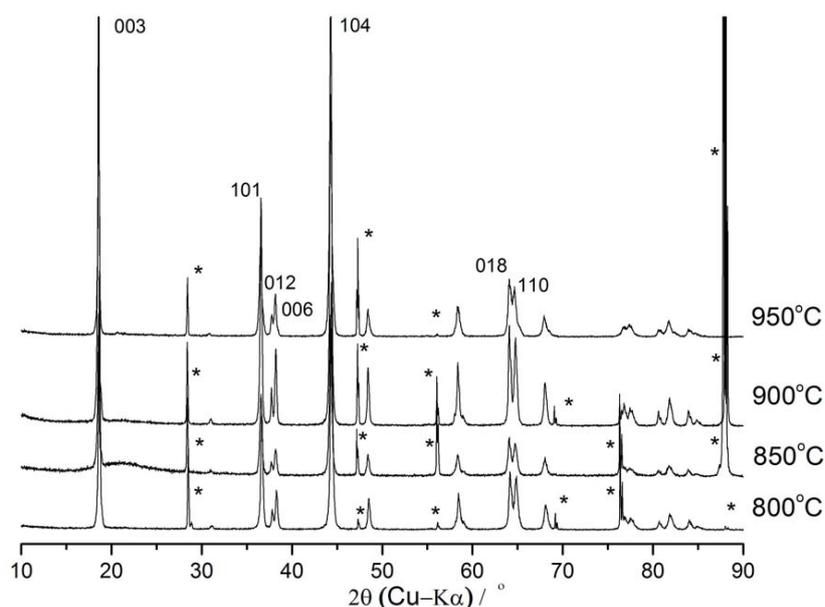


РИС. 2. Дифрактограммы образцов  $\text{LiNi}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  полученных из нитратного прекурсора при температурах 800–950 °С. \* — пики кремния

ТАБЛИЦА 2. Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных из нитратного прекурсора при различных температурах

| Температура термообработки | a, Å      | c, Å      | c/3a  | V, Å <sup>3</sup> | I(003)/I(104) | FWHM <sup>o</sup> <sub>104</sub> |
|----------------------------|-----------|-----------|-------|-------------------|---------------|----------------------------------|
| 800 °C                     | 2,8764(4) | 14,279(5) | 1,654 | 102,31(2)         | 0,74          | 0,31                             |
| 850 °C                     | 2,8745(3) | 14,270(7) | 1,654 | 102,11(3)         | 0,82          | 0,29                             |
| 900 °C                     | 2,8746(4) | 14,278(6) | 1,656 | 102,17(6)         | 0,91          | 0,24                             |
| 950 °C                     | 2,8733(2) | 14,262(5) | 1,654 | 101,97(1)         | 0,80          | 0,25                             |

в то время как для материалов, полученных при 950 °C, расщепление заметно меньше. Возможно, это связано с началом термического распада или фазового превращения  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  при этой температуре, первой ступенью которого является увеличение степени катионного разупорядочения  $\text{Li}^+$  и ионов переходных металлов в его слоистой кристаллической решетке.

В области  $2\theta \sim 31^\circ$  наблюдается не относящийся к синтезируемой фазе пик, который практически не изменяет свою интенсивность при увеличении температуры синтеза. Подобный пик наблюдается также на дифрактограммах образцов, полученных термолизом ацетатного прекурсора (рис. 3В). Fujii и др. [13] при изучении влияния недостатка лития на фазообразование  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $x = 0,742 - 1$ ) относили его к пику (220), соответствующему шпинели  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Действительно, как показывает элементный анализ (табл. 1), в образцах, полученных из нитратного и ацетатного прекурсоров, количество лития на 3% меньше, чем в продуктах термолиза нитрат-ацетатного прекурсора, в которых данного пика шпинели не наблюдается. Ввиду этого можно предположить, что образцы, полученные термическим разложением указанных прекурсоров, также содержат незначительные примеси шпинельной фазы, содержание лития в которой значительно меньше, чем в  $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ . При этом следует отметить, что шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  также электрохимически активна и обладает довольно значительной электрохимической емкостью (130 мАч/г). Вследствие этого присутствие данной примеси не должно негативно сказываться на электрохимических свойствах полученных материалов.

Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $c$  практически не изменяются при увеличении температуры термообработки. Значение отношения  $c/3a$  для образца, полученного из нитратного прекурсора при 800 °C, составляет 1,654 и незначительно увеличивается при повышении температуры отжига до 900 °C, что может свидетельствовать об уменьшении количества ионов переходных металлов в слоях  $\text{Li}^+$ . Whittingham [14], исследуя изменение отношения параметров  $c/3a$  при изменении содержания кобальта в соединениях  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_{2y}\text{O}_2$ , для состава  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , получил значение 1,657. При этом было показано, что количество ионов никеля, которые находятся в позициях ионов лития, не превышает 3% и при увеличении температуры термообработки до 900 °C практически не изменяется, что хорошо согласуется с результатами данной работы (табл. 3).

На рис. 3 приведены дифрактограммы порошков  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных термическим разложением различных криохимических прекурсоров при 900 °C. Согласно соотношению интегральных интенсивностей пиков (003)/(104), а также степени расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), наибольшим катионным упорядочением обладает материал, полученный из нитратного прекурсора при 900 °C. Это может быть связано с локальным увеличением температуры системы при окислении летучих продуктов разложения ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров (см. рис. 1б), и последующим

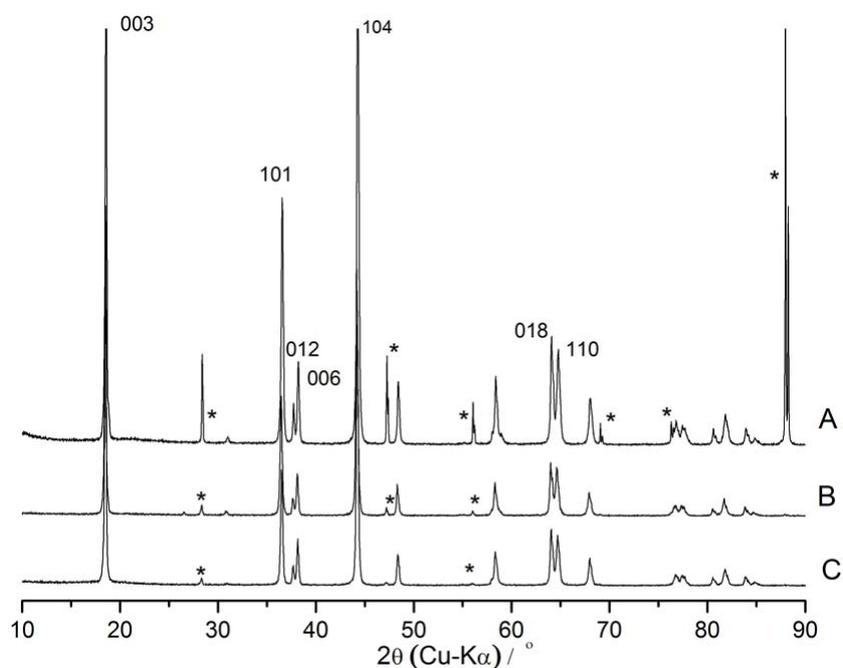


РИС. 3. Дифрактограммы образцов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  из: А) нитратного прекурсора, В) ацетатного прекурсора, С) нитрат-ацетатного прекурсора

ТАБЛИЦА 3. Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  из различных прекурсоров

| Прекурсор        | $a$ , Å   | $c$ , Å   | $c/3a$ | $V$ , Å <sup>3</sup> | $I(003)/I(104)$ | $\text{FWHM}^\circ_{104}$ |
|------------------|-----------|-----------|--------|----------------------|-----------------|---------------------------|
| нитратный        | 2,8746(4) | 14,278(6) | 1,656  | 102,17(6)            | 0,91            | 0,24                      |
| ацетатный        | 2,8756(4) | 14,266(5) | 1,654  | 102,16(2)            | 0,82            | 0,25                      |
| нитрат-ацетатный | 2,8753(2) | 14,277(4) | 1,655  | 102,21(4)            | 0,89            | 0,25                      |

катионным разупорядочением лития и ионов переходных металлов при температурах выше  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , аналогичным наблюдаемому на рис. 2 при  $950\text{ }^\circ\text{C}$ .

Согласно данным растровой электронной микроскопии, размер кристаллитов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  монотонно растет при увеличении температуры синтеза от 70 нм для  $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$  до 350 нм при  $T = 950\text{ }^\circ\text{C}$ .

При увеличении температуры синтеза увеличивается также степень агрегированности частиц. При термолизе нитратного прекурсора при  $950\text{ }^\circ\text{C}$  размер агрегатов может достигать 500 нм и более. Аналогичные зависимости наблюдаются и для остальных прекурсоров. На рис. 4(В, С, D) приведены микрофотографии порошков  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных термолизом при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  нитратного, ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров, соответственно. Из приведенных данных следует, что размер кристаллитов порошка, полученного из нитратного прекурсора, составляет 150–200 нм, в то время как для ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров соответствующие значения составляют около 250 нм. Это также может быть связано с особенностями механизма термолиза ацетат-содержащих прекурсоров и, в частности, с экзотермическим окислением на воздухе СО и других летучих продуктов, образующихся при их разложении, о чем свидетельствуют экзотермические пики на кривых ДТА (рис. 1б) ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров. В случае термолиза таких прекурсоров при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  протекание экзотермических процессов

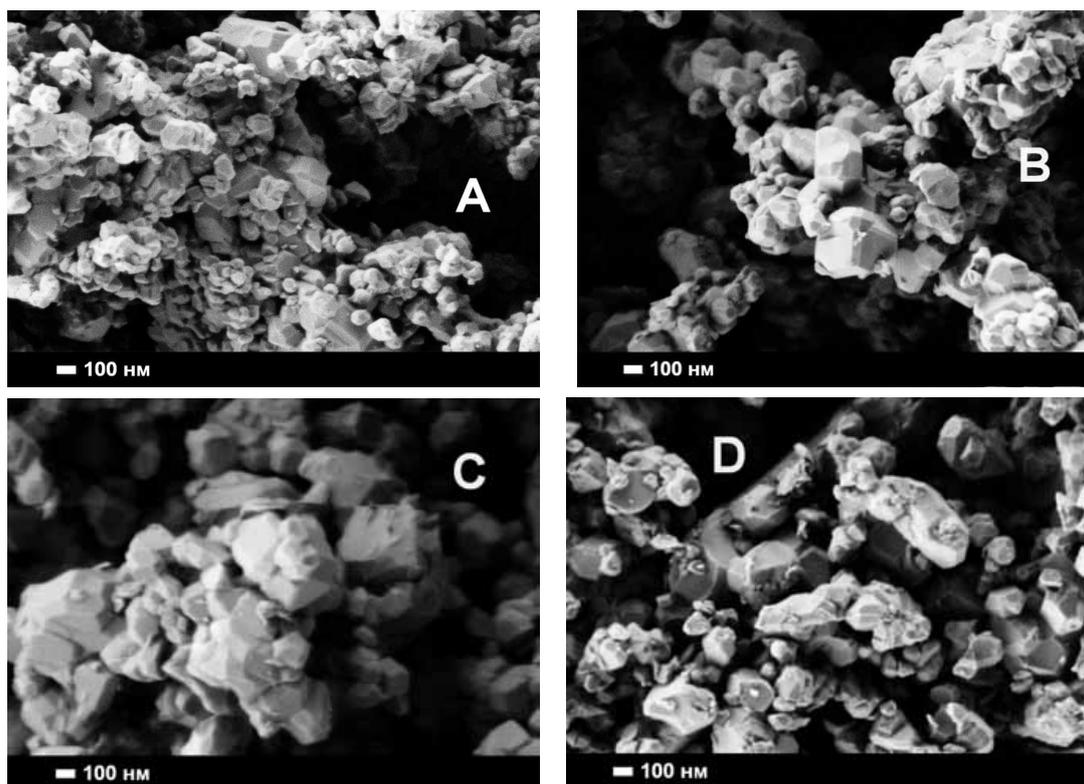


РИС. 4. Микрофотографии образцов  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , полученных из нитратного прекурсора при температурах: А) 800 °С, В) 900 °С, С) ацетатного и D) нитрат-ацетаного прекурсоров при температуре 900 °С

приводит к локальному повышению температуры в системе и дальнейшему увеличению подвижности отдельных частиц, приводящей к ускорению процессов агрегации и роста кристаллитов.

#### 4. Заключение

В результате выполнения данной работы показано, что с увеличением до 900 °С температуры синтеза  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  из криохимических прекурсоров увеличивается упорядочение распределения  $\text{Li}^+$  и ионов переходных металлов между подрешетками кристаллической структуры  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Об этом свидетельствуют увеличение расщепления пар рефлексов (012)/(006) и (018)/(110), а также увеличение соотношения интенсивностей пиков (003)/(104). Однако при дальнейшем росте температуры термообработки свыше 900 °С начинается обратный процесс, что может быть связано с началом высокотемпературного распада фазы  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Установлено, что при увеличении температуры синтеза наблюдается увеличение размера кристаллитов от 70 нм для температуры 800 °С до 350 нм для температуры 950 °С. Оксидные порошки, полученные из ацетатного и нитрат-ацетатного прекурсоров, характеризуются более крупным размером кристаллитов по сравнению с аналогичными порошками, полученными из нитратных прекурсоров. Наблюдаемое различие, по-видимому, связано с локальным увеличением температуры, а, соответственно, и подвижности частиц при экзотермическом окислении летучих продуктов в ходе термоллиза ацетатсодержащих прекурсоров.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-08-01241а) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ (проект НШ-2602.2012.3).

### Литература

- [1] Ohzuku T., Makimura Y. Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries // *Chemistry Letters*. — 2001. — V. 30, No. 7. — P. 642–643.
- [2] MacNeil D.D., Lu Z., Dahn J.R. Structure and electrochemistry of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x]\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1/2$ ) // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2002. — V. 149, No. 10. — P. 1332–1336.
- [3] Yoshio M., Noguchi H., et al. Preparation and properties of  $\text{LiCo}_y\text{Mn}_x\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$  as a cathode for lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2000. — V. 90, No. 2. — P. 176–181.
- [4] Ngala J.K., Chernova N.A., et al. The synthesis and electrochemical behavior of layered  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  compound // *Journal of Materials Chemistry*. — 2004. — V. 14. — P. 214–220.
- [5] Sun Y., Ouyang C., et al. Effect of Co content on rate performance of  $\text{Li}_{0.5-x}\text{Co}_{2x}\text{Ni}_{0.5-x}\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. — 2004. — V. 151, No. 4. — P. 504–508.
- [6] Santhanam R., Jones P., Sumana A., Rambabu B. Influence of lithium content on high rate cycleability of layered  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$  cathodes for high power lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2010. — V. 195. — P. 7391–7396.
- [7] Ma M., Chernova N.A., et al. Structural and electrochemical behavior of  $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 165. — P. 517–534.
- [8] Shinova E., Stoyanova R., et al. Cationic distribution and electrochemical performance of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  electrodes for lithium-ion batteries // *Solid State Ionics*. — 2008. — V. 179. — P. 2198–2208.
- [9] Choi S.H., Shlyakhtin O.A., Kim J., Yoon Y.S. Structural and electrochemical properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{2+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.7$ ) cathode materials for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. — 2005. — V. 140. — P. 355–360.
- [10] Shi S.J., Tu J.P., et al. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_{1.131}\text{Mn}_{0.504}\text{Ni}_{0.243}\text{Co}_{0.122}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries via freeze drying // *Journal of Power Sources*. — 2013. — V. 221. — P. 300–307.
- [11] Tretyakov Yu.D., Oleynikov N.N., Shlyakhtin O.A. *Cryochemical technology of advanced materials*. — Chapman & Hall, 1997. — 323 p.
- [12] Yoon Y.S., Choi S.H., Oh Y.J. Freeze drying synthesis of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  cathode materials // *Electrochimica Acta*. — 2004. — V. 50. — P. 505–509.
- [13] Fujii Y., Miura H., et al. Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ : Calcination temperature dependence // *Journal of Power Sources*. — 2007. — V. 171. — P. 894–903.
- [14] Whittingham M.S. *Lithium batteries and cathode materials* // *Journal of the American Chemical Society*. — 2004. — V. 104. — P. 4271–4301.

### FREEZE DRYING SYNTHESIS OF $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES

K. A. Kurilenko<sup>1</sup>, O. A. Brylev<sup>2</sup>, T. V. Filippova<sup>1</sup>, A. E. Baranchikov<sup>3</sup>, O. A. Shlyakhtin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Chemistry Department,  
M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

For the first time, ultradispersed cathode materials  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  were obtained from freeze dried precursors with different anionic composition. The thermal decomposition of freeze drying precursors was carried out at 800–950 °C. By using XRD and SEM techniques, it was shown that particle size, crystallinity and cation ordering of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  ions enhance with increasing thermal treatment temperature up to 900 °C. It was established that  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  powders obtained from nitrate precursor at 900 °C possess the highest degree of crystallinity and cation ordering.

**Keywords:** ultradispersed powders, freeze drying, cathode materials, lithium-ion battery.

## СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 И ЦИКЛОГЕКСЕНА

С. А. Лермонтов<sup>1</sup>, А. Н. Малкова<sup>1</sup>, Л. Л. Юркова<sup>1</sup>, В. П. Казаченко<sup>1</sup>,  
В. К. Иванов<sup>2,3</sup>, А. Е. Баранчиков<sup>2</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физиологически активных веществ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Факультет наук о материалах, Московский Государственный Университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

lermon@ipac.ac.ru, malkova@ipac.ac.ru, yurkova@ipac.ac.ru, kazach@ipac.ac.ru,  
van@igic.ras.ru, a.baranchikov@yandex.ru

Изучена олигомеризация гексена-1 и циклогексена над твердыми суперкислотными катализаторами, полученными пропиткой оксида алюминия сульфатсодержащими соединениями (серной кислотой или ее солями). Установлено, что 100% степень конверсии гексена-1 достигается на всех исследованных катализаторах уже при комнатной температуре. Максимальная конверсия циклогексена составила 25% при 83 °С.

**Ключевые слова:** твердофазные суперкислоты, сульфатированные оксиды металлов, олигомеризация олефинов, гексен-1, циклогексен.

### 1. Введение

Олигомеризация низших олефинов — перспективный способ производства жидкого топлива из газообразного. Известно, что конверсия этена в бутен-1 может протекать в присутствии твердых суперкислот, главным образом  $\text{NiSO}_4/\text{ZrO}_2$ ,  $\text{NiSO}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  [1–4]. В то же время, в составе продуктов конверсии этена отсутствуют высшие олефины ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ,  $n > 4$ ), что свидетельствует о том, что в описанных условиях бутен-1 не вступает в дальнейшую реакцию олигомеризации. В связи с этим, разработка новых катализаторов, пригодных для осуществления превращения газообразных олефинов в жидкие, например, по схеме этен → бутен → гексены + октены, представляется актуальной задачей. Ранее нами была исследована возможность использования некоторых твердых суперкислот (сульфатированных оксидов олова, титана, циркония) для осуществления реакций олигомеризации олефинов на примере нескольких модельных реакций [5–9] и, в частности, было показано, что гексен-1 может быть превращен в смесь олигомеров  $\text{C}_{12}$ – $\text{C}_{24}$ .

Известно, что сульфатированный оксид алюминия выступает в качестве катализатора ряда превращений органических соединений, в том числе реакции изомеризации бутана [10], основным продуктом которой является изобутан, реакций синтеза диметилацеталей [11], алкилирования [12] и ацилирования по Фриделю–Крафтсу [13]. В то же время, олигомеризация высших олефинов под действием этого катализатора ранее изучена не была.

В настоящей работе нами впервые выполнено исследование каталитической реакции олигомеризации олефинов над сульфатированным оксидом алюминия с целью поиска новых экономичных катализаторов, с помощью которых можно осуществлять олигомеризацию газообразных олефинов в жидкие материалы.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез катализаторов

В качестве исходного вещества использовали коммерческий нанокристаллический  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Engelhard E-800). Перед проведением пропитки гранулированный  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  тщательно измельчали в ступке.

Для получения сульфатированного оксида алюминия навеску полученного порошка  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 г) помещали в 100 мл 2 М водного раствора серной кислоты (ч.д.а.) или 2 М водного раствора сульфата аммония (ч.д.а.), перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный материал отделяли фильтрованием и сушили при температуре 120 °С на воздухе в течение 2 ч. В дальнейшем образец, полученный пропиткой  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  серной кислотой, обозначен «2М  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ »; а сульфатом аммония — «2М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ».

Кроме того, дополнительно проводили пропитку  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором сульфата железа (III). Для этого 1,4 г  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (1 г в расчете на безводную соль) растворяли в минимальном объеме (5,5 мл) воды. Полученным раствором пропитывали 9 г  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (весь раствор был поглощен носителем), после чего высушивали при 120 °С на воздухе в течение 2 ч. Образец, полученный пропиткой  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором сульфата железа (III), далее обозначен «10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ »

### 2.2. Физико-химический анализ образцов

Величины удельной площади поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора АТХ-06 (КАТАКОН, Россия). Перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия при 200 °С в течение 30 мин. Величину удельной поверхности порошков рассчитывали с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) по 6 точкам.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных образцов проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 ( $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение) при скорости вращения гониометра 2 °2 $\theta$ /мин.

Масс-спектры олигомеров регистрировали на квадрупольном масс-спектрометре Finnigan MATINCOS 50, прямой ввод, электронный удар, EI 70 эВ, и хроматомасс-спектрометре Perkin-Elmer Clarus 500 (колонка SE-30).

Хроматографический анализ осуществляли с помощью хроматографов ЛХМ-2000 (колонка 1 м, 3% Dexsil 300 – Chrom W-AW) и «Кристаллюкс-4000М» (колонка ZB-1 (Zebron), длина 100 м).

Спектры  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР в  $\text{CDCl}_3$  регистрировали на спектрометре Bruker DPX-200 с рабочими частотами 200 МГц и 50,3 МГц соответственно. В качестве внешнего стандарта использовали тетраметилсилан (ТМС).

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов для определения концентрации кислотных центров проводили на термоанализаторе PYRIS 6 TGA (Perkin-Elmer) в диапазоне 50–950 °С. Образцы катализатора (0,1 г) предварительно прокаливали в сухом воздухе в трубчатой печи при 600 °С, после этого температуру реактора снижали до 150 °С и через него пропускали ток сухого воздуха, пропущенного через барботер, заполненный пиридином (1 мл), до полного испарения последнего. Навески полученных таким образом катализаторов массой от 30 до 40 мг с адсорбированным пиридином помещали в алундовый тигель и нагревали в атмосфере сухого аргона (о.с.ч.). Скорость нагрева образцов в диапазоне 390–460 °С составляла 5 град/мин. Точность измерения составила  $\pm 0,01$  мг в диапазоне 300–700 °С.

ТАБЛИЦА 1. Результаты проведения олигомеризации гексена-1 над сульфатированным оксидом алюминия

| Катализатор  | Время реакции, ч | Температура реакции, °С | Конверсия, % | Содержание C <sub>6–36</sub> , % |                 |                 |                 |                 |                 |
|--|------------------|-------------------------|--------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|  |                  |                         |              | C <sub>6</sub>                   | C <sub>12</sub> | C <sub>18</sub> | C <sub>24</sub> | C <sub>30</sub> | C <sub>36</sub> |
| 2М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 1                | 18                      | 100          |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |
|  | 24               | 18                      | 100          | 23                               | 40              | 24              | 9               | 3               | 1               |
|  | 1                | 60                      | 100          |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |
| 2М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                | 18                      | 76           |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |
|  | 24               | 18                      | 100          | 24                               | 40              | 24              | 8               | 3               | 1               |
|  | 1                | 60                      | 100          |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |
| 10%Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                | 18                      | 51           |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |
|  | 24               | 18                      | 100          | 31                               | 36              | 25              | 8               | 0               | 0               |
|  | 1                | 60                      | 100          |                                  |                 |                 |                 |                 |                 |

### 2.3. Исследование реакций олигомеризации

Перед проведением реакции олигомеризации катализатор предварительно прокачивали при 600 °С в токе сухого воздуха в течение 2 ч, после чего охлаждали в сухой атмосфере.

#### Олигомеризация гексена-1

В колбу с водяным охлаждением помещали 1 г катализатора, добавляли 3,4 г (0,04 моль) гексена-1 и перемешивали при постоянной температуре с помощью магнитной мешалки. Периодически проводили отбор проб реакционной массы (0,2 мл) для анализа состава жидкости методами ЯМР-спектроскопии и хроматографии. Степень конверсии исходного соединения определяли методом <sup>1</sup>H ЯМР.

#### Олигомеризация циклогексена

4,1 г (0,05 моль) циклогексена добавляли к 0,5 г катализатора и кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч в сухой атмосфере. После завершения реакции катализатор отделяли от реакционной смеси фильтрованием. Полученную жидкость разгоняли на две фракции — первая фракция с Т. кип. 83 °С соответствовала циклогексену, вторая фракция с Т. кип. 150 °С — димеру циклогексена. Реакцию контролировали с помощью ГЖХ анализа, а также методом <sup>1</sup>H ЯМР — по исчезновению сигнала циклогексена в области 5,7 м.д. и появлению сигнала димера в области 5,4 м.д.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1. Олигомеризация олефинов

Первым объектом нашего исследования был выбран гексен-1, являющийся аналогом бутена-1 (рис.1).

Как видно из представленных данных (табл. 1), все образцы сульфатированного оксида алюминия показали практически одинаковую активность в ходе проведения реакции в течение 24 ч при комнатной температуре. По данным <sup>1</sup>H ЯМР, в реакционной массе не наблюдалось исходного гексена-1, фракция C<sub>6</sub> состояла из изомерных гексена-2 и гексена-3. Содержание компонентов C<sub>6</sub>–C<sub>36</sub> в реакционной смеси, согласно ГЖХ анализу, примерно одинаково для всех образцов катализаторов.

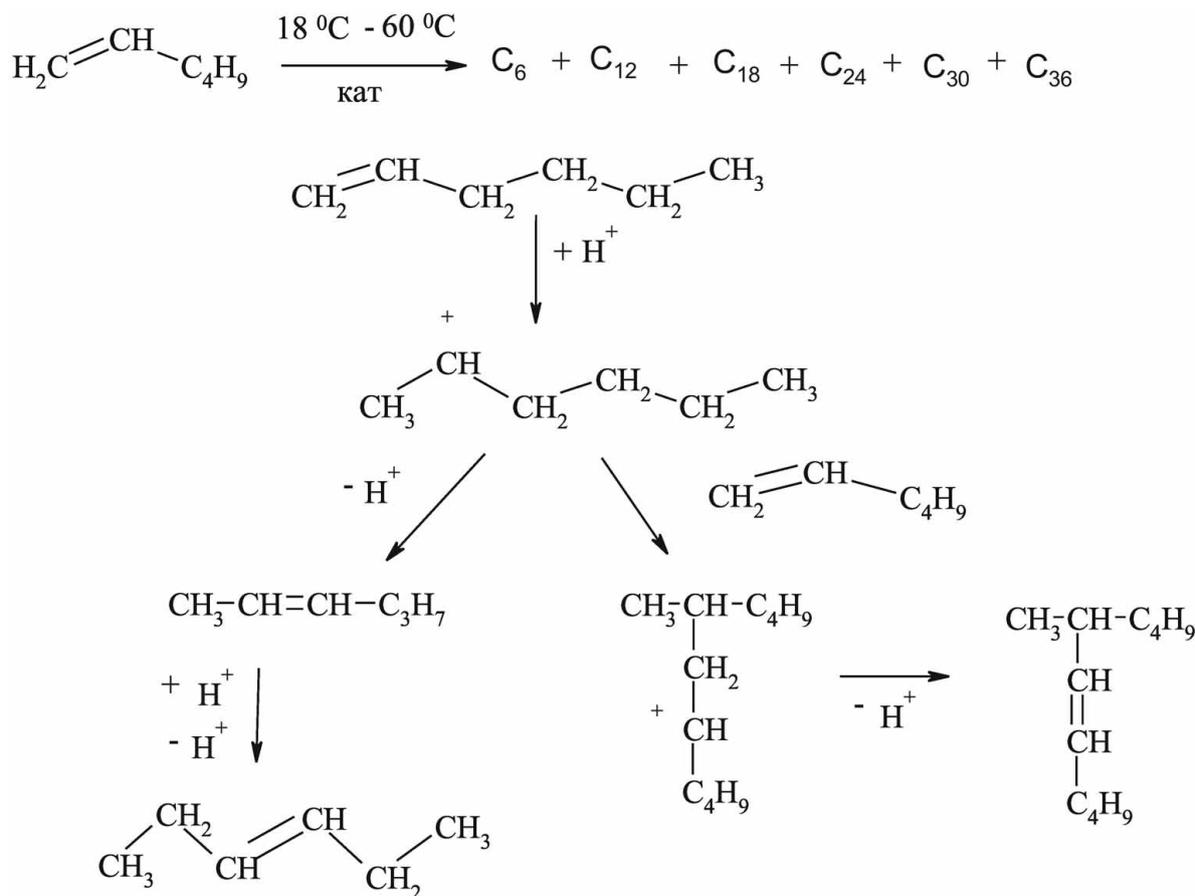


Рис. 1. Реакции олигомеризация гексена-1

Таким образом, гексен-1 под действием сульфатированного оксида алюминия уже при комнатной температуре количественно превращается в смесь изомеров  $\text{C}_6$ , димеров  $\text{C}_{12}$ , тримеров и тетрамеров  $\text{C}_{18}$  и  $\text{C}_{24}$  с незначительным содержанием фракций  $\text{C}_{30}$  и  $\text{C}_{36}$ .

Известно, что димеризация циклогексена протекает в более жестких условиях по сравнению с гексеном-1. Нами показано, что при использовании в качестве катализатора образца 10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  димеризация циклогексена протекает с выходом 25%, а в случае использования образца 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  циклогексен превращается в димер с выходом 7%. Полученный продукт идентифицировали при помощи  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Анализ dept-135 спектра  $^{13}\text{C}$  ЯМР показал, что димер содержит два сигнала от С-Н фрагментов, причем только один из них олефиновый, что соответствует 1-циклогексилциклогексену.

### 3.2. Определение физико-химических характеристик катализаторов

Активность гетерогенных катализаторов напрямую зависит от удельной площади их поверхности. Результаты измерений удельной площади поверхности образцов показали, что в результате пропитки и последующего термического отжига при  $600^\circ\text{C}$  происходит некоторое увеличение  $S_{\text{уд}}$  получаемых материалов по сравнению с исходным оксидом алюминия (табл. 2).

Общее количество кислотных центров на поверхности катализаторов 2М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2М  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  было определено методом десорбции пиридина и составило для обоих образцов 0,34 мг-эquiv, в то время как для образца 10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

ТАБЛИЦА 2. Удельная площадь поверхности образцов катализаторов

| Образец   | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г |
|---|------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 150                          |
| 2М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 190                          |
| 2М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                   | 175                          |
| 10% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 195                          |

общее количество кислотных центров на поверхности катализаторов составило 0,25 мг-экв/г.

ИК-спектроскопия показала наличие обоих — льюисовских (L) и бренstedовских (B) — типов кислотных центров на поверхности катализаторов ( $1487 \text{ см}^{-1}$  — B+L,  $1540 \text{ см}^{-1}$  — B,  $1447 \text{ см}^{-1}$  — L) [14].

Сила кислотных центров (функция кислотности Гаммета  $H_0$ ) для образцов 2М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, прокаленных при 600 °С, была определена путем титрования индикаторами Гаммета в хлористом сульфурале и составила  $-16,0 \leq H_0 < -13,75$ , что позволяет отнести данные катализаторы к суперкислотным [15]. Определение значения кислотности 10% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было затруднено из-за изначально ярко-коричневой окраски образца.

Рентгенофазовый анализ показал, что исходный образец  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответствует кубическому оксиду алюминия (PDF#10-425). Оценка размеров частиц по уравнению Селякова-Шеррера привела к значениям 5–6 нм. В результате его обработки как в серной кислоте, так и в сульфате аммония и последующего термического отжига при 600 °С заметного

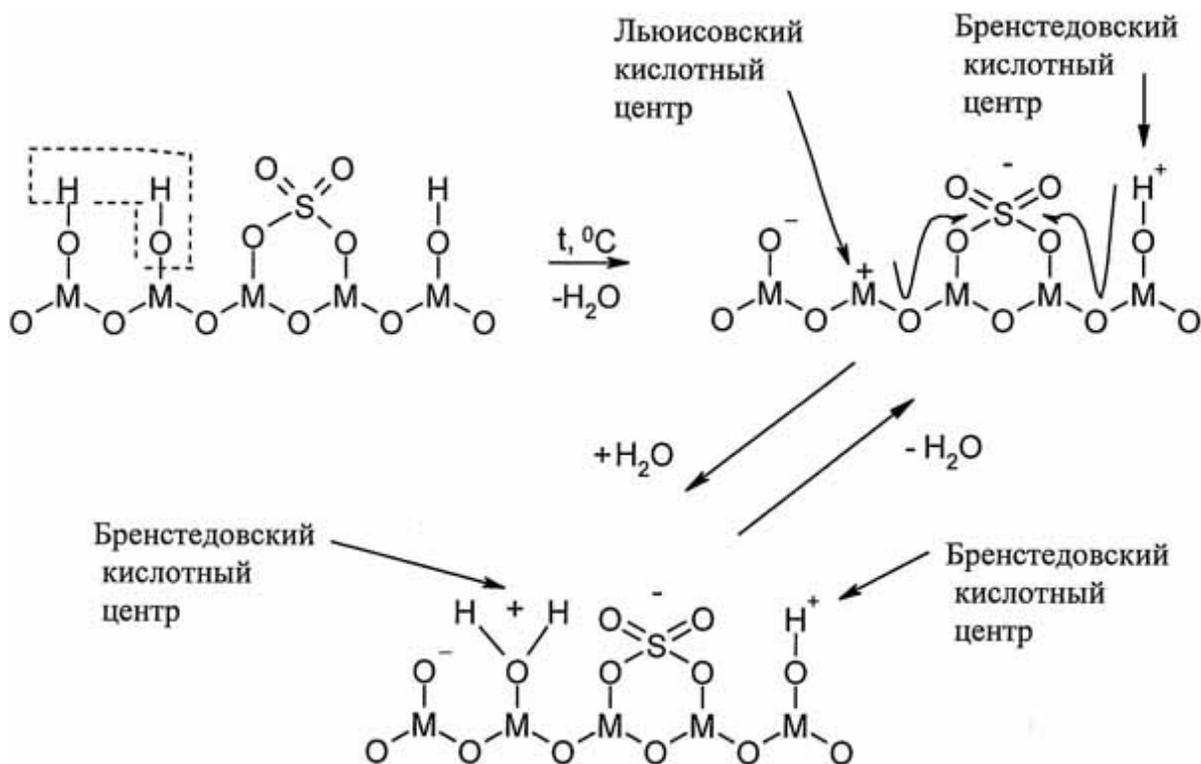


РИС. 2. Схема образования суперкислотных центров

изменения размеров частиц  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  не происходит, в то же время, на дифрактограммах соответствующих образцов появляются дополнительные рефлексы, соответствующие безводному сульфату алюминия (PDF#30–43), характеризующемуся размером частиц 15–20 нм. Отметим, что размер частиц  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  для этих образцов практически одинаков.

Считается, что сульфатированные оксиды приобретают суперкислотные свойства вследствие образования циклических сульфатных структур на поверхности [16] (рис. 2).

Наличие нанокристаллического  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  в составе катализаторов позволяет предположить, что данная фаза сама по себе также может проявлять суперкислотные свойства.

#### 4. Выводы

Таким образом, мы показали, что оксид алюминия, модифицированный различными сульфат-содержащими соединениями, является твердой суперкислотой и катализирует реакции олигомеризации гексена-1 и циклогексена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00981-а) и программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

#### Литература

- [1] Sohn J.R., Park W.C., Kim H.W. Characterization of Nickel Sulfate Supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  for ethylene dimerization and its relationship to acidic properties // *J. Catal.* — 2002. — V. 209. — P. 69–74.
- [2] Sohn J.R., Park W.C. New synthesis of solid catalysts for ethylene dimerization // *Bull. Korean Chem. Soc.* — 2000. — V. 21. — P. 1063–1064.
- [3] Sohn J.R., Park E.H. Characterization of nickel sulfate supported on zirconia and its acidic properties // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2000. — V. 6, No. 5. — P. 297–304.
- [4] Sohn J.R., Park W.C. Characterization of nickel sulfate supported on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and its relationship to acidic properties // *Korean J. Chem. Eng.* — 2002. — V. 19, No. 4. — P. 580–586.
- [5] Юркова Л.Л., Лермонтов С.А., и др. Сульфатированный диоксид олова — высокоэффективный катализатор олигомеризации алкенов // *Неорганические материалы.* — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1139–1146.
- [6] Юркова Л.Л., Иванов В.К., и др. Гидротермальный синтез и каталитические свойства суперкислотного сульфатированного диоксида титана // *Журнал неорганической химии.* — 2010. — Т. 55, № 5. — С. 713–717.
- [7] Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Каталитическая и некаталитическая этерификация и переэтерификация субкритическим метанолом // *Катализ в промышленности.* — 2009. — Т. 2. — С. 60–64.
- [8] Lermontov S.A., Ushakova L.L., Kuryleva N.V. Green synthesis of methyltrifluoropyruvate catalyzed by solid superacids // *J. Fluorine Chem.* — 2008. — V. 129. — P. 332–334.
- [9] Лермонтов С.А., Юркова Л.Л. Твердые суперкислоты — катализаторы синтеза ацилалей из альдегидов и уксусного ангидрида // *Известия Российской Академии Наук, серия химическая.* — 2008. — Т. 12. — С. 2510–2512.
- [10] Hino M., Arata K. Superacids by metal oxides, X: Reaction of butane catalyzed by sulfated metal oxides, zeolites, or silica aluminas mixed with Pt-ZrO<sub>2</sub> // *Appl. Catal. (A).* — 1998. — V. 173. — P. 121–124.
- [11] Lin C.-H., Lin S. D., Yang Y.-H., Lin T.-P. The synthesis and hydrolysis of dimethyl acetals catalyzed by sulfated metal oxides. An efficient method for protecting carbonyl groups // *Catal. Lett.* — 2001. — V. 73, No. 2–4. — P. 121–125.
- [12] Satoh K., Matsuhashi H., Arata K. Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides // *Appl. Catal. (A).* — 1999. — V. 189. — P. 35–43.
- [13] Arata K., Nakamura H., Shouji M. Friedel–Crafts acylation of toluene catalyzed by solid superacids // *Appl. Catal. A.* — 2000. — V. 197. — P. 213–219.
- [14] Yang T., Chang T., Yeh C. Acidities of sulfate species formed on a superacid of sulfated alumina // *J. Mol. Catal. (A).* — 1997. — V. 115. — P. 339–346.
- [15] Olah G.A., Prakash G.K., Sommer J. Superacids // *J. Science.* — 1979. — V. 206. — P. 13–20.
- [16] Sohn J.R. Recent Advances in Solid Superacids // *J. Ind. Eng. Chem.* — 2004. — V. 10. — P. 1–15.

**SULFATED ALUMINA IN THE OLIGOMERIZATION REACTION OF HEXENE-1  
AND CYCLOHEXENE**

S. A. Lermontov<sup>1</sup>, A. N. Malkova<sup>1</sup>, L. L. Yurkova<sup>1</sup>, V. P. Kazachenko<sup>1</sup>, V. K. Ivanov<sup>2,3</sup>,  
A. E. Baranchikov<sup>2</sup>, Yu. D. Tretyakov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physiologically Active Compounds RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>2</sup>N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAN, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Department of Materials Science,

M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Reactions of hexene-1 and cyclohexene oligomerization were studied over solid superacid catalysts prepared by impregnation or by washing of alumina by sulfate-containing compounds (sulfuric acid or salts). A 100% conversion of hexene-1 was achieved for all investigated catalysts at room temperature. The maximum conversion of cyclohexene was 25% at 83 °C.

**Keywords:** solid superacids, sulfated metal oxides, oligomerization of olefins, hexene-1, cyclohexene.

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И. В. Росляков<sup>1,2</sup>, К. С. Напольский<sup>1,2</sup>, П. В. Евдокимов<sup>1</sup>, Ф. С. Напольский<sup>1</sup>,  
А. В. Дунаев<sup>2</sup>, А. А. Елисеев<sup>1</sup>, А. В. Лукашин<sup>1</sup>, Ю. Д. Третьяков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах, <sup>2</sup> Химический факультет,  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

ilya.roslyakov@gmail.com

### PACS 65.40.-b

В работе проанализирована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия, эволюция их морфологии и кристаллической структуры в интервале температур вплоть до 1400°C. Экспериментально установлены термические характеристики материала, в частности определены коэффициент теплового расширения, значения теплоемкости и теплопроводности. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования анодного оксида алюминия для создания высокотехнологичных устройств, работающих при повышенных температурах.

**Ключевые слова:** анодный оксид алюминия, термические свойства, термическая стабильность, коэффициент теплового расширения, теплоемкость, теплопроводность.

### 1. Введение

Плёнки анодного оксида алюминия (АОА) на поверхности металла издавна используются для декорирования изделий из алюминия и его сплавов, а также придания им дополнительной антикоррозионной устойчивости. Первый патент, посвящённый использованию анодного окисления для защиты корпусов морских судов, датирован 1923 годом [1]. В последние десятилетия область практического применения анодного оксида алюминия была значительно расширена, благодаря открытию режимов анодирования, приводящих к формированию оксидных плёнок с упорядоченной структурой каналов [2–4]. Поры при этом имеют узкое распределение по размерам, преимущественно располагаются параллельно друг другу и перпендикулярно исходной алюминиевой подложке, а в плоскости плёнки образуют упорядоченную упаковку. Следует отметить, что параметры подобной структуры (в частности, диаметр пор и расстояние между ними) определяются условиями эксперимента: используемым электролитом, напряжением анодирования, температурой процесса и т.д. Например, диаметр пор может варьироваться в диапазоне от 10 до 500 нм.

После отделения пористого слоя от металлической подложки можно получить мембранный материал с уникальными характеристиками, а именно высокой механической, термической и химической стабильностью, узким распределением пор по размерам, контролируемой пористостью и толщиной. Пористые пленки АОА перспективны для практического применения в качестве (1) мембран для фильтрации и разделения в газовой и жидкой средах [5, 6]; (2) матриц для синтеза одномерных наноструктур — нитей, трубок, лент, слоистых структур и т.д. [7]; (3) шаблонов для создания супергидрофобных материалов [8]; (4) основы газовых сенсоров различных типов [9, 10]. В настоящее время мембраны пористого оксида алюминия являются коммерчески доступными и на рынке фильтрующих материалов составляют достойную конкуренцию полимерным трековым мембранам.

Следует отметить, что основным недостатком существующих полимерных мембран, получаемых бомбардировкой плёнок полимеров высокоэнергетическими частицами, является их низкая термическая стабильность. Максимальная температура устойчивости подобных мембран редко превышает 200–300 °С, что значительно ограничивает их практическое применение.

В частности, температура активной зоны чувствительного элемента термokatалитического газового сенсора пеллисторного типа в рабочем режиме составляет величину порядка 500 °С [11]. Поэтому определение диапазона термической стабильности мембран АОА, которые предполагается использовать в качестве основы для создания подобных устройств, а также их термических характеристик является чрезвычайно важной задачей. Кроме того, теплоемкость и теплопроводность материала основы напрямую определяют величину тепловых потерь при детектировании горючих газов, и таким образом являются ключевыми характеристиками материала основы высокоэффективных газовых сенсоров.

В настоящей работе проанализирована термическая стабильность мембран анодного оксида алюминия, а также изменение морфологии и кристаллической структуры материала в интервале температур вплоть до 1400 °С. Проведённые эксперименты позволили установить термические характеристики АОА, в частности коэффициент теплового расширения (КТР), теплоемкость, теплопроводность. Полученные результаты демонстрируют потенциальную возможность использования пористого АОА для создания высокотехнологичных устройств, работающих при повышенных температурах.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Синтез образцов

Мембраны оксида алюминия получали анодным окислением металла при постоянном напряжении. На предварительном этапе для уменьшения шероховатости Al подложки проводили её электрохимическую полировку в растворе, содержащем 185 г/л CrO<sub>3</sub> и 875 мл/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (конц.). Смесь нагревали до 80 °С и интенсивно перемешивали. В качестве анода выступала пластина, подвергаемая полировке, в качестве катода — также алюминиевая пластина, по площади превосходящая размер анода. Процесс проводили в импульсном режиме с плотностью тока 650 мА/см<sup>2</sup>. Длина импульса составляла 3 секунды, интервал между ними — 40 секунд. Продолжительность электрохимической полировки ограничивали 40 циклами. Необходимо отметить, что для предотвращения образования пористого оксидного слоя напряжение на электродах не должно превышать 20 В. После полировки Al пластину промывали водой и высушивали на воздухе.

Анодное окисление алюминия проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке по методикам «мягкого» [3] и «жёсткого» анодирования [4] в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. В качестве катода, отдалённого от Al анода на 10 см, выступала платиновая проволока. Напряжение на электродах контролировали с помощью источника постоянного тока Agilent N8740A. Оксидные пленки получали при напряжениях 40 В при использовании методики «мягкого» анодирования и 120 В при использовании методики «жёсткого» анодирования. В последнем случае для предотвращения электрического пробоя диэлектрического слоя на начальном этапе анодирования напряжение увеличивали со скоростью 0,5 В/с до рабочего значения 120 В.

Для увеличения стабильности процесса синтеза, а также предотвращения химического растворения образующейся оксидной мембраны в кислом растворе электролита с pH ~ 3, анодирование металла проводили при интенсивном охлаждении. Электролит, охлаждаемый в термостате Huber 6-CC1, прокачивали через электрохимическую ячейку при

помощи перистальтического насоса Heidolph Pumpdrive 5006 со скоростью  $\sim 1$  литр/мин. При этом температура раствора кислоты не превышала  $1^\circ\text{C}$ . После завершения процесса анодирования оксидную мембрану промывали деионизованной водой и высушивали на воздухе. Для отделения оксидной пленки от металлической основы последнюю селективно растворяли в 10 об. % растворе  $\text{Br}_2$  в  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

## 2.2. Методы исследования

Исследование микроструктуры образцов проводили на растровом электронном микроскопе с полевой эмиссией Leo Supra 50VP (Carl Zeiss, Германия). Перед исследованием диэлектрических образцов на их поверхность наносили тонкий (5 нм) слой хрома с помощью магнетронного напыления на установке Q150T ES (Quorum Technologies, Англия).

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа проводили на дифрактометре Rigaku 2500 D-max (Rigaku, Япония) с пропорциональным точечным детектором на  $\text{CuK}\alpha$  излучении ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в диапазоне  $2\theta = 10-90^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ .

Дифференциально-термический и термогравиметрический анализ образцов проводили с использованием синхронного термоанализатора с вертикальной загрузкой образцов STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Измерения проводили в воздушной и инертной (аргон) атмосфере в интервале температур от комнатной до  $1400^\circ\text{C}$  со скоростями нагрева  $5 \div 50^\circ\text{C}$ . Навески образцов составляли 10-15 мг при точности непрерывного взвешивания 2 мкг. Для проведения эксперимента использовали алундовые тигли. Эксперименты, для которых была необходима характеристика выделяющихся газообразных продуктов, проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра с капиллярным подключением QMS 403C Aëolos (Netzsch, Германия).

Коэффициент теплового расширения (КТР) пористых плёнок анодного оксида алюминия определяли с помощью dilatометра горизонтального типа DIL 402 C (Netzsch, Германия). Измерения проводили в диапазоне температур от комнатной до  $1000^\circ\text{C}$ , образец располагали горизонтально и прижимали с силой 10 сН.

Для определения теплоёмкости пористых мембран использовали дифференциальный сканирующий калориметр DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия). Измерения проводили в алюминиевом тигле в диапазоне температур от  $40$  до  $550^\circ\text{C}$ . В ходе эксперимента последовательно в одинаковых условиях измеряли эффект ДСК пустого тигля для учёта базовой линии (Бл), тигля со стандартом (Ст) и тигля с образцом (Об). Далее величину теплоёмкости рассчитывали по методу отношений:

$$C_p \text{ Об}(T) = \frac{m_{\text{Ст}}}{m_{\text{Об}}} \cdot \frac{DSC_{\text{Об}}(T) - DSC_{\text{Бл}}(T)}{DSC_{\text{Ст}}(T) - DSC_{\text{Бл}}(T)} \cdot C_p \text{ Ст}(T), \quad (1)$$

где — температура [K],  $C_p(T)$  — зависимость удельной теплоёмкости от температуры [Дж/г/K],  $DSC(T)$  — величина ДСК сигнала [мВ],  $m$  — масса [г]. Для лучшего теплового контакта с дном тигля мембрану АОА перетирали в порошок. Масса навески составляла 15 мг. В качестве материала стандарта использовали сапфир.

Измерение тепературопроводности пористых мембран в направлении роста пор проводили с использованием прибора LFA 457 Microflash (Netzsch, Германия) при температурах  $27^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  и  $400^\circ\text{C}$ . Для этого одну сторону мембраны, покрытую слоем углерода толщиной  $\sim 3$  мкм, облучали при помощи лазерной вспышки (лазер Nd:YAG, продолжительность импульса 0,33 мс). Температуру обратной поверхности образца определяли высокочувствительным ИК детектором МСТ, на основе теллуридов ртути и кадмия. Стандартная ошибка метода  $\sim 3\%$ .

Измерения свойств поверхности образцов проводили с помощью метода капиллярной конденсации азота при  $T = 77$  К на приборе Nova 4200E (Quantachrome, США). Полученные изотермы адсорбции-десорбции были использованы для оценки величины микро- и мезопористости и функции распределения пор по размерам по методу ВЈН (Barrett-Joyner-Halenda) [12].

### 3. Обсуждение результатов

#### 3.1. Термогравиметрический анализ и морфология пористой структуры

На рисунке 1 представлены результаты термического анализа мембраны анодного оксида алюминия, полученной при анодировании металла в растворе щавелевой кислоты. На зависимости  $m(T)$  можно выделить несколько стадий потери массы. На начальном участке (вплоть до  $\sim 860^\circ\text{C}$ ) происходит плавное уменьшение массы, что, скорее всего, связано с потерей химически связанной воды. При этом происходит кристаллизация аморфного гидратированного оксида, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 2). Суммарное изменение массы образца на первом участке составляет около 4%. Исходный пористый оксид алюминия представляет собой рентгеноаморфное вещество. После отжига пористой мембраны на воздухе при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 12 часов на рентгенограмме появляются дифракционные максимумы. Анализ их положения позволил установить, что пористая мембрана состоит из смеси  $\gamma$ - и  $\theta$ -фаз оксида алюминия (рис. 2). Следует отметить наличие гало и значительное уширение наблюдаемых рефлексов, что свидетельствует о неполной кристаллизации материала, а также о малом размере кристаллитов. На второй стадии, при температуре  $860$ – $900^\circ\text{C}$ , происходит быстрая потеря массы. По данным термогравиметрического анализа (см. рис. 1) на данном этапе образец теряет еще 6% от исходной массы. Также следует отметить сильный экзотермический эффект, соответствующий данной стадии разложения. Наблюдаемый эффект нельзя объяснить фазовым переходом в структуре оксида, так как по данным рентгенофазового анализа фазовый состав образца сохраняется постоянным в диапазоне температур от  $800$  до  $1000^\circ\text{C}$  (рис. 2).

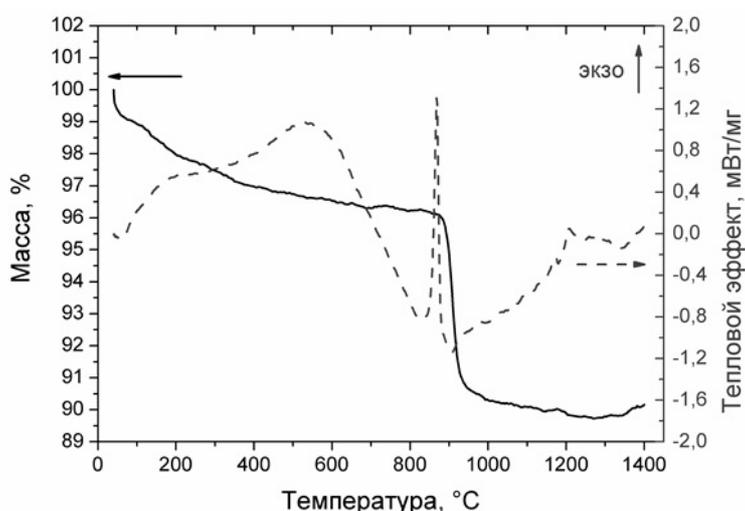


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа мембраны анодного оксида алюминия, полученной при  $U = 40$  В в  $0,3$  М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . Скорость нагрева  $5^\circ/\text{мин}$ , газовая среда — аргон

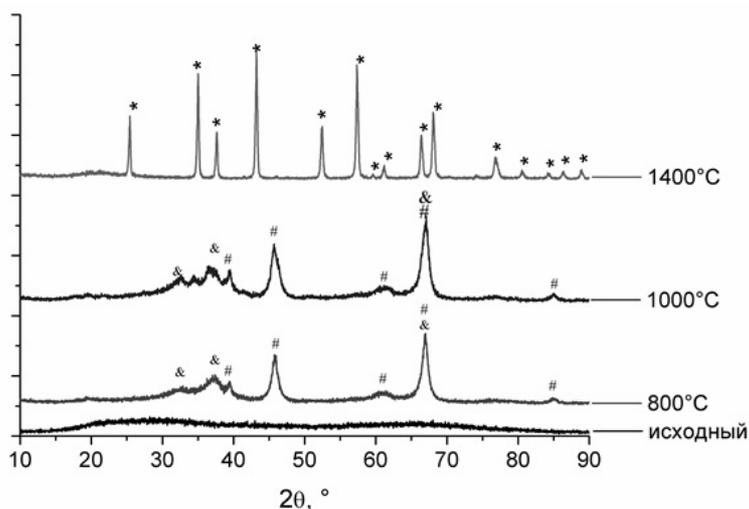


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа мембран анодного оксида алюминия, отожжённых при разных температурах. Символами обозначены фазы:  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (\*),  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (#),  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (&). Образцы получены при  $U = 40$  В в  $0,3$  М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Для уточнения природы процессов, происходящих на каждой стадии, было проведено исследование продуктов реакций методом масс-спектрометрии отходящих газов, выделяющихся в процессе политермического нагрева мембран анодного оксида алюминия с различной скоростью (рис. 3). Анализ масс-спектров газовой смеси выявил максимумы на зависимостях ионных токов от температуры в районе второго участка разложения (от  $860$  до  $900^\circ\text{C}$ ). Полученные результаты свидетельствуют о наличии в ней углерода (массовое число (МЧ) = 12), кислорода (МЧ = 16), угарного (МЧ = 28) и углекислого (МЧ = 44) газов. Данный набор массовых чисел является характерным для разложения веществ, содержащих в своем составе оксалат-анион. В случае мембран анодного оксида алюминия, полученных анодированием в  $0,3$  М щавелевой кислоте, этот факт свидетельствует об интеркаляции анионов  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  и  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  из раствора во внешний оксидный слой, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 13].

Несмотря на потерю массы на первом участке термограммы, заметных максимумов ионных токов в вышеуказанном температурном диапазоне для массового числа 18, соответствующего выделению воды, выявлено не было (см. рис. 3а). В связи с этим для визуализации продукта данной реакции на масс-спектрах анализ был проведен с более высокой скоростью нагрева ( $50^\circ/\text{мин}$ ). Полученные результаты подтверждают предположения, высказанные ранее, о потере химически связанной воды на данном участке (см. рис. 3б). В диапазоне температур от  $100^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  образец теряет кристаллизационную воду (в масс-спектрах присутствует частицы с МЧ = 18). При этом протекает кристаллизация оксида из аморфной фазы в нестехиометрическую смесь  $\gamma$ - и  $\theta$ -фаз оксида алюминия.

Морфология пористых структур после отжига при различных температурах была исследована методом растровой электронной микроскопии (рис. 4а). По полученным данным структура АОА остаётся не изменённой вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ . Поры сохраняют свою форму, размеры и упаковку в плоскости. Таким образом, первичная кристаллизация оксида алюминия из аморфной фазы в смесь  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  не оказывает значительного влияния на морфологию пористой структуры. По всей видимости, при данной температуре

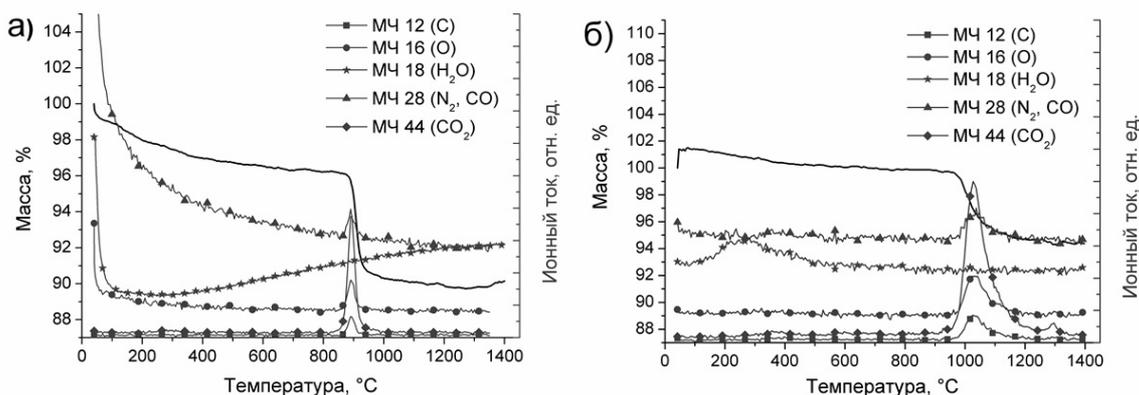


Рис. 3. Данные термогравиметрического анализа с *in situ* регистрацией масс-спектров отходящих газов. На графиках представлены ионные токи частиц с наиболее характерными массовыми числами (МЧ) для каждого случая. Скорость нагрева 5°/мин (а) и 50°/мин (б). Пористые мембраны получены при  $U = 40$  В в 0,3 М  $H_2C_2O_4$

кристаллизуется лишь внутренний слой оксида алюминия, не содержащий примесей электролита. Этот факт чрезвычайно важен при использовании пористых мембран в процессах газоразделения, а также в качестве основы газовых сенсоров. Спекание оксида происходит лишь после отжига при температуре 1400°С (рис. 4б). Данная температура более чем в 2 раза превышает рабочий температурный диапазон подобных устройств.

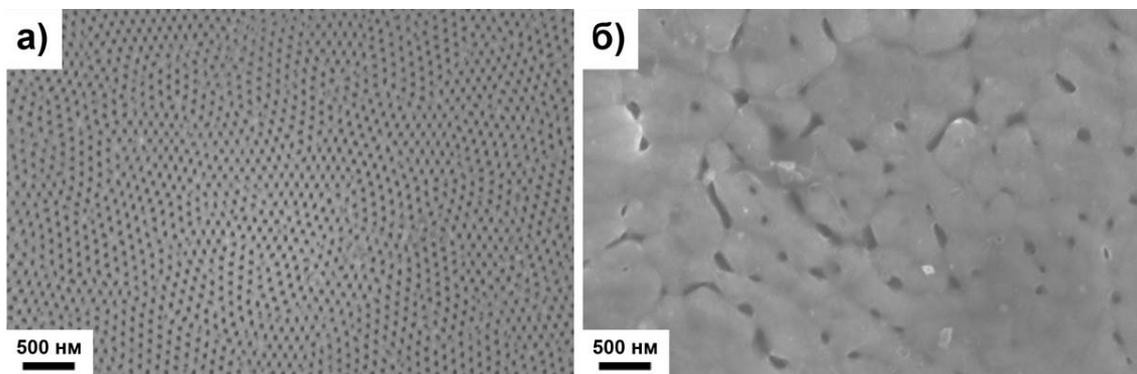


Рис. 4. Морфология верхней поверхности пористых мембран анодного оксида алюминия ( $U = 40$  В, электролит 0,3 М  $H_2C_2O_4$ ) после отжига при температурах 1000°С (а) и 1400°С (б)

Спекание пор сопровождается кристаллизацией анодного оксида в фазу корунда (см. рис. 2). На полученной рентгенограмме присутствуют лишь рефлексы, относящиеся к  $\alpha-Al_2O_3$ ; других кристаллических модификаций оксида алюминия обнаружено не было. Широкое гало, соответствующее наличию аморфной фазы, также отсутствует. Кроме того, ширины рефлексов существенно уменьшаются, что говорит об увеличении размеров областей когерентного рассеяния. Таким образом, при температуре 1400°С происходит полная кристаллизация образца в наиболее термодинамически стабильную фазу. Спекание пористой структуры сказывается и на механических свойствах образцов: они становятся чрезвычайно хрупкими. Также следует отметить, что при большом размере образцов (более 1 см<sup>2</sup>) их отжиг приводит к существенному изгибанию первоначально ровных мембран.

Данные термического анализа позволили оценить брутто-формулу оксида алюминия, образующегося при анодировании металла в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. При проведении оценки принимали во внимание несколько фактов: (i) химически адсорбированная и кристаллизационная вода полностью удаляется на первом этапе разложения (до 860°C, потеря массы 4%); (ii) на втором этапе происходит удаление из оксидного слоя примесных веществ, в качестве которых рассматривались молекулы щавелевой кислоты (потеря массы 6%); (iii) при достижении температуры 1400°C пористая мембрана содержит лишь фазу корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Результаты расчетов свидетельствуют, что на один моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приходится 0,26 моль воды и 0,1 моль оксалат анионов — общая формула  $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 0,26 \text{H}_2\text{O} \times 0,033 \text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ .

### 3.2. Удельная площадь поверхности

На рисунке 5 показан скол мембраны анодного оксида алюминия после отжига при 1000°C в течение 12 часов. Отчётливо видно, что температурная обработка приводит к увеличению шероховатости стенок пор. Для выяснения как подобное изменение морфологии влияет на удельную площадь поверхности материала, для мембран, отожженных при разных температурах, были проведены эксперименты по капиллярной конденсации азота при  $T = 77 \text{ K}$ . Полученные данные (см. табл. 1) свидетельствуют о значительном увеличении удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) после отжига образцов при температурах, соответствующих фазовому переходу ( $\sim 800^\circ\text{C}$ ), что вызвано образованием мезопор в структуре оксидных плёнок. Средний диаметр мезопор составляет  $D_{\text{meso}}^{800} = 3,6 \text{ нм}$  и  $D_{\text{meso}}^{900} = 4,4 \text{ нм}$  для мембран, отожжённых при температурах 800°C и 900°C, соответственно. Наблюдаемое резкое увеличение удельной площади поверхности, сопровождаемое образованием пор малого размера в стенках каналов АОА, связано с дегидратацией и удалением из структуры продуктов разложения оксалатов. При увеличении температуры отжига средний диаметр мезопор увеличивается до 4,4 нм, а  $S_{\text{уд}}$  уменьшается (см. табл. 1). Данный факт можно объяснить началом процессов спекания мезопор при дальнейшей перестройке структуры. Необходимо отметить, что при полной перекристаллизации АОА в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  исчезают даже крупные поры, образовавшиеся в процессе анодного окисления (см. рис. 4б).

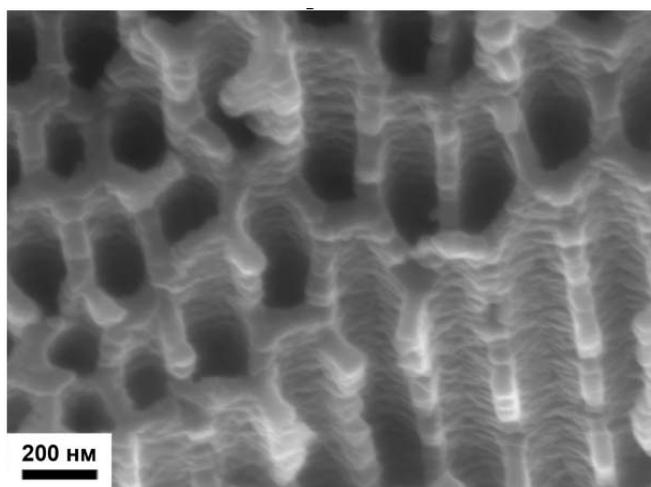


Рис. 5. Морфология стенок каналов мембраны анодного оксида алюминия ( $U = 120 \text{ В}$ , электролит 0,3 М  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) после отжига при 1000°C

ТАБЛИЦА 1. Удельная площадь поверхности мембран анодного оксида алюминия ( $U = 120$  В, электролит  $0,3$  М  $H_2C_2O_4$ ), отожжённых при различных температурах

| Температура отжига, °С | $S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г | $D_{meso}$ , нм |
|------------------------|-------------------------------|-----------------|
| -                      | 1,81                          | -               |
| 700                    | 8,74                          | -               |
| 800                    | 61,40                         | 3,6             |
| 900                    | 43,36                         | 4,4             |

### 3.3. Коэффициент теплового расширения, теплоемкость и теплопроводность

Для определения величины КТР пористой мембраны в рамках данной работы был использован метод дилатометрии. Полученные температурные зависимости изменения линейных размеров образца в направлении, перпендикулярном направлению роста оксидной плёнки, представлены на рисунке 6. Отчетливо видно, что в диапазоне температур вплоть до  $700^\circ\text{C}$  линейные размеры образца меняются не значительно — отклонение от первоначального значения составляет менее  $0,5\%$  (рис. 6а). Резкое увеличение значения  $\Delta L$  при температуре около  $850^\circ\text{C}$  по всей видимости связано с обильным выделением газообразных продуктов разложения (см. рис. 6б и рис. 3). Подобное поведение не может быть связано с изменением структуры в процессе кристаллизации материала пористой мембраны, так как наблюдаемый эффект обратим, и при дальнейшем нагреве линейный размер возвращается к исходному значению.

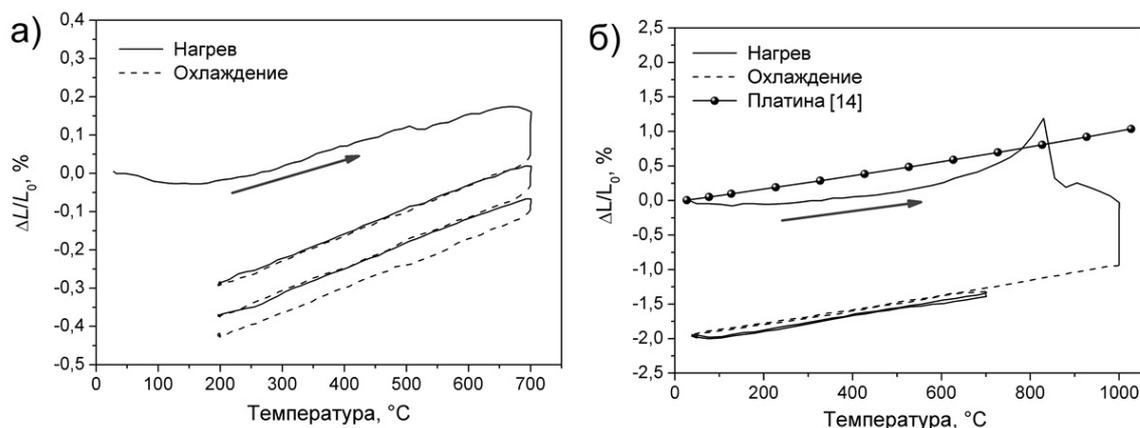


Рис. 6. Данные дилатометрии мембран анодного оксида алюминия ( $U = 120$  В, электролит  $0,3$  М  $H_2C_2O_4$ ) в направлении, перпендикулярном направлению роста пор. Циклирование в режиме нагрев до  $700^\circ\text{C}$  — охлаждение до  $200^\circ\text{C}$  (а) и аналогичный режим после предварительного отжига при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 часов (б)

Данные циклической дилатометрии образца в диапазоне от комнатной температуры до  $700^\circ\text{C}$  свидетельствуют, что при каждом следующем цикле нагрев/охлаждение дрейф  $\Delta L$  уменьшается (рис. 6а), а предварительный отжиг при  $1000^\circ\text{C}$  в течение 12 час его полностью нивелирует (рис. 6б). Также следует отметить, что зависимости  $\Delta L(T)$  в режиме циклирования представляют собой параллельные прямые, исходя из наклона которых

можно определить значение КТР. В случае пористых плёнок АОА, полученных анодированием в 0,3 М щавелевой кислоте при напряжении 120 В, коэффициент теплового расширения равен  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , что практически совпадает с КТР металлической платины ( $\alpha = 10,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  [14]).

Физико-химические характеристики пористого материала (в частности, величины теплоемкость и теплопроводность) являются определяющими для успешного функционирования различных высокотемпературных устройств на его основе. Величина теплоёмкости ( $C_p$ ) пористых мембран АОА при температуре  $400^\circ\text{C}$ , определённая по методу отношений (см. уравнение (1)) в ходе ДСК эксперимента, составляет  $1,093 \pm 0,003 \text{ Дж/г/К}$ .

Коэффициент теплопроводности материала ( $\chi$ ) можно определить как

$$\chi = X \cdot \rho \cdot C_p, \quad (2)$$

где  $X$  — температуропроводность [ $\text{мм}^2/\text{с}$ ] в направлении роста пор,  $\rho$  — плотность АОА, равная  $3,2 \text{ г/см}^3$ . Используя указанное выше значение  $C_p = 1,093 \pm 0,003 \text{ Дж/г/К}$  и величину  $X$ , равную  $0,466 \pm 0,007 \text{ мм}^2/\text{с}$  при  $400^\circ\text{C}$  получаем коэффициент теплопроводности  $\chi = 1,63 \pm 0,03 \text{ Вт/м/К}$ . Следует отметить, что данное значение оказывается несколько больше, чем полученное авторами работы [15].

#### 4. Заключение

В ходе работы показано, что мембраны анодного оксида алюминия являются перспективным материалом для создания высокотехнологичных устройств (в частности, газоразделительных мембран и планарных газовых сенсоров различных типов), работающих при повышенных температурах. Пористая структура анодного оксида алюминия не претерпевает значительных изменений и остается стабильной в широком интервале температур вплоть до  $1000^\circ\text{C}$ . В результате отжига мембран АОА при температуре  $800^\circ\text{C}$  происходит формирование высокоразвитой поверхности ( $S_{\text{уд.}} = 61,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что перспективно как с точки зрения интенсификации процессов разделения при проведении различных баромембранных процессов, так и в случае применения пористой пленки в качестве носителя для катализатора. Экспериментально установлено, что пористые пленки анодного оксида алюминия характеризуются низкой теплоёмкостью  $1,09 \text{ Дж/г/К}$  и теплопроводностью  $1,6 \text{ Вт/м/К}$ . Коэффициент теплового расширения АОА равен  $10,4 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , что близко к значению КТР металлической платины, часто используемой в качестве материала нагревателей. Данный факт позволяет получать стабильные тонкопленочные нагреватели из платины на поверхности мембран АОА.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.513.11.3011) и Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 12-03-00795-а, 11-03-00627-а и 10-03-01014-а). И. В. Росляков благодарит компанию «ОПТЭК» за финансовую поддержку при выполнении данной работы.

#### Литература

- [1] Bengoughand G.D. and Stuart J.M. Improved process of protecting surfaces of aluminium or aluminium alloys. British patent 223994, 1923.
- [2] Masuda H. and Fukuda K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina // Science. — 1995. — V. 268. — P. 1466.
- [3] Nielsch K., Choi J., Schwirn, K. et al. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule // Nano Letters. — 2002. — V. 2. — P. 677.

- [4] Lee W., Ji R., Gosele U. et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization // *Nature Materials*. — 2006. — V. 5. — P. 741.
- [5] Lira H.D.L. and Paterson R. New and modified anodic alumina membranes, Part III. Preparation and characterisation by gas diffusion of 5 nm pore size anodic alumina membranes // *Journal of Membrane Science*. — 2002. — V. 206. — P. 375.
- [6] Yamashita T., Kodama S., Ohto M. et al. Use of porous anodic alumina membranes as a nanometre-diameter column for high performance liquid chromatography // *Chemical Communications*. — 2007. — P. 1160.
- [7] Xia Y., Yang P., Sun Y. et al. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications // *Advanced Materials*. — 2003. — V. 15. — P. 353–389.
- [8] Zhu S.J., Li Y.F., Zhang J.H. et al. Biomimetic polyimide nanotube arrays with slippery or sticky superhydrophobicity // *Journal of colloid and interface science*. — 2010. — V. 344. — P. 541.
- [9] Baraton M.I. *Sensors for Environment, Health and Security*. — Netherlands: Springer, 2009.
- [10] Vasiliev A.A., Pislakov A.A. and Zen M. Membrane-type gas sensor with thick film sensing layer: optimization of heat losses // *Eurosensors*. — 2000. — XIV. — P. 379.
- [11] Карпов Е.Ф. и Басовский Б.И. Контроль проветривания и дегазации в угольных шахтах. — Москва: Недра, 1994.
- [12] Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.P. The Determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — V. 73. — P. 373.
- [13] Le Coz F., Arurault L. and Datas L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates // *Materials Characterization*. — 2010. — V. 61. — P. 283.
- [14] Lide D.R. *CRC Handbook of chemistry and physics* (84 ed.). — USA: CRC Press, 2004.
- [15] Borca-Tasciuc D.A. and Chen G. Anisotropic thermal properties of nanochanneled alumina templates // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — V. 97. — P. 084303.

### THERMAL PROPERTIES OF ANODIC ALUMINA MEMBRANES

I. V. Roslyakov<sup>1,2</sup>, K. S. Napolskii<sup>1,2</sup>, P. V. Evdokimov<sup>1</sup>, F. S. Napolskiy<sup>1</sup>,  
A. V. Dunaev<sup>2</sup>, A. A. Eliseev<sup>1</sup>, A. V. Lukashin<sup>1</sup>, Yu. D. Tretyakov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Chemistry department,  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Here, the detailed study of thermal stability, evolution of morphology and of crystal structure of anodic alumina membranes in temperature range up to 1400°C is reported. Thermal properties of anodic aluminum oxide, e.g. thermal expansion, heat capacity and thermal conductivity, are determined experimentally. According to obtained results, anodic alumina membranes are promising for creation of hi-tech devices operating at high temperatures.

**Keywords:** anodic alumina, thermal properties, thermal stability, thermal expansion, heat capacity, thermal conductivity.

## РОЛЬ КОГЕРЕНТНОСТИ В ЯВЛЕНИЯХ ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В ПРИРОДНЫХ БИОХИМИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ

В. В. Еремин, И. О. Глебов, В. В. Поддубный

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

vadim@educ.chem.msu.ru, glebov\_io@mail.ru, vvpoddubnyy@gmail.com

PACS 87.15.ht

Рассмотрено влияние оптической когерентности и колебательной диссипации в белковое окружение на эффективность переноса электрона в реакционном центре пурпурных бактерий. Для электронных состояний донора и акцептора электрона использована модель одномерных гармонических осцилляторов; колебательная динамика в диссипативной среде описана в рамках теории Редфилда. Показано, что усредненная по времени эффективность переноса электрона практически не зависит от степени когерентности исходного состояния, поскольку когерентность увеличивает вероятность как прямого, так и обратного процесса. В то же время, эффективность переноса электрона тем больше, чем сильнее взаимодействие конечного состояния с белком. Этот результат показывает, что путем тонко настроенной диссипации белковое окружение может увеличивать эффективность квантового транспорта (переноса) в биохимических системах.

**Ключевые слова:** когерентность, фотосинтез, реакционный центр, диссипация, релаксация, перенос электрона, теория Редфилда, пурпурные бактерии.

### 1. Когерентность в биохимических наносистемах

Широко известна фраза: «Природа — лучший нанотехнолог» (см., например, [1]). Эта фраза на первый взгляд является попыткой притянуть всю молекулярную биологию и большую часть биофизики в сферу нанотехнологий. С другой стороны, в ней есть глубокое содержание: она говорит о том, что все молекулярные и супрамолекулярные наноструктуры, созданные природой за сотни миллионов лет эволюции, наиболее эффективны для решения ее задач: преобразования энергии из одной формы в другую, ускорения химических реакций, молекулярного транспорта и др.

В первую очередь, сказанное выше относится к фотосинтезу. Для преобразования световой энергии в электрическую и далее в энергию химических связей природой создано большое число супрамолекулярных наносистем, эффективно выполняющих эту задачу в конкретных биологических условиях. Физические механизмы, обеспечивающие эффективность природных систем, разнообразны и до конца не выяснены. Об одном из них — квантовой когерентности в явлениях переноса энергии и электрона — и пойдет речь в данной статье.

Когерентность — это явление согласованности между состояниями или процессами, в основе которого лежит интерференция. Например, если квантовое состояние представляет собой когерентную суперпозицию двух состояний с энергиями  $E_1$  и  $E_2$ :

$$\Psi(x) = c_1\Psi_1(x) + c_2\Psi_2(x),$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — весовые коэффициенты, то зависимость от времени плотности вероятности этого состояния  $\rho(x, t)$  определяется интерференционным слагаемым:

$$\Psi(x, t) = c_1 \Psi_1(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_1 t} + c_2 \Psi_2(x) e^{-\frac{i}{\hbar} E_2 t},$$

$$\rho(x, t) = |\Psi(x, t)|^2 = p_1 |\Psi_1(x)|^2 + p_2 |\Psi_2(x)|^2 + 2 \operatorname{Re} (c_1 c_2^* \Psi_1(x) \Psi_2^*(x)) \cos \left( \frac{i}{\hbar} (E_2 - E_1) t \right),$$

где  $p_1 = |c_1|^2$ ,  $p_2 = |c_2|^2$ . Для сравнения, при отсутствии когерентности между состояниями 1 и 2 интерференционного вклада не будет и квантовая система останется в стационарном (смешанном) состоянии, в котором плотность вероятности не зависит от времени:

$$\rho(x, t) = p_1 \rho_1(x) + p_2 \rho_2(x),$$

где  $\rho_i(x) = |\Psi_i(x)|^2$ ,  $i = 1, 2$ .

Когерентные явления играют важную роль в первичных процессах переноса энергии на световых стадиях фотосинтеза. Фотосинтетические устройства растений и бактерий содержат большое число сложных органических молекул — хлорофиллов и бактериохлорофиллов (общее название — пигменты, или хромофоры), организованных в супрамолекулярные наноструктуры — светопоглощающие фотоантенны [2]. Хромофоры в фотоантенне находятся в белковой среде, которая выполняет не только структурную, но и диссипативную роль, частично рассеивая энергию хромофоров.

Хромофоры фотоантенны поглощают свет и переходят в возбужденное электронное состояние. Избыточная электронная энергия передается по цепи хромофоров в антенне к другой наноструктуре — реакционному центру (далее — РЦ), где расходуется на разделение зарядов путем переноса электрона от одной части РЦ (донора) к другой (акцептору). Тем самым, световая энергия способствует созданию электрического потенциала, который затем используется для осуществления химических превращений.

В зависимости от пространственного расположения хромофоров и энергии взаимодействия между ними перенос энергии может быть как некогерентным, так и когерентным. В первом случае взаимодействие между молекулами мало и в каждый момент времени в возбужденном состоянии находится только один хромофор. Передавая энергию соседней молекуле, он возвращается в основное электронное состояние. Такой механизм называют некогерентным переносом энергии по Ферстеру. При сильном взаимодействии хромофоров электронное возбуждение может охватывать сразу несколько молекул — в этом случае говорят об экситонном механизме переноса, который имеет когерентный характер.

Дискуссия о роли когерентности в первичных стадиях фотосинтеза разгорелась 5 лет назад, когда с помощью новой экспериментальной методики — двумерной импульсной электронной спектроскопии с преобразованием Фурье (спектроскопии фотонного эха) было обнаружено, что квантовая когерентность при переносе энергии в фотоантенне зеленых серобактерий — в так называемом комплексе ФМО, содержащем 7 бактериохлорофиллов — сохраняется неожиданно долго — в течение 660 фс при температуре жидкого азота 77 К [3]. Аналогичные измерения с бактериохлорофиллом в растворе ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или  $\text{CHCl}_3$ ), то есть вне антенны и в отсутствие белкового окружения, показали отсутствие характерных для комплекса биений в зависимости сигнала от времени [4]. Тем самым, было доказано, что наблюдаемая в комплексе ФМО когерентность имеет не чисто колебательный внутримолекулярный характер, а вызвана взаимодействием хромофоров и связана с электронными или межмолекулярными колебательными степенями свободы.

Последующие исследования привели к обнаружению долгоживущей когерентности и в других фотосинтетических устройствах — реакционном центре пурпурных бактерий [5], одноклеточных морских водорослях [6], фотоантеннах LH2 пурпурных бактерий [7] и зеленых растений [8]. Более того, оказалось, что эта когерентность сохраняется и при комнатной температуре, правда в течение более короткого времени [5–7, 9], например 300 фс [9] против 660 фс при 77 К в комплексе ФМО. Последний факт и заставил исследователей предположить, что когерентность оказывается существенной для переноса энергии в фотосинтетических устройствах и поэтому является одним из факторов эволюционного развития этих организмов. Последняя часть этого утверждения сразу встретила естественное возражение [10]: все эксперименты, в которых был обнаружен когерентный перенос энергии, использовали возбуждение фотосинтетического устройства когерентным источником света — лазерным импульсом, тогда как в естественных условиях солнечное излучение когерентным не является, поэтому когерентность переноса не может быть фактором эволюции.

Хотя факт положительного влияния когерентной динамики на эффективность переноса энергии можно считать установленным, вопрос о механизмах этого влияния остается открытым. Первоначально появилась идея о том, что квантовая когерентность помогает фотоантеннам ускорить поиск конечного состояния с наименьшей энергией в процессе, аналогичном алгоритму квантового поиска Гровера [3, 11, 12]. Эта идея привела к ряду необоснованных громких утверждений, например о том, что «бактерия выполняет роль квантового компьютера». Однако затем было показано, что структура комплекса ФМО не удовлетворяет условиям, необходимым в алгоритме Гровера [13].

Вместо квантового поиска был предложен ряд других квантовых механизмов, которые учитывают роль белкового окружения [1, 13–15], в частности ENAQT (Environmentally-Assisted Quantum Transport) — квантовый транспорт при поддержке окружающей среды. В рамках моделей, основанных на ENAQT, для комплекса ФМО был получен интересный результат — эффективность переноса энергии в этом комплексе имеет необычную зависимость от температуры [1, 13, 16]. При низких температурах деструктивная интерференция квантовых путей переноса приводит к локализации возбуждения и уменьшению эффективности, при высоких температурах аналогичный эффект достигается путем уничтожения когерентности за счет взаимодействия хромофоров с белковым окружением. Оптимальной является промежуточная температура 290 К, близкая к физиологической для зеленых серобактерий: при этой температуре деструктивная когерентность уничтожается белком, а конструктивная сохраняется. Поэтому частично когерентный перенос оказывается более эффективным, чем полностью когерентный или полностью некогерентный.

Этот результат показывает, что белковое окружение в природных фотосинтетических устройствах может играть не только структурную и диссипативную роль, но и конструктивную, увеличивая эффективность переноса энергии путем тонкого влияния на интерференцию квантовых путей процесса.

Обсуждая влияние когерентности на биохимические процессы, необходимо учитывать, что это широкое понятие объединяет разные типы [10]: а) оптическую когерентность, которая связана с временными корреляциями в возбуждающем лазерном импульсе; б) когерентность электронных или колебательных состояний системы; в) когерентность процессов, связанную с интерференцией различных путей перехода от исходного состояния к конечному.

В данной работе мы рассмотрим влияние первых двух типов когерентности на хорошо известный элементарный биохимический процесс — первичный перенос электрона в РЦ пурпурных бактерий.

## 2. Влияние когерентности на перенос электрона в реакционных центрах пурпурных бактерий

Перенос электрона в РЦ пурпурных бактерий — один из наиболее широко изученных биохимических процессов. Цепь переноса состоит из специальной пары Р (димера бактериохлорофилла), двух бактериохлорофиллов  $B_a$  и  $B_b$ , бактериофеофитинов  $H_a$  и  $H_b$ , хинонов  $Q_a$  и  $Q_b$  и иона железа (рис. 1). Кофакторы в РЦ образуют симметричную структуру с осью симметрии  $C_2$ , проходящей через центр специальной пары и негемовое железо. Донором электрона служит специальная пара, находящаяся в электронно-возбужденном состоянии ( $P^*$ ), направления переноса электрона показаны стрелками на рис. 1. Существуют две ветви переноса — их называют А и В. Несмотря на симметрию самого РЦ, структура окружающего белка оказывается различной для ветвей А и В, результатом чего является селективный перенос только по ветви А — ее называют активной. Цепь В, очевидно, играет роль запасной.

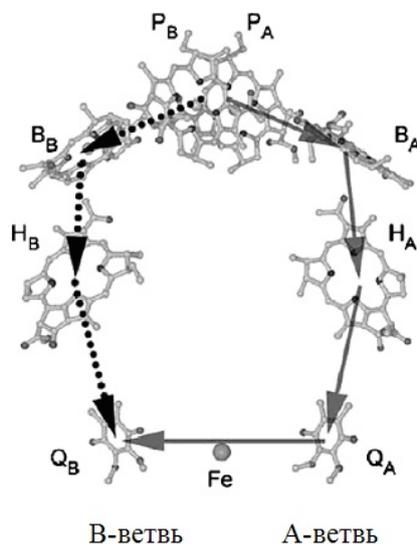


РИС. 1. Структура РЦ пурпурных бактерий и схема переноса электрона в РЦ. Сплошной линией показан перенос по А-ветви, пунктирной — по неактивной В-ветви [17]

Элементарный акт переноса электрона в реакционных центрах пурпурных бактерий сопряжен с эффектами тонкой перестройки геометрии взаимодействующих хромофоров. Так, например, внутримолекулярные движения амплитудой не более одного ангстрема могут приводить к значительной перестройке электронной структуры в ароматической системе порфириновых молекул. Такой эффект вызван тем, что низшая вакантная орбиталь молекулы донора электрона находится близко по энергии с вакантной орбиталью акцептора электрона, и небольшие изменения энергии взаимодействия с атомами могут менять порядок их расположения по энергии, делая термодинамически выгодным перенос электрона между ними. Существуют разные гипотезы относительно того, движение каких именно групп может быть сопряжено с переносом электрона; наиболее вероятными кандидатами являются внеплоскостные колебания магния, движения ацетильной группы и деформация ароматических колец [18]. Именно поэтому, говоря о когерентности элементарных стадий переноса электрона, мы будем иметь в виду не когерентность коллективного возбуждения электронных состояний (как в случае переноса энергии в фотоантеннах), а когерентность колебательного движения, сопряженного с переносом электрона.

Когерентность такого движения была доказана с помощью фемтосекундной спектроскопии феофитинмодифицированных мутантов бактерий *Rh. Sphaeroides* [19]. В них цепочка переноса электрона от первичного донора  $P^*$  через порфирин В и феофитин Н к координированному с атомом железа хинонам Q обрывается после первой же стадии ( $P^*V \rightarrow P^+V^-$ ) из-за замены Н на его аналог с меньшим сродством к электрону. Это позволяет экспериментально наблюдать первичный элементарный акт переноса электрона без последующих за ним процессов. Данные работы показывают наличие когерентных колебаний заселенности состояний, которые затухают за времена порядка 600 фс. Фурье преобразование этих спектров дает частоты этих колебаний 130 и 32  $\text{см}^{-1}$ , которые относятся к внутреннему движению порфириновых молекул (см. выше) и вращению молекулы воды.

Потеря колебательной когерентности связана с колебательной релаксацией, которая вызвана взаимодействием атомов, принимающих участие в движении по координате реакции, с белковым окружением хромофоров, играющим роль термостата. Благодаря сложной структуре белок может избирательно влиять на различные части цепи переноса электрона. Ранее мы показали, что интенсивность колебательной релаксации может быть разной для различных типов колебаний в РЦ [20]. Так, для одного и того же типа движения в разных мономерных фрагментах димера Р, скорость релаксации может различаться на несколько порядков, также она оказывается различной в состояниях до и после переноса электрона.

Степень когерентности колебательного движения при переносе электрона также зависит от способа создания возбужденного состояния. Если специальная пара в РЦ возбуждается посредством лазерного импульса (оптическая когерентность), образуется когерентное исходное состояние — волновой пакет (рис. 2), который локализован в узкой области межъядерных расстояний. В случае, если электронное возбуждение передается от фотоантенны или происходит с помощью некогерентных источников света, полученное состояние может быть частично когерентным или полностью некогерентным, то есть представлять собой статистическую смесь электронно-колебательных состояний. В таком состоянии колебательная плотность вероятности делокализована по всей допустимой по энергии области межъядерных расстояний.

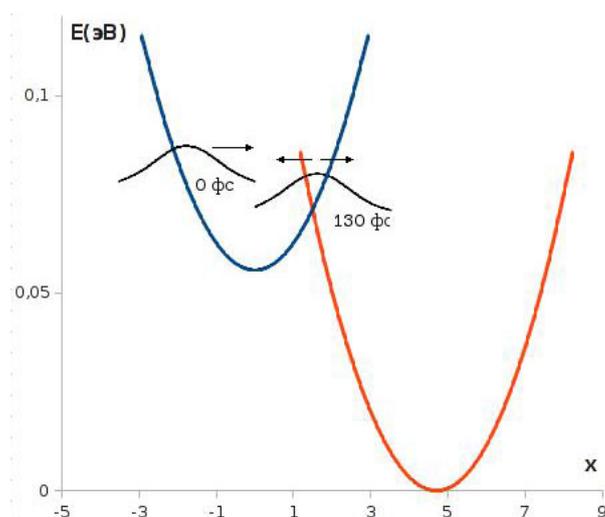


РИС. 2. Расположение сечений поверхности потенциальной энергии состояний  $P^*V$  (слева),  $P^+V^-$  (справа) по координате реакции переноса электрона ( $x$ ). Также показано расположение волнового пакета в начальный момент времени и в момент первого достижения точки пересечения

В данной работе мы исследуем влияние на скорость и эффективность первичного переноса электрона двух важных факторов: 1) степени когерентности исходного состояния донора электрона; 2) интенсивности взаимодействия хромофоров с белковым окружением, приводящего к колебательной релаксации. Для расчетов мы использовали одномерную модель диссипативной колебательной динамики [21] на основе теории Редфилда [22]. Динамика переноса описывается зависимостью от времени редуцированной матрицы плотности системы хромофоров, а белковое окружение считается находящимся в термодинамическом равновесии.

В рамках предложенной модели электронные состояния системы до и после разделения заряда ( $P^*V$  и  $P^+V^-$ ) представляются двумя пересекающимися термами — гармоническими осцилляторами [21]. Параметры модели подобраны таким образом, чтобы воспроизводить экспериментальные фемтосекундные спектры поглощения продукта разделения заряда [19].

В когерентном случае временную эволюцию системы можно представить движением волнового пакета (аналога классической частицы) по электронным термам (рис. 2). При достижении им точки пересечения становится возможным перенос электрона, который в данной модели представляется переходом на другую поверхность потенциальной энергии (другой терм).

Это явление наглядно продемонстрировано на рис. 3: увеличение заселенности второго состояния происходит скачками в моменты времени, соответствующие проходу волновым пакетом точки пересечения термов. В случае же, когда исходное состояние является полностью некогерентным, благодаря пространственной делокализации часть колебательной плотности вероятности окажется в области пересечения термов и перенос электрона станет возможным сразу после возбуждения.

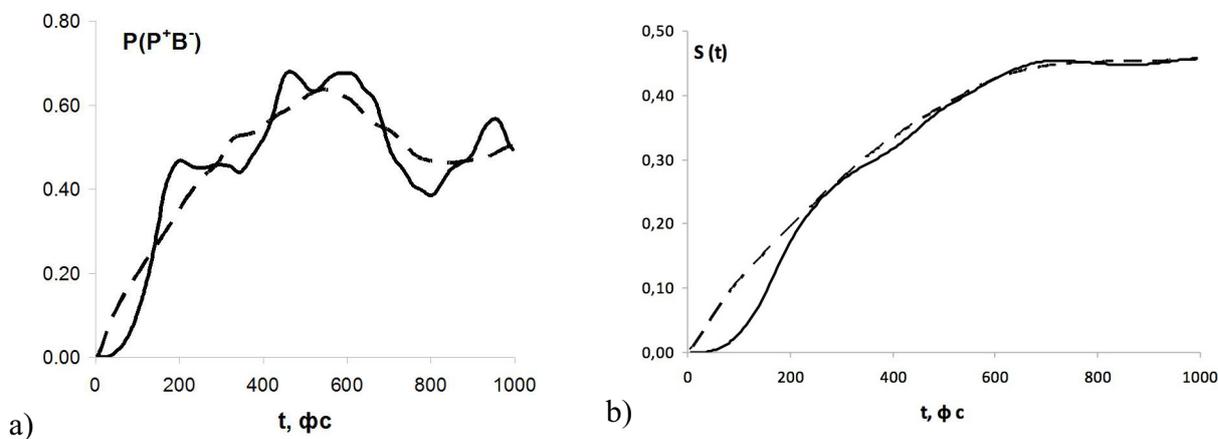


РИС. 3. Зависимость от времени заселенности состояния с разделенными зарядами  $P^+V^-$  для когерентного (сплошная линия) и некогерентного (пунктирная линия) исходного состояния: а) локальная заселенность  $P(t)$ ; б) средняя заселенность  $S(t) = \frac{1}{t} \int_0^t P(\tau) d\tau$

На рис. 3а показана динамика заселенности состояния с разделенными зарядами  $P^+V^-$  (продукта первой стадии переноса электрона) для когерентного и некогерентного случаев. В случае когерентного движения видна явно выраженная ступенчатая зависимость, которая объясняется периодическим прохождением локализованного волнового пакета через область пересечения термов. При каждом таком прохождении часть волнового пакета переходит в состояние, соответствующее  $P^+V^-$ , и заселенность этого состояния

увеличивается. На графике видно, что процесс переноса имеет обратимый характер. Это связано с тем, что волновой пакет совершает периодическое движение и в состоянии с разделенными зарядами, поэтому проходя через точку пересечения термов он с некоторой вероятностью может вернуться в исходное состояние  $P^*V$ , что приводит к уменьшению заселенности.

В случае же некогерентного колебательного распределения ступенчатая структура зависимости заселенности от времени отсутствует — это связано с пространственной делокализацией исходного состояния. Однако, из рис. 3а видно, что несмотря на различный ход двух кривых, при больших временах ( $>1000$  фс) они стремятся к близким значениям. Более наглядно это можно увидеть на кривых средней интегральной заселенности  $S(t) = \frac{1}{t} \int_0^t P(\tau) d\tau$  (рис. 3б). Это свидетельствует о том, что когерентность исходного состояния влияет на эффективность переноса электрона лишь при малых временах (до 300–400 фс), порядка одного периода колебаний по координате реакции. После этого времени средняя эффективность переноса электрона практически не зависит от степени когерентности исходного состояния. Одно из возможных объяснений этого факта состоит в том, что когерентность увеличивает вероятность как прямого, так и обратного процесса. Если это так, то теоретически возможно увеличить эффективность переноса путем «селективной» потери когерентности в состоянии  $P^+V^-$  за счет взаимодействия с белковым окружением и диссипации колебательной энергии.

Возможность такого явления мы продемонстрировали, варьируя в рамках нашей модели интенсивность взаимодействия продукта реакции  $P^+V^-$  с белковым окружением, при этом в исходном состоянии  $P^*V$  динамика считалась чисто когерентной. Тем самым мы применили модель «селективного термостата» [21]. Физически это оправдано, так как в состоянии с разделенными зарядами можно ожидать более сильного взаимодействия хромофоров с белком, чем в исходном состоянии.

На рис. 4 представлены зависимости заселенности продукта от времени при различных значениях интенсивности взаимодействия. Изображены кривые для сильного, слабого и нулевого взаимодействия; последняя соответствует отсутствию диссипации и чисто когерентному движению. На этом рисунке отчетливо видно, что при увеличении интенсивности взаимодействия уменьшается высота всех «ступенек» на кривых заселенности, то есть вероятность перехода из одного состояния в другое падает. При этом, несмотря на то, что локальные максимумы заселенности выше для когерентного движения, чем в случае диссипации, при больших временах выход реакции, то есть эффективность переноса электрона тем больше, чем сильнее взаимодействие конечного состояния с белком. Это можно объяснить тем, что снижение вероятности прямого перехода не так заметно, как обратного, т.е. в исследованной области параметров «полезная» когерентность (прямая реакция) затухает чуть медленнее, чем «деструктивная» (обратная реакция). Этот факт дает основание полагать, что в биологических системах за счет диссипации возможен механизм селективного затухания именно деструктивной когерентности, то есть белковое окружение, благодаря своему сложному строению и разнообразию функциональных групп может распознавать различные типы когерентности, оставляя только полезные.

В дальнейшем мы планируем подтвердить этот вывод и распространить его на другие процессы в супрамолекулярных биохимических наносистемах.

### 3. Заключение

На примере конкретной биохимической системы — реакционного центра пурпурных бактерий — мы рассмотрели влияние различных типов когерентности на элементарный

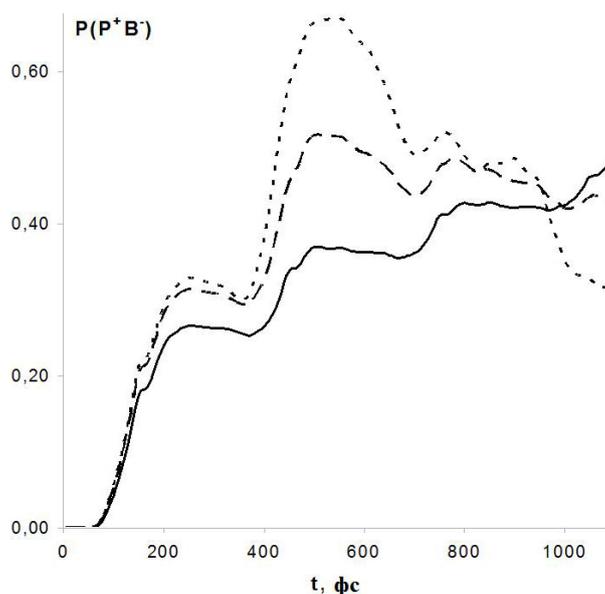


РИС. 4. Зависимость от времени заселенности состояния с разделенными зарядами при различной интенсивности взаимодействия с белком. Сильное взаимодействие — сплошная линия, слабое — пунктирная, отсутствие взаимодействия (когерентное движение) — точечная

процесс первичного переноса электрона от специальной пары к мономерному бактериохлорофиллу. Используя модель одномерных гармонических осцилляторов для электронных состояний донора и акцептора и применяя теорию Редфилда для описания диссипативной динамики в белковой среде, мы показали, что когерентность исходного состояния оказывает влияние на скорость и эффективность переноса электрона лишь при малых временах, до 300 фс. Усредненная по большому промежутку времени эффективность переноса практически не зависит от степени когерентности исходного состояния.

Значительно большее влияние на эффективность процесса оказывает взаимодействие продукта реакции с белком, которое приводит к локализации волнового пакета в соответствующем электронном состоянии посредством диссипации колебательной энергии и связанного с этим уменьшения вероятности обратного процесса рекомбинации зарядов. Наши результаты подтверждают популярную в последние годы идею о том, что путем тонко настроенной диссипации белковое окружение увеличивает эффективность квантового транспорта (переноса) в биохимических системах [1].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-03-31084 и ФЦП Министерства образования РФ №86-35.

## Литература

- [1] Lloyd S. Quantum coherence in biological systems // *J. Phys.: Conf. Ser.* — 2011. — V. 302. — P. 012037.
- [2] Blankenship R.E. *Molecular mechanisms of photosynthesis*. Blackwell Science, London, 2009. — 321 p.
- [3] Engel G.S., Calhoun T.R., et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems // *Nature*. — 2007. — V. 446. — P. 782–786.
- [4] Fransted K.A., Caram J.R., Hayes D., Engel G.S. Two-dimensional electronic spectroscopy of bacteriochlorophyll a in solution: Elucidating the coherence dynamics of the Fenna-Matthews-Olson complex using its chromophore as a control // *J. Chem. Phys.* — 2012. — V. 137. — P. 125101.
- [5] Lee H., Cheng Y.-C., Fleming G.R. Coherence dynamics in photosynthesis: protein protection of excitonic coherence // *Science*. — 2007. — V. — 316. — P. 1462–1465.

- [6] Collini E., Wong C. Y., et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature // *Nature*. — 2010. — V. 463. — P. 644–647.
- [7] Harel E., Engel G.S. Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (LH2) // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2012. — V. 109, No. 3. — P. 706–711.
- [8] Calhoun T.R., Ginsberg N.S., et al. Quantum coherence enabled determination of the energy landscape in light-harvesting complex II // *J. Phys. Chem. B*. — 2009. — V. 113, No. 51. — P. 16291–16295.
- [9] Panitchayangkoon G., Hayes D., et al. Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2010. — V. 107, No. 29. — P. 12766–12770.
- [10] Kassal I., Yuen-Zhou J., Rahimi-Keshari S. Does coherence enhance transport in photosynthesis? // 2012. — arXiv:1210.5022.
- [11] Ishizaki A., Fleming G.R. Quantum coherence in photosynthetic light harvesting // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* — 2012. — V. 3. — P. 333–361.
- [12] Grover L.K. Quantum Mechanics Helps in Searching for a Needle in a Haystack // *Phys. Rev. Lett.* — 1997. — V. 79, No. 2. — P. 325–328.
- [13] Mohseni M., Rebentrost P., Lloyd S., Aspuru-Guzik A. Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer // *J. Chem. Phys.* — 2008. — V. 129. — P. 174106.
- [14] Panitchayangkoon G., Voronine D.V., et al. Direct evidence of quantum transport in photosynthetic light-harvesting complexes // *Proc. Natl. Acad. Sci.* — 2011. — V. 108, No. 52. — P. 20908–20912.
- [15] Kassal I., Aspuru-Guzik A. Environment-assisted quantum transport in ordered systems // *New J. Phys.* — 2012. — V. 14. — P. 053041.
- [16] Rebentrost P., Mohseni M., et al. Environment-assisted quantum transport // *New J. Phys.* — 2009. — V. 11, No. 3. — P. 033003.
- [17] Frolov D., Wakeham M.C., et al. Investigation of B-branch electron transfer by femtosecond time resolved spectroscopy in a *Rhodobacter sphaeroides* reaction centre that lacks the QA ubiquinone // *Biochimica et Biophysica Acta*. — 2005. — V. 1707. — P. 189–198a.
- [18] Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Nuclear wavepacket motion producing a reversible charge separation in bacterial reaction centers // *FEBS Letters*. — 2000. — V. 466. — P. 209–212.
- [19] Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Nuclear Wave Packet Motion between P\* and P<sup>+</sup>B<sub>A</sub>-Potential Surfaces with a Subsequent Electron Transfer to H<sub>A</sub> in Bacterial Reaction Centers at 90 K. Electron Transfer Pathway // *Biochemistry*. — 2002. — V. 41. — P. 14019–14027.
- [20] Глебов И.О., Еремин В.В. Новый способ расчета параметров диссипации в сверхбыстрых биохимических реакциях по данным о структуре белкового окружения // *Биофизика*. — 2012. — Т. 57, № 4. — С. 589–597.
- [21] Глебов И.О., Еремин В.В. Влияние диссипации на колебательную динамику в системе двух взаимодействующих электронных состояний // *Ж. физ. химии*. — 2008. — Т. 82, № 4. — С. 684–689.
- [22] Redfield A.G. The Theory of Relaxation Processes // *Adv. Magn. Res.* — 1965. — V. 1. — P. 1–8.

## THE ROLE OF COHERENCE IN ELECTRON TRANSFER PROCESSES OCCURRING IN NATURAL BIOCHEMICAL NANOSYSTEMS

V. V. Eremin, I. O. Glebov, V. V. Poddubnyi

Chemistry Department, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

The paper describes the influence of optical coherency and vibration dissipation into protein environment on the effectiveness of electron transfer in reaction centers of purple bacteria.

**Keywords:** coherence, photosynthesis, reaction center, dissipation, relaxation, electron transfer, Redfield theory, purple bacteria.

УДК 546.824: 544.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНОГО ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА С ВОДНЫМИ АЭРОЗОЛЯМИ МЕТОДОМ IN-SITU МАЛОУГЛОВОГО РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ НА СИНХРОТРОННОМ ИЗЛУЧЕНИИ

А. Б. Тарасов<sup>1,3</sup>, Г. В. Трусков<sup>2</sup>, А. Ю. Грузинов<sup>4</sup>, Е. А. Гудилин<sup>1,2</sup>, А. В. Забелин<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, <sup>2</sup>Химический факультет,  
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>3</sup>Лаборатория ионики твердого тела, ИПХФ РАН, Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

alexey.bor.tarasov@gmail.com

PACS 77.84.Cg, 81.07.Bc

С использованием комплекса методов, включая малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, исследован процесс гетерогенного гидролиза паров тетрахлорида титана на поверхности капель водного аэрозоля. Установлено, что процесс сопровождается образованием наночастиц гидратированного диоксида титана в газовой фазе с их последующим осаждением на поверхность капель. Полученные данные позволяют уточнить механизм процесса в целом и расширяют возможности его модификации для получения функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами.

**Ключевые слова:** диоксид титана, гетерогенный гидролиз, тетрахлорид титана, малоугловое рассеяние.

### 1. Введение

Диоксид титана последние десятилетия привлекает все большее внимание в связи с его уникальными физико-химическими свойствами. Так, была продемонстрирована возможность использования диоксида титана при создании сенсорных элементов [1], электродных материалов [2], элементов солнечных батарей [3], мембран [4], инертных матриц носителей катализаторов [5], материалов неподвижной фазы в ВЭЖХ [6] и т.д. Работа Fujishima А и Honda К инициировала значительный научный интерес к изучению и использованию фотокаталитических свойств диоксида титана и его применению для решения задач экологии и альтернативной энергетики [7].

Наиболее распространенным методом синтеза наноматериалов на основе  $TiO_2$  является гидролиз различных производных  $Ti(IV)$ . В промышленности используются два основных технологических процесса — сульфатный и хлоридный, названных по источнику титана и основанных на гидролизе сульфата или тетрахлорида титана, полученных из ильменитной руды. Для применения в различных технологических приложениях к кристалличности, пористости и значениям удельной площади поверхности, фазовому составу и оптическим свойствам диоксида титана предъявляются специфические требования, отвечающие потребностям конкретной задачи. Интенсивное расширение областей применения диоксида титана приводит к увеличению количества различных модификаций материалов на его основе и остро ставит задачу поиска новых синтетических подходов для их получения.

Известно большое количество лабораторных методов синтеза диоксида титана, позволяющих получать материалы с различными физико-химическими свойствами. К таким методам относятся метод пиролиза аэрозолей, гидротермальный и золь-гель методы, электрохимические методы синтеза и др. Условия проведения синтеза наноматериалов оказывают решающее влияние на их функциональные свойства. В основе понимания связи между условиями синтеза и свойствами конечного продукта лежит знание механизмов формирования наночастиц в ходе процесса и возможностей влияния на результат посредством контроля реакционных условий. Поэтому их изучению исследователи уделяют все большее внимание.

К сожалению, лишь ограниченное число методов подходит для *in-situ* исследования процессов формирования наноматериалов в жидкой и газовой фазах. Основными методами исследования таких процессов в газовой и жидкой фазе являются малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, динамическое светорассеяние и спектроскопия рентгеновского поглощения. Процесс формирования мезопористых микросфер на основе диоксида кремния и диоксида титана в газовой фазе методом пиролиза аэрозолей был исследован методом SAXS посредством *in-situ* анализа продуктов пиролиза водно-спиртовых растворов алкоголятов титана и кремния на выходе из кварцевого трубчатого реактора [8]. В работе установлена критическая температура пиролиза при которой происходит формирования мезопористой фазы и оптимизирован состав прекурсора. Гидролиз водных растворов алкоголятов титана с образованием гелей или выпадением твердой фазы при различной величине pH был систематически исследован в работе [9]. Процесс медленного старения коллоидов диоксида титана был описан в терминах формирования различных фрактальных структур в работе [10]. Кинетика формирования наночастиц диоксида титана в процессе термогидролиза тетрахлорида титана в водных растворах при различной величине pH исследовалась в работе [11] с использованием метода динамического светорассеяния. Процесс гидролиза алкоголятов титана был исследован методами QEXAFS и УФ-вид спектроскопии группой ученых из Университета Вупперталь на синхротронном источнике SOLEIL [12].

Малоугловое рассеяние используется для исследования объектов в жидком или твердом агрегатном состоянии, таких как растворы монодисперсных белков, дисперсии из наночастиц, гели, золи, ультрадисперсные порошки, полимерные матрицы с наполнителем, сплавы металлов и т.д. Одним из главных преимуществ данного метода является широта применения. Так, он позволяет исследовать как ориентированные, так и разупорядоченные материалы и является для последних зачастую единственным источником структурной информации. Информация, полученная данным методом, отображает свойства исследованного материала в пробе объемом до 1 мм<sup>3</sup>, что, по понятным причинам, невозможно в случае электронной микроскопии или рентгеноспектральных методов анализа. Информация, полученная от образца с помощью метода малоуглового рассеяния, является усредненной по всему объему пробы и, при правильной постановки эксперимента, максимально репрезентативно отражает свойства материала в целом. К важным достоинствам данного метода относится также его «недеструктивность», т.е. возможность исследовать материал, не оказывая существенного влияния на его физические и химические свойства. Это свойство особенно важно для технологического контроля качества материалов, а так же исследования различных физико-химических превращения в системах, таких как процессов кристаллизации полимеров, порообразования и коалесценции в твердых телах, процессы зародышеобразования и кристаллизации в растворах, и т.д.

Газовые системы, например, аэрозоли наночастиц или капель жидкости, являются достаточно редким объектом исследования для малоуглового рассеяния. Причиной этого является низкая стабильность аэрозолей и невозможность их иммобилизации в измерительной ячейке. Низкое содержание дисперсной фазы в аэрозоле приводит к слабому рассеивающему контрасту образца и требует большего времени экспозиции и высокой интенсивности рентгеновского излучения. Данные ограничения делают возможным исследование таких процессов, как образование наночастиц в результате газофазных реакций (например, горение в кислороде газообразных  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{SiCl}_4$  — процессы получения аэросилов), агрегация синтезированных наночастиц, старение и коагуляции аэрозолей, процессы высыхания капель (технология распылительной сушки) и т.д. [13, 14] фактически только на синхротронных источниках. В то же время, методом малоуглового рассеяния могут быть исследованы проточные системы, которые, при условии достаточной устойчивости и равномерности исследуемого потока во времени, могут давать квазистатическую картину рассеяния.

В рамках данной работы на Курчатовском синхротроне методом малоуглового рассеяния было изучено строение продуктов гетерогенного гидролиза газообразного  $\text{TiCl}_4$  на каплях водного аэрозоля. На основании полученных данных, в комбинации с данными РЭМ и РФА, были сделаны выводы о возможном механизме процесса гетерогенного гидролиза  $\text{TiCl}_4$ .

## 2. Экспериментальная часть

В экспериментах использовали тетрахлорид титана  $\text{TiCl}_4$  (Fluka, >99,0%, (AT)) без дополнительной очистки.

Исследование методом растровой электронной микроскопии проводили на электронном сканирующем микроскопе Leo Supra 50VP (Германия) (диапазон увеличений  $\times 5000$  –  $\times 350000$ ), с системой микроанализа INCA Energy+ (Oxford) при ускоряющем напряжении 3–5 кВ.

Исследования рентгеновской дифракции проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX 2500 (Япония) с вращающимся медным анодом на излучении  $\text{CuK}\alpha$ , в интервале углов  $2\theta$  10–120 ° с шагом 0,02 °.

Эксперименты по малоугловому рассеянию проводились в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт». Для этой цели на станции ДИКСИ была спроектирована и собрана специализированная проточная газовая ячейка.

Малоугловая станция ДИКСИ, созданная на канале 1.3а накопителя «Сибирь-2» в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения, была спроектирована для исследования структурной динамики биологических объектов с высоким временным разрешением, используя рентгеновскую дифракцию в области малых углов, а также малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (SAXS).

Станция обеспечивает регистрацию спектров малоуглового рассеяния от твердых, жидких или газообразных образцов в диапазоне векторов  $0,07 \leq q \leq 2 \text{ nm}^{-1}$ , при длине волны излучения 0,16 нм при спектральной ширине  $\Delta\lambda/\lambda=10^{-3}-10^{-4}$ . Рентгенооптическая схема станции состоит из следующих элементов: система первичных коллиматоров с фокусирующим монохроматором и полисекционной системой фокусирующих зеркал полного внешнего отражения, формирующие и фоновые щели, ослабитель пучка, ловушки первичного пучка и вакуумируемые трубы для пропускания пучка. Рентгеновский пучок фокусируется в двух взаимно перпендикулярных направлениях: в плоскости орбиты накопителя кристаллом-монохроматором, а в меридиональной плоскости зеркалами полного внешнего отражения. Кроме того, зеркала обеспечивают подавление высших гармоник основной

длины волны. Для уменьшения уровня фона от фокусирующих элементов используются четырехстворчатые щели с независимым управлением каждой вертикальной и горизонтальной створкой.

На канале 1.3а Курчатовского Центра Синхротронного Излучения используются изгибаемые кристаллы Ge(111), Si(111) или SiO<sub>2</sub>(1011) (80×20×1 мм<sup>3</sup>) со срезами под углами 4 ° и 8,5 ° к отражающим плоскостям. Давление прикладывается к концам кристалла и этим достигается его контролируемый и плавно изменяемый изгиб, что обеспечивает фокусировку пучка в любой точке оптической скамьи.

Полисекционное зеркало из плавленного кварца на канале 1.3а состоит из четырех независимо фокусирующих зеркал (200×20×6 мм<sup>3</sup>). Зеркала смонтированы так, что пучок отражается вниз. Для достижения фокусировки рентгеновского пучка в вертикальном направлении в нужном месте пятиметровой оптической скамьи, величина радиуса изгиба зеркал заключена между 250 и 1200 м.

Вакуумируемые телескопические трубы диаметром 90 мм устанавливаются между образцом и детектором для исключения ослабления воздухом дифрагированного образцом излучения, и между блоком зеркал и образцом для уменьшения ослабления и рассеяния первичного пучка воздухом. Свинцовая ловушка размещена перед детектором и предотвращает попадание в него первичного пучка. Все рентгенооптические элементы станции имеют дистанционное управление.

Типичными параметрами пучка синхротронного излучения (СИ) и малоуглового эксперимента были:

|   |                         |
|---|-------------------------|
| Энергия электронов в ускорительном кольце | 2,5 ГэВ                 |
| Ток в ускорительном кольце                | 150 мА                  |
| Время жизни электронов в кольце           | 15 часов                |
| Энергия пучка после монохроматора         | 8 кэВ                   |
| Коллимация точечная                       |                         |
| Толщина исследуемого газового потока      | 20 мм                   |
| Расстояние образец-детектор               | 2500 мм                 |
| Угловой диапазон                          | 0,06–1 нм <sup>-1</sup> |
| Время экспозиции газового потока          | 20 мин                  |

Запись спектра рассеяния производится с помощью двухкоординатного детектора на основе флуоресцирующих экранов и ССД-матриц MAR SX-165 X-ray Detector System.

Экспериментальная установка состоит из реакционной части, проточной газовой ячейки и системы нейтрализации продуктов гидролиза. Реакционная часть состоит из контроллеров газовых потоков, колбы-испарителя TiCl<sub>4</sub>, ультразвукового генератора аэрозолей и смесительного узла в виде Y-образной трубки. Фотография проточной газовой ячейки и общая схема установки представлены на рис. 1.

Проточная газовая ячейка состоит из пластиковых трубок, механически соединенных между собой и загерметизированных химически стойким силиконовым клеем и жестко установленных на держателе механизма позиционирования образца. Трубка большего диаметра, ориентированная вертикально, предназначена для пропускания газовых потоков на оптическом пути СИ. Боковые трубки меньшего размера, закрытые с торцов каптоновой пленкой служат каналами входа и выхода СИ и защищают каптоновую пленку от воздействия исследуемого потока, предотвращая появление артефактов. Экспериментально было показано, что при прохождении водных аэрозолей через приставку на каптоновых окнах для СИ образования конденсата не наблюдалось. Это свидетельствовало об отсутствии

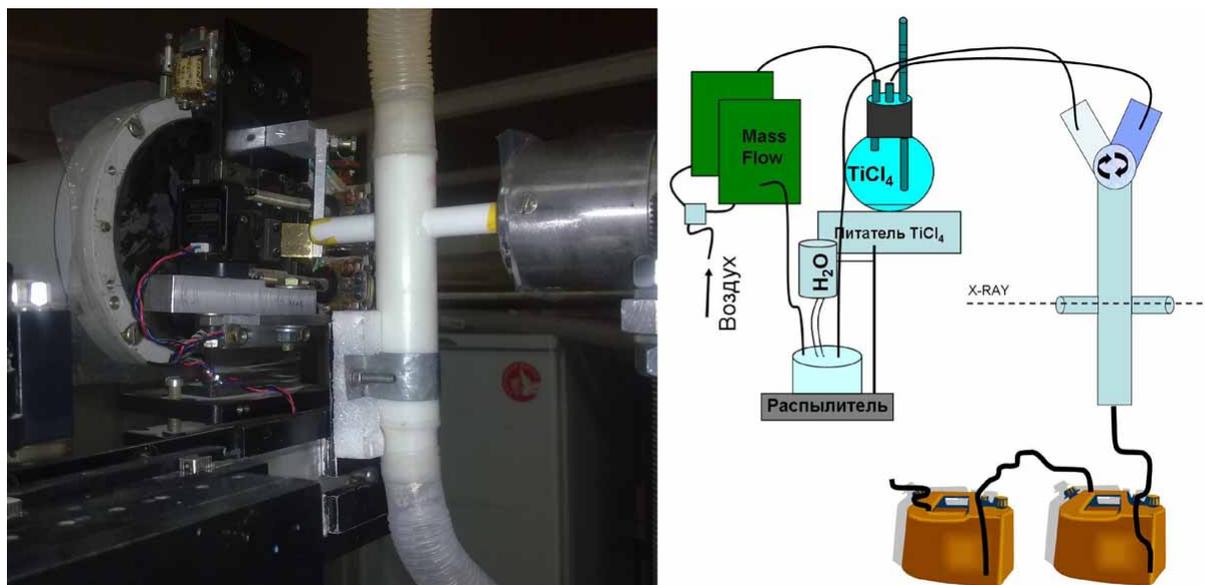


Рис. 1. Фотография и проточной газовой ячейки и схема установки

влияния исследуемых газовых потоков на систему ввода-вывода СИ и артефактов измерения.

Вся установка собрана герметично и связана с атмосферой только на входе через контроллеры газового потока и на выходе через фильтрующие растворы. В реакционной части происходит формирование газовых потоков паров  $\text{TiCl}_4$  и водного аэрозоля и их смешение в Y-образной трубке. Параметры эксперимента приведены в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Параметры эксперимента на газовой проточной ячейке

| Температура $\text{TiCl}_4$ , °С | Скорость газовых потоков $\text{TiCl}_4$ /аэрозоль, л/мин | Состав гидролизующего раствора | Время экспозиции потока в рентгеновском пучке, сек |
|----------------------------------|---|--------------------------------|--|
| 90–110                           | 1,2/1,2   | $\text{H}_2\text{O}$           | 1200   |

После смешивания потоков в Y-образной трубке, продукты гидролиза увлекаемые газовым потоком, попадают в проточную ячейку, где проходят через пучок синхротронного рентгеновского излучения. От момента смешения газовых потоков, до встречи продуктов гидролиза с рентгеновским пучком проходит приблизительно 10 секунд. После пребывания в проточной ячейке продукты гидролиза дважды пропускаются через водный раствор гидрокарбоната натрия для удаления из газового потока соляной кислоты и образовавшегося диоксида титана.

Спектры малоуглового рассеяния регистрировали после выхода скорости реагирующих потоков на заданное значение и установления стационарного режима смешения. Для анализа сигнала фона использовалось рассеяние от пустой газовой ячейки (продуваемой чистым воздухом). До и после регистрации спектра малоуглового рассеяния, при выключенных газовых потоках, записывались два тестовых спектра рассеяния от пустой камеры. Сравнение тестовых спектров позволяло делать вывод об осаждении аэрозоля на каптоновые окна для рентгеновского пучка и необходимости производить их замену.

### 3. Обсуждение результатов

После смешения газовых потоков паров тетрахлорида титана и водного аэрозоля в смесительном узле, реакция гидролиза  $\text{TiCl}_4$  начинает протекать как в газовой, так и в жидкой фазах. Авторами работы была предложена следующая модель, описывающая阶段性 данного процесса: газофазный гидролиз паров  $\text{TiCl}_4$  с парами воды над аэрозолем с образованием наночастиц гидратированного диоксида титана; образование агрегатов наночастиц; осаждение агрегатов из газовой фазы на поверхности капель аэрозоля; диффузия газообразного  $\text{TiCl}_4$  сквозь оболочку в глубь капли с последующим гидролизом и образованием ядра микросфер. Описанный механизм схематически представлен на рис. 2.

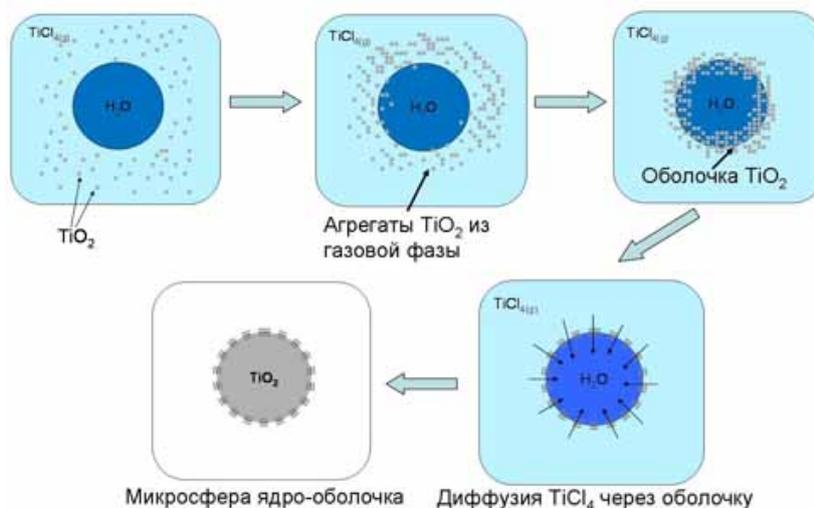


РИС. 2. Предполагаемая схема процесса взаимодействия газообразного тетрахлорида титана с водным аэрозолем

Для подтверждения сделанных предположений о характере исследуемого процесса, продукты гидролиза были исследованы методами растровой электронной микроскопии и рентгено-фазового анализа. На рис. 3 представлена микрофотография и рентгенограмма продуктов гидролиза, собранных на выходе из смесительного узла. Полученный образец представлял собой порошок неагрегированных сферических частиц субмикронного размера, состоящих из отдельных наночастиц размером 5–10 нм. На приведенной рентгенограмме продуктов гидролиза присутствует интенсивный фон, обусловленный наличием в образцах большего количества аморфной фазы. Наблюдаемые на рентгенограмме отдельные дифракционные пики, соответствующие рефлексам анатаза (карточка [21–1272] в базе PDF2) свидетельствуют о начале формирования зародышей кристаллической фазы в объеме гидратированного диоксида титана сразу после его образования.

Процессы, протекающие при смешении потоков в газовой фазе были исследованы *in-situ*, методом МУРР на синхротронном излучении. На рис. 4 представлены кривые фонового малоуглового рассеяния от пустой измерительной ячейки, и от продуктов реакции в результате смешивания потоков водного аэрозоля и паров  $\text{TiCl}_4$ .

Вычитанием сигнала, полученного от пустой ячейки, из сигнала от исследуемой проточной газовой системы может быть получен сигнал рассеяния от продуктов гидролиза без вклада рассеяния на воздухе, см. рис. 4. Кривая рассеяния от продуктов гидролиза  $\text{TiCl}_4$ , образовавшихся после смешения газовых потоков и взвешенных в газовой фазе, представляет собой в билогарифмической шкале наклонную кривую, хорошо описываемую

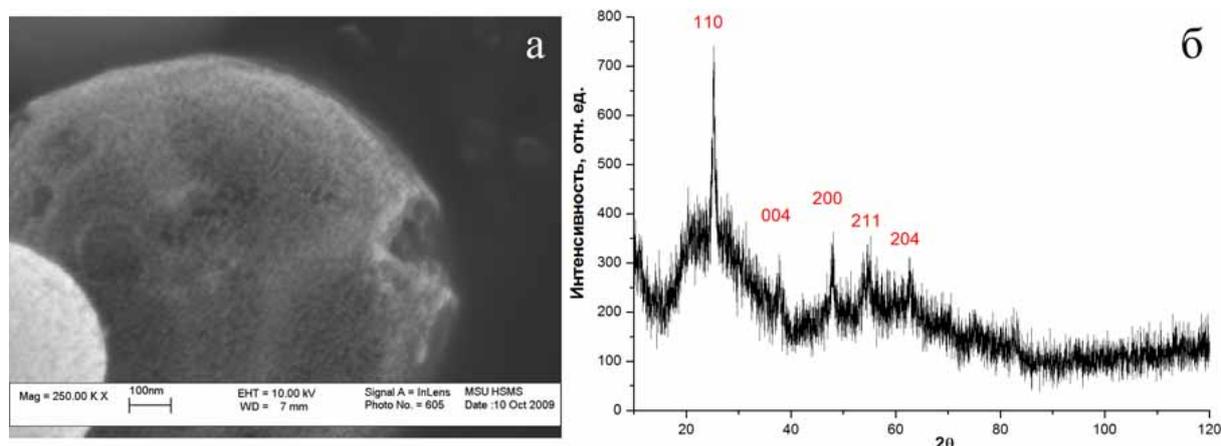


РИС. 3. а — сканирующая электронная микроскопия; б — рентенограмма твердых продуктов гидролиза, покидающих Y-образный смеситель

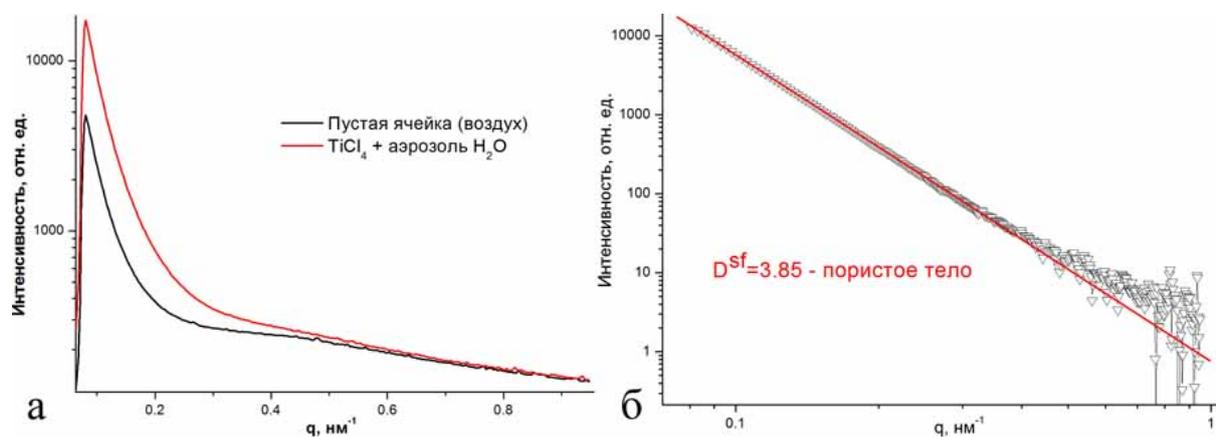


РИС. 4. Результаты исследования по малоугловому рассеянию: а — кривые малоуглового рассеяния от пустой проточной газовой ячейки и продуктов смешения потоков паров TiCl<sub>4</sub> и водного аэрозоля; б — вычтенная кривая рассеяния от исследуемой газовой системы после смешения потоков TiCl<sub>4</sub> и водного аэрозоля

в широком диапазоне интенсивностей (4 порядка) прямой с коэффициентом наклона 3,85. В силу того, что средний диаметр капель аэрозоля намного превышает максимальный доступный для данной установки детектируемый диапазон размеров (3 мкм и 100 нм, соответственно), такое поведение кривой малоуглового рассеяния было приписано рассеянию от поверхностного фрактала (область Порода) [15]. В таком случае, согласно теоретическим представлениям, коэффициент наклона кривой малоуглового рассеяния от пространственного фрактала в билогарифмической шкале соответствует поверхностной фрактальной размерности  $D^{sf}$  исследуемого объекта. Физический смысл  $D^{sf}=3,85$  — соответствует наличию сильно развитой, «шершавой» поверхности у каких-то крупных (больше 100 нм в диаметре) объектов.

Принимая во внимание результаты электронной микроскопии высушенных продуктов гидролиза, данные малоуглового рассеяния были интерпретированы как рассеяние от фрактальных образований на границе капель воды. Происхождению этих фрактальных

структур было дано следующее объяснение. Образовавшиеся в результате газофазной реакции гидролиза паров  $TiCl_4$  наночастицы гидротированного диоксида титана агрегируют с образованием пространственных агрегатов в газовой фазе. Затем эти агрегаты, сталкиваясь между собой, образуют более крупные фрактальные агрегаты, которые затем захватываются поверхностью капель водного аэрозоля. Стягиваясь поверхностным натяжением воды, попавшие на поверхность капли фрактальные агрегаты из газовой фазы уплотняются, образуя у поверхности капли оболочку, через которую вглубь капли диффундируют затем непрореагировавшие в газовой фазе пары  $TiCl_4$ . В случае, если бы фрактальные агрегаты существовали в газовой фазе отдельно от капель воды, в соответствии с [15] малоугловым рассеянием наблюдались бы фракталы с значениями массовой фрактальной размерности  $D^{mf}=1,7\div 2$ , типичными для агрегатов образованных в газовой фазе по механизмам диффузионно- или реакционно- лимитированной кластерной агрегации.

#### 4. Выводы

В данной работе исследовался процесс взаимодействия газообразного  $TiCl_4$  с водным аэрозолем. На основании анализа продуктов синтеза методами РЭМ и РФА был предложен механизм исследуемого процесса. Сделанные предположения были экспериментально подтверждены в ходе *in-situ* малоуглового эксперимента с помощью специально сконструированной проточной газовой ячейки на станции ДИКСИ накопителя «Сибирь-2» в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения. Было показано, что процессу гетерогенного гидролиза паров тетрахлорида титана на поверхности капель водного аэрозоля предшествует стадия образования наночастиц гидратированного диоксида титана в газовой фазе с их последующем осаждением из газовой фазы на поверхность капель. Образующиеся на поверхности капель пористые оболочки, состоящие из гидратированного диоксида титана, отчетливо видны на полученных микрофотографиях и формируют характерную картину малоуглового рассеяния. Полученные данные позволяют лучше понять механизм процесса в целом и расширяют возможности его модификации для получения функциональных наноматериалов с заданными физико-химическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 12-03-00800, 10-03-00997, 11-03-12154-офи-м-2011), Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы», государственный контракт №16.552.11.7055, на оборудовании ЦКП «Курчатовский центр синхротронного излучения и нанотехнологий».

#### Литература

- [1] Shimizu Y., Takao Y., Egashira M. Detection of freshness of fish by a semiconductive Ru/TiO<sub>2</sub> sensor // Journal of the electrochemical society. — 1988. — V. 135, No. 10. — P. 2539–2540.
- [2] Murakata T., Takekoshi K., Sato S. Electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> coated ITO electrodes prepared by sol-gel method // Journal of chemical engineering of Japan. — 1999. — V. 32, No. 6. — P. 825–829.
- [3] O'Regan B., Graetzel M. low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // Nature. — 1991. — V. 353, No. 24. — P. 737–740.
- [4] Zaspalis V.T., Vanpraag W., et al. Reactor studies using vanadia modified titania and alumina catalytically active membranes for the reduction of nitrogen-oxide with ammonia // Applied catalysis. — 1991. — V. 74, No. 2. — P. 249–260.
- [5] Bamwenda G.R., Tsubota S., Nakamura T., Haruta M. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on TiO<sub>2</sub> for CO oxidation // Catalysis Letters. — 1997. — V. 44, No. 1–2. — P. 83–87.

- [6] Randon J., Guerrin J.-F., Rocca J.-L. Synthesis of titania monoliths for chromatographic separations // *Journal of Chromatography A*. — 2008. — V. 1214. — P. 183–186.
- [7] Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // *Nature*. — 1972. — V. 238. — P. 37–38.
- [8] Boissiere C., Grosso D., et al. First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process // *Chem. Commun.* — 2003. — V. 9. — P. 2798–2799.
- [9] Kallala M., Sanchez C., Cabane B. Structures of inorganic polymers in sol-gel processes based on titanium oxide // *Physical Review E*. — 1993. — V. 48, No. 5. — P. 3692–3704.
- [10] Jalava J.-P., Hiltunen E., et al. Taavitsainen, Structural Investigation of Hydrous Titanium Dioxide Precipitates and Their Formation by Small-Angle X-ray Scattering // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2000. — V. 39. — P. 349–361.
- [11] Zhang G., Roy B.K., Allard L.F., Chow J. Titanium Oxide Nanoparticles Precipitated from Low-Temperature Aqueous Solutions: I. Nucleation, Growth, and Aggregation // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2008. — V. 91, No. 12. — P. 3875–3882.
- [12] Stotzel J., Lutzenkirchen-Hecht D., et al. QEXAFS and UV/Vis Simultaneous Monitoring of the TiO<sub>2</sub>-Nanoparticles Formation by Hydrolytic Sol-Gel Route // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2010. — V. 114, No. 14. — P. 6228–6236.
- [13] Sen D., Spalla O., et al. Slow Drying of a Spray of Nanoparticles Dispersion. In Situ SAXS Investigation // *Langmuir*. — 2007. — V. 23, No. 8. — P. 4297.
- [14] Shyjumon I., Rappolt M. et al. Novel in situ setup to study the formation of nanoparticles in the gas phase by small angle x-ray scattering // *Rev. Sci. Instrum.* — 2008. — V. 79. — P. 043905.
- [15] Sorensen C.M. Light Scattering by Fractal Aggregates // *A Review. Aerosol. Sci. Technol.* — 2001. — V. 35. — P. 648–687.

**INVESTIGATION OF INTERACTIONS OF GASEOUS TITANIUM  
TETRACHLORIDE WITH WATER AEROSOL BY IN-SITU SMALL-ANGLE X-RAY  
SCATTERING USING SINCROTRONE IRRADIATION**

A. B. Tarasov<sup>1,3</sup>, G. B. Trusov<sup>2</sup>, A. Yu. Gruzinov<sup>4</sup>, E. A. Goodilin<sup>1,2</sup>, A. V. Zabelin<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science, <sup>2</sup> Chemistry Department,  
M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Laboratory of Solid State Ionics, Institute of Problems of Chemical Physics RAS,  
Chernogolovka, Russia

<sup>4</sup> National Research Center "Kurchatov Institute Moscow, Russia

The process of heterogeneous hydrolysis of titanium tetrachloride vapor onto aerosol water droplets is studied for the first time using in situ small-angle X-ray scattering technique allowed to suggest a new model of the process.

**Keywords:** gas-phase SAXS, TiO<sub>2</sub>, titania, TiCl<sub>4</sub> hydrolysis.

УДК 536.21

## ПРИНЦИП ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ ИСТОЧНИКОВ БЕСПОРЯДКА И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

П. П. Федоров<sup>1</sup>, П. А. Попов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Брянский Государственный университет им. академика Петровского, Брянск, Россия

<sup>1</sup>ppfedorov@yandex.ru

Принцип эквивалентности источников беспорядка Ю.Д.Третьякова проиллюстрирован на примере влияния химического состава на теплопроводность  $k$  фторидных материалов — стекол и антистеклов (гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке). Увеличение содержания редкоземельных элементов в твердых растворах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ;  $R = La-Lu, Y$ ) приводит не только к резкому падению теплопроводности, особенно при низких температурах, но и к изменению ее температурной зависимости. Начиная с некоторой концентрации температурная зависимость, присущая кристаллическим материалам, с максимумом при низких температурах, превращается в монотонную зависимость  $k(T)$ , типичную для стекол. Проанализированы основные приемы управления теплопроводностью при конструировании новых материалов.

**Ключевые слова:** теплопроводность, стекла, гетеровалентный изоморфизм, фториды.

### 1. Введение

В работе [1] Ю. Д. Третьяков, формулируя десять принципов химии твердого тела, позволяющих целенаправленно создавать новые твердофазные материалы, обозначил принцип эквивалентности источников беспорядка: «вне зависимости от конкретной ситуации материал в равновесных условиях приобретает тот вид дефектов, который при наименьших энергетических затратах обеспечивает максимальное увеличение энтропии». Этот же принцип можно переформулировать следующим образом: разупорядочение, имеющее различную природу, приводит к одинаковым последствиям в смысле физических свойств материала.

По типу упорядоченности, соотношению порядка/беспорядка твердофазные материалы разделяются на два больших группы: кристаллические и аморфные. Отличие между ними имеет принципиальный характер — в кристаллических материалах имеет место дальний порядок, отсутствующий в аморфных материалах. Дальний порядок в кристаллических материалах всегда нарушается локально за счет наличия различного типа дефектов — точечных, линейных, двух- и трехмерных. В то же время аморфные материалы характеризуются ближним порядком, который может быть выражен в значительной степени. Кристаллитная модель стекла, предложенная около 90 лет назад А. А. Лебедевым, получила в результате использования современных методов исследования подтверждение и конкретизацию (см., например, [2, 3]). Возможны переходные состояния между кристаллическими и аморфными материалами, такие как стеклокерамика (в том числе просвечивающие среды, содержащие до 90 % кристаллических фаз [4]), а также нанокерамика с кристаллическими зернами нанометровых размеров, соответствующая модели Гудмана для строения стекла [5].

В работе [6] введено понятие «антистекала» для обозначения кристаллических разупорядоченных фаз, обладающих существенным локальным беспорядком при наличии дальнего порядка, в отличие от стекол, в которых отсутствует дальний порядок при наличии ближнего и среднего.

Типичным примером антистекол являются гетеровалентные твердые растворы с переменным числом ионов в элементарной ячейке. Такие твердые растворы большой протяженности (десятки процентов), образуются на основе компонентов со структурой флюорита в системах типа  $MF_2-RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb, R$  – редкоземельные элементы),  $MO_2-R_2O_3$  ( $M = Zr, Hf$ ) [7–10]. Эти твердые растворы обладают совокупностью физических свойств, сближающих их со стеклами, см. табл. 1. «Стеклообразность» является следствием структурных особенностей гетеровалентного изоморфизма (сложное кластерообразование дефектов, причем как единичные кластеры, так и их ассоциаты легко встраиваются в кубическую решетку флюорита, практически не искажая мотив упаковки катионов с сохранением дальнего порядка, хотя анионная подрешетка при этом испытывает очень сильные локальные деформации).

## 2. Строение гетеровалентных твердых растворов флюоритовой структуры

Рассмотрим более детально строение твердых растворов флюоритовой структуры  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $x \leq 0,5$ ). При понижении температуры твердые растворы становятся термодинамически неустойчивыми, и должны претерпевать распад или упорядочение. Однако эти процессы заторможены, и выращенные из расплава монокристаллы сохраняют оптическую прозрачность в течение десятилетий.

Образование этих твердых растворов представляет собой типичный пример гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке [8]. Поскольку заряды катионов различны, для осуществления электростатической компенсации в разбавленных твердых растворах происходит внедрение в решетку флюорита дополнительных ионов фтора:



Эта схема, предложенная Гольдшмидтом, реализуется при очень малых концентрациях второго компонента ( $RF_3$ ) в твердых растворах. Таким образом, в решетке флюорита образуется два типа противоположно заряженных точечных дефектов, электростатическое взаимодействие между которыми приводит к их ассоциации с образованием диполей ( $R^{3+}-F_{int}^-$ ). Концентрация диполей для ряда твердых растворов ( $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ ,  $R = Er, Ce$ ;  $Ba_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ ) достигает максимума при  $x = 0,001$  (0,1 мол.%).

Увеличение концентрации фторидов РЗЭ ведет к дальнейшей ассоциации диполей и образованию димеров  $(R^{3+}-F_{int}^-)_2$  и более сложных ассоциатов — кластеров. Экспериментальные исследования и моделирование возможных типов кластеров в растворах дифторидов щелочных металлов и трифторидов РЗЭ, берущее свое начало от работ В. В. Осико [11], в настоящее время активно развивается [10, 12–15]. На основании данных различных экспериментальных и расчетных методов предложено более двух десятков моделей кластеров [7, 15].

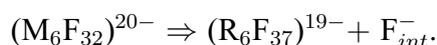
Наиболее надежно установленными являются наличие в твердых растворах кластеров типа  $R_6F_{36-37}$ , см. рис. 1 (гексамерный кластер; октаэдрический кластер) [12, 16]. Такие кластеры выявлены при структурном исследовании ряда упорядоченных флюоритоподобных фаз в системах  $MF_2-RF_3$  [15]. В структурных исследованиях твердых растворов существование таких кластеров проявляется в наличии в решетке фтор-ионов, смещенных из своих позиций вдоль оси второго порядка (кристаллографические позиции  $48i$ ).

ТАБЛИЦА 1. Сравнение свойств фторидных наноккомпозитов [3, 8]

|             | Стекла   | Антистекла  |
|-------------|--|---|
| Примеры     | $ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3$  | $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ (R–РЗЭ, $x \leq 0,5$ )<br>Твердые растворы со структурой флюорита  |
| Сходство    | <ul style="list-style-type: none"> <li>– высокая степень беспорядка, высокая энтропия;</li> <li>– широкие полицентровые спектры люминесценции, уширяющиеся с понижением температуры;</li> <li>– аномальная низкотемпературная теплопроводность, отсутствие максимумов температурной зависимости теплопроводности;</li> <li>– хрупкость, отсутствие спайности;</li> <li>– высокая ионная электропроводность, отсутствие скачка <math>\sigma</math> при переходе в расплава;</li> <li>– термодинамическая неустойчивость при стандартных условиях; повышение скорости охлаждения расширяет область существования;</li> <li>– переменный химический состав /высокая изоморфная емкость;</li> <li>– наноккомпозиты: микрогетерогенность, кластерный / кристаллитный характер строения;</li> <li>– зависимость свойств (плотность (до 1%), показатель преломления, электропроводность) от условий термообработки;</li> <li>– особенности колебательных спектров;</li> <li>– явления перколяции;</li> <li>– полифункциональные материалы.</li> </ul> |   |
| Различия    | <ul style="list-style-type: none"> <li>– только ближний и средний порядок;</li> <li>– сеть;</li> <li>– легкоплавкие композиции;</li> <li>– высокая энтропия плавления;</li> <li>– сильное переохлаждение расплава, зависящее от скорости охлаждения.</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>– дальний порядок;</li> <li>– каркас;</li> <li>– тугоплавкие материалы. максимумы на кривых плавления;</li> <li>– низкая энтропия плавления;</li> <li>– переохлаждение расплава мало.</li> </ul> |
| Конкуренция | – антистекла вытесняют стекла при охлаждении расплавов.  |   |

Координационным полиэдром РЗЭ в этом кластере являются тетрагональные антипризмы (томпсоновский куб). Формула такого кластера —  $(R_6F_{36})^{18-}$ . В кубооктаэдрической полости в центре кластера может помещаться дополнительный анион, доводя координационное число РЗЭ до девяти и формулу кластера до  $(R_6F_{37})^{19-}$ . Кластер такого типа естественным образом когерентно встраивается в решетку флюорита, см. рис. 1.

Поскольку заряд такого кластера отличается от заряда фрагмента решетки флюорита, то их образование сопровождается выбросом в матрицу равного количества дополнительных анионов по уравнению



К редкоземельному кластеру примыкают еще восемь координационных полиэдров (неправильные десятивершинники) катионов  $M^{2+}$ , расположенных в вершинах элементарной ячейки флюорита. В результате получается 14-катионный комплекс  $[M_8\{R_6F_{37}\}F_{32}]$ , который был назван октокубическим кластером [14]. В таких кластерах двух- и трехвалентные катионы могут частично перераспределяться по позициям с двумя типами полиэдров

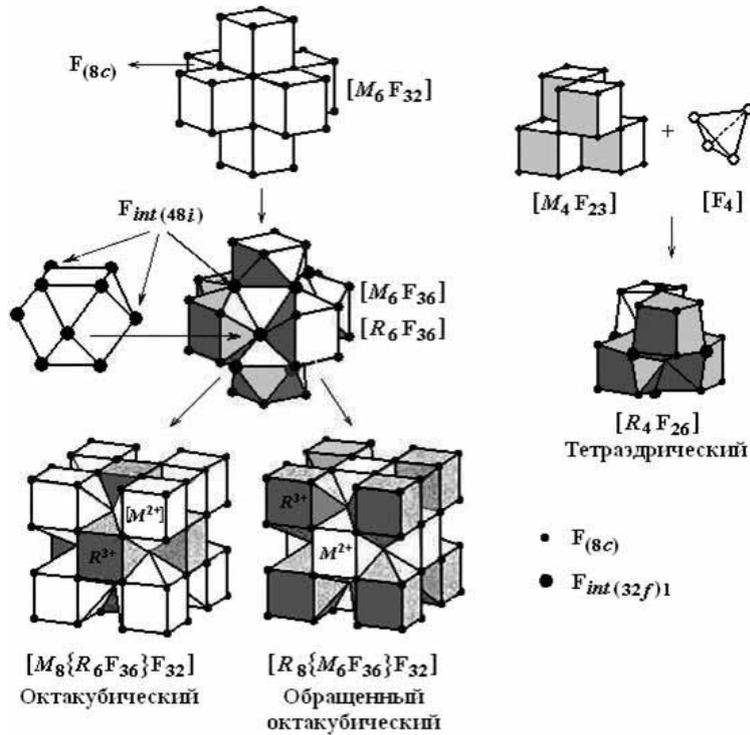


Рис. 1. Виды кластеров дефектов в решетке твердых растворов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

(при этом суммарный заряд кластера будет меняться). В случае, когда все десятивершинные позиции заняты трехвалентными ионами, а двухвалентные ионы занимают позиции в антипризмах, образуются т.н. обращенные октакубические кластеры типа  $[R_8\{M_6F_{37}\}F_{32}]$ .

Вторым наиболее вероятным типом кластеров РЗЭ в решетке флюорита являются т.н. тетраэдрический кластер  $R_4F_{26}$ , см. рис. 1. Модель такого кластера была предложена для объяснения наличия в структуре твердых растворов фтор-ионов, смещенных из своих позиций вдоль осей третьего (кристаллографические позиции  $32f$ ). Координационное число РЗЭ в таком кластере — 10. Схема гетеровалентного изоморфизма с участием такого кластера записывается в виде:



Размеры ионов РЗЭ уменьшаются при переходе от лантана к лютецию (эффект лантаноидного сжатия). При этом уменьшаются характерные координационные числа ионов РЗЭ во фторидах. Таким образом, для маленьких РЗЭ иттриевой подгруппы в твердых растворах в основном характерны октаэдрические кластеры с к.ч. 9, а для крупных РЗЭ цериевой группы — тетраэдрические кластеры. Кроме того, в системах  $CdF_2-RF_3$  ( $R = La - Nd$ ) наблюдаются обращенные октаэдрические кластеры.

Необходимо отметить, что реальное дефектное строение твердых растворов носит сложный характер. Имеются экспериментальные данные, свидетельствующие о зависимости дефектной структуры от термической истории образцов, концентрации редкоземельных элементов. В некоторых случаях отмечается сосуществование в кристаллах кластеров различных типов. Перестройка кластеров с температурой лимитируется очень низкой подвижностью катионов в кристаллах, вследствие чего неизбежно должны систематически встречаться замороженные состояния.

Для наиболее изученного со структурной точки зрения ряда твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с высокой концентрацией РЗЭ ( $x = 0,1-0,33$ ) имеет место следующая ситуация. Для  $\text{R} = \text{La} - \text{Tb}$  выявлены только тетраэдрические кластеры, для  $\text{Er} - \text{Lu}$  — только октаэдрические кластеры, а для  $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$  отмечено сосуществование кластеров обоих типов.

При увеличении концентрации твердых растворов концентрация кластеров возрастает, и, начиная с 6–8 мол. % наступает явление перколяции — они приходят в неизбежное пространственное соприкосновение друг с другом, формируя т.н. суперкластеры, в которых сосредотачиваются редкоземельные элементы. Такие суперкластеры могут достигать микронных размеров.

Схема последовательной ассоциации дефектов в структуре флюорита приведена на рис. 2. Концентрационные границы областей меняются при изменении температуры и химического состава систем. К области наноматериалов относится в основном концентрационный интервал, соответствующий единичным кластерам, содержащим несколько РЗЭ ионов.

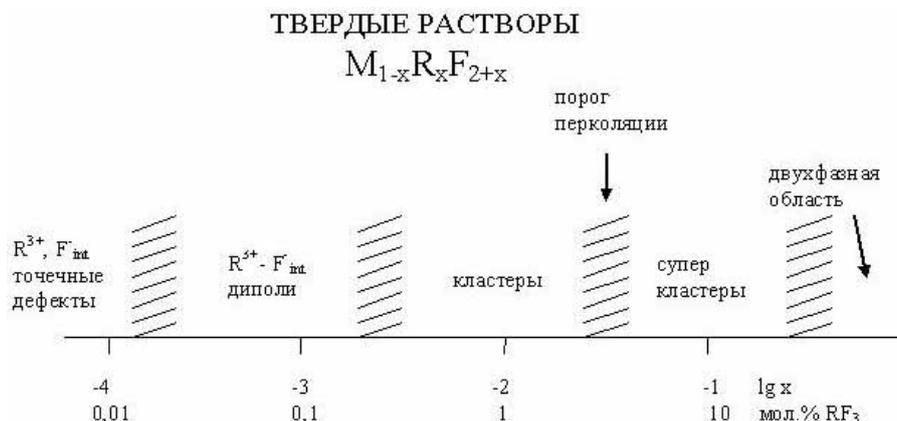


РИС. 2. Схема последовательной ассоциации дефектов в структуре твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

Стекла (например,  $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$  (ZBLAN)) и антистекла (например, твердые растворы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Ln}_x\text{F}_{2+x}$  со структурой флюорита) имеют как черты сходства так и различия, см. таблицу 1. Близость физических свойств стекол и антистекол является примером реализации принципа эквивалентности источников беспорядка [1].

Высокая изоморфная емкость базовых соединений при образовании гетеровалентных твердых растворов с переменным числом ионов в элементарной ячейке (особенно структурного типа флюорита) делает возможным широкое варьирование составов и, соответственно, управление физическими характеристиками кристаллов. Это снимает одно из основных преимуществ, всегда считавшихся присущим стеклам.

### 3. Теплопроводность фторидных фаз переменного состава

В последние годы проведен обширный цикл систематических исследований по изучению влияния химического состава на теплопроводность фторидных материалов [17–25], суммированный в монографии [17]. Типичные результаты представлены на рис. 3–8.

Теплопроводность  $k$  — одна из основных физических характеристик материалов. Знание этой характеристики необходимо, в частности, для расчета лазерных систем. Высокая теплопроводность необходима для создания лазерных систем высокой мощности.

С другой стороны, низкая теплопроводность необходима для создания теплоизоляторов и конструирования термооптических материалов.

Наиболее тщательно изучены образцы твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  (рис. 3). Это объясняется важностью данной системы для создания активных лазерных материалов ближнего ИК-диапазона (монокристаллы, оптическая керамика) с использованием диодной накачки. Из рисунка видно, что введение даже малых (доли процента) концентраций фторида иттербия в матрицу  $\text{CaF}_2$  приводит к резкому падению теплопроводности, особенно в области низких температур. Для чистого флюорита, как для типичного кристалла, кривая теплопроводности имеет резко выраженный максимум при низкой температуре (ниже 50 К). Введение фторида иттербия приводит к размыванию максимума, сдвигу его в область более высоких температур (при содержании 0,5 мол %  $\text{YbF}_3$  ( $x = 0,005$ ) к температуре около 100 К), и исчезновению его. Для концентраций 9 мол %  $\text{YbF}_3$  ( $x = 0,09$ ) и выше кривые  $k(T)$  представляют собой монотонные кривые, которые экстраполируются к точке  $k = 0$  при 0 К. Такое поведение типично для стекол [26].

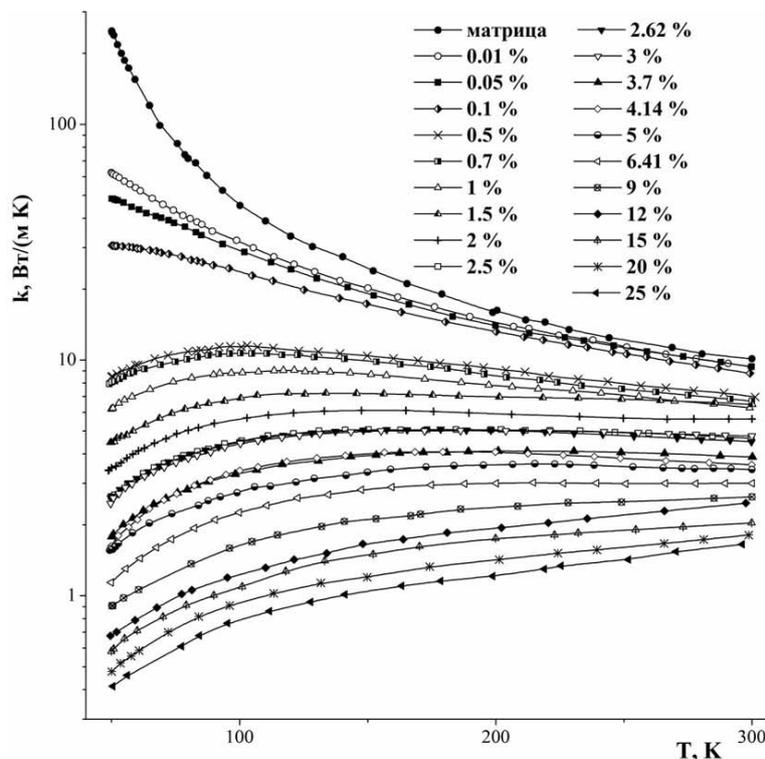


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности серии кристаллов гетеровалентного твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$

Падение теплопроводности очевидно связано с рассеянием фононов на кластерах дефектов. Кластеры  $\text{Yb}_6\text{F}_{37}$  незначительно отличаются по размеру от фрагментов  $\text{Ca}_6\text{F}_{32}$ , которые они замещают в решетке флюорита, но вдвое отличаются от них по массе. Вследствие этого они являются очень эффективными рассеивателями фононов.

Образцы системы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$  демонстрируют примерно аналогичное поведение (рис. 4). Однако, в этом твердом растворе другой тип кластеров дефектов (по-видимому,  $\text{Pr}_4\text{F}_{26}$ ), которые являются менее активными рассеивателями фононов, поэтому наблюдаемые эффекты выражены слабее. Введение 10 мол %  $\text{PrF}_3$  во флюорит приводит только к постоянной в широком интервале температур величине теплопроводности.

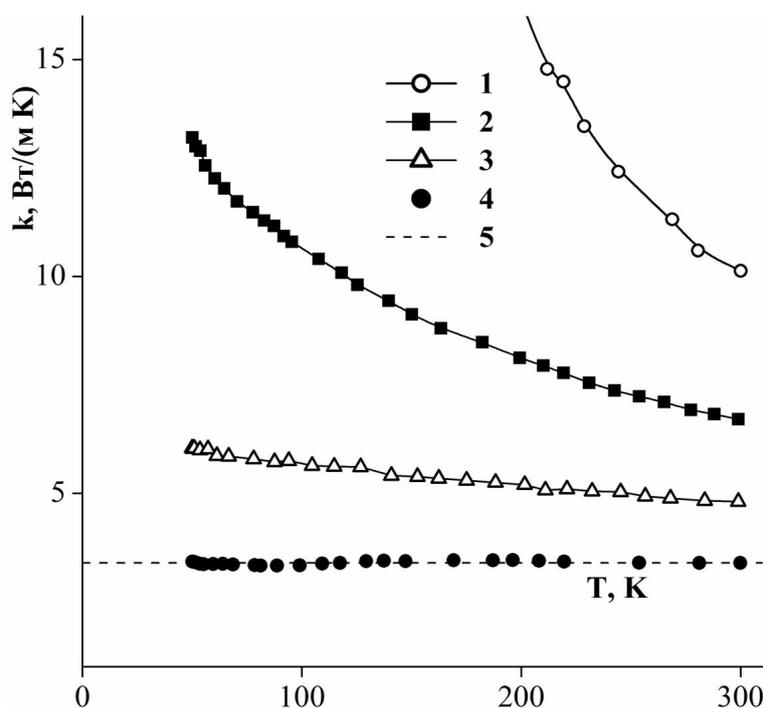


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов гетерова- лентного твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{F}_{2+x}$ : 1 — матрица ( $x = 0$ ); 2 —  $x = 0, 01$ ; 3 —  $x = 0, 03$ ; 4 —  $x = 0, 10$ ; 5 —  $k = 3, 4 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$

В целом ряд твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  демонстрирует четкую зависимость температурных и концентрационных зависимостей дефектов от преимущественного типа кластеров дефектов (рис. 5). Данные для РЗЭ цериевой и иттриевой подгрупп РЗЭ ложатся на два типа зависимостей. Соседи по ряду лантанидов близки по массе и размерному фактору. С другой стороны, иттрий, являющийся кристаллохимическим аналогом эрбия, гольмия, тулия существенно легче их. Вследствие этого, кластеры дефектов меньше отличаются по массе от фрагментов решетки флюорита, которые они замещают, и являются менее эффективными рассеивателями фононов, и теплопроводность иттриевого твердого раствора выше, чем у редкоземельных аналогов.

Качественно аналогичные зависимости теплопроводности твердых растворов  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , демонстрирующие переход от кристаллического к стеклообразному поведению, наблюдались и для твердых растворов фторидов РЗЭ во фторидах стронция, бария и кадмия.

На рис. 6 представлены данные по теплопроводности флюоритовых твердых растворов в тройных системах  $\text{SrF}_2\text{-BaF}_2\text{-RF}_3$ . Изученные составы соответствуют концентрационным окрестностям точек конгруэнтного плавления седловинного типа, перспективных для получения кристаллов оптического качества [22, 27]. В соответствующих твердых растворах, помимо встраивания кластеров дефектов во флюоритовую матрицу, имеет место изовалентное замещение катионов стронция и бария, отличающихся по размеру и массе. Как следует из рис. 6, увеличение содержание РЗЭ в твердых растворах приводит к понижению теплопроводности. Причем переход к стеклообразному поведению имеет место при содержании фторидов РЗЭ выше 15 мол %.

На рис. 7 представлены данные по флюоритоподобным фазам, образующимся в системах  $\text{MF-RF}_3$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) [28]. В кристаллах фторида натрия с фторидами РЗЭ кубической структуры (рис. 7а) имеют место неупорядоченно расположенные в пределах

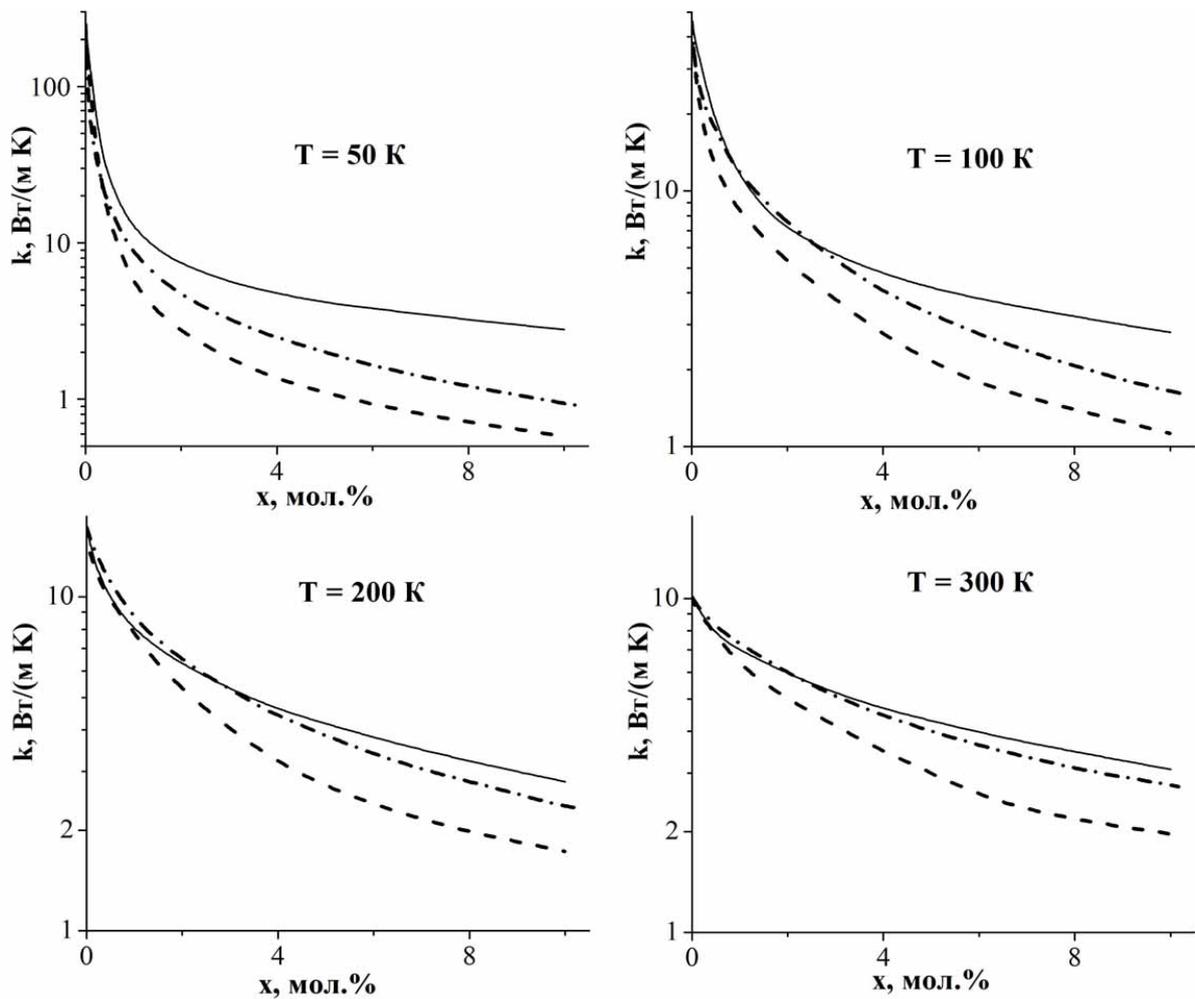


РИС. 5. Сравнение концентрационных зависимостей теплопроводности твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  для  $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$  (сплошная кривая),  $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}$  (пунктир) и  $\text{R} = \text{Y}$  (штрих-пунктир)

пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  кластеры  $\text{R}_6\text{F}_{37}$ . Величины теплопроводности низкие, характер температурных зависимостей — стеклообразный. В соединении  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  произошло упорядочение этих кластеров при удвоении величины параметра элементарной ячейки. Величины теплопроводности невелики (рис. 76), но температурный характер зависимости  $k(T)$  типичен для кристаллических материалов.

И, наконец, на рис. 8 представлены данные по теплопроводности многокомпонентных фторидных стекол. Видно, что полученные результаты типичны для аморфных диэлектрических материалов. По абсолютной величине теплопроводность указанных стекол варьируется в узких пределах — от 0,8 Вт/(мК) до 1,2 Вт/(мК). Однако такие величины  $k$  наблюдаются и для разупорядоченных кристаллических материалов с гетеровалентным изоморфизмом.

#### 4. Заключение

Суммируем некоторые общие закономерности, выявленные в ходе исследования.

При изовалентном изоморфизме изотермические зависимости теплопроводности от концентрации отражаются чащеобразными кривыми — добавление второго компонента

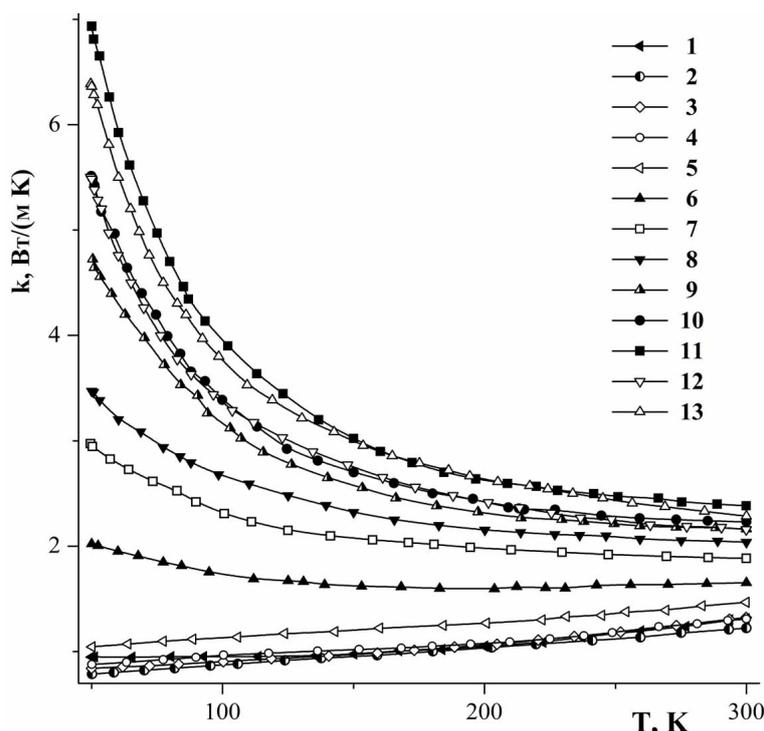


РИС. 6. Теплопроводность монокристаллов тройных твердых растворов системы  $(\text{Ba}, \text{Sr})_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ : 1 —  $\text{Ba}_{0.54}\text{Sr}_{0.16}\text{La}_{0.30}\text{F}_{2.30}$ ; 2 —  $\text{Ba}_{0.555}\text{Sr}_{0.170}\text{Ce}_{0.275}\text{F}_{2.275}$ ; 3 —  $\text{Ba}_{0.565}\text{Sr}_{0.185}\text{Pr}_{0.250}\text{F}_{2.250}$ ; 4 —  $\text{Ba}_{0.58}\text{Sr}_{0.20}\text{Nd}_{0.22}\text{F}_{2.22}$ ; 5 —  $\text{Ba}_{0.60}\text{Sr}_{0.22}\text{Sm}_{0.18}\text{F}_{2.18}$ ; 6 —  $\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.23}\text{Gd}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ ; 7 —  $\text{Ba}_{0.65}\text{Sr}_{0.26}\text{Tb}_{0.09}\text{F}_{2.09}$ ; 8 —  $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.27}\text{Dy}_{0.07}\text{F}_{2.07}$ ; 9 —  $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.27}\text{Ho}_{0.07}\text{F}_{2.07}$ ; 10 —  $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.29}\text{Er}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ ; 11 —  $\text{Ba}_{0.66}\text{Sr}_{0.30}\text{Tm}_{0.04}\text{F}_{2.04}$ ; 12 —  $\text{Ba}_{0.32}\text{Sr}_{0.64}\text{Yb}_{0.04}\text{F}_{2.04}$ ; 13 —  $\text{Ba}_{0.325}\text{Sr}_{0.645}\text{Yb}_{0.03}\text{F}_{2.03}$

к матрице в обоих случаях приводит к понижению теплопроводности вследствие рассеяния фононов на катионных дефектах, отличающихся по размеру и массе. Минимальная теплопроводность наблюдается для составов средней концентрации.

При гетеровалентном изоморфизме с переменным числом ионов в элементарной ячейке точечные дефекты в кристаллах ассоциируют с образованием различных сложных дефектов (кластеров), размер которых, вместе с релаксированной областью матрицы, составляет несколько нанометров. Кластеры дефектов являются гораздо более эффективными рассеивающими центрами фононов, чем единичные атомы. Падение теплопроводности с концентрацией при гетеровалентном легировании значительно более существенное, чем при изовалентном, особенно в области низких температур. Систематически наблюдается переход к стеклообразному температурному поведению теплопроводности (монотонному возрастанию ее с температурой), необычный для кристаллических материалов. Аналогичное явление обнаружено и для гетеровалентных твердых растворов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$  [29].

Выявлена корреляция концентрационных зависимостей теплопроводности флюоритовых твердых растворов с данными об их дефектной структуре. В случае одинаковых кластеров и близких геометрических параметров на первый план выходит масса (сравнение иттрия с тяжелыми аналогами по иттриевой подгруппе РЗЭ в твердых растворах  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ).

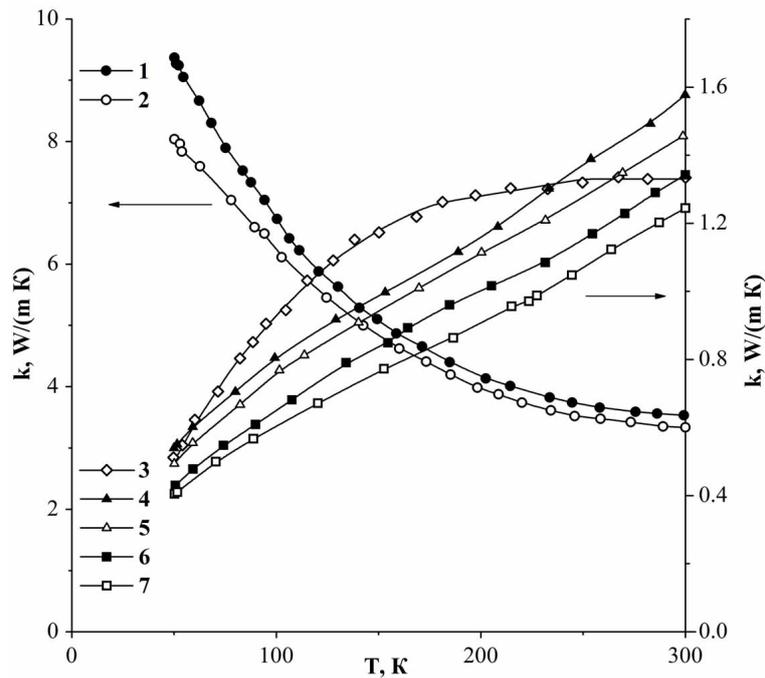


РИС. 7. Теплопроводность монокристаллов флюоритоподобных фаз в системах MF-RF<sub>3</sub>: 1 — упорядоченное соединение KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, номинально чистый кристалл; 2 — KY<sub>3</sub>F<sub>10</sub>, легированный Ce<sup>3+</sup> и Yb<sup>3+</sup>; 3 — Ca<sub>0.70</sub>Na<sub>0.14</sub>Yb<sub>0.2</sub>F<sub>2.14</sub>:Ho; 4 — Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>; 5 — Na<sub>0.4</sub>Y<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>:Yb; 6 — Na<sub>0.4</sub>Yb<sub>0.6</sub>F<sub>2.2</sub>:Er; 7 — Na<sub>0.42</sub>Lu<sub>0.58</sub>F<sub>2.16</sub>:Er (3–7 — неупорядоченные фазы)

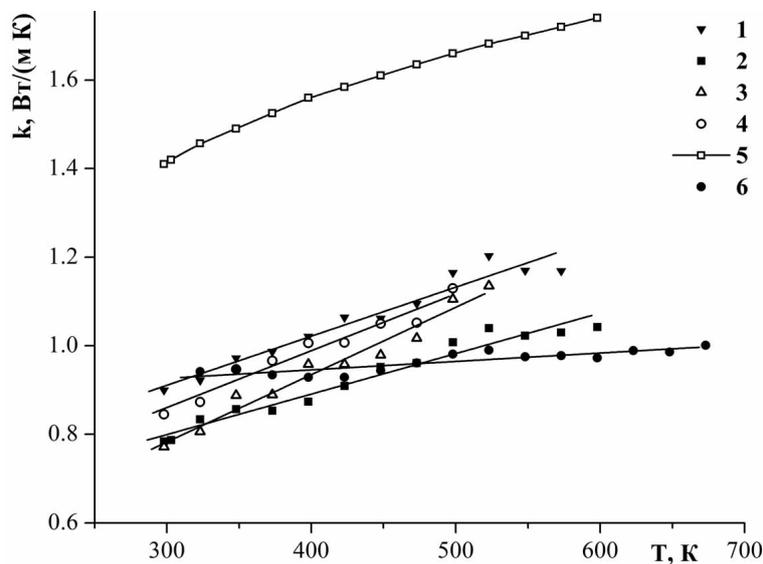


РИС. 8. Теплопроводность оптических фторидных стекол 1 — ФАС; 2 — ФАС-1 (AlF<sub>3</sub> — 33 %; BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, YF<sub>3</sub> — по 12,3 %; LaF<sub>3</sub> — 2,5 %, проценты мольные); 3 — ZBLAN №3; 4 — ZBLAN №4; плавленного кварца (5); и монокристалла твердого раствора Ba<sub>0.70</sub>La<sub>0.30</sub>F<sub>2.30</sub> (6)

Выявляются корреляция полученных данных по теплопроводности с другими физическими параметрами твердых растворов, а именно — микротвердостью и особенно —

фтор-ионной проводимостью, по которой имеется большой массив данных [30, 31]. Аналогично выглядят изотермы, аналогичным (и определяющим) образом сказывается дефектная структура исследуемых образцов твердых растворов. Только знак эффекта — обратный.

Можно констатировать, что:

- увеличение числа компонентов в твердом растворе (солегирирование) снижает теплопроводность;
- включение в гетеровалентный твердый раствор одновременно одно- и трехзарядных ионов ведет к низкой теплопроводности;
- упорядочение твердых растворов приводит к повышению теплопроводности.

С точки зрения создания материалов для лазеров высокой мощности, помимо выбора матрицы с высокой теплопроводностью, необходимо использовать минимально возможную концентрацию легирующей добавки, причем, по возможности используя изовалентный изоморфизм; использование многокомпонентных систем недопустимо.

## Литература

- [1] Третьяков Ю.Д. Принципы создания новых твердофазных материалов // Неорган. Матер.. — 1985. — Т. 21, № 5. — С. 693–701.
- [2] Greaves G.N. EXAFS and the structure of glass // J. Non-Crystalline Solids. — 1985. — V. 71. — P. 203–217.
- [3] Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // Кристаллография. — 1997. — Т. 42, № 6. — С. 1141–1152.
- [4] Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и наноконпози- ты на их основе // Успехи химии. — 2006. — Т. 75, № 12. — С. 1193–1211.
- [5] Goodman C.H.L. The structure and properties of glass and the strained mixed cluster model // Phys. Chem. Glasses. — 1985. — V. 26, No. 1. — P. 1–10.
- [6] Tromel M. Kristalle, Glass und Anti-glass // Z. Kristallogr. — 1988. — V. 183. — P. 15–26.
- [7] Fedorov P.P. Association of point defects in non stoichiometric  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  fluorite-type solid solutions // Buttl. Soc. Cat. Cien. — 1991. — V. 12, No. 2. — P. 349–381.
- [8] Fedorov P.P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell // Russian J. Inorg. Chem. — 2000. — V. 45. — P. 268–291.
- [9] Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. Флюоритовые фазы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  (M – Ca, Sr, Ba; R – редкоземельные элементы) -наноструктурированные материалы. // Кристаллография. — 2003. — Т. 48, № 1. — С. 148–169.
- [10] Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. — 530 p.
- [11] Прохоров А.М., Осико В.В. Исследование структуры кристаллов с примесью редкоземельных элементов спектроскопическими методами. Проблемы современной кристаллографии, М.: Наука, 1975. — С. 280–300.
- [12] Kazanskii A.A., Ryskin A.I., et al. EPR spectra and crystal field of hexamer rare-earth clusters in fluorites // Phys. Rev. B. — 2005. — V. 72. — P. 014127(11).
- [13] Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  и их упорядочение // Кристаллография. — 2009. — Т. 57, № 1. — С. 79–90.
- [14] Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. Рост кристаллов и дефектная кристаллическая структура  $CdF_2$  и нестехиометрических фаз  $Cd_{1-x}R_xF_{2+x}$  (R = редкоземельные элементы и In). Часть 3. Кристаллическая структура монокристаллов  $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  // Кристаллография. — 2008. — Т. 53, № 4. — С. 605–611.
- [15] Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. Наноструктурированные кристаллы флюоритовых фаз  $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$  и их упорядочение. 7. Методика построения кластерной модели на основе структуры упорядоченной фазы // Кристаллография. — 2012. — Т. 57, № 1. — С. 79–90.
- [16] Greis O., Haschke J.M. Rare earth fluorides. Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Ed. K.A.Gscheidner & L.Eyring. Amsterdam, New York, Oxford, 1982, 5, Ch.45. — P. 387–460.
- [17] Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность фторидных оптических материалов. Брянск: группа компаний «Десяточка», 2012. — 210 с.

- [18] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // Докл. РАН. — 2008. — Т. 419, № 5. — С. 615–617.
- [19] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // Докл. РАН. — 2008. — Т. 421, № 2. — С. 183–185.
- [20] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердого раствора  $\text{Sr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$  // Докл. РАН. — 2008. — Т. 421, № 5. — С. 614–616.
- [21] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность кристаллов флюоритоподобных фаз в системах  $\text{MF-RF}_3$ , где  $\text{M} - \text{Li, Na, K}$ ;  $\text{R} = \text{РЗЭ}$  // Докл. РАН. — 2009. — Т. 426, № 1. — С.32–35.
- [22] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Переход от кристаллического к стеклообразному характеру температурной зависимости теплопроводности в твердом растворе  $\text{Sr}_{0,16}\text{Ba}_{0,54}\text{La}_{0,30}\text{F}_{2,30}$  // Неорг. Матер. — 2010. — Т. 46, № 5. — С. 621–625.
- [23] Попов П.А., Федоров П.П. Теплопроводность монокристаллов на основе фторида кадмия // Физика твердого тела. — 2010. — Т. 52, № 3. — С. 469–473.
- [24] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность оптической керамики твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$  // Неорг. Матер. — 2012. — Т. 48, № 8. — С. 973–976.
- [25] Попов П.А., Федоров П.П., и др. Теплопроводность монокристаллов твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Er}_x\text{F}_{2+x}$  и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$  // Докл. РАН. — 2012. — Т. 443, № 3. — С. 304–306.
- [26] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. — 792 с.
- [27] Федоров П.П., Бучинская И.И. Проблемы пространственной однородности кристаллических материалов и точки конгруэнтного плавления седловинного типа в тройных системах // Успехи химии. — 2012. — Т. 81, № 1. — С. 1–20.
- [28] Федоров П.П. Системы из фторидов щелочных и редкоземельных элементов // Журн. неорганич. химии. — 1999. — Т. 44, № 11. — С. 1792–1818.
- [29] Попов П.А., Соломенник В.Д., и др. Теплопроводность монокристаллических твердых растворов  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  в интервале температур 50–300 К // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 615–618.
- [30] Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. С.-П.: Изд. С.-Петербургского университета, 2010. — Т. 2. — 1000 с.
- [31] Trnovcova V., Sorokin N.I., et al. Transport properties of heavily doped fluorite-structured  $\text{BaF}_2: \text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{rare earth element, Y, Sc}$ ) single crystals // Solid State Ionics. Materials and Devices. Fuzhou, China. 29 Oct.-4 Nov. 2000. Ed B.V.R. Chowdari, W.Wang. World Scientific Singapore e.a. — P. 135–141.

## PRINCIPLE OF EQUIVALENCY OF THE DISORDER SOURCES AND HEAT CONDUCTIVITY OF SOLIDS

P. P. Fedorov<sup>1</sup>, P. A. Popov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>A. M. Prokhorov General Physics Institute RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>I. G. Petrovsky Bryansk State University, Bryansk, Russia

The correlation between chemical composition and heat conductivity of fluoride materials, including glasses and anti-glasses (heterovalent solid solutions with variable amount of ions in the unit cells), obeys Tretyakov's principle of equivalency of the disorder sources. Increase of the rare earth element content in  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ;  $\text{R} = \text{La-Lu, Y}$ ) solid solutions results in a sharp decline of their heat conductivity as well as alters the temperature dependency of the latter parameter. Heat conductivity of  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , instead of going through its maximum at lower temperature (as it should be for the typical crystalline materials), becomes monotoneous as for glasses. Methods controlling the heat conductivity of the novel materials have been discussed.

**Keywords:** glasses, antiglasses, heterovalent isomorphism, thermal conductivity, fluorides.



# **НАНОСИСТЕМЫ:**

**ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА**

## **Журнал зарегистрирован**

Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций

(свидетельство ПИ № ФС 77 - 49048 от 22.03.2012 г.)

ISSN 2220-8054

**Учредитель:** федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

**Издатель:** федеральное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики»

**Отпечатано** в типографии «Фалкон Принт»

Адрес: 197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, 54

## **Подписка на журнал НФХМ**

На 2013 год подписка осуществляется через ОАО Агентство «Роспечать»

Подписной индекс 57385 в каталоге «Издания органов научно-технической информации»