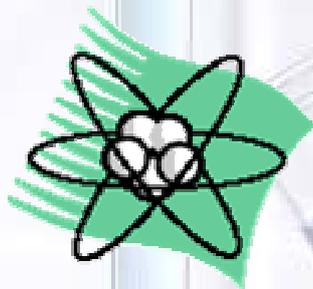
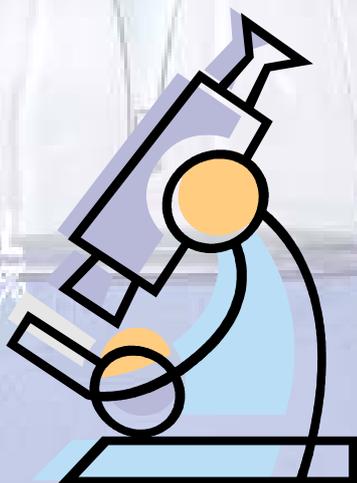
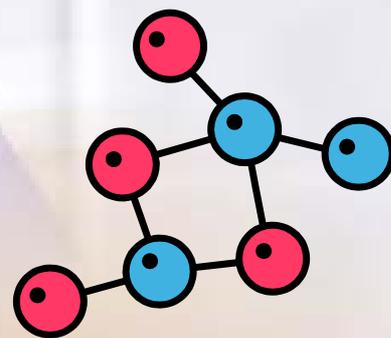


**Факультет наук о материалах
МГУ имени М.В. Ломоносова**



**Материалы к защитам
квалификационных работ
на степень бакалавра**



www.fnm.msu.ru

2008

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

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

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

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

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

Точное название работы, сведения о руководителях и рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Аттестационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не позднее, чем за 1 месяц до защиты. Одновременно необходимо представить краткую аннотацию работы (объемом не более 1 стр.), список опубликованных и принятых к печати работ (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде.

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

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 15 экземпляров иллюстративного материала, заменяющего плакаты, презентацию. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Аттестационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие документы в срок, к защите квалификационной работы не допускаются.

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

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента.

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

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

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно на основании выполненного выпускником объема работ. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

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

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

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

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

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи и журнала, том, год, страницы, а для книг – фамилии и инициалы авторов, точное название книги, город, издательство, год, страницы. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку и быть заключены в квадратные скобки.

Пример

Имамов Р.М., Пинскер З.Г. Исследование полупроводника $AgTiTe_2$ методом электронной дифракции // Кристаллография. 1964. Т.9. С.743-747.

6. Иллюстративный материал должен включать логическую схему работы. Объем иллюстративного материала ограничивается 10 страницами.

Требования к отзыву научного руководителя

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

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

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

Требования к отзыву рецензента

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

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

- 1) актуальность тематики работы;

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

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

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2008 г.

19 июня 2008

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

11.05 – 13.05 Защиты дипломных работ

13.05 – 13.35 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.35 – 15.05 Защиты дипломных работ

15.05 – 15.20 Обсуждение работ и голосование

15.20 – Объявление результатов

20 июня 2008

11.00 – 13.00 Защиты дипломных работ

13.00 – 13.30 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.30 – 15.00 Защиты дипломных работ

15.00 – 15.15 Обсуждение работ и голосование

15.15 – Объявление результатов

21 июня 2008

11.00 – 13.00 Защиты дипломных работ

13.00 – 13.30 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.30 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 14.45 Обсуждение работ и голосование

15.00 – Итоговое объявление результатов. Поздравление и награждение бакалавров. Заключительное слово.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 020900 - «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА
МАТЕРИАЛОВ» (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ)
в 2008 году**

1.	Бузник Вячеслав Михайлович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, институт металлургии и материалов им. А.А.Байкова РАН.
2.	Бойнович Людмила Борисовна	чл.-корр. РАН, доктор физ.-мат. наук, институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
3.	Бурханов Геннадий Сергеевич	чл.-корр. РАН, профессор, доктор техн. наук, заведующий лабораторией ИМЕТ РАН
4.	Горбенко Олег Юрьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
5.	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
6.	Иванов Владимир Константинович	канд. хим. наук, с.н.с., ИОНХ РАН
7.	Изотов Александр Дмитриевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ИОНХ РАН
8.	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
9.	Корнев Юрий Михайлович	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
10.	Кузнецов Владимир Николаевич	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией, институт механики МГУ
11.	Лазорjak Богдан Иосипович	доктор хим. наук, в.н.с., профессор, химический ф-т МГУ
12.	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
13.	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
14.	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, декан ФНМ МГУ
15.	Чаркин Дмитрий Олегович	канд. хим. наук, н.с., химический ф-т МГУ
16.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
17.	Сафронова Татьяна Викторовна (секретарь)	канд. техн. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ СТУДЕНТАМИ ФНМ
в 2008 г.**

	Фамилия Имя Отчество	Тема	Место выпол- нения работы	Научный руководитель	Рецензент
19 июня					
1.	Петухов Дмитрий Игоревич	Неорганические мембраны на основе пленок анодных оксидов алюминия и титана	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	асп. Колесник И. В., к.х.н., асс. Елисеев А. А.	д.х.н. Алентьев А.Ю.
2.	Абрамова Вера Владими- ровна	Исследование де-фектов в фотонных кристаллах дифракционными метода-ми	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	к.х.н. Синицкий А.С., к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский С.О.	с.н.с., к.ф.-м.н. Федянин А.А.
3.	Филиппов Ярослав Юрьевич	Исследование электрoхимического внедрения лития в кристаллическую структуру фазы CaMn_3O_6	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	д.х.н., проф., Гудилин Е.А.	к.х.н. Лысков В.В.
4.	Аникина Анна Владими- ровна	Синтез и исследо-вание локальной структуры ванадий-кислородных нанотрубок с помо-щью Мессбауэров-ской спектроскопии на зондовых атомах ^{57}Fe	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	д.х.н., проф., Гудилин Е.А.	к.х.н. Морозов И.В.
5.	Коваленко Артём Александ- рович	Синтез наностержней ZnO:Sb	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	к.х.н., с.н.с. Баранов А.Н.	к.х.н., доц. Васильев Р.Б.
6.	Челпанов Виталий Игоревич	Оптимизация мето-да синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влия-ния окислительных отжигов на их мик-роструктуру	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	к.х.н., с.н.с. Кнотько А.В., к.х.н., асс. Гаршев А.В.	к.х.н., с.н.с. Шляхтин О.А.
7.	Балахонов Сергей Ва- сильевич	Гидротермальный синтез вискеро-в на основе V_2O_5 и ис-следование их фи-зико-химических свойств	Лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ	д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.	к.х.н., с.н.с. Брылев О.А.

	Фамилия Имя Отчество	Тема	Место выпол- нения работы	Научный руководитель	Рецензент
20 июня					
1.	Напольский Филипп Сергеевич	Синтез и исследо- вание новых слож- ных оксидов ко- бальта с перовски- топодобной струк- турой	Лаборатория не- органической кристаллохимии химического фа- культета МГУ	к.х.н., доц. Истомин С.Я.	к.х.н., доц. Мазо Г.Н.
2.	Алексеевко Евгения Алексеевна	Синтез, микро- структура и сенсор- ные свойства на- нокристаллического SnO ₂ , модифициро- ванного оксидами In ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ и Fe ₂ O ₃	Лаборатория химии и физики полупроводни- ковых и сенсор- ных материалов химического фа- культета МГУ	к.х.н., доц. Румянцева М.Н.	к.х.н., с.н.с. Смирнов А.В.
3.	Коложвари Борис Алексеевич	Изменение дис- персности Pt в сис- темах Pt/Al ₂ O ₃ под воздействием ла- зерного облучения	Лаборатория ки- нетики и катали- за химии хими- ческого факуль- тета МГУ	к.х.н., с.н.с. Смирнов А.В.	к.х.н., в.н.с. Нестеренко С.Н.
4.	Харченко Андрей Васильевич	Гетерометалличе- ские РЗЭ(III)-Ni(II) координационные соединения на базе оснований Шиффа как прекурсоры тонких пленок ни- келатов РЗЭ	Лаборатория химии коорди- национных со- единений хими- ческого факуль- тета МГУ	асп. Макаревич А.М., с.н.с. Максимов Ю.М.	к.х.н., с.н.с. Иванов В.К.
5.	Пухкая Вера Вячесла- вовна	Синтез и исследо- вание свойств ново- го красного катодо- люминофора K ₂ Y(MoO ₄)(PO ₄): VO ₄ , Eu	Лаборатория химии и физики полупровод- никовых и сен- сорных материа- лов химического факультета МГУ	к.х.н., н.с. Рюмин М.А., проф. Комиссарова Л.Н.	к.х.н. Елисева С.В.
6.	Гетьман Юрий Анд- реевич	Синтез и исследо- вание витлокитопо- добных ванадатов (CaNa) _x Ca ₉ Bi _{1-x} (VO ₄) ₇ , (CaK) _x Ca ₉ Bi _{1-x} (VO ₄) ₇ и (CaLi) _x Ca ₉ Bi _{1-x} (VO ₄) ₇	Лаборатория технологии функциональ- ных материалов химического фа- культета МГУ	в.н.с. Стефанович С.Ю., д.х.н., проф. Лазорьяк Б.И.	к.х.н., ст. преп. Бердоносков П.С.
7.	Барисов Иван Алек- сандрович	Разработка мате- риала биполярных пластин фосфорно- кислых топливных элементов	Лаборатория термического. анализа химиче- ского факульте- та МГУ	к.х.н., в.н.с. Архангельский И.В.	д.х.н.Скокан Е.В.

	Фамилия Имя Отчество	Тема	Место выпол- нения работы	Научный руководитель	Рецензент
21 июня					
1.	Шехирев Михаил Алексеевич	Резорбируемая ке- рамика на основе фосфатов кальция	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., к.х.н., доц. Путляев В.И.	к.т.н. Тарасовский В.П.
2.	Меледин Александр Александрович	Исследование кинет- ики окисления твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ	к.х.н. Кнотько А.В., к.х.н. Гаршев А.В.	к.х.н., с.н.с. Ванецев А.С.
3.	Астафьева Ксения Игоревна	Синтез и свойства катодного материа- ла на основе LiFePO_4	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ	к.х.н., с.н.с. Метлин Ю.Г.	к.х.н., с.н.с. Шляхтин О.А.
4.	Степук Александр Александрович	Синтез биорезорби- руемых композитов на основе фосфатов кальция	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ	к.х.н., доц. Путляев В.И.	д.б.н. Федотов Г.Н.
5.	Вишняков Денис Алексеевич	Получение тексту- рированных мате- риалов на основе высокодисперсного гексаферрита стронция	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ	к.х.н., асс. Зайцев Д.Д., д.х.н., доц. Казин П.Е.	д.т.н., с.н.с. Михайлов Б.П.
6.	Семенов Дмитрий Александрович	Синтез и свойства новых материалов для литиевых бата- рей на основе V_2O_5	Лаборатория не- органического материаловеде- ния химического факультета МГУ/ Институт физи- ческой химии и электрохимии им. Фрумкина	асп. Иткис Д.М., к.х.н. Кулова Т.Л.	к.х.н., в.н.с. Брылев О.А.

Тезисы квалификационных работ

Неорганические мембраны на основе пленок анодных оксидов алюминия и титана

Петухов Д.И.

Руководители: асп. Колесник И.В., к.х.н., асс. Елисеев А.А.

Одно из важнейших направлений современной технологии связано с проблемами селективного разделения компонентов газовых и жидкостных смесей, а также разработки методов их очистки от примесей (фильтрации). Керамические мембраны обладают рядом преимуществ перед полимерными: высокой термической стабильностью (могут применяться вплоть до температуры 800°C), химической инертностью, высокой механической прочностью, а значит, и большим сроком службы.

В настоящее время существуют различные способы получения пористых керамических мембран: керамический метод (спекание порошков), золь-гель технология, осаждение из газовой фазы, а также различные сочетания этих методов. К сожалению, существующие в настоящее время технологии получения керамических мембран не позволяют целенаправленно создавать мембраны с заданным размером пор и узким распределением по размерам. Кроме того, как правило, мембраны, получаемые традиционными методами содержат трехмерную структуру открытых пор, обладающих большой извилистостью, что не позволяет получать высокие значения проницаемости. Целью данной работы являлась оптимизация методов получения пористых пленок оксидов алюминия и титана с заданными характеристиками пористой структуры методом анодного окисления и изучение возможности использования таких пленок в качестве газоселективных мембран.

В рамках данной работы предложен и успешно реализован новый подход к созданию прототипов керамических мембран, обладающих узким распределением пор по размерам и малой извилистостью на основе пористых пленок оксидов алюминия и титана. Методом двухстадийного анодного окисления металлов с последующей химической обработкой были синтезированы пленки пористых оксидов алюминия и титана с различным диаметром каналов (15-80 нм) и толщиной до 200 мкм. Полученные пленки пористого оксида алюминия с диаметром пор от (25 до 80 нм) обладают высокой механической прочностью и высокой термической стабильностью, пористая структура пленок Al_2O_3 сохраняется вплоть до температуры 1000°C, а при температуре 840°C происходит кристаллизация аморфного гидратированного оксида алюминия в фазу $\theta-Al_2O_3$. Пористые пленки оксида титана с диаметром пор от 50 до 80 нм и толщиной до 90 мкм также обладает высокой термической стабильностью - пористая структура сохраняется вплоть до 600°C, а кристаллизация аморфного оксида в фазу анатаза начинается при 315°C.

Результаты измерения проницаемости индивидуальных газов и газовых смесей показывают, что протекание газа через мембраны на основе оксида алюминия происходит по механизму Кнудсеновской диффузии, при этом поток газа через мембрану является достаточно большим (до 20 м³/м²·атм·час по азоту) и коэффициент разделения близок к теоретическому разделению в кнудсеновском потоке. Для улучшения селективности газоразделения смесей содержащих водород внутренняя поверхность мембран была функционализирована наночастицами палладия.

Так как полученные мембраны обладают высокой термической стабильностью, высоким значением газопроницаемости и селективностью по отношению к различным газам, они могут использоваться в промышленных процессах газоразделения, очистки газов и газопроточного катализа.

Публикации студента:

1. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu. D., *Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix* // **Superlattices and Microstructures**, 2006, Vol. 39, Iss. 1-4, p. 257-266.
2. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2 , полученных анодным окислением* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, 45, с. 56-60.
3. Petukhov D. I., Eliseev A. A., Kolesnik I. V., Napolskii K. S., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., Grigoriev S. V., Grigorieva N. A., Eckerlebe H., *Formation mechanism and packing options in tubular anodic titania films* // **Microporous and Mesoporous Materials**, 2008 (в печати).
4. Бурова Л. И., Петухов Д. И., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., *Синтез и оптические свойства наночастиц ZnO в матрице мезопористого SiO_2* // **IV Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Ноябрь, 2004, Звенигород.
5. Петухов Д. И., *Синтез наночастиц ZnO в матрице мезопористого SiO_2* // **XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, апрель 2005, Москва.
6. Burova L. I., Petukhov D. I., Eliseev A. A., Tretyakov Yu. D., Lukashin A. V., *Preparation and properties of luminescent ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix* / **European Materials Research Society E-MRS 2005 Spring Meeting, Symposium G**, May-June 2005, Strasbourg (France).
7. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO_2* // **V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Ноябрь, 2005, Звенигород.
8. Петухов Д. И., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO_2* // **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, апрель 2006, Москва.
9. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO_2* // **XVI Менделеевская конференция студентов химиков**, апрель 2006, Уфа.
10. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO_2* // **III Школа - конференция молодых ученых по химической синергетике**, июль 2006, Москва.
11. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2* // **VI Школа-семинар Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Ноябрь 2006, Москва.
12. Lukashin A. V., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Petukhov D. I., *Size-selective Absorption of Colloidal CdSe nanoparticles by Mesoporous Molecular Sieves* // **MRS Fall meeting**, November-December 2006, Boston (USA).
13. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2* // **XLI Зимняя школа ПИЯФ Секция «Физика конденсированного состояния»**, февраль-март 2007, Санкт-Петербург.
14. Петухов Д. И., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, апрель 2007, Москва.
15. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO_2* // **XVII Менделеевская конференция студентов химиков**, апрель 2007, Самара.

16. Eliseev A. A., Petukhov D. I., Kolesnik I. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., *Synthesis of CdSe/Mesoporous SiO₂ Composite with Narrow Particle Size Distribution*// **ICMAT. Materials Research Society of Singapore**, June 2007, Singapore.
17. Eliseev A. A., Kolesnik I. V., Petukhov D. I., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., *Size-selective absorption of colloidal CdSe nanoparticles by mesoporous molecular sieves*// **E-MRS 2007 Spring Meeting**, May-June 2007, Strasbourg (France).
18. Eliseev A. A., Petukhov D. I., Kolesnik I. V., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., *Synthesis and properties of anodic TiO₂ films*// **E-MRS 2007 Spring Meeting**, May-June 2007, Strasbourg (France).
19. Petukhov D. I., Kolesnik I. V., Eliseev A. A., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., *Synthesis and SANS study of porous anodic TiO₂ films* // **Second International Symposium «Advanced micro- and mesoporous materials»**, September 2007, Varna (Bulgaria).
20. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., *Синтез и исследование свойств пленок TiO₂ методом МУРН* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сентябрь 2007, Москва.
21. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., *Синтез, исследование свойств и возможное применение пленок пористого оксида титана* // **6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»**, Октябрь 2007, Воронеж.
22. Петухов Д. И., *Пленки пористого оксида титана как прототип для создания газоселективных мембран* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2008, Москва.

Исследование дефектов в фотонных кристаллах дифракционными методами

Абрамова В.В.

Руководители: к.х.н. Сеницкий А.С., к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский С.О.

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с пространственно-периодической структурой, характеризующиеся изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн света видимого и ближнего инфракрасного диапазонов. Основным свойством ФК является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний *фотонных запрещенных зон*, благодаря чему ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников, а значит – как основа принципиально новых устройств оптической передачи и обработки информации. Различают *прямые опалы* – материалы, образованные плотноупакованными микросферами и *инвертированные опалы*, которые могут быть получены из прямых темплатным методом. Согласно теоретическим расчетам, перспективные свойства предсказаны для идеальных инвертированных опалов с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой. В связи с этим, важнейшей задачей является разработка методов контроля качества как инвертированных ФК, так и прямых опалов, используемых в качестве темплатных матриц.

Коллоидные кристаллы, получаемые методом самосборки микросфер, образованы плотными гексагональными слоями, однако чередование этих слоев может соответствовать как ГЦК, так и гексагональной плотнейшей упаковке или даже случайной гексагональной плотнейшей упаковке. При этом отклонение от ГЦК чередования слоев приводит к значительному ухудшению фотонно-кристаллических свойств. Стандартные методы исследования ФК – оптическая спектроскопия и электронная микроскопия не могут дать характеристики внутренней структуры образца. В данной работе для этого предложены дифракционные методы – лазерная и рентгеновская (синхротронная) дифракция.

В работе были исследованы прямые полистирольные опалы и инвертированные ФК на основе Fe_2O_3 , WO_3 , TiO_2 , MnO_x и других оксидных материалов. Типичная дифракционная картина при нормальном падении состоит из 6 симметричных рефлексов. При этом ориентация дифракционной картины позволяет судить об ориентации реальной гексагональной упаковки микросфер в облучаемой точке образца, а зависимость положения рефлекса от угла падения позволяет определить период структуры. Наиболее интересные результаты наблюдались при изучении угловой зависимости интенсивности дифракционных рефлексов. Как для лазерной, так и для рентгеновской дифракции на данных зависимостях видны ярко выраженные максимумы. Было показано, что эти максимумы соответствуют дифракции излучения на некоторых семействах кристаллографических плоскостей в решетке определенного типа и ориентации. На типичной зависимости были выявлены максимумы, соответствующие ГЦК упаковкам типа ABCABC... и ACBACB..., причем по соотношению интенсивностей пиков и их уширению можно судить о преимущественном типе чередования слоев. Кроме того, дифракционные методы (в частности лазерная дифракция) могут быть использованы также и для характеристики структуры инвертированных опалов на макроуровне и выбора оптимальной темплатной методики путем построения доменных карт образцов, иллюстрирующих число и взаимную ориентацию доменов в данной области ФК.

Таким образом, в работе проведено комплексное исследование фотонных кристаллов дифракционными методами. Показано, что лазерная и рентгеновская дифракция позволяют получать важнейшую структурную информацию об исследуемых образцах, недоступную при использовании традиционных методов.

Публикации студента:

1. Abramova V., Sinitskii A., Goodilin E., Tretyakov Yu. *Preparation and properties of electrochromic coatings based on nanoparticle tungsten oxide* // **Mendelev Communications**, 2005, 15, 178-180.
2. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Лаптинская Т.В., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Нанопористые электрохромные покрытия на основе оксида вольфрама* // **Доклады Академии Наук**, 2006, том 407, № 1, с. 44–48.
3. Sinitskii A., Abramova V., Tretyakov Yu. *Structural and optical properties of titania photonic crystal films prepared by sol-gel method* // **Mendelev Communications**, 2007, 17, 1-3.
4. Sinitskii A., Khokhlov P., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Optical study of photonic crystal films made of polystyrene microspheres* // **Mendelev Communications**, 2007, 17, 4-6.
5. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Фотонные кристаллы с заданной шириной запрещенной зоны* // **Письма в ЖЭТФ**, 2007, том 86, выпуск 5, 370 – 373.
6. Li M., Zhang P., Li J., Zhou J., Sinitskii A., Abramova V., Klimonsky S.O. and Tretyakov Yu.D. *Directional emission from rare earth ions in inverse photonic crystals* // **Applied Physics B**, 2007, 89 251-255.
7. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction* // **Physics Letters A**, 2007, 366, 516-522.
8. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Angle-dependent laser diffraction in inverse opal photonic crystals* // **Superlattices and Microstructures**, 2008, [doi:10.1016/j.spmi.2007.12.010](https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.12.010)
9. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Гудилин Е.А. *Получение и свойства электрохромных покрытий на основе оксида вольфрама* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2005”**, Москва, апрель, 2005, с. 397 – 398.
10. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства фотонных кристаллов на основе оксидов переходных металлов* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2006”**, Москва, апрель, 2006, с. 393.

11. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Исследование инвертированных фотонных кристаллов на основе оксида вольфрама методом лазерной дифракции* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2007”**, Москва, апрель, 2007.
12. Абрамова В.В. *Исследование дефектов в фотонных кристаллах дифракционными методами* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых “Ломоносов-2008”**, Москва, апрель, 2008.
13. Абрамова В.В. *Синтез и свойства электрохромных инвертированных фотонных кристаллов на основе оксида вольфрама* // **XVI Менделеевская конференция молодых ученых**, Уфа, апрель, 2006.
14. Абрамова В.В. *Исследование инвертированных фотонных кристаллов методом лазерной дифракции* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 23 – 27 апреля, 2007.
15. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства инвертированных фотонных кристаллов на основе оксида вольфрама* // **VI Международный семинар “Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении”**, Астрахань, 22 – 25 ноября, 2006.
16. Sinitskii A.S. Abramova V.V., Khokhlov P.E., Makarevich A.M., Laptinskaya T.V., Goodilin E.A., Klimonsky S.O., Tretyakov Yu.D. *Multifunctional photonic crystals prepared by self-assembling and templating techniques* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, 2006, June 27 – 29, p.126.
17. Abramova V.V., Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Laptinskaya T.V., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Tunable photonic crystals based onelectrochromic metal oxides* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, 2006, June 27 – 29, pp. 137 – 138.
18. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Yuri D. Tretyakov *Photonic crystals based on titania and Co-doped titania* // **E-MRS 2006 Fall Meeting**, August 2006, Warsaw, Poland, pp. 142-143.
19. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Kirill Napolskii, Sergey O. Klimonsky, Sergei Grigoriev, Natalia Grigorieva *Neutron, X-ray and laser diffraction in inverse opal films* // **E-MRS 2007 Fall Meeting**, August 2007, Warsaw, Poland, p. 192.
20. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Yuri D. Tretyakov *Laser diffraction and optical spectroscopy study of colloidal crystal films* // **E-MRS 2007 Fall Meeting**, August 2007, Warsaw, Poland, p. 211.
21. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Лаптинская Т.В., Третьяков Ю.Д. *Исследование инвертированных фотонных кристаллов методом лазерной дифракции* // **Всероссийский симпозиум “Нанопотоника”**, Черноголовка, Московская область, 18 – 22 сентября 2007, с. 27.
22. Синицкий А.С., Климонский С.О., Абрамова В.В., Елисеева С.В., Li M., Li J., Zhou J, Третьяков Ю.Д. *Люминесцентные фотонные кристаллы* // **Всероссийский симпозиум “Нанопотоника”**, Черноголовка, Московская область, 18 – 22 сентября 2007, с. 152.

Исследование электрохимического внедрения лития в кристаллическую структуру фазы CaMn_3O_6

Филиппов Я.Ю.

Научный руководитель: д.х.н., проф. Гудилин Е.А.

В настоящее время при разработке литиевых аккумуляторов одной из широко исследуемых областей является поиск новых матриц для интеркалирования лития и разработка методов увеличения емкости материалов. Материал положительного электрода должен участвовать в токообразующей реакции, обладать высокой емкостью по литию,

стабильностью при циклировании, а также низкими стоимостью и токсичностью. В последнее время обсуждается возможность практического применения катодных материалов на основе оксидов марганца с туннельными кристаллическими структурами, стабилизированными ионами щелочных и щелочноземельных металлов. В настоящее время известны туннельные оксиды марганца, электрохимические исследования для которых не проводили, например, к ним относится фаза CaMn_3O_6 . Таким образом, целью данной работы является получение фазы CaMn_3O_6 с туннельной кристаллической структурой и исследование процессов электрохимического внедрения/экстракции лития.

Фаза CaMn_3O_6 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $P2_1/a$, $a = 10.6956$, $b = 11.3242$, $c = 8.4901$, $\beta = 122.384$) с образованием туннельной структуры, построенной из октаэдров MnO_6 , стабилизированных цепочками катионов кальция. Обычно фазу CaMn_3O_6 получают с помощью ампульного синтеза. В данной работе для получения фазы CaMn_3O_6 использовали как обычный твердофазный метод, в том числе, с предварительным помолом в планетарной мельнице, а также метод пиролиза аэрозоля и нитратный метод. Согласно полученным результатам оптимальным методом получения фазы CaMn_3O_6 является твердофазный метод с предварительным помолом в планетарной мельнице и последующим отжигом таблетированных образцов при 900°C ($p_{\text{O}_2}=1\text{ атм}$). Для полученных таким методом образцов фазы CaMn_3O_6 не были обнаружены примесные фазы за исключением незначительного количества непрореагировавших исходных веществ, не проявляющих электрохимическую активность в реакциях внедрения/экстракции лития.

Модификацию химического состава фазы CaMn_3O_6 проводили выдерживанием в концентрированной азотной кислоте в течение 2 - 8 дней при комнатной температуре. По данным РФА было установлено, что кислотная обработка не приводит к разрушению кристаллической структуры исследуемой фазы. С помощью РЭМ было обнаружено, что в результате взаимодействия с кислотой происходит травление поверхности и образования частиц значительно меньшего размера по сравнению с частицами порошкообразных образцов исходной фазы. По данным ИК-спектроскопии протоны внедряются в структуру с образованием гидроксильных групп, деформационным колебаниям которых соответствует линии в районе $\sim 1050\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ а валентным – линии в районе $\sim 3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$. По данным масс-спектроскопии в процессе кислотной обработки происходит частичное вымывание ионов Ca^{2+} и Mn^{2+} с образованием фазы с соотношением катионов $\text{Ca}:\text{Mn} = 1:5$ после 5-8 дней обработки. По данным йодометрического титрования, средняя степень окисления марганца увеличивается до +3.5. Исходный образец имеет низкую емкость на первом разрядном цикле $\sim 7\text{ мАч/г}$, однако для протонированной формы емкость увеличивается до $\sim 50\text{ мАч/г}$ на первом разрядном цикле. При последующем циклировании наблюдается спад емкости, однако, увеличение времени протонирования от 2 до 8 дней позволяет увеличить емкость на 10 мАч/г на каждом соответствующем цикле.

Таким образом, нами впервые получена протонированная форма фазы CaMn_3O_6 в процессе ее обработки концентрированной HNO_3 . Получение протонированной формы фазы CaMn_3O_6 позволило провести эффективное внедрение/экстракцию ионов Li^+ с помощью электрохимических методов, так что емкость образца $\text{H-CaMn}_3\text{O}_6$, полученного выдерживанием в конц. HNO_3 в течение 8 дней на первом разрядном цикле составила 51 мАч/г .

Публикации студента:

1. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Кнотько А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Третьяков Ю.Д. *Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V)* // **ДАН Химия**, 2006, т.410, №4, с.482 – 486.
2. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Anikina A.V., Kolesnik I.V., Tretyakov Yu.D. *The role of surfactants in vanadium oxide nanotubes formation* // **Mendeleev Commun.**, 2008, Vol.18, № 2, p.71 – 72.

3. Григорьева А.В., Аникина А.В. *Изучение пленок геля оксида ванадия // XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»*, Москва, Апрель 2005, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420 – 421.
4. Аникина А.В., Иткис Д.М., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Поиск новых темплатов для синтеза ванадийоксидных нанотрубок // XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»*, Москва, Апрель 2006, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с. 420 – 421.
5. Аникина А.В., Гудилин. Е.А. *Оптимизация условий синтеза ванадийоксидных нанотрубок // III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике*, 2006, с. 121.
6. Аникина А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение механизмов формирования одномерных наноструктур оксида ванадия // II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007»*. Новосибирск, март 2007, с. 97.
7. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Роль органического компонента в формировании одномерных наноструктур оксида ванадия в гидротермальных условиях // X International conference on chemical thermodynamics in Russia*. Суздаль, июнь 2007, секция «Complex thermodynamic systems», с. 492.
8. Аникина А.В. Изучение начального этапа формирования ванадийоксидных наноструктур // *Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова*, Москва, январь 2007, с.47 – 49.
9. Григорьева А.В., Аникина А.В., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Анализ структуры нанотрубок оксида ванадия // XLII Зимняя школа ПИЯФ. Секция физики конденсированного состояния (ФКС-2008)*, Санкт-Петербург.

Синтез и исследование локальной структуры ванадий-кислородных нанотрубок с помощью Мессбауэровской спектроскопии на зондовых атомах ^{57}Fe

Аникина А.В.

Руководитель: д.х.н, проф. Гудилин Е.А.

Оксиды ванадия нашли широкое применение в катализе, сенсорике, ионике твердого тела, также их используют для создания электрохромных устройств. Создание одномерных и двумерных структур на основе V_2O_5 становится особенно актуальным при разработке новых наноматериалов. В частности, трубчатая форма привлекает огромный интерес благодаря анизотропии структуры, перспективной для создания совершенно новых материалов с рекордными характеристиками. Структура нанотрубок не поддается адекватной характеризации стандартными методами, разработанными для трехмерно упорядоченных структур, и требует всестороннего анализа с привлечением методов исследования локального окружения атомов. В связи с этим изучение особенностей строения трубок и процесса их формирования имеет большое фундаментальное и прикладное значение.

Нанотрубки на основе оксидов ванадия получают гидротермальной обработкой прекурсора, который формируется в процессе перемешивания геля V_2O_5 или кристаллического оксида с темплатом (в данной работе использовался 1-гексадециламин в качестве структурно-направляющего темплата). Стенки трубок состоят из нескольких ванадий-кислородных слоев, разделенных молекулами темплата. Предполагается, что на начальном этапе синтеза образуется слоистая структура, которая затем скручивается в процессе гидротермальной обработки из-за тенденции молекул ПАВ к мицеллообразованию. Считается, что немаловажную роль играет анизотропия распределения V^{5+} и V^{4+} , возникающая при частичном восстановлении V^{5+} в процессе синтеза

Целью нашей работы было исследование различных стадий синтеза нанотрубок, локального окружения атомов на этих стадиях, изучение влияния условий синтеза на про-

цесс образования трубок. Нашей задачей являлась разработка методики введения железа в структуру трубок для последующего анализа с помощью Мессбауровской спектроскопии. Ионы Fe^{3+} легко встраиваются в межслоевое пространство ксерогеля и в структуру слоев V_2O_5 при прокаливании ксерогеля, при этом ион Fe^{3+} находится в октаэдрическом окружении кислорода. Ионные радиусы V^{5+} и Fe^{3+} равны 0.59 и 0.67 Å соответственно (по Полингу). В данной работе особенностью синтеза было введение Fe^{3+} в структуру лент геля на стадии полимеризации. В дальнейшем полученный гель использовался в качестве источника оксида ванадия для синтеза нанотрубок. Получены Мессбауровские спектры для ксерогеля, прекурсора и конечного продукта.

Также подробно изучалась стадия перемешивания прекурсора. Образцы с разными временами перемешивания высушивались и исследовались с помощью рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии. Уже через два часа после перемешивания на рентгенограмме исчезают рефлексы, соответствующие исходным веществам (гель или кристаллический оксид, 1-гексадециламин), через сутки перемешивания образуется слоистая структура, на дифрактограмме которой можно видеть две серии пиков 00L, одна из которых совпадает с соответствующей серией на дифрактограмме нанотрубок.

Температура гидротермальной обработки варьировалась от 100⁰С до 180⁰С, время менялось от 2 до 60 ч. Конечный продукт промывали ацетоном, высушивали на воздухе и исследовали с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии. Выяснено, что температура и время гидротермальной обработки имеют решающее значение для образования трубок.

Публикации студента:

1. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Кнотько А.В., Волков В.В., Дембо К.А., Третьяков Ю.Д. *Микроморфология и структура нанотрубок на основе оксида ванадия (V)* // **ДАН Химия**, 2006, т.410, №4, с.482 – 486.
2. Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Anikina A.V., Kolesnik I.V., Tretyakov Yu.D. *The role of surfactants in vanadium oxide nanotubes formation* // **Mendelev Commun.**, 2008, Vol.18, № 2, p.71 – 72.
3. Григорьева А.В., Аникина А.В. *Изучение пленок геля оксида ванадия* // **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, Москва, Апрель 2005, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420 – 421.
4. Аникина А.В., Иткис Д.М., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Поиск новых темплатов для синтеза ванадийоксидных нанотрубок* // **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, Москва, Апрель 2006, т.1, секция «Фундаментальное материаловедение», с.420 – 421.
5. Аникина А.В., Гудилин Е.А. *Оптимизация условий синтеза ванадийоксидных нанотрубок* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, с.121
6. Аникина А.В., Григорьева А.В., Гудилин Е.А., Тарасов А.Б., Третьяков Ю.Д. *Изучение механизмов формирования одномерных наноструктур оксида ванадия* // **II Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007»**. Новосибирск, март 2007, с.97
7. Григорьева А.В., Аникина А.В., Тарасов А.Б., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Роль органического компонента в формировании одномерных наноструктур оксида ванадия в гидротермальных условиях* // **X International conference on chemical thermodynamics in Russia**. Суздаль, июнь 2007, секция «Complex thermodynamic systems», с.492.
8. Аникина А.В. *Изучение начального этапа формирования ванадийоксидных наноструктур* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова**, Москва, январь 2007, с.47-49
9. Григорьева А.В., Аникина А.В., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Анализ структуры нанотрубок оксида ванадия* // **XLII Зимняя школа ПИЯФ. Секция физики конденсированного состояния (ФКС-2008)**, Санкт-Петербург.

Синтез наностержней ZnO:Sb

Коваленко А.А.

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

Одномерные наноструктуры из оксида цинка (наностержни, нанотрубки, нанонити и т.п.) являются перспективным материалом для создания лазеров и светоизлучающих диодов в УФ диапазоне, полевых транзисторов и газовых сенсоров. Одной из актуальных проблем является формирование в структурах на основе оксида цинка р-п перехода, называемого в этом случае гомогенным переходом. У такого перехода отсутствует интерфейс между зонами дырочной и электронной проводимости, а значит, его эффективность должна быть максимальной. Для достижения этой цели необходимо контролируемо изменять тип проводимости и концентрацию неравновесных носителей заряда в наноматериалах на основе оксида цинка.

Нелегированный оксид цинка обладает электронной проводимостью, которую обычно связывают с наличием кислородных вакансий V_O и междоузельных атомов цинка Zn_i . В то время как при легировании Al, Ga и In удалось достичь высоких концентраций электронов ($>10^{20}$ см⁻³), задачу получения р-ZnO трудно назвать решенной.

Одним из способов инвертирования типа проводимости ZnO является легирование сурьмой. В ряде работ говорится о достижении высоких концентраций и подвижностей дырок в допированных сурьмой эпитаксиальных пленках оксида цинка. Несмотря на это на данный момент нет ни теоретического обоснования сильного акцепторного влияния сурьмы, ни данных по получению монокристаллов и 1D наноструктур ZnO:Sb с р типом проводимости.

Поэтому целью данной работы является получение наностержней оксида цинка, легированных сурьмой.

Синтез наностержней ZnO:Sb проводили по методу роста в солевой матрице. Для этого на первой стадии было произведено соосаждение цинка и сурьмы карбонатом аммония. Полученный осадок отфильтровали и подвергли сублимационной сушке. Затем солевую смесь с NaCl (в соотношении 1:20) подвергали помолу в планетарной мельнице и двухчасовому отжигу в трубчатой печи при 700°C. Солевую матрицу удаляли растворением в дистиллированной воде и фильтрованием.

Элементный состав полученных порошков контролировали при помощи масс-спектрометрии с ИСП. По данным рентгенофазового анализа полученные наностержни относятся к фазе ZnO со структурой вюртцита.

По данным растровой и просвечивающей электронной микроскопии полученные образцы представляют собой наностержни длины до 2 мкм и диаметром ~50 нм. Электронная дифракция с единичного наностержня показывает точечную дифракционную картину и соответствует структуре оксида цинка.

Спектры фото- и катодолюминесценции свидетельствуют о наличии люминесценции как в ближней УФ области (экситонный пик), так и в области 500 нм, что обычно связывают с наличием дефектных уровней в запрещенной зоне.

Публикации студента:

1. Орлов А.В., Ванецев А.С., Коваленко А.А., Ляпина О.А., Третьяков Ю.Д. *Создание высокоплотной керамики на основе $VaCeO_3$ с использованием микроволновой обработки* // Доклады Академии Наук, 2005, т. 403, № 1, с. 1-4.
2. Коваленко А.А., Баранов А.Н., Панин Г.Н. *Синтез нанокомпозитов ZnO/NiO из спиртовых растворов* // Журнал Неорганической Химии, (в печати).
3. Коваленко А.А. *Получение порошков $VaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($X = 0 - 0.2$) с различной химической предисторией* // «Ломоносов-2005», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.

4. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // «Ломоносов-2007», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва, МГУ.
5. Коваленко А.А., Баранов А.Н. Синтез нанокристаллических порошков NiO и ZnO // III Школа - Конференция молодых ученых по химической синергетике, июль 2006, Москва.
6. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // VI Школа-семинар молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения", ноябрь 2006, Москва.
7. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // XVII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков, апрель 2007, Самара, Россия.
8. Коваленко А.А. Синтез наностержней оксида цинка, легированных сурьмой // «Ломоносов-2008», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2008, Москва, МГУ.

Оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влияния окислительных отжигов на их микроструктуру и магнитные свойства

Челпанов В.И.

Руководители: к.х.н., с.н.с. Кнотько А.В., к.х.н., асс. Гаршев А.В.

Магнитные материалы на основе SrFe₁₂O₁₉, открытые в середине XX века, до сих пор находят широкое применение в электронной технике, в основном, вследствие малой стоимости и простоты синтеза. Одной из важнейших характеристик магнитного материала является коэрцитивная сила. Она может быть увеличена введением в материал немагнитных добавок, действующих как центры пиннинга доменных стенок: например, ожидается, что в твердых растворах на основе М-гексаферрита будет эффективно образование вторых фаз при окислении свинца, изоморфно замещающего стронций или барий. После проведения окислительного отжига в матрице твердого раствора образуются примесные фазы вследствие окисления части свинца Pb²⁺ до Pb⁴⁺ и формируется композит «магнитная матрица – немагнитное включение». Последние могут являться вышеупомянутыми центрами пиннинга магнитной доменной стенки и значительно влиять на коэрцитивную силу материала. Основная сложность синтеза подобного материала заключается в необходимости получения изначально однофазного образца с равномерным распределением свинца по образцу. При этом необходимо исключить окисление свинца на стадии синтеза при низких температурах (~700°C) и его испарение, ведущее к нарушению стехиометрии, при более высоких. Для достижения указанной цели применялись различные методы синтеза (керамический, золь-гель метод Пичини, криохимическая сушка) с различными условиями синтеза (температурой, временем и атмосферой отжигов, а также формой (порошок, таблетка, таблетка с присыпкой) образцов).

В связи с вышесказанным в качестве цели нами было выдвинуты разработка и оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов и оптимизация условий окислительного отжига для максимального увеличения коэрцитивной силы. Перед нами были поставлены задачи по синтезу и исследованию твердых растворов следующего общего состава: Sr_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO₁₉ и исследованию влияния окислительных отжигов на их микроструктуру и магнитные свойства.

Алюминий вводился в образцы для модификации их структуры. Меньший, чем железо, алюминий, изоморфно замещая его, может привести к понижению кислородной проводимости образцов, что облегчит предотвращение окисления материала на стадии синтеза и позволит несколько модифицировать микроструктуру образующихся в результате окислительных отжигов немагнитных включений.

Для однофазных образцов проводились окислительные отжиги при 500 и 700° С с различной выдержкой, с не разогретой и разогретой заранее печью. Фазовый состав образцов исследовался методом РФА, микроструктура и локальный элементный состав – методом растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа, магнитные свойства измерялись на весах Фарадея.

Образцы общего состава $Sr_{1-x}Pb_xFe_{12-y}Al_yO_{19}$ синтезированные керамическим методом по данным РФА получились однофазные, однако РЭМ и рентгенолокальный микроанализ показали в них неравномерность распределения алюминия, что вероятно связано с низкой реакционной способностью его оксида, использовавшегося как прекурсор в синтезе при керамическом методе. В связи с этим были проведены синтезы образцов данного состава цитратным золь-гель методом Пичини и криохимическими методами (криоосаждение, сублимационная сушка). Выявлено, что при использовании золь-гель метода Пичини крайне сложно осуществить синтез так, чтобы избежать нарушения стехиометрии в процессе сжигания геля. Ряд отжигов прекурсоров полученных методом криохимической сушки показал, принятие некоторых мер приводит к минимизации отклонения от стехиометрии. Присутствие второй фазы соответствует этому отклонению. А комбинация различных методов гомогенизации в ходе одного синтеза вкуче с превентивным изменением стехиометрических соотношений прекурсоров позволил получить в итоге однофазный гексаферрит.

В результате окислительных отжигов на некоторых образцах было выявлено образования частиц второй фазы в объеме частиц образца, соответствующие магнитные исследования показали значительное изменение магнитных свойств образцов после проведения окислительных отжигов.

Публикации студента:

1. A. V. Knotko, A. V. Garshev, A. A. Meledin, V. I. Chelpanov, O. A. Syzgantseva, D. D. Zaitsev, and V. I. Putlyaev *Oxidation of SrFe₁₂O₁₉-Based Solid Solutions with Double Heterovalent Cation Substitution* // **Inorganic Materials**, 2006, Vol. 42, No. 8, pp. 918–923.
2. Меледин А.А., Челпанов В.И. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, апрель 2005, Москва.
3. Челпанов В.И., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, ноябрь 2005, Звенигород.
4. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Челпанов В.И., Меледин А.А., Путляев В.И. *Внутреннее окисление ряда оксидных твердых растворов как метод создания нанокмполитовна их основе* // **Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы»**, сентябрь 2005, Киев.
5. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.А. Меледин, В.И. Челпанов, О.А. Сызганцева, В.И. Путляев *Микроструктурный эффект окисления Pb-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉* // **XIV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ'2005**, май-июнь 2005, Черноголовка.
6. A.V. Garshev, A.V. Knotko, M.N. Pulkin, D.I. Kirdyankin, V.I. Chelpanov, A.A. Meledin and V.I. Putlyaev *Effect of Pb-doping on microstructure and properties of Sr-hexaferrites* // **The 10th European Conference on Solid State Chemistry**, august-september 2005, Sheffield, United Kingdom.
7. Кнотько А.В., Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твердых растворов на основе M-гексаферрита* // **VI Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, сентябрь 2006, Кисловодск.

8. Челпанов В.И., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **VI Школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноября 2006, Москва.
9. A.V. Knotko, A.V. Garshev A.A. Meledin, V.I. Chelpanov, E.A. Smirnov, D.D. Zaytsev, V.I. Putlayev, A.I. Kuklin *Synthesis by internal oxidation reaction of the nanocomposites «Magnetic M-hexaferrite matrix – nonmagnetic inclusion» for control of the its magnetic properties* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites. Topical meeting of the European ceramic society**, июнь 2006, Санкт-Петербург.
10. Челпанов В.И., Гаршев В.И., Кнотько А.В. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным катионным замещением* // **VI Школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2006, Москва.
11. Челпанов В.И., Гаршев А.В., Кнотько А.В. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, апрель 2006, Москва.
12. Челпанов В. И. *Синтез и исследование твердых растворов на основе (Sr,Pb)Fe₁₂O₁₉ с дополнительным катионным замещением* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, апреля 2007, Москва.
13. Кнотько А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Смирнов Е.А., Кирдянкин Д.И., Давыдова И.Б., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твердых растворов.* // **Международная конференция «HighMatTech-2007»**, октябрь 2007, Киев.
14. Челпанов В.И., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влияния окислительных отжигов на их магнитные свойства* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, апрель 2008, Москва.

Гидротермальный синтез вискерев на основе V₂O₅ и исследование их физико-химических свойств

Балахонов С.В.

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

Современное развитие молекулярной нанoeлектроники проявляет тенденцию к уменьшению габаритов цифровых микроустройств, основным препятствием чему является сложность уменьшения размеров источников питания, без потери при этом их электрохимических свойств. Решение проблемы следует искать в использовании «мертвых» объемов приборов. Обладая превосходными электрохимическими характеристиками, пленочные электроды нового поколения на основе V₂O₅ способны заполнять «мертвые» пространства устройств за счет своих компактных размеров.

Целью настоящей работы - разработка методики синтеза вискерев на основе оксидов ванадия гидротермальным (ГТ) и гидротермально-микроволновым (ГТ-МВ) методами, а также исследование их физико-химических свойств.

В качестве прекурсора использовали ксерогель V₂O₅·nH₂O, полученный в результате добавления кристаллического V₂O₅ к 15% раствору H₂O₂, который далее перемешивали с насыщенными растворами Ba(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂. Образованные металл-замещенные ксерогели, а также исходный ксерогель V₂O₅·nH₂O, подвергали ГТ обработке в автоклаве при температурах 200-250°C в течение 10-48 часов и ГТ-МВ обработке при давлении 10 атм. в течение 30 мин.

Методами сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии установлено, что вискеры, синтезированные ГТ методом, представляли собой волокна с толщиной ~ 50-100 нм и длиной 3-4 мм (аспектное отношение достигало 40000/1). Вискеры, полученные ГТ-МВ методом, обладали меньшей длиной и более узким распределением по ширине кристаллов, что связано с особенностями используемого метода синтеза.

Согласно данным РСМА установлен элементный состав вискеро-в $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ ($M=Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, H^+$). Метод РФЭС показал, что в незамещенном образце Н-вискеро-в присутствует ванадий только со степенью окисления 5+, однако наличие катионов металла в структуре прекурсора приводит к частичному восстановлению до формы V^{4+} .

Положения пиков на рентгенограммах вискеро-в, синтезированных ГТ методом, свидетельствует о том, что структура этих соединений различна.

Исследована термическая стабильность полученных образцов. Согласно данным ТГА и РФА установлено, что вплоть до температуры ~280°C происходит трансформация структуры вискеро-в с потерей кристаллизационной воды, после чего образуется фаза V_2O_5 .

Характер зависимостей сопротивления образцов Ва-замещенных и Н-вискеро-в от температуры, а также данные УФ-видимой спектроскопии, свидетельствуют о том, что эти кристаллы являются примесными полупроводниками.

Методами гальваностатического циклирования и вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства Ва-замещенных вискеро-в. Основным преимуществом данного объекта можно назвать стабильность высокой величины разрядной емкости (~140 мАч/г).

Таким образом, синтезированные вискеры являются перспективным электрохимическим материалом, который может использоваться в качестве катода в литий-ионных аккумуляторах нового поколения.

Публикации студента:

1. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин *Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием Н-формы тодорокита, синтезированной гидротермальным методом* // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, 2008, № 2, стр. 83-87.
2. Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, С.В. Балахонов, Д.А. Семенов, Е.А. Померанцева, А.Г. Вересов, Е.А. Гудилин, Б.Р. Чурагулов, Ю.Д. Третьяков *Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискеро-в на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-x}* // **Защита металлов**, 2008, Т. 44, № 1, стр. 39.
3. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискеро-в на основе V_2O_5* // **Альтернативная энергетика и экология (ISJAEЕ)**, 2008, Т. 57, № 1, стр. 65-71.
4. С.В. Балахонов, Ю.В. Коленько, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин, А.Г. Вересов, академик Ю.Д. Третьяков *Морфологические особенности и ионно-обменные свойства Н-формы тодорокита* // **Доклады Академии Наук**, 2006, Т. 409, № 1, стр. 101-105.
5. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез вискеро-в $BaV_{8.5}O_{22.25}$ для создания катодного материала нового поколения* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2007, Звенигород.
6. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов *Гидротермальный синтез вискеро-в $BaV_{8.5}O_y \cdot nH_2O$ и исследование их физико-химических свойств* // **6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, октябрь 2007, Воронеж.
7. Балахонов С.В., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. *Гидротермальный синтез вискеро-в на основе оксида ванадия (V) для создания катодного материала нового поколения* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, сентябрь 2007, Москва.

8. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискеро-в на основе V_2O_5* // XVII Менделеевская конференция молодых ученых, апрель 2007, Самара.
9. Балахонов С.В. *Гидротермальный синтез вискеро-в на основе V_2O_5 для создания катод-ного материала нового поколения* // «Ломоносов-2007», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва, МГУ.
10. Балахонов С.В., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез новой фазы вискеро-в на основе V_2O_5* // VI школа молодых ученых «Актуаль-ные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», ноябрь 2006, Москва.
11. С.В. Балахонов, Б.Р. Чурагулов, Е.А. Гудилин *Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием Н-формы тодорокита, синтезирован-ного гидротермальным методом* // **Нелинейные процессы и проблемы самооргани-зации в современном материаловедении**, ноябрь 2006, Астрахань.
12. Д.А. Семененко, С.В. Балахонов *Синтез и исследование свойств композитных функ-циональных материалов на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$* // **Конкурс инновационных проектов студентов и аспирантов «Индустрия наностистем и материалы»**, сентябрь 2006, Звенигород.
13. Sergey V. Balakhonov, Yury V. Kolen'ko, Evgeny A. Goodilin, Bulat R. Churagulov. *Physi-cal-chemical properties of hydrothermally prepared todorokite-type manganese oxides.* // **Sev-enth International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR)**, 2006, Sendai, Japan.
14. Балахонов С.В. *Исследование сорбционных свойств различных форм диоксида марганца со структурой тодорокита, полученных гидротермальным методом* // «Ломоносов-2006», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва, МГУ.
15. Балахонов С.В. *Гидротермальный синтез микропористых оксидов марганца со струк-турой бирнессита и тодорокита* // «Ломоносов-2005», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
16. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств вискеро-в на основе V_2O_5* // XVIII Менделеевская конференция молодых ученых, апрель 2008, Белгород.
17. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез вискеро-в $M_xV_2O_{5+x} \cdot nH_2O$ ($M=Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, H^+$) и исследование их физико-химических свойств* // «Ломоносов-2008», Секция «Фундаментальное материалове-дение», апрель 2008, Москва.

Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой

Напольский Ф.С.

Руководитель: к.х.н., доцент Истомина С.Я.

Сложные оксиды 3d-металлов с перовскитоподобной структурой обладают целым рядом полезных для практического применения физических и химических свойств. В частности, сложные оксиды кобальта благодаря наличию кислородных вакансий в структуре, высокой каталитической активности в процессе восстановления кислорода и достаточной химической стабильности могут быть использованы в качестве катодов твердооксидных топливных элементов.

Целью настоящей работы являлся синтез, изучение кристаллической структуры, а также высокотемпературной электропроводности и термомеханических свойств сложных кобальтсодержащих оксидов с перовскитоподобной структурой с целью определения возможности их использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов.

Объектом исследования были выбраны 314 фазы $Sr_3YCo_{4-x}M_xO_z$ где $M = Ni, Fe$. Образцы были синтезированы цитратным методом с последующим отжигом при $900^\circ C$ в течение 24 часов и повторным отжигом при $1100^\circ C$ в течение 48 часов.

Fe-содержащие образцы кристаллизуются в структуре 314-фазы (для $x = 1.0, 2.0$) с параметрами элементарной ячейки $a \approx 2a_{пер}$, $c \approx 4a_{пер}$, где $a_{пер}$ – значение параметра ячейки идеального перовскита. Для состава $x = 3.0$ происходит образование кубического перовскита с параметром ячейки $a \approx a_{пер}$.

На дилатометрических кривых $Sr_3YCo_{4-x}Fe_xO_z$ наблюдается два линейных участка ($25 - 400^\circ C$ и $400 - 900^\circ C$). Для $Sr_3YCo_4O_{10.5}$ значения коэффициентов термического расширения на этих участках составляют соответственно $17.7 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$ и $21.7 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$. При замещении Co на Fe происходит уменьшение КТР в низкотемпературной области до $16.6 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$ для $x = 1.0$ и $14.6 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$ для $x = 3.0$. При $t > 400^\circ C$ КТР возрастает вплоть до $\sim 20 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$ вследствие уменьшения содержания кислорода в фазе.

Образцы $Sr_3YCo_{4-x}Fe_xO_{10.5+y}$ обладают высокой электропроводностью при температуре $900^\circ C$ вплоть до $\sim 140 \text{ S/cm}$ для $Sr_3YCo_3FeO_{10.5}$. С увеличением содержания железа наблюдается уменьшение электропроводности при высоких температурах.

В случае $Sr_3YCo_{4-x}Ni_xO_z$ образования 314 фазы не происходит. Однако в ходе работы было установлено, что происходит образование новой фазы $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$ со структурой второго гомолога фаз Раддлесдена-Поппера ($A_{1+x}B_xO_{3x+1}$).

На дилатометрической кривой также присутствуют два линейных участка – $200-400^\circ C$ с КТР $16.55 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$ и $400-800^\circ C$ с КТР $18.9 \text{ ppm}\cdot K^{-1}$. Возрастание КТР связано с изменением кислородного содержания фазы.

На графике электропроводности $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$ наблюдается максимум при температуре $\sim 400^\circ C$, что связано с уменьшением кислородного содержания фазы. В целом данная фаза обладает достаточно высоким значением электропроводности ($\sim 80 \text{ S/cm}$ при $900^\circ C$).

Публикации студента:

1. Дрожжин О.А., Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и кристаллическая структура нового сложного оксида кобальта и никеля $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$* // **Вестник Московского университета**, 2007, том 48, № 3, с. 207-211.
2. S.Ya. Istomin, O.A. Drozhzhin, Ph.S. Napolsky, S.N. Putilin, A.A. Gippius and E.V. Antipov, *Thermal expansion behavior and high-temperature transport properties of $Sr_3YCo_4 - xFexO_{10.5 + y}$, $x = 0.0, 1.0, 2.0$ and 3.0* // **Solid State Ionics**, 2008, **принят к публикации**, doi:10.1016/j.ssi.2008.01.017.
3. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и исследование нового сложного оксида $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_6$* // «**Ломоносов-2006**», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва. МГУ, с. 451.
4. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и исследование нового сложного оксида $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_6$* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, апрель 2006, Уфа, с.24.
5. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., *Создание новых материалов для катодов твердооксидных топливных элементов* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, апрель 2007, Самара.
6. Napolsky Ph.S., Istomin S.Ya., Antipov E.V. *Synthesis, crystal structure, high-temperature conductivity and coefficient of thermal expansion of new complex oxide $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$* // **X International Conference «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials»**, сентябрь 2007, Судак, Украина, с. 954-955.
7. Напольский Ф.С., *Получение газоплотных мембран на основе YSZ и нанесение на них GDC-слоя* // **VII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2007, Звенигород, с.36.

8. Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Антипов Е.В., *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой // «Ломоносов-2008» Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2008, Москва. МГУ, с. 64.*

Синтез, микроструктура и сенсорные свойства нанокристаллического SnO₂, модифицированного оксидами In₂O₃, La₂O₃ и Fe₂O₃

Алексеев Е.А.

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

Высокодисперсная система, образованная полупроводниковым оксидом SnO₂ и оксидами La₂O₃, In₂O₃, Fe₂O₃ представляет интерес для создания чувствительных элементов газовых сенсоров резистивного типа. Величина сенсорного сигнала определяется составом, микроструктурой и электрофизическими свойствами материала.

Целью работы являются синтез и исследование микроструктуры нанокристаллического SnO₂, модифицированного In, La и Fe, а также изучение влияния добавок на сенсорные свойства при детектировании паров C₂H₅OH, CH₃CN и CH₃COCH₃.

Наноконпозиты на основе SnO₂, содержащие 0 ÷ 3 мол.% La₂O₃, In₂O₃, Fe₂O₃, синтезированы путём осаждения геля α-оловянной кислоты с последующей пропиткой растворами нитратов соответствующих металлов и термическим отжигом при температурах 300, 500 и 700°C.

Фазовый состав и микроструктура наноконпозитов исследованы методом рентгеновской дифракции. Во всех образцах обнаружена только фаза SnO₂ (касситерит). Средний размер кристаллитов SnO₂ в полученных образцах составляет 4÷29 нм. Размеры зёрен возрастают с температурой отжига. Показано, что введение второго компонента приводит к стабилизации микроструктуры SnO₂ и уменьшению размеров кристаллитов. Этот вывод подтвержден данными, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии.

Для образцов, отожжённых при 300°C, величина удельной площади поверхности, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, составила 120÷130 м²/г.

Методом термопрограммируемой десорбции аммиака исследованы кислотные свойства поверхности синтезированных образцов. Введение Fe, La и In приводит к снижению общего числа кислотных центров на поверхности SnO₂, в первую очередь, за счёт Бренстедовских кислотных центров (T_{десорбции} 100 ÷ 150°C).

Исследована кинетика взаимодействия наноконпозитов с кислородом. Исследования проводились методом измерения проводимости образцов в аргоне и синтетическом воздухе с концентрацией кислорода в смеси 0,5 ÷ 15% в интервале температур 200÷400°C. Обнаружено, что энергия активации хемосорбции кислорода на поверхности наноконпозитов SnO₂-La₂O₃ имеет тенденцию к увеличению с ростом содержания La.

Сенсорные свойства образцов по отношению к ацетону, этанолу и ацетонитрилу изучены in situ методом измерения электропроводности в интервале температур 250 ÷ 400°C. Измерения проводимости проведены на постоянном токе. Сенсорный сигнал определяли из отношения величин проводимости в присутствии паров детектируемых веществ и в воздухе. Наноконпозиты, отожжённые при температуре 300°C характеризуются максимальным сенсорным сигналом, что обусловлено большей величиной удельной площади поверхности. Наилучшие результаты получены для систем SnO₂ с содержанием In₂O₃ 3 мол.% по отношению к этанолу, SnO₂ с содержанием Fe₂O₃ 3 мол.% по отношению к ацетону, SnO₂ с содержанием La₂O₃ 3 мол.% по отношению к ацетонитрилу.

Публикации студента:

1. Алексеевко Е.А. *Исследование влияния Fe_2O_3 , La_2O_3 и In_2O_3 на сенсорные свойства нанокристаллического SnO_2* // «Ломоносов-2007», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2007, Москва.

Изменение дисперсности Pt в системах Pt/ Al_2O_3 под воздействием лазерного облучения

Коложвари Б.А.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Смирнов А.В.

Платиносодержащие системы хорошо известны как катализаторы целого ряда процессов превращения углеводородов, таких как изомеризация, окисление, ароматизация, гидрирование, дегидрирование и др. Основной характеристикой таких каталитических систем является удельная активность, которая пропорциональна доступной поверхности нанесенной Pt. Поэтому задача получения систем с высокой дисперсностью платины является важной и актуальной.

В данной работе была предпринята попытка увеличить дисперсность платины в образцах Pt/ γ - Al_2O_3 путем модификации поверхности оксида алюминия облучением импульсами эксимерного KrF-лазера ($\lambda=248$ нм.). Свойства исходных и облученных образцов были охарактеризованы методами РФА, термо-программированной десорбции NH_3 , адсорбции H_2 , СЭМ, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. Каталитические свойства были изучены в процессе конверсии n-гексана в атмосфере водорода.

Установлено, что облучение γ - Al_2O_3 не приводит к изменению фазового состава и морфологии поверхности.

С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина установлено, что под воздействием лазерного излучения происходит частичная дегидратация поверхности с образованием устойчивых дефектных центров, проявляющих льюисовскую кислотность.

Определение доступной поверхности Pt методом адсорбции водорода показало, что нанесение платины на облученный оксид алюминия приводит к большей дисперсности металла, по сравнению с необлученным носителем; лазерная активация образца Pt/ γ - Al_2O_3 так же сопровождается увеличением доступной поверхности благородного металла.

В ходе проведения каталитических экспериментов было обнаружено, что на облученных катализаторах процесс конверсии n-гексана смещается в сторону образования продуктов гидрокрекинга, тогда как на необлученных образцах преобладает изомеризация. Этот результат свидетельствует о меньшем размере частиц Pt в облученных катализаторах.

Таким образом в работе показана вероятность увеличения дисперсности Pt в системах Pt/ Al_2O_3 под воздействием лазерного излучения.

Публикации студента:

1. Коложвари Б.А., Зосимова П.А. *Устойчивость к отравлению соединениями серы каталитической системы Pt/CoOy-MoOx* // «Ломоносов-2006», секция Химия, Москва, апрель 2006, т. 1, с. 69
2. Zosimova P.A., Kolozvary B.A., Smirnov A.V., Nesterenko S.N., Ivanova I.I. *Effect of Co Additions on Activity and Sulfur Tolerance of Pt-Mo Catalysts* // **Book of abstracts of the topical Meeting «Structural Chemistry of Partially Ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites»**, St. Petersburg, Russia, 27-29 June 2006, p. 143.

Гетерометаллические РЗЭ(III)-Ni(II) координационные соединения на базе оснований Шиффа как прекурсоры тонких пленок никелатов РЗЭ

Харченко А.В.

Руководители: асп. Макаревич А.М., к.х.н., с.н.с. Максимов Ю.М.

4f-3d гетерометаллические координационные соединения (ГМКС) представляют интерес не только как объекты координационной химии, но и в связи с их использованием в качестве прекурсоров при синтезе сложных оксидных материалов. Преимущества такого подхода состоят в высокой степени гомогенизации и точной стехиометрии металлов-компонентов в оксиде. Кроме того, низкая температура разложения комплексов в сочетании с эффектом эпитаксиальной стабилизации позволяет получать пленки сложных оксидов, неустойчивых при высоких температурах, например, никелатов РЗЭ, сложность получения которых связана с проблемой стабилизации никеля в степени окисления +3.

В данной работе исследовались гетерометаллические комплексы $(NiQ)LnL_3$ (H_2Q – основание Шиффа; L^- – NO_3^- , CH_3COO^- , $C_4H_9COO^-$; $Ln = Nd, Sm$), где комплекс 3d-металла (NiQ) выполняет функцию нейтрального лиганда, насыщая координационную сферу иона РЗЭ в его соединении с лигандами низкой дентатности (LnL_3). Центральный ион координирует «лиганд» NiQ через стерически доступные донорные атомы кислорода Q^{2-} , при этом возможно присоединение как одной, так и двух молекул, что зависит от природы Ln^{3+} и основания Шиффа.

В качестве потенциальных прекурсоров для синтеза пленок никелатов РЗЭ рассмотрены растворы ГМКС на базе следующих оснований Шиффа: H_2salen , $H_2mosalen$ и $H_2acacen$ (основания Шиффа из этилендиамина и салицилового альдегида, орто-ванилина и ацетилацетона, соответственно). Существование ГМКС в растворах и пленках доказано методами масс-спектрометрии с «мягким» способом ионизации: электроспрей ионизации и лазерной десорбционной ионизации. Состав гетерометаллических комплексов, выделенных в твердом виде, определен по совокупности рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, ИК спектроскопического, термогравиметрического, элементного и рентгеноструктурного методов анализа. Изучена зависимость растворимости и термической устойчивости ГМКС от природы L^- и основания Шиффа.

В работе впервые опробован метод электрохимического осаждения пленок гетерометаллических комплексов состава $(Nimosalen)Ln(NO_3)_3$ на подложки ИТО/стекло. Наилучшие результаты по синтезу пленок никелатов РЗЭ на подложках (001)SrTiO₃ и (001)LaAlO₃ достигнуты с использованием метода центрифугирования и спиртовых растворов комплексов $(Niacacen)Ln(NO_3)_3$, $(Nimosalen)Ln(NO_3)_3(CH_3COO)_2$ и $(Nimosalen)Ln(C_4H_9COO)_3$.

Отжиг прекурсорных пленок с целью получения фазы никелата проведен при температурах 600-700°C в течение одного часа в токе кислорода. Полученные оксидные пленки охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, рентгеноспектрального микроанализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что сочетание эффекта эпитаксиальной стабилизации и гетерометаллических прекурсоров на базе оснований Шиффа приводит к образованию фаз никелатов РЗЭ (Nd, Sm) в «мягких» условиях.

Публикации студента:

1. Харченко А.В., Макаревич А.М. Синтез и исследование гетеробиметаллического комплекса $(NiSalen)_xLa(NO_3)_3 \cdot (H_2O)_n$ как прекурсора аморфных оксидных пленок $LaNiO_3$ // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов–2006”**, 2006, Москва.
2. Харченко А.В., Макаревич А.М. Синтез и исследование гетеробиметаллических комплексов типа $(NiQ)(LnL_3)$ (H_2Q – основание шиффа) как прекурсоров оксидных пленок

- никелатов P3Э // **Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов–2007”**, 2007, Москва.
3. Макаревич А.М., Харченко А.В. *Гетерометаллические P3Э(III)-Ni(II) координационные соединения как прекурсоры никелатов P3Э // VII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”*, 2007, с. 28, Звенигород.
 4. Григорьев А.Н., Макаревич А.М., Харченко А.В., Осипов К.Б., Кардашев С.В., Лысенко К.А. *Гетеробиметаллические комплексы с основаниями Шиффа [Ni(SB)LnL₃] как прекурсоры оксидных пленок никелатов P3Э // XXIII международная Чугаевская конференция по координационной химии*, 2007, Одесса, с. 110.
 5. Харченко А.В., Макаревич А.М. *Гетеробиметаллические комплексы типа [(NiQLn(NO₃)₃)] (H₂Q – тетраденатное основание Шиффа) как прекурсоры оксидных пленок никелатов P3Э // VII конференция молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения”*, 2007, Звенигород, с. 16.
 6. Макаревич А.М., Харченко А.В., Осипов К.Б., Кардашев С.В., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П., Григорьев А.Н. *4f-3d гетерометаллические комплексы как прекурсоры тонких пленок сложных оксидов со структурой перовскита // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, 2007 г., Москва, секция 2 “Химия материалов и нанотехнологии”, т. 2, с. 894.
 7. Харченко А.В. *Гетерометаллические P3Э(III)-Ni(II) координационные соединения на базе оснований Шиффа как прекурсоры никелатов P3Э // Международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам “Ломоносов–2008”*, 2008, Москва, с. 105.

Синтез и исследование свойств нового красного катодолюминофора K₂Y(MoO₄)(PO₄):VO₄, Eu

Пухкая В.В.

Руководители: к.х.н.,н.с. Рюмин М.А., д.х.н.,в.н.с, проф. Комиссарова Л.Н.

Простые фосфаты и ванадаты редкоземельных элементов, допированные европием или тербием, широко используются в качестве люминесцентных материалов. К настоящему моменту известны композиции K₃Ln_{1-y}Eu_y(PO₄)_x(VO₄)_{2-x} (Ln=Sc, Y, La, Ga), обладающие ярко-красным свечением, они перспективны в качестве катодолюминофоров. Люминесцентными свойствами обладает и сложный фосфат K₂Eu(MoO₄)(PO₄), максимум люминесценции наблюдается при 614 нм. Представляемая работа посвящена получению и исследованию нового красного катодолюминофора K₂Y(MoO₄)(PO₄):VO₄, Eu.

Изучаемый материал с разным количеством допирующих агентов получали двумя методами синтеза: твердофазным и золь-гель методом. Исходными веществами были K₂MoO₄, YPO₄·nH₂O, Y₂O₃, Eu₂O₃, NH₄VO₃. Отжиг проводили по ступенчатой схеме в интервале температур 100-750°C. В результате были получены однофазные образцы K₂Y_{1-x}Eu_x(MoO₄)(PO₄)_{0.9}(VO₄)_{0.1}, изоструктурные K₂Y(MoO₄)(PO₄). Параметры элементарной ячейки отличаются незначительно. На микрофотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, видно, что поверхность образцов неоднородна, имеются дефекты. Локальный анализ элементного состава подтвердил неоднородность поверхности.

В отличие от своего предшественника K₂Y(MoO₄)(PO₄) исследуемые композиции поглощают воду из паров воздуха, вероятно, благодаря введению в состав соединения ванадат-аниона, который существенно больше по размерам по сравнению с фосфат-анионом. Максимум насыщения образцов увеличивается с повышением влажности. Однако молекулы воды не входят в структуру композиций. Об этом свидетельствуют результаты рент-

генофазового анализа образцов, содержащих воду. Дифрактограммы, полученные до и сразу после эксперимента, аналогичны, и после высушивания образцов они не изменяются. При высушивании на воздухе образцы приобретают первоначальную массу достаточно быстро (≈ 30 мин).

Были получены спектры поглощения и испускания синтезированных образцов. Наличие узких линий в области 530-700 нм обусловлено фотолюминесценцией между штарковскими компонентами уровней возбужденного 5D и основного 7F мультиплетов конфигурации Eu^{3+} . Электродипольный переход $^5D_0-^7F_2$ (616 нм) на всех спектрах заметно интенсивнее магнитодипольного перехода $^5D_0-^7F_1$ (590 нм). Это свидетельствует о сохранении асимметричности координационного окружения иона Eu^{3+} . Кроме того, получены спектры испускания исследуемых образцов при поглощении ими воды из паров воздуха при максимальной влажности воздуха. Форма спектра и положение полос не изменялись в процессе поглощения воды. Это подтверждает стабильность структуры образцов во влажной атмосфере.

Было измерено время жизни в возбужденном состоянии как безводных, так и выдержанных во влажной атмосфере образцов. Среднее время жизни одинаково для всех образцов - ≈ 1500 мкс, что также свидетельствует о стабильности структуры полученных композиций.

Публикации студента:

1. Игонькина В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Синтез и некоторые свойства двойных молибдат-фосфатов щелочных металлов и редкоземельных элементов* // V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 2005, Звенигород.
2. Игонькина В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Синтез и некоторые свойства молибдат-фосфатов калия-РЗЭ (Gd, Dy, Y)* // «Ломоносов-2006», секция «Фундаментальное материаловедение», 2006, Москва.
3. Пухкая В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Сравнение свойств молибдат-фосфатов натрия-РЗЭ и калия-РЗЭ $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^I=Na, K, M^{III}=Gd, Dy, Y$)* // «Ломоносов-2007», секция «Неорганическая химия, студенты», 2007, Москва.
4. Пухкая В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Синтез и исследование свойств нового красного люминофора $K_2Y(MoO_4)(PO_4):VO_4, Eu$* // «Ломоносов-2008», секция «Фундаментальное материаловедение», 2008, Москва.

Синтез и исследование витлокитоподобных ванадатов $(CaNa)_xCa_9Bi_{1-x}(VO_4)_7$, $(CaK)_xCa_9Bi_{1-x}(VO_4)_7$ и $(CaLi)_xCa_9Bi_{1-x}(VO_4)_7$

Гетьман Ю.А.

Руководитель: в.н.с. Стефанович С.Ю., д.х.н. проф. Лазорьяк Б.И.

Современный уровень развития микро и оптоэлектроники требует использования новейших научных достижений и высокотехнологичных разработок, в том числе и материаловедческих. Большое многообразие создаваемых электронных систем и приборов делает затруднительным применение ограниченного круга функциональных материалов. Требуются новые материалы, удовлетворяющие конкретным свойствам и применению в технологическом производстве.

Такую важную роль играют сегнетоэлектрические материалы и нелинейно-оптические кристаллы на основе ванадата кальция со структурным типом природного минерала витлокита.

В ходе данной работы были получены твердофазным методом и охарактеризованы следующие витлокитоподобные серии: $Ca_9Bi_{1-x}(CaNa)_x(VO_4)_7$, $Ca_9Bi_{1-x}(CaK)_x(VO_4)_7$ и

$\text{Ca}_9\text{Bi}_{1-x}(\text{CaLi})_x(\text{VO}_4)_7$, где $x=0.167, 0.33, 0.5$. Данные серии ванадатов были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), методом генерации второй гармоники лазерного излучения (ГВГ).

Метод РФА показал, что все составы изоструктурны минералу витлокиту и параметры ячейки линейно зависят от отношения Na/Bi , K/Bi и Li/Bi .

Исследования методом ГВГ проводились при комнатной температуре и показали, что данные составы, как и предполагалось, не обладают центром симметрии. При снятии температурных зависимостей обнаружить точку фазового перехода не удалось, т.к. при данных высоких температурах наблюдается засветка прибора. Сигнал ГВГ наибольшей интенсивности наблюдается для составов с малым содержанием натрия, калия и лития. При увеличении концентрации щелочных металлов величина сигнала ГВГ уменьшается.

ДСК показала наличие фазового перехода второго рода. Температуры фазового перехода для одинаковых серий твердых растворов лежат в узком интервале.

Разработка материала биполярных пластин фосфорно-кислых топливных элементов.

Барисов И.А.

Руководитель: к.х.н. в.н.с. Архангельский И.В.

В настоящее время углерод-полимерные и углерод-углеродные композиционные материалы широко используются при изготовлении биполярных пластин топливных элементов. Для каждого типа топливных элементов существует набор критических параметров, характеризующих свойства биполярных пластин, в частности, для фосфорно-кислых топливных элементов – это электрохимическая стойкость, электропроводность и прочностные характеристики.

В настоящей работе представлены результаты по методике изготовления углерод-полимерных композитов на основе фенолформальдегидной смолы резольного типа и очищенного мелкокристаллического графита в качестве наполнителя и последующего получения углерод-углеродных композитов путём карбонизации в вакууме.

На первом этапе были получены серии образцов с различным соотношением углерод/полимерное связующее методом горячего прессования (давление 200 атм., температура 147-170°C).

По результатам определения удельной электропроводности и прочностных испытаний полученных образцов были установлены экспериментальные зависимости состав-свойство. В соответствии с этим, была выделена область оптимальных составов, имеющие удовлетворительные характеристики по таким критическим параметрам, как электропроводность и прочность на изгиб. Следует отметить наличие особой точки, лежащей в области оптимальных составов и имеющей наилучшие характеристики по электропроводности, прочности, плотности.

На следующем этапе работы были получены углерод-углеродные композиты методом карбонизации в вакууме по взятой из литературных данных температурной программе. Также было проведено исследование кинетики процесса карбонизации углерод-полимерной композиции на основании данных термогравиметрических и хромато-масс-спектрометрических экспериментов с целью определения оптимального температурного режима отжига реального объекта. В результате было выявлено несоответствие проведённой карбонизации оптимальным температурным условиям. Несмотря на данное обстоятельство, синтезированные образцы обладали удовлетворительными характеристиками по заявленным в работе критическим параметрам.

В дальнейшем планируется карбонизация углерод-полимерных композитов в соответствии с рассчитанными оптимальными температурными условиями и последующим пироуплотнением в атмосфере метана при 1000°C.

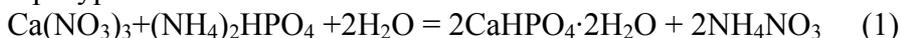
Резорбируемая керамика на основе фосфатов кальция

Шехирев М.А.

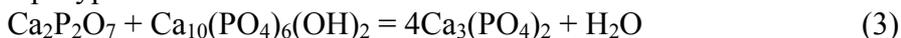
Руководители: к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., к.х.н., доц. Путляев В.И.

Неотъемлемой частью передовых исследований в области материаловедения, биологии и медицины является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция. Современные методики лечения требуют от биоматериалов быстрого растворения в организме и замещение имплантата костной тканью (биорезорбируемость). Чистый гидроксиапатит (ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), активно используемый ранее, является биорезистивным материалом, т.е. он сопротивляется растворению в организме при имплантации, поэтому в настоящий момент многие исследования направлены на изучение других, более резорбируемы фосфатов кальция как в качестве однофазных материалов, так и в виде композитов. Среди наиболее изученных и широко применяемых резорбируемых можно отметить материалы на основе трехкальциевого фосфата (ТКФ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), и на основе биостекол. Пирофосфат кальция (ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а также керамические композиционные материалы, содержащие ПФК, в качестве биоматериала в литературе рассмотрены недостаточно.

Целью данной работы являлось получение керамических однофазных и композиционных материалов на основе ПФК. ПФК получали термической обработкой синтезированных (реакция 1) порошков брусита ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) или монетита (CaHPO_4) в соответствии с реакцией (2), поэтому одной из задач работы было изучение влияния условий синтеза из растворов (1) и условий проведения реакции (2) на размеры частиц брусита, монетита и ПФК. Выявлено, что для уменьшения размера частиц ПФК необходимо использовать синтез брусита из концентрированных растворов ($[\text{Ca}^{2+}] = 2 \text{ M}$) и быстрое нагревание до температуры 600°C .



Композиционные материалы получали из смесей ГАП/ПФК. При термообработке данных смесей протекает твердофазная реакция (3) с образованием трехкальциевого фосфата. В связи с этим второй задачей являлось изучение термического поведения смеси ГАП/ПФК и выявление закономерностей протекания твердофазной реакции (2) в интервале температур $700 - 800^\circ\text{C}$.



Третьей задачей работы явилось исследование микроструктуры получаемых керамических материалов и композитов, а также влияние способа получения порошка ПФК на микроструктуру материала. Выявлено бимодальное распределение зерен по размерам в композиционном материале на основе ПФК/ТКФ. Увеличение размера частиц ПФК в исходной смеси приводит к уменьшению плотности прессовок и, как следствие, к увеличению пористости получаемого композита.

Таким образом, определены условия подготовки порошка пирофосфата кальция, пригодного для изготовления резорбируемых двух- (ПФК/ТКФ) и трехфазных (ПФК/ТКФ/ГАП) композиционных материалов. Получена резорбируемая керамика на основе ТКФ с размером зерна не превышающим 300 nm .

Публикации студента:

1. Сафронова Т.В., Стеклов М.Ю., Путляев В.И., Шехирев М.А., Синтез Na-замещенный Ca-дефицитный карбонатгидроксиапатит для получения керамических материалов // **Конструкции из композиционных материалов**, 2006, №4, с34-39.
2. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Керамические материалы на основе гидроксилатапата, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов // **Неорганические материалы**, 2007, №8, с.1005-1014

3. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Дисперсные системы в технологии керамики на основе гидроксипатита кальция* // **Стекло и керамика**, 2007 №1, с.21-25.
4. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу* // **Стекло и керамика**, 2007, №3, с.31-35.
5. Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Нанокерамика на основе гидроксипатита кальция* // **Конструкции из композиционных материалов**, 2007, №1, с.22-31.
6. Safronova T.V., Putlayev V.I., Veresov A.G., Kuznetsov A.V., Shekhirev M.A., Agahi K.G., *Biocompatible Ceramics for Implants Based on Calcium Phosphates* // **Proc. Of MRS Fall, Symposium E "Nanofunctional Materials, Nanostructures and Novel Devices for Biological and Chemical Detection"**, Vol. 0951, E12-31.
7. Safronova T.V., Putlayev V.I., Belyakov A.V., Shekhirev M.A., *Sintering of HAp precipitated from solutions containing ammonium nitrate and PVA* // **Mater.Res.Soc.Symp.Proc.**, «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.
8. Safronova T.V., Putlayev V.I., Kuznetsov A.V., Shekhirev M.A., *Multiphase ceramics based on calcium phosphates* // **Book of abstracts of 7th International Conference Solid State Chemistry**, Pardubice Check Republic, 24-29 Sept. 2006, P. 187-188.
9. Шехирев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Авраменко О.А., Вересов А.Г., *Влияние параметров синтеза гидроксипатита на свойства порошкового материала.* // **Демидовские чтения**, «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики», Москва, ФИАН, 25-28 февраля 2006. стр 305-306.
10. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., Стеклов М.Ю., Корнейчук С.А., Сергеева А., *Порошки на основе фосфатов кальция, содержащие сопутствующий продукт синтеза.* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 23-28 сентября 2007, стр 421.
11. Шехирев М.А., *Керамические материалы на основе гидроксипатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов.* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 3-4 июля 2006. стр 138.
12. Шехирев М.А., *Синтез и исследование Zn-замещенного гидроксипатита.* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция Факультета Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.** Москва, 23 января 2007. стр. 63-64.
13. Шехирев М.А., *Керамические материалы на основе гидроксипатита, синтезированного из растворов различной концентрации исходных реагентов.* // **XVI Менделеевская конференция молодых ученых**, Уфа, 24-28 апреля 2006, стр. 33-34.
14. Шехирев М.А., *Керамические материалы на основе гидроксипатита, синтезированного в присутствии поливинилового спирта.* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 23-27 апреля 2007, стр. 48.
15. T.V.Safronova, V.I.Putlayev, M.A. Shekhirev, *Hydroxyapatite ceramics manufactured from precipitated powders* // **Book of Abstracts Structural Chemistry of Partially ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites**, Saint-Petersburg, Russia, June 27-29, 2006.
16. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Перцов А.В., *Дисперсные системы в технологии тонкой функциональной керамики* // **Международная конференция-школа Коллоидные системы. Свойства, материалы, применение**, Одесса, 28 августа-1 сентября 2006 г, стр. 61-62.
17. Шехирев М.А., *Получение композиционного материала на основе гидроксипатита и пирофосфата кальция* // **XV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, Москва, 8-11 апреля 2008.

18. Шехирев М.А., *Синтез и исследование Zn-замещенного гидроксипатита* // XIV международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007», Москва, 11-14 апреля 2007.
19. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., Авраменко О.А., Третьяков Ю.Д., *Способ получения керамических материалов на основе фосфатов кальция. // Заявка на изобретение №2006118638 от 30.05.2006*, получено положительное решение.

Исследование кинетики окисления твердых растворов на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Меледин А.А.

Руководители: к.х.н. Кнотько А.В., к.х.н. Гаршев А.В.

Соединения на основе твердых растворов со структурой $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ представляются наиболее перспективными для изготовления токовыводов сверхпроводящих магнитов главным образом благодаря своей высокой пластичности и нетоксичности, по сравнению со сверхпроводниками с более высокой T_c . Для практического применения сверхпроводников упомянутого типа необходимо решение проблемы критического тока, связанной с задачей увеличения силы пиннинга магнитного потока, в частности путем формирования в сверхпроводящей матрице различных микроструктурных дефектов. Наиболее перспективным представляется создание в матрице сверхпроводника мелкодисперсных включений других фаз, образующихся при распаде пересыщенного твердого раствора. При этом как сами частицы вторых фаз (если их размер достаточно мал и межфазовая граница является атомно-гладкой), так и область искаженной кристаллической решетки сверхпроводника вокруг выделения, могут служить эффективными центрами пиннинга. Кроме того, представляется интересной возможность получения в процессе распада пространственно упорядоченных выделений с ориентацией, оптимальной для пиннинга магнитного потока. Подобная микроструктура может быть реализована, например, в результате эвтектоидного или спинодального распада. В силу высокой подвижности кислорода, по сравнению с катионной подвижностью, распад пересыщенного твердого раствора можно ускорить использованием метода внутреннего окисления соединений с частичным замещением висмута на свинец. Управлять скоростью окисления при этом можно дополнительным гетеровалентным замещением ЩЗЭ на РЗЭ.

Для практического применения этого метода образования центров пиннинга важно исследование кинетики образования окисленных фаз. Наиболее эффективным методом исследования данного процесса является РФА при температуре его протекания. Целью данной работы является исследование кинетики образования окисленной фазы в твердых растворах на основе $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, а также возможности применения данных процессов для увеличения токонесущей способности этих сверхпроводящих материалов. В соответствии с указанной целью в работе решались следующие задачи: определение температуры, при которой происходит образование окисленной фазы; исследование скорости образования окисленной фазы при заданной температуре; исследование влияния дополнительного гетеровалентного замещения кальция на РЗЭ.

В данной работе исследовались образцы состава $\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (где $\text{M} - \text{Y, Nd, La}$; $x=0.2, 0.4$), синтезированные керамическим (из плава нитратов) методом. Для полученных образцов с помощью высокотемпературного рентгенофазового анализа был определен температурный интервал начала формирования окисленной фазы ($\sim 520-560^\circ\text{C}$). Также было проведено исследование кинетики образования окисленной фазы ($\sim 550^\circ\text{C}$), показавшее, что образование окисленной фазы, вероятно, происходит в две стадии: быстрой, которая проходит менее 2 часов, и медленной, с линейной зависимостью степени превращения от времени. Было показано, что частицы выделяемой окисленной

фазы имеют размер порядка 20 нм (\approx длине когерентности сверхпроводника, что наиболее эффективно в качестве центров пиннинга магнитного потока).

Размер и форма частиц, а также элементный состав контролировался с помощью растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Распределение окисленной фазы в частицах вещества исследовалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Также было произведено измерение температурной зависимости магнитной восприимчивости и полевой зависимости намагниченности.

Публикации студента:

1. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.А. Меледин, В.И. Челпанов, О.А. Сызганцева, Д.Д. Зайцев, В.И. Путляев. *Окисление твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с двойным гетеровалентным катионным замещением*. **Неорганические материалы**, 2006, Т. 42, N 8, С. 1011 – 1016.
2. Меледин А.А., Челпанов В.И. *Синтез Pb-Содержащих твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением*. Материалы XII Международной конференции студентов аспирантов и молодых ученых «**Ломоносов**», Москва, 12-15.04.2005, стр. 447-448.
3. А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, А.А. Меледин, В.И. Челпанов, О.А. Сызганцева, В.И. Путляев. *Микроструктурный эффект окисления Pb – содержащих твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$* . Тезисы докладов **XIV Российского симпозиума по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел**, Черноголовка, 30.05 - 03.06.2005, стр. 116 - 117.
4. A.V. Garshev, A.V. Knotko, M.N. Pulkin, D.I. Kirdyankin, V.I. Chelpanov, A.A. Meledin, V.I. Putlayev. *Effect of Pb-doping on microstructure and properties of Sr-hexaferrite*. Abstracts of **10th European conference on solid state chemistry**, Sheffield, 29.08 – 01.09.2005, p. P084.
5. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Челпанов В.И., Меледин А.А., Путляев В.И. *Внутреннее окисление ряда оксидных твердых растворов как метод создания нанокмозитов на их основе*. Тезисы международной конференции «**Современное материаловедение: достижения и проблемы**», Киев, Украина, 26 – 30.09.2005, стр. 723 – 724.
6. Меледин А.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением ($Sr_{1-x-y}Pb_xLa_yFe_{12}O_{19}/Sr_{1-x-y}Pb_xLa_yCo_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}/Sr_{1-x}Pb_xLa_yFe_{12-y}O_{19}$)*. Тезисы V-я школы-семинара «**Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**», Звенигород, 18-22.11.2005, стр. 52
7. Меледин А.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co*. Москва 12– 15.04. Сборник тезисов XIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «**Ломоносов-2006**» стр. 443-444
8. A.V. Knotko, A.V. Garshev, A.A. Meledin, V.I. Chelpanov, E.A. Smirnov, D.D. Zaytsev, V.I. Putlayev, A.I. Kuklin. *Synthesis by the internal oxidation reaction of the nanocomposites “magnetic M-hexaferrite matrix – nonmagnetic inclusion” for control of the its magnetic properties*. Abstracts of Topical Meeting of the European Ceramic Society "**Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**", St.-Peterburg, 27-29.06.2006, p. 57-58.
9. А.В. Кнотько, Е.А. Смирнов, В.И. Челпанов, А.А. Меледин, А.В. Гаршев, В.И. Путляев, А.И. Куклин. *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твердых растворов на основе M-гексаферрита*. Тезисы докладов VI Международной научной конференции "**Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии**", Кисловодск, 17-22.09.2006, стр. 64.

10. Меледин А.А., Гаршев А.В., Кнотко А.В. Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co. Тезисы VI-я школы-семинара «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», Москва, 24-26.11.2006, стр. 18
11. Меледин А.А. Синтез и исследование Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением. Сборник тезисов XIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2007» стр. http://lomonosov-msu.ru/2007/21/Meledin_Alex.pdf
12. A.V. Knotko, A.V. Garshev, A.A. Meledin, V.I. Putlayev. *Microscopical study of processes at the thermal treatment of the basaltic glass fibers*. Abstracts of the conference “**Electron Microscopy and Multiscale Materials Modeling**”, Moscow, 3-7.09. 2007, p. 49.
13. Кнотко А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Смирнов Е.А., Кирдянкин Д.И., Давыдова И.Б., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твердых растворов*. Тезисы докладов международной конференции “**HighMatTech-2007**”, Киев, Украина, 15-19.10.2007, стр. 250.
14. Меледин А.А., Кнотко А.В., Гаршев А.В. Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co. Москва 12 – 15.04. Сборник тезисов XIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2008» ХИМИЯ Москва 08-11.04.2006 г. стр. 341.

Синтез и свойства катодного материала на основе $LiFePO_4$

Астафьева К.И.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Метлин Ю.Г.

В последнее время фосфаты состава $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn, Co$ и Ni) со структурой оливина представляют существенный интерес в качестве активного материала для перезаряжаемых литий-ионных источников тока. Из них наибольший интерес представляет $LiFePO_4$ благодаря достаточно высокой емкости (170 мАч/г), низкой стоимости реагентов и их экологической безопасности. Кроме того, он наиболее химически, термически и электрохимически стабилен среди семейства фосфооливинов.

Однако существенным недостатком этой фазы является ее низкая электропроводность, из-за чего диффузия ионов лития через границу раздела $LiFePO_4/FePO_4$ затруднена. Для решения этой проблемы существуют два подхода:

- электронную проводимость повышают либо покрывая частицы оливина электропроводящим слоем металла или углерода, либо допируя $LiFePO_4$ другими катионами (замещение железа на медь, цирконий и т.п.);
- сокращают диффузионные пути для лития минимизированием размера частиц $LiFePO_4$ за счет использования химических методов синтеза.

Цель нашей работы - разработка трех методов получения субмикронных порошков композита $LiFePO_4$ /углерод: криохимического и гидротермально-микроволнового методов, а также метода пиролиза аэрозоля.

При криохимическом методе синтеза и синтезе с использованием приема пиролиза аэрозоля фосфат лития-железа $LiFePO_4$ образуется из кислого раствора прекурсоров (рН $\approx 3,5$), который готовили, растворяя карбонильное железо в рассчитанном количестве азотной кислоты, добавляя затем в полученный раствор аскорбиновую кислоту (для стабилизации железа в двухвалентном состоянии) и стехиометрические количества карбоната лития и дигидрофосфата аммония. Аскорбиновая кислота в результате термического разло-

жения прекурсоров в инертной атмосфере пиролизалась с образованием аморфного углерода.

Напротив, при гидротермально-микроволновом синтезе, помимо природы компонентов смеси прекурсоров (изучены LiNO_3 , Li_2CO_3 , LiOH , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, аскорбат железа, соль Мора, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и их соотношения (от 1:1:1 до 3:1:1), на образование однофазного LiFePO_4 влияет величина pH раствора. Однофазный продукт образуется лишь из растворов с близкой к нейтральной величиной pH.

Образцы охарактеризованы с использованием методов РФА, СЭМ, БЭТ и лазерным дифракционным микроанализом. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии частицы, полученные методом пиролиза аэрозоля, имеют сферическую форму и средний диаметр порядка 400-600 нм. Частицы, полученные криохимическим методом, сильно агрегированы, однако после одночасового помола в мельнице средний размер частиц уменьшился от 6,0 до 1,5 мкм. Образцы, синтезированные гидротермально-микроволновым методом, представляют сильно агрегированные частицы размером около 10 мкм. Для уменьшения размеров частиц были использованы ПАВ - цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400). Использование ЦТАБ'а не привело к уменьшению размеров частиц, тогда как применение полиэтиленгликоля позволило варьировать морфологию частиц.

Также были измерены кривые разряда-заряда некоторых образцов. Емкость композита LiFePO_4/C , полученного криохимическим методом, составила 50 мАч/г.

Публикации студента:

1. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. *Исследование физико-химических свойств и смешанной электронно-ионной проводимости композитной керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$* // **Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»**, 2007. № 1(45), с.57-64.
2. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. *Транспортные и физико-химические свойства композитной керамики в системе $\text{ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$* // **Электрохимия**. 2007. Т. 43, №4, с.412-419.
3. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+\text{Bi}_2\text{O}_3)$* // **Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука-Производство-Технологии-Экология»**, Киров, ВятГУ. 2005. Т.2, с.49-51.
4. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д. *Особенности смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4+x\text{Bi}_2\text{O}_3)$* . // **Доклады РАН**. 2005. Т.402, № 5, с.630-632.
5. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3)$* . // **XVI Менделеевская конференция студентов-химиков 2005-2006**. Уфа. 2006. С.14-15.
6. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Синтез и свойства катодного материала на основе LiFePO_4* . // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, секция «Фундаментальное материаловедение». Москва, МГУ. С.7.
7. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Получение оксидной пористой керамики из ZrO_2* . // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, секция «Фундаментальное материаловедение». Москва, МГУ. С.5.
8. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3)$* . // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, секция «Фундаментальное материаловедение». Москва, МГУ. С.397.
9. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $\text{ZrO}_2/(\text{Bi}_2\text{CuO}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3)$* . // **Международная научная**

- конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005», секция «Фундаментальное материаловедение», Москва, апрель 2005, с. 399-400
10. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4-Bi_2O_3)$* . // III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике, Москва, июль 2006, с. 140-141
 11. Nikolay V. Lyskov, Yuri G. Metlin, Ksenia I. Astafyeva and Yuri D. Tretyakov. *Mixed conductivity in $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+Bi_2O_3)$ composites.*// **International Conference on Solid State Ionics (SSI-15). Baden-Baden, Germany, July 17 - 22, 2005, P-461.**
 12. Nikolay V. Lyskov, Yuri G. Metlin, Ksenia I. Astafyeva and Yuri D. Tretyakov. *Distinctive features of mixed electron-ionic conductivity in $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$ composites.*// **10th European Conference on Solid State Chemistry. Sheffield, United Kingdom, August 29 – September 1, 2005, P015, p.79.**

Синтез биорезорбируемых композитов на основе фосфатов кальция

Стенук А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Путляев В.И.

Костная ткань представляет собой биокомпозит на основе органических и неорганических соединений, причем неорганическая составляющая охватывает 60-70% вес. Химический состав включает в себя в основном гидроксипатит (ГАП), содержащий карбонат-ионы и в меньшей степени ионы магния, натрия.

В настоящей работе получены композиционные биоматериалы по технологии химического связывания. В качестве вяжущего компонента таких материалов был выбран аморфный фосфат кальция (АФК), а в качестве армирующих фаз композитов выступали $CaCO_3$, β -ТКФ, ГАП. Комбинации различных составляющих после взаимодействия с АФК образуют вязкий, пастообразный материал, который после термической обработки в водной среде (в частности, содержащей ионы HPO_4^- и CO_3^{2-}) формирует прочный продукт на основе ГАП.

Аморфный фосфат кальция был получен осаждением из водных растворов $Ca(NO_3)_2$ (0,5 М) и $(NH_4)_2HPO_4$ (0,5 М) при 10°C и pH = 11,5; для ингибирования перехода АФК → ГАП был использован пиррофосфат натрия в количестве 10 вес. %:



Примесь нитрата аммония удаляли промыванием осадка АФК дистиллированной водой при 10°C и pH = 11. Для стабилизации АФК и предотвращения гидролиза порошки были подвергнуты сублимационному обезвоживанию в течение 24 часов.

Формование цилиндрических образцов проводили путем одноосного одностороннего прессования пасты, затворенной водой, которое проводилось при нагрузке 200 МПа. С целью последующей консолидации образцы выдерживались в воде и при 80°C в течение 3 часов; соответствующий процесс отвечает реакции:



С учетом доли армирующей фазы (ГАП, $CaCO_3$, β -ТКФ) стехиометрия композитов отвечала соотношению Ca : P = 1,67 или 1,60.

Для имитации структуры костной ткани композит армировали волокнами кетгута диаметром 100 мкм, покрытых слоем желатины. Пористость материала обеспечивалась частицами Na_2HPO_4 с размером не более 500 мкм. По результатам растровой электронной микроскопии в случае армирования ГАП была получена смесь крупнокристаллического (~1-2 мкм) и нанокристаллического (30-50 нм) апатита. По данным РФА композиты со-

стоят из 2 фаз: ГАП и высокорезорбируемой фазы на основе витлокита или карбоната кальция. В случае армирования волокнами кетгута происходил сдвиг максимумов поглощения в ИК-спектрах соответствующих фосфатным группам гидроксилатапата, что свидетельствовало о химическом связывании образовавшегося ГАП с кетгуттовым волокном.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены прекурсоры стабилизированного лиофилизацией аморфного фосфата кальция без примесей цитотоксичных нитрат-ионов. При взаимодействии АФК и различных карбонат- и фосфатсодержащих компонентов образуются двухфазные биокомпозиты с различной степенью резорбируемости. Были получены пористые биокомпозиты со структурным упрочнением волокнами кетгута, имитирующие нативную костную ткань с механическими параметрами близкими к природной кости.

Публикации студента:

1. Степук А.А., Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Влияние анионов NO_3^- , CH_3COO^- и Cl^- на морфологию кристаллов гидроксилатапата кальция* // Доклады Академии Наук, 2007, том 412, №1, с. 11-14.
2. Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I. *On calcium phosphate biocements* // **J. Phys.: Condens. Matter**, 2007, 19, 395004.
3. Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I. *TCP-based biocements* // **Proceedings of the International conference Nanoscience & Nanotechnology 2006**, Mondragone, Italy, pp. 76-79.
4. Veresov A., Stepuk A., Kuznetsov A., Putlyayev V., Kuznetsov V. *Strength of calcium phosphate cements* // **MRS Symposium Proceedings 2007**, vol.975, pp. 181-184.
5. Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I. *Hydroxyapatite - catgut composite as a prospect bone implant* // **Tissue Engineering**, 2007, vol. 13(6), pp. 1367-1392.
6. Степук А.А., Вересов А.Г. *Синтез гидроксилатапата $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ методом осаждения: влияние анионов Cl^- , NO_3^- и CH_3COO^- на микроморфологию порошков* // «Ломоносов-2005», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, МГУ, Москва.
7. Степук А.А., Вересов А.Г. *Кальцийфосфатные цементы на основе $\alpha-Ca_3(PO_4)_2$* // **III Школа конференция молодых ученых по химической синергетике**, ИОНХ РАН, июль 2006, стр. 133-134.
8. Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I. *Calcium phosphate biocements* // **Prioritățile chimiei pentru o dezvoltare durabilă**, Bucharest, 26-27 october 2006, p.74.
9. Stepuk A.A., Veresov A.G., Putlyayev V.I. *Hydroxyapatite - catgut composite as a prospect bone implant* // **Proceedings of 17th Interdisciplinary Research Conference on Biomaterials**, Oxford 2007, p.102.
10. Степук А.А., Путляев В.И. *Синтез биорезорбируемых композитов на основе фосфатов кальция* // «Ломоносов-2008», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2008, МГУ, Москва.

Получение текстурированных магнитных материалов на основе высокодисперсного гексаферрита стронция

Вишняков Д.А.

Руководители: к.х.н., ассистент Зайцев Д.Д., д.х.н., доцент Казин П.Е.

Магнитотвердые гексаферриты М-типа характеризуются высокой магнитокристаллической анизотропией, химической стабильностью и относительной дешевизной. Они являются перспективными материалами для создания устройств с высокой плотностью записи и постоянных магнитов. Одним из способов получения мелкодисперсных гексаферритов является кристаллизация стеклообразного оксидного предшественника при его термической обработке. При этом образуются однодоменные магнитные частицы, имею-

шие размеры в нано- и субмикронном диапазоне и характеризующиеся высокой коэрцитивной силой. Этот метод позволяет получать неагрегированные монокристаллические частицы гексаферрита, распределенные в немагнитной матрице. Размеры и форма образующихся частиц зависят от состава исходного стекла и условий термообработки, что позволяет контролировать морфологию материала и его магнитные свойства. Сформированные частицы могут быть легко выделены в виде высокодисперсного порошка путем растворения матрицы.

В последнее время были достигнуты определенные успехи в области получения однодоменных частиц гексаферрита. Таким образом, открываются возможности получения различных структур на их основе, например, магнитных покрытий.

Текстурирование магнитных материалов на основе гексаферрита стронция может привести к значительному улучшению магнитных характеристик, например, увеличению остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и, как следствие, плотности магнитной энергии.

Существует достаточное количество методов получения ориентированных материалов из анизотропных частиц. Одним из наиболее простых и удобных методов получения покрытий и пленок является метод прокатки. Частицы гексаферрита имеют пластинчатую форму, и, ввиду этого, появляется возможность их ориентирования при продольных воздействиях. Также можно изменять условия прокатки, использовать различные подложки, пластификаторы, воздействовать температурой.

Другим перспективным методом получения текстурированных материалов на основе гексаферрита стронция является осаждение взвешенных частиц коллоидного раствора под действием магнитного поля с дальнейшим испарением растворителя.

Для синтеза стекол были выбраны следующие составы: $9\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-8\text{B}_2\text{O}_3$ (1), $25\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-12\text{B}_2\text{O}_3$ (2), $13\text{SrO}-5,5\text{Fe}_2\text{O}_3-4,5\text{Al}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$ (3). Аморфизацию проводили быстрой закалкой оксидного расплава, полученного в печи. Стеклокерамические композиты синтезировали при помощи термической обработки полученных предшественников при температуре $600-950^\circ\text{C}$. Путем обработки стеклокерамики 3% раствором соляной кислоты выделяли частицы гексаферрита стронция в виде порошка. Покрытия получали методом прокатки порошка на подложках. В качестве подложек использовались пластины из меди и алюминия. Для последующего исследования покрытия механически отделяли от подложек. Были изучены фазовый состав, микроструктура и магнитные свойства полученных образцов.

Публикации студента:

1. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Vishnyakov D.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic glass-ceramics in the system $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$* // **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2006, v. 300, № 1, p. 473-475.
2. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А. *Исследование фазовых соотношений в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, №1, с. 135-136.
3. Вишняков Д.А., Трусов Л.А. *Синтез стеклокерамики в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ и исследование фазовых соотношений в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2005»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
4. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2005»**, Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2005, Москва, МГУ.
5. Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., *Исследование фазовых соотношений в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ и синтез магнитной стеклокерамики в системе $\text{SrO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$* // **Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, ноябрь 2005, Звенигород.

6. Трусов Л.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Петров Н.А. *Синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», ноябрь 2005, Звенигород.
7. Вишняков Д.А., Трусов Л.А. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // Международная научная конференция «Ломоносов-2006», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва, МГУ.
8. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитных материалов в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // Международная научная конференция «Ломоносов-2006», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2006, Москва, МГУ.
9. Вишняков Д.А. *Синтез магнитных нанокмпозитов, содержащих гексаферрит стронция* // XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых, апрель 2006, Уфа.
10. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е. *Синтез магнитных нанокмпозитов, содержащих гексаферрит стронция* // I Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике, июль 2006, Москва, МГУ.
11. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А. *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // Междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов», октябрь 2006, Москва, МГУ.
12. Вишняков Д.А., Гравчиков Е.А., Зайцев Д.Д. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», ноябрь 2006, Москва.
13. Гравчиков Е.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д. *Синтез частиц гексаферритов стронция и бария из легкоплавких оксидных стекол* // VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», ноябрь 2006, Москва.
14. Vishnyakov D.A., Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. *Phase relations in the system SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007), July 2007, Suzdal.
15. Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Получение текстурированных материалов на основе высокодисперсного гексаферрита стронция* // Международная научная конференция «Ломоносов-2008», Секция «Фундаментальное материаловедение», апрель 2008, Москва, МГУ.

Синтез и свойства новых материалов для литиевых батарей на основе V₂O₅

Семенов Д.А.

Руководители: асп. Иткис Д.М., к.х.н. Кулова Т.Л.

В связи с бурным развитием портативной и медицинской электроники сегодняшний рынок остро нуждается в новых возобновляемых источниках питания, главными качествами которых будут производительность и доступность. Особые перспективы имеют материалы, способные работать в экстремальных внешних условиях, а так же материалы, которые могут быть мягко нанесены методами прямой печати в произвольном месте и произвольного размера. Так же совершенно ясно, что материалы такого рода должны обладать выдающимися характеристиками и конкурировать с широким спектром созданных коммерческих продуктов.

Основной целью настоящей работы был поиск новых систем и новых материалов для возможности их применения в качестве электродных материалов химических источников тока, сочетающих ряд важнейших характеристик, таких как рекордные электрохимические свойства, функциональная привлекательность и доступность.

Так для решения этой задачи были выбраны методы синтеза, реализуемые в промышленности - это гидротермальный синтез и высокотемпературная обработка, а так же методы «мягкой химии» для химической модификации объектов.

В работе синтезированы новые материалы для использования в качестве катодов химических источников тока - одномерные структуры на основе поливанадатов, а так же их производные - слоистые гибридные молекулярные бронзы, содержащие органические молекулы-окислители.

Для синтеза одномерных кристаллов была применена гидротермальная обработка поливанадата содержащего ион металла в межслоевом пространстве. Внедрение органического компонента производилось из водно-спиртового раствора соответствующей соли.

В работе были синтезированы молекулярные бронзы (гибридные органо-неорганические материалы) содержащие полианилин, тетрагидрофульвален и бензидин в межслоевом пространстве. Образование молекулярных бронз подтверждено данными ИК-спектроскопии. Было отмечено значительное улучшение электрохимических характеристик по сравнению с исходной слоистой матрицей поливанадата. Синтезированы и исследованы ультрадисперсные соединения поливанадатов. Показано влияние проводящей матрицы. Полученные материалы исследованы различными методами анализа, показывающими их функциональность и пути применения.

Публикации студента:

1. Ekaterina A. Pomerantseva, Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Yuri D. Tretyakov *Using electrochemically-active H-form whiskers of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ manganites crystals with tunnel structure for a new composite cathode materials based on xerogels vanadium pentoxide* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEЕ**, 2007, 1(45), p 51–56.
2. D.V.Pyorishkov, A.V.Grigoryeva, D.A.Semenenko, E.A.Goodilin, V.V.Volkov, K.A.Dembo, Yu.D.Tretyakov *Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel* // **Dokladi Chem**, 2006, 406(1), p. 9–13.
3. Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Yuri D. Tretyakov *Preparation of new cathode materials based on xerogels vanadium pentoxide, reinforced by whiskers of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ of the tunnel with crystal structure* // **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 2008, 1.
4. Dmitrii A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Ekaterina A. Pomerantseva, Alexander G. Veresov, Yuri D. Tretyakov *Flexible cathode materials based on V_2O_5 xerogels reinforced with electroactive $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers* // **Mendeleev Commun.**, 2007, 17, p. 1–3
5. T. L. Kulova, A. M. Skundin, S. B. Balakhonov, D. A. Semenenko *Study of electrochemical lithium incorporation to whisker structure based on barium–vanadium bronze BaV_8O_{21}* // **Protection of Metals**, 2008, 44, 1, p. 39.
6. D. A. Semenenko, T. L. Kulova, A. M. Skundin, M. G. Kozlova, E. A. Pomerantseva, A. V. Grigorieva, E. A. Goodilin, Yu. D. Tretyakov *Electrophysical properties of V_2O_5 xerogels with lithium embedding as a function of the synthesis process* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEЕ**, 2007, 4(48), p 82–86.



Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете Наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Тогда степень бакалавра получили 4 человека. В 2007 году было защищено 16 бакалаврских работ по специальности 020900 - «химия, физика и механика материалов», выполненных на химическом факультете МГУ.

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

В состав Государственной Аттестационной комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического факультета, а также представители институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов.

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

Ежегодно Государственная Аттестационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Дипломные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме дипломных работ.

Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.

	2007	2008
Общее число студентов на 4 курсе	17	19
Число студентов, имеющих публикации	14	19
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47
Число оценок «отлично»	11	
«хорошо»	4	
«удовлетв.»	1	
Число работ, отмеченных ГАК	3	
Число дипломов с отличием	8	

В 2007 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены работы на соискание степени бакалавра Веряевой Елены Сергеевны, Ляпиной Ольги Александровны, Цымбаренко Дмитрия Михайловича.