

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.....	2
График защит бакалаврских работ 2010 г.	5
Процедура защит бакалаврских работ	5
Состав Государственной Аттестационной Комиссии по специальности 020900 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2010 г.....	6
Расписание защит квалификационных работ.....	7
Аннотации квалификационных работ	11
Именной указатель	43

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Впервые защиты квалификационных бакалаврских работ на факультете Наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова были проведены в июне 2006 года. Тогда степень бакалавра получили 4 человека. В 2007 году было защищено 16, в 2008 году было защищено 19, а в 2009 году была защищена 21 бакалаврская работа по специальности 020900 - «химия, физика и механика материалов». Квалификационные работы на соискание степени бакалавра выполняются в различных лабораториях химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова и в институтах Российской академии наук.

Как правило, работа на соискание степени бакалавра включает в себя синтез нового материала (химическая часть), исследование его функциональных свойств, например, механических, электрофизических, магнитных и 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 и физического факультетов, Института механики МГУ, 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.

В 2009 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены квалификационные работы на соискание степени бакалавра Харламовой Марианны Вячеславовны, Слесарева Александра Сергеевича, Лукацкой Марии Романовны, Козлова Андрея Александровича, Тарасова Алексея Борисовича.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

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

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

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

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

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

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

Точное название работы, 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 дипломных 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 месяц 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 $AgTlTe_2$ 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 ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2010 г.

17 июня 2010, четверг

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

11.05 – 12.35 Защиты дипломных работ

12.35 – 13.05 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.05 – 14.35 Защиты дипломных работ

14.35 – 15.00 Обсуждение работ и голосование

15.00 – Объявление результатов

18 июня 2010, пятница

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.00 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 14.55 Обсуждение работ и голосование

14.55 – Объявление результатов

19 июня 2010, суббота

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.25 Обсуждение работ и голосование

14.25 – Объявление результатов

21 июня 2010, понедельник

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК и студентов)

13.00 – 14.30 Защиты дипломных работ

14.30 – 15.00 Обсуждение работ и голосование

15.00 – Итоговое объявление результатов. Поздравление и награждение бакалавров.

Заключительное слово председателя ГАК и декана ФНМ.

ПРОЦЕДУРА ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ:

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

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ 020900 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2010 году**

1.	Тананаев Иван Гундарович – председатель	чл.-корр. РАН, доктор химич. наук, профессор, ИФХЭ РАН
2.	Бузник Вячеслав Михайлович	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова (ИМЕТ РАН)
3.	Осико Вячеслав Васильевич	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, директор НЦЛМТ ИОФАН
4.	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, декан ФНМ МГУ
5.	Бойнович Людмила Борисовна	чл.-корр. РАН, доктор физ.-мат. наук, г. н. с. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН
6.	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
7.	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
8.	Мешалкин Валерий Павлович	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, директор МИ-ЛРТИ, зав. кафедрой логистики и экономической информации РХТУ
9.	Ярославцев Андрей Борисович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, зав. сектором химии редких элементов и неорганических полимеров ИОНХ РАН
10.	Кузнецов Владимир Николаевич	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией, институт механики МГУ
11.	Левашов Евгений Александрович	академик РАН, доктор, д. техн. наук, профессора, зав. кафедрой, МИСИС
12.	Коренев Юрий Михайлович	доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
13.	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
14.	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
15.	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
16.	Шевельков Андрей Владимирович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
17.	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, ведущий научный сотрудник ИОНХ РАН
18.	Лукашин Алексей Викторович	доктор хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
19.	Румянцева Марина Николаевна	доктор хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
20.	Малинецкий Георгий Геннадьевич	доктор физ.-мат. наук, профессор, зам директора института прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН
21.	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
22.	Иванов Владимир Константинович	канд. хим. наук, с.н.с., доцент ИОНХ РАН
23.	Гаршев Алексей Викторович	канд. хим. наук, н.с., химический ф-т МГУ
24.	Сафронова Татьяна Викторовна - секретарь	канд. техн. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.
17 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Росляков Илья Владимирович	Кинетика и механизм самоорганизации пористой структуры пленок анодного оксида алюминия	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., ассистент Напольский Кирилл Сергеевич	к.х.н., доцент Васильев Сергей Юрьевич
2	Матвеева Мария Александровна	Синтез субмикронных сфер диоксида титана в процессе гидролиза бутилата титана в водно-спиртовых растворах	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Гаршев Алексей Викторович	к.х.н., в.н.с. Шабатина Татьяна Игоревна
3	Вербицкий Николай Иванович	Спектроэлектрохимия интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Елисеев Андрей Анатольевич	к.ф.-м.н., с.н.с. Артемов Владимир Викторович
4	Корнейчук Светлана Александровна	Керамика на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов К, Na	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория неорганического материаловедения	к.т.н., с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна	к.т.н., доц. Тихомирова Ирина Николаевна
5	Козьменкова Анна Ярославовна	Электрохимическая деградация одномерных наноструктур ванадиевых бронз	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., инж. Иткис Даниил Михайлович	к.х.н., н.с. Хасанова Нелли Ракиповна
6	Лебедев Василий Александрович	Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии Лаборатория неорганического материаловедения	д.х.н., проф. Чурагулов Булат Рахметович	к.х.н., докторант Манкевич Алексей Сергеевич

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.
18 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Ярошинская Наталья Владимировна	Синтез и исследование свойств магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	д.х.н., проф. Казин Павел Евгеньевич к.х.н., м.н.с. Трусов Лев Артемович	д.т.н., с.н.с. Михайлов Борис Петрович
2	Шеберстов Кирилл Фёдорович	Стандартизация ¹ H ЯМР измерений и использование методов многомерной статистики для анализа биологических жидкостей.	МГУ, Химический факультет, Кафедра органической химии, Лаборатория ЯМР	д.х.н., проф. Сергеев Николай Михайлович	к.х.н., с.н.с. Колягин Юрий Геннадьевич
3	Ящук Татьяна Сергеевна	Использование GO в качестве проводящей добавки в Li-ионных источниках тока	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория химии углеродных материалов	к.х.н., м.н.с. Дунаев Александр Вячеславович	к.х.н., с.н.с., доцент Морозов Владимир Анатольевич
4	Ларионов Дмитрий Сергеевич	Низкотемпературные приёмы получения резорбируемых фосфатных биоматериалов	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., доцент Путляев Валерий Иванович	д.б.н., с.н.с. Федотов Геннадий Николаевич
5	Павленко Анастасия Владимировна	Изучение влияния параметров низкой температурной карбонизации на свойства получаемых углеродных волокон.	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов, Лаборатория технологии функциональных материалов	к.х.н., н.с. Малахо Артем Петрович	к.х.н., м.н.с. Афанасов Иван Михайлович
6	Шестаков Михаил Викторович	Синтез из газовой фазы вертикально-ориентированных наноструктур ZnO	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., в.н.с., Баранов Андрей Николаевич	к.х.н., вед. инж., Каменев Антон Александрович

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.
19 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Чеботаева Галина Сергеевна	Золотосодержащие мембранные катализаторы на основе анодного оксида алюминия	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., асс. Колесник Ирина Валерьевна	д.х.н., проф. Кустов Леонид Модестович
2	Щукина Екатерина Михайловна	Перегруппировки Стоуна-Вэйлза в фуллереновых каркасах	МГУ, Химический факультет, Кафедра физической химии, Лаборатория термохимии	к.х.н., с.н.с. Иоффе Илья Нафтольевич	к.ф.-м.н., н.с. Безруков Дмитрий Сергеевич
3	Охупкина Дарья Юрьевна	Влияние оксида кремния на физико-химические свойства базальтовых непрерывных волокон	МГУ, Химический факультет, Кафедра химической технологии и новых материалов Лаборатория технологии функциональных материалов	к.х.н., с.н.с. Гутников Сергей Иванович; д.х.н., проф. Лазорьяк Богдан Иосипович	к.х.н., с.н.с. Кнотько Александр Валерьевич
4	Харин Александр Юрьевич	Получение и исследование кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода	МГУ, Физический факультет, Кафедра общей физики и молекулярной электроники	д.ф.-м.н., проф. Тимошенко Виктор Юрьевич, м.н.с. Гонгальский Максим Брониславович	к.ф.м.н. с.н.с. Белогорохов Иван Александрович
5	Дё Виктор Владимирович	Формирование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов меди и серебра в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта.	МГУ, Химический факультет, Кафедра электрохимии Лаборатория радиационной химии	д.х.н., с.н.с. Зезин Алексей Александрович	к.х.н., н.с. Закурдаева Ольга Анатольевна

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.
21 ИЮНЯ**

№	Соискатель	Название квалификационной работы	Место выполнения квалификационной работы	Руководитель	Рецензент
1	Адаменков Александр Анатольевич	Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок соединений со структурой перовскита на (001) MgO	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии координационных соединений	с.н.с., к.х.н. Самойленков Сергей Владимирович	к. х. н., доцент Истомин Сергей Яковлевич
2	Петухов Илья Андреевич	Нанокристаллический SnO ₂ , допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория Химии и Физики Полупроводниковых и Сенсорных Материалов	д.х.н., доц., Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., доц., в.н.с. Иванов Владимир Константинович
3	Варечкина Елена Николаевна	Синтез нанокристаллических материалов на основе SnO ₂ для полупроводниковых газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория Химии и Физики Полупроводниковых и Сенсорных Материалов	д.х.н., доц., Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., с.н.с. Смирнов Андрей Валентинович
4	Пустовгар Елизавета Андреевна	Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе 18-краун-6 - вода	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химической термодинамики	к.х.н., доц. Успенская Ирина Александровна	д.х.н., доц. Скокан Евгений Вячеславович
5	Курлов Алексей Владимирович	Синтез и исследование оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., доцент Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н., асс. Гаршев Алексей Викторович
6	Саматов Иван Германович	Люминесцентные материалы на основе коллоидных нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe	МГУ, Химический факультет, Кафедра неорганической химии, Лаборатория химии и физики сенсорных и полупроводниковых материалов	к.х.н., доцент Васильев Роман Борисович	м.н.с., к.х.н. Соколов Петр Сергеевич

Аннотации квалификационных работ

Кинетика и механизм самоорганизации пористой структуры пленок анодного оксида алюминия

Росляков И.В.

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

Пленки анодного оксида алюминия – это один из ярких примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. В настоящее время анодный Al_2O_3 является основой для создания большого круга наноматериалов и высокотехнологичных устройств. Примером могут служить работы, посвященные синтезу нанонитей и нанотрубок, созданию мембран, катализаторов, сенсоров, излучателей и других устройств на основе пористого Al_2O_3 . Идеальная структура пленок анодного оксида алюминия может быть представлена как система упорядоченных каналов с плотнейшей гексагональной упаковкой, расположенных перпендикулярно подложке. Следует подчеркнуть, что движущая сила и механизм упорядочения пор до сих пор не ясны, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования для изучения процесса упорядочения на количественном уровне.

Целью настоящей работы является изучение кинетики и установление механизма упорядочения пористой структуры пленок анодного оксида алюминия.

В качестве объектов исследования в работе выступали высокоупорядоченные пленки пористого Al_2O_3 с периодом структуры 65 и 105 нм, полученные с использованием технологии двухстадийного анодного окисления высокочистого алюминия в растворах серной и щавелевой кислот при постоянном напряжении 25 и 40 В, соответственно.

Для структурной аттестации исследуемых объектов в настоящей работе использовали методы растровой электронной микроскопии, дифракции отраженных электронов и *in-situ* малоугловой дифракции рентгеновского излучения. Показано, что двухстадийное анодное окисление алюминия приводит к формированию пористой оксидной пленки, состоящей из разориентированных доменов – областей с идеальной гексагональной упаковкой пор – размером около 8 мкм. Впервые установлено, что микроструктура исходной алюминиевой подложки является важным фактором, влияющим на упорядочение пористой структуры. Выделенное направление ориентации системы пор сохраняется в пределах одного зерна металлического алюминия, размер которого может достигать 5 ÷ 10 мм. При переходе к другому зерну металла ориентация системы пор резко изменяется.

Зависимости положения и ширины дифракционных рефлексов, наблюдаемых в малоугловом пределе, от времени анодирования использованы для изучения кинетики самоупорядочения пористой структуры. Установлено, что на начальных этапах окисления структура оксидной пленки малоупорядочена и определяется неровностями на поверхности металла, нанесенными в результате предварительной подготовки подложки. При получении толстых пленок (более 20 мкм) все большую роль играет микроструктура металла. Показано, что размер доменов в пористой пленке линейно увеличивается с течением времени в процессе анодирования. Скорость уменьшения мозаичности пористой структуры с точностью до коэффициента оказывается обратно пропорциональна продолжительности анодирования для различных условий эксперимента. Исходя из анализа полученных данных, предложен механизм упорядочения пористой структуры, основанный на укрупнении доменов за счет остановки роста и перезарождения пор на границе разориентированных областей.

Публикации студента:

1. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Чернышов Д.Ю., Григорьев С.В. *Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия* // **Российские нанотехнологии**, 2009, т. 4, № 3-4, 82-86.
2. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Lebedev V.A., Itkis D.M., Tretyakov Yu.D. *Calibrations gratings based on self-assembled anodic alumina porous films* // **ISJAEE**, 2009, № 11(79), 86-89.
3. Григорьев С.В., Чумаков А.П., Сыромьятников А.В., Григорьева Н.А., Окороков А.И., Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Эккерлебе Х. *Магнитные свойства двумерной пространственно упорядоченной системы никелевых нанонитей* // **Физика твердого тела**, 2010, т. 52, № 5, 1011-1016.
4. Grigoriev S.V., Syromyatnikov A.V., Chumakov A.P., Grigoryeva N.A., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Eckerlebe H. *Nanostructures: Scattering beyond the Born approximation* // **Phys. Rev. B**, 2010, vol. 81, 125405.
5. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Petukhov A.V., Byelov D.V., Grigoryeva N.A., Bouwman W.G., Lukashin A.V., Kvashnina K.O., Chumakov A.P., Grigoriev S.V. *Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study* // **J. Appl. Cryst.**, 2010, 43, 531-538.
6. Napolskii K.S., Trubitsyn E.A., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Eckerlebe H. *The use of porous matrices for electrochemical growth of magnetic nanostructures* // **E-MRS 2007 Spring Meeting**, May 28th to June 1st, 2007, Strasbourg, France.
7. Росляков И.В. *Получение упорядоченного массива Co нанонитей на основе пористых пленок Al_2O_3* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 23 - 25 ноября 2007 г., Звенигород, Россия.
8. Росляков И.В. *Изучение эволюции пористой структуры пленок анодированного Al_2O_3 методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения* // **XV Международная конференция «Ломоносов - 2008»**, 8 - 12 апреля 2008, Москва, Россия.
9. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Anodic alumina films as a host material for preparation of magnetic nanowire arrays* // **MISM 2008**, 20 - 25 June 2008, Moscow, Russia.
10. Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Sharp M., Eckerlebe H., Byelov D., Petukhov A.V. *Small Angle Neutron and X-ray Diffraction Study of Spatially Ordered Nanocomposites Based on Anodic Alumina Films* // **School on Condensed Matter Research "Probing the Nanometer Scale with Neutrons, Photons and Muons"**, August 2008, Zuoz, Switzerland.
11. Napolskaya A.S., Napolskii K.S., Roslyakov I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Chumakov A.P., Grigoriev S.V., Grigorieva N.A., Sharp M., Eckerlebe H. *Polarized SANS study of highly ordered arrays of magnetic metal (Ni, Co) nanowires based on anodic alumina films.* // **7th International Workshop on Polarized Neutrons in Condensed Matter Investigations**, 1 - 5 September 2008, Tokai, Japan.
12. Росляков И.В., Напольский К.С. *Применение пленок пористого оксида алюминия для синтеза магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств* // **I Международная конференция «Функциональные материалы и высокочистые вещества»**, 29 сентября - 3 октября 2008, Суздаль, Россия.
13. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Применение пленок пористого оксида алюминия для синтеза магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств* // **Тезисы доклада на международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech'08**, 3 - 5 декабря 2008 г., Москва, Россия.

14. Росляков И.В., Напольский К.С. *Выбор оптимальных условий получения пленок пористого оксида алюминия и магнитных материалов на их основе* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2009»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 13-18 апреля 2009 г., Москва.
15. Росляков И.В., Напольский К.С., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д. *Выбор оптимальных условий получения пленок пористого оксида алюминия и магнитных материалов на их основе.* // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам “Нано-2009”**, 20 - 24 апреля 2009 г., Екатеринбург, Россия.
16. Росляков И.В. *Синтез магнитных наночастиц с контролируемой анизотропией функциональных свойств в матрице из пористого оксида алюминия* // **Материалы XIX Менделеевской конференции молодых учёных**, 29 июня - 03 июля 2009 г., Санкт-Петербург, Россия.
17. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Григорьев С.В., Петухов А.В. *In-situ изучение процесса самоорганизации пористой структуры анодного оксида алюминия.* // **Тезисы доклада на международном форуме по нанотехнологиям Rusnanotech'09**, 6 - 8 октября 2009, Москва, Россия.
18. Росляков И.В., Напольский К.С. *Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 13 - 15 ноября 2009 г., Звенигород, Россия.
19. Росляков И.В. *Формирование пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур на основе плёнок анодного оксида алюминия* // **Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2010»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 11 - 15 апреля 2010 г. Москва, Россия.
20. Росляков И.В., Напольский К.С. *Формирование пространственно-упорядоченных магнитных наноструктур на основе плёнок анодного оксида алюминия* // **Материалы XX Менделеевской конференции молодых учёных**, 26 апреля - 01 мая 2010 г., Архангельск, Россия.

Синтез субмикронных сфер диоксида титана в процессе гидролиза бутилата титана в водно-спиртовых смесях.

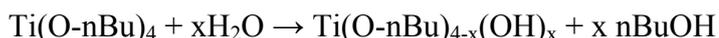
Матвеева М. А.

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

Материалы из различных структурных модификаций диоксида титана, находят применение при создании фотонных кристаллов, в катализе и, в частности, в фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. Главные функциональные свойства наиболее перспективных материалов – монодисперсность по размеру, активность поверхности, сферичность микрочастиц. Для создания фотонного кристалла методом самосборки микросферы должны обладать высокой степенью сферичности и ансамбль микросфер должен иметь узкое, не шире чем 5 - 7%, распределение по размерам. В настоящее время, наиболее популярными материалами на основе микросфер являются диоксид кремния и полимеры. Однако они имеют некоторые ограничения по условиям эксплуатации и оптическим характеристикам. На этом фоне перспективным выглядит материал на основе диоксида титана. К сожалению, на данный момент отсутствуют воспроизводимые методики синтеза субмикронных сфер диоксида титана с узким распределением частиц по размерам.

Целью данной работы является усовершенствование методики синтеза субмикронных сфер диоксида титана с малым среднеквадратичным отклонением (5 - 7%) от среднего диаметра (150 – 700 нм). Ставились следующие задачи: оптимизация условий синтеза микросфер для повышения монодисперсности и степени сферичности частиц (изменение температуры гидролиза, варьирование соотношения концентраций спирт/вода, вода/бутилат титана); определение оптимальных условий температурной обработки субмикронных сфер для осуществления кристаллизации оксида титана (варьирование температуры и времени отжига).

Синтез микросфер проводили в процессе контролируемого гидролиза алкоксисолей титана $Ti(OR)_4$, где $R = -nBu$, при охлаждении. Количество воды в системе регулировалось ведением в реакционную смесь 95,5% этилового спирта:



Основными принципами получения монодисперсных субмикронных сфер является удаление из реакционной смеси посторонних центров зародышеобразования, точное соблюдение эмпирически выявленных концентраций реагентов, температуры и отделение агрегировавших зародышей на начальной стадии роста микросфер.

Результатом проделанной работы является создание воспроизводимой методики получения суспензий субмикронных сфер из диоксида титана. Методика позволяет получать сферы субмикронного размера в интервале от 200 до 700 нм. Термическая обработка сфер позволяет регулировать фазовый состав материала.

В ходе выполнения работы разработана методика нетемплатного получения монодисперсных сфер диоксида титана средним диаметром от 200 нм до 700 нм и среднеквадратичным отклонением в различных случаях до 8%. Получены данные о температурах и скорости кристаллизации титан – содержащих фаз образующих сферы.

Публикации студента:

1. Матвеева М.А., *Термохимические свойства никелатов лития $Li_{0.5}Ni_{1.5}O_2$ и $Li_{0.2}Ni_{1.8}O_2$* // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», 2008, с. 644
2. Matveeva M.A., Bykov M.A., Emelina A.L., *Thermodynamic properties of lithium nickel oxides*// XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 2009, vol. 2, p. 280
3. Смирнов Е.А., Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев Е.А., *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях*// XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010», Москва, Россия
4. Матвеева М.А., Гаршев А.В., *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза бутилата титана в растворах этиловый спирт – вода*// XX Менделеевская конференция молодых ученых, 2010, Москва, Россия, с. 73

Спектроэлектрохимия интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок.

Вербицкий Н.И.

Руководитель: к.х.н., асс. Елисеев Андрей Анатольевич

Несмотря на разнообразие свойств, проявляемых одностенными углеродными нанотрубками (ОСНТ) с различной хиральностью и диаметром, особый интерес представляет возможность контролируемого изменения их свойств в результате интеркалирования различных соединений во внутренние каналы ОСНТ. При этом

изменяются свойства как самой нанотрубки, так и вводимого соединения X в результате образования *нанокомпозита* «X@ОСНТ». Описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ, что открывает возможность использования нанокомпозитов «X@ОСНТ» в качестве элементов электроники нового поколения (элементы памяти, полевые транзисторы).

Анализ литературы показал, что на данный момент не существует методов исследования электронной структуры нанокомпозитов X@ОСУНТ. В настоящее время структура ОСУНТ исследуется методами спектроскопии когерентного рассеяния и электронной спектроскопии (XPS, EXAFS), однако эти методы не позволяют делать однозначные выводы о направлении и величине смещения электронной плотности ОСУНТ в следствие их заполнения различными материалами.

В представленной работе предложен метод исследования электронной структуры нанокомпозитов X@ОСУНТ, основанный на *in situ* рамановской спектроскопии в процессе заряжения интеркалированных ОСУНТ в электрохимической ячейке. На примере нанокомпозитов CuHal@ОСУНТ показана эффективность данного спектроскопического метода, а также определены направление и величина смещения электронной плотности ОСНТ в результате интеркаляции CuHal и образования соответствующих нанокомпозитов.

При помощи данного метода удалось установить энергетические сдвиги уровня Ферми при внедрении кристаллов во внутренние каналы ОСНТ, которые в предположении жесткой зонной структуры составили -0,6 эВ, -0,8 эВ, -1,0 эВ для CuI@ОСУНТ, CuBr@ОСУНТ, CuCl@ОСНТ соответственно. Данный метод позволил однозначно установить направление переноса заряда в системах «X@ОСНТ», показавшее смещение зарядовой плотности с ОСНТ на кристалл внедряемого вещества. При этом эффективность переноса заряда коррелировала с электроотрицательностью галогена.

Предложенный метод позволил напрямую исследовать электронную структуру нанокомпозитов X@ОСУНТ, и обобщить результаты, полученные другими методами (HRTEM, XPS, EXAFS, оптическая спектроскопия, спектроскопия когерентного рассеяния) в рамках единой концепции.

Публикации:

1. Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., J.L.Hutchison. *The electronic properties of SWNTs intercalated by electron acceptors* // **Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures**, 40, 2283 (2008)
2. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Zakalyukin R.M., Krestinin A.V., Hutchison J.L.. *Chemical reactions within single-walled carbon nanotubes channels*. // **Chemistry of materials**, 2009, 21 (21), pp 5001–500
3. Eliseev A.A., Yashina L.V., Kharlamova M.V., Verbitsky N.I., Chernysheva M.V., Brzhezinskaya M., Vinogradov A.S., Krestinin A.V., Kiselev N.A. *Structure and electronic properties of AgX (X = Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes*, // **Carbon**, 2010, doi:10.1016/j.carbon.2010.02.037 (in print)
4. Вербицкий Н.И., Елисеев А.А., Киселева Е.А. *Заполнение одностенных углеродных нанотрубок халькогенами (S, Se, Te) и сульфидами Cd и Pb*. // **Материалы XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов"**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 11-14 апреля 2007.
5. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *1D nanocrystal growth in the channels of single-walled carbon nanotubes*. // **E-MRS**

- 2007 Spring Meeting**, Symp. M, Strasbourg, France, May 28 – June 1, 2007, M/P2.14 22, p.M-11.
6. Eliseev A.A., Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Growth of one-dimensional nanocrystals in the channels of single-walled carbon nanotubes*. // **International Conference on Materials for Advanced Technologies**, ICMAT 2007, Symp. M, Singapore, July 1-6, 2007, p. a2490, MA-2-OR5.
 7. Chernysheva M.V., Verbitskii N.I., Kiseleva E.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Savilov S.V., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Impact of 1D nanocrystals grown in the channels of SWNTs on electronic properties of obtained nanostructures*. // **8th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters"**, IWFAC'2007, Saint-Petersburg, Russia, July 2 – 6, 2007, p. 273, P223.
 8. Вербицкий Н.И., Киселева Е.А. Чернышева М.В, Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Формирование одномерных структур халькогенов (S, Se, Te) и сульфидов (CdS, PbS) во внутреннем канале одностенных углеродных нанотрубок*. // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 23-28 сентября 2007, том 2, стр.161.
 9. Чернышева М.В, Вербицкий Н.И., Киселева Е.А., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Савилов С.В., Киселев Н.А., Жигалина О.М., Кумсков А.С., Крестинин А.В., Хатчисон Дж. *Синтез одномерных кристаллов в каналах одностенных углеродных нанотрубок*. // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 23-28 сентября 2007, том 2, стр.601.
 10. Chernysheva M.V., Eliseev A.A., Kiseleva E.A., Verbitskii N.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Kumskov A.S., Krestinin A.V., Hutchison J.L. *Synthesis and investigation of SWNTs intercalated by electron-donors and acceptors*. // **GDR-I Nano-I Annual Meeting on Science and Applications of Nanotubes**. Autrans, France, October 15-19, 2007, P. I-7.
 11. Вербицкий Н.И., Чернышева М.В. *Метод рамановской спектроскопии: исследование электронной структуры композитов $MX@OCVHT$ ($M=Cd, Zn, Pb; X=S, Se, Te$)* // **Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов"**, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 11-14 апреля 2007.
 12. Вербицкий Н.И. *Исследование физических свойств одностенных углеродных нанотрубок в аморфной оболочке пироуглерода ($OCVHT@PV$) и интеркаляции иодидов Cu и Pb в их внутренние каналы*. // **XVIII Менделеевский конкурс студентов-химиков**, Белгород, 2009
 13. Verbitskii N.I., Chernysheva M.V., Kiseleva E.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., Kiselev N.A., Zhigalina O.M., Krestinin A.V., Hutchison J.L., *Raman Spectroscopy: the Electronic Structure of Nanocomposites $AB@SWNT$ ($A=Cd, Zn, Pb, B=S, Se, Te$)* // **3rd International Symposium "Detonation Nanodiamond: Technology, Properties and Applications" NanoDiamond**, July 01–04, 2008, St Petersburg, Russia, СПб, P37
 14. Киселев Н.А., Елисеев А.А., Куршева В.В., Вербицкий Н.И., Кумсков А.С. Вячеславов А.С., Хатчисон Дж. *Диод на основе одностенной углеродной нанотрубки и способ его изготовления* // **Заявка на выдачу патента РФ №2009138009** от 15.10.2009,
 15. Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Verbitskii N.I., Yashina L.V., Kiselev N.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *The Investigation of Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with Nanocrystals of Transition Metal Halogenides* // **E-MRS 2010 Spring Meeting**, June 8-10, 2010, Strasbourg, France

Керамика на основе двойных фосфатов кальция и щелочных металлов К, Na

Корнейчук Светлана Александровна

Руководитель: к.т.н. с.н.с. Сафронова Татьяна Викторовна

Поиск новых резорбируемых материалов для костных имплантатов – актуальная задача современного медицинского материаловедения. Резорбируемые материалы на основе фосфатов кальция (ФК) в организме замещаются нативной растущей костью, так как являются источником необходимых для построения костной ткани элементов. Сейчас применяются материалы, содержащие в качестве резорбируемой фазы трикальцийфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ). В качестве альтернативных резорбируемых фаз рассматриваются пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК), полифосфаты кальция и биосовместимых щелочных металлов, фосфатные стекла, карбонат кальция, а также ренанит (двойной фосфат натрия кальция, NaCaPO_4).

Двойные фосфаты кальция и щелочного металла обладают более высокой растворимостью по сравнению с ТКФ благодаря замещению иона Ca^{2+} на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом. Двойные фосфаты обычно получают при высокой температуре (выше 600°C) взаимодействием ФК и соединения щелочного металла. Синтез ФК из растворов позволяет получать высокодисперсные порошки, проявляющие активность к спеканию.

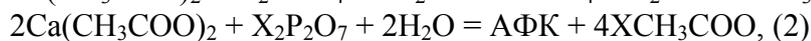
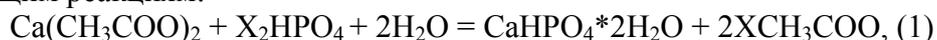
Соединение щелочного металла (например, соль калия или натрия) может быть введено в порошковую смесь в качестве сопутствующего продукта при синтезе ФК из водных растворов соответствующих прекурсоров, что обеспечивает равномерное распределение компонентов. В качестве добавки, интенсифицирующей процесс спекания, обычно используют компоненты, образующие расплав при относительно низкой температуре, в том числе Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Данные соли могут быть получены при нагревании соответствующих ацетатов.

Цель работы состояла в получении резорбируемой керамики на основе двойных фосфатов кальция и щелочного металла К, Na на основе порошковых смесей, содержащих фосфаты кальция с мольным соотношением $\text{Ca}/\text{P}=1$ и ацетаты щелочных металлов.

В данной работе были поставлены следующие задачи:

- синтез из водных растворов ацетата кальция и растворимых орто- и пирофосфатов (Na , K , NH_4^+) порошков фосфатов кальция с $\text{Ca}/\text{P}=1$, а именно брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфного фосфата кальция (АФК);
- исследование свойств синтезированных порошков фосфатов кальция с $\text{Ca}/\text{P}=1$, а именно брушита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и аморфного фосфата кальция (АФК), содержащих сопутствующие продукты реакции синтеза ацетаты натрия калия и аммония;
- исследование термической эволюции порошковых систем, состоящих из фосфата кальция и сопутствующего продукта реакции (ацетатов калия, натрия и аммония) в интервале температур $600\text{--}1100^\circ\text{C}$;
- исследование керамики микроструктуры керамики на основе двойных фосфатов;

Порошки фосфатов кальция были получены соосаждением из водных растворов по следующим реакциям:



где $\text{X}=\text{K}^+$, Na^+ , NH_4^+

В ходе данной работы получена керамика, содержащая фазы двойные фосфаты кальция NaCaPO_4 , KCaPO_4 , $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$, $\text{Ca}_{10}\text{K}(\text{PO}_4)_7$. Эксперименты *in vitro* подтвердили, что двойные фосфаты кальция обладают резорбируемостью, сопоставимой с $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ПФК) и более высокой, чем у $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ).

Публикации студента:

1. Сафронова Т.В., Корнейчук С.А., Путляев В.И., Бойцова О.В. *Керамика на основе гидроксипатита кальция, синтезированного из ацетата кальция и гидрофосфата калия*//**Стекло и керамика**, 2008, №4, с.28-32
2. Safronova V. Tatiana, Ph.D.; Anton V Kuznetsov; Svetlana A Korneychuk; Valery I Putlyaev, Ph.D.; Mikhail A Shekhirev. *Calcium phosphate powders synthesized from solutions with $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]=1$ for bioresorbable ceramics.* //**Central European Journal of Chemistry**, 2009, 7(2): 184-191
3. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., Иванов В.К. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия кальция*// **Перспективные материалы**. – 2008. - Спец. выпуск №6. - с. 91 – 95
4. Сафронова Т.В., Путляев В. И., Шехирев М. А., Кузнецов А. В., Стеклов М. Ю., Корнейчук С. А., Сергеева А. И. Порошки на основе фосфатов кальция, содержащие сопутствующий продукт синтеза//**Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии** в 5 т., Москва, 23-28 сентября 2007, том 2, с.424
5. Путляев В.И., Сафронова Т.В., Ковалева Е.С., Шехирев М.А., Корнейчук С.А., Ширяев М.А., Кузнецов А.В. Керамика на основе фосфатов// **II семинар-совещание ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей. – Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии.** – Сборник докладов. Белгород, 4 - 6 февраля 2009 г. с.178-180
6. Корнейчук С. А., Сафронова Т.В., Путляев В. И., Артемов М.В., Бессонов К.А. Резорбируемая керамика на основе фосфатов кальция// **Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине»** 04 декабря 2009 г. Сборник тезисов докладов. – ИМЕТ РАН. Москва 2009, с.47-48
7. Korneychuk S.A., Safronova T.V., Kuznetsov A.V.; Putlyaev V.I.; Shekhirev M.A. *Calcium phosphate powders synthesized from solutions with $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}]=1$ for bioresorbable ceramics.*//**8th Conference of Solid State Chemistry**, Bratislava, Slovakia, July 6-11
8. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез двойного фосфата калия кальция $Ca_{10}K(PO_4)_7$* // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2008, с.25
9. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Керамические материалы на основе двойных фосфатов калия кальция, содержащие резорбируемую фазу*// **I Международная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»** 29 сентября - 3 октября 2008 г. Суздаль, Россия. с.36
10. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И. *Синтез двойного фосфата калия кальция $Ca_{10}K(PO_4)_7$* // **VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**. Москва-Звенигород, Россия. 6-9 ноября 2008 г. с.25
11. Корнейчук С.А. *Биорезорбируемая керамика на основе пирофосфата кальция и двойных фосфатов кальция и щелочного металла*// **Международный форум по нанотехнологиям Rusnannotech'09**, 6-8 октября 2009, Москва, Россия, с.782-784
12. Korneychuk S., Safronova T.V., Putlayev V.I. *Bioresorbable ceramics based on synthetic powders of calcium phosphates.*// **22nd European Conference on Biomaterials**. Lausanne, Switzerland, September 7-11, 2009, p.45
13. Корнейчук С.А. *Синтез нанопорошка гидроксипатита для получения биокерамики*// **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»** 11-14 апреля 2007, Москва, Россия, с.229-230
14. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В. *Эволюция порошкового материала на основе гидроксипатита, содержащего ацетат кальция*// **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»** 8-11 апреля 2008, Москва, Россия, с.53
15. Корнейчук С.А., Сафронова Т.В. *Биокерамика на основе $Ca_2P_2O_7$, полученного из ацетата кальция и пирофосфатов калия, натрия и аммония*// **XVI Международная**

- научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 14-17 апреля 2009, Москва, Россия, с.51
16. Артёмов М.В., Корнейчук С.А. *Керамика на основе двойных фосфатов кальция*// XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 12-15 апреля 2010, Москва, Россия, с.9
 17. Корнейчук С.А. *Керамические резорбируемые материалы, содержащие двойные фосфаты калия кальция*// XX Менделеевская конференция молодых ученых, Архангельск, 26 апреля-1 мая 2010, с.30
 18. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения порошка нанокристаллического гидроксипатита кальция*// Патент RU 2362731 С 2 Опубликовано: **27.07.2009** Бюл. № 21; Заявка на выдачу патента №2007126162 от 11.07.2007
 19. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ приготовления шихты для керамического материала на основе карбонатгидроксипатита* // Заявка на выдачу патента №2007109483 от 15.03.2007; Дата публикации заявки: **20.09.2008** - **Решение о выдаче патента 2009.12.01**
 20. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения пористого материала на основе фосфата кальция*// заявка на выдачу патента №2008113835 от 11.04.2008. Дата публикации заявки: **20.10.2009** - **Решение о выдаче патента 2009.12.07**
 21. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Корнейчук С.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения керамического композиционного биodeградируемого материала на основе двойного фосфата калия кальция*// №2008148030 от 08.12.2008 - **Решение о выдаче патента 2010.02.12**

Электрохимическая деградация одномерных наноструктур ванадиевых бронз

Козьменкова А.Я.

Руководитель: к.х.н. Иткис Д.М.

В связи с постоянно растущими потребностями рынка портативной электроники в эффективных и легких аккумуляторах актуальной проблемой является создание новых энергоёмких химических источников тока (ХИТ). Наиболее востребованные сегодня литий-ионные аккумуляторы, внедренные в производство компанией Sony в 1990 году, используют кобальтит и феррофосфат лития в качестве активного материала катода, что ограничивает их удельный запас энергии на отметке 150 – 200 Вт ч / кг. Перспективными катодными материалами являются различные морфологические производные оксида ванадия (V), поскольку литий-ванадиевые бронзы, ксерогели и аэрогели оксида ванадия способны работать в широком диапазоне потенциалов от 4,0 до 1,5 В, и в их структуру можно внедрить более трех молей лития на моль оксида, что соответствует удельной энергии более 1 кВт ч / кг. Недавно разработанные анизотропные нанокристаллические материалы на основе литий-ванадиевой и протон-ванадиевой бронз проявляют удельные емкости до 500 мАч/г при разрядке током 20 мА/г, что предопределяет большие перспективы практического применения таких материалов. Целью данной работы стала разработка подходов по подавлению деградации катодных материалов на основе наностержней $H_xV_2O_5$ и нанолент $Li_xV_2O_5$.

Наностержни $H_xV_2O_5$ и наноленты $Li_xV_2O_5$, являющиеся объектами исследования, были синтезированы путем гидротермальной обработки гидрогелей $V_2O_5 \cdot n H_2O$, полученных из пероксидных прекурсоров.

Методом полнопрофильного анализа порошковых дифрактограмм (метод Ритвельда) с использованием электронной дифракции нами было установлено, что

нановискеры протон-ванадиевой бронзы кристаллизуются в той же пространственной группе, что и пентаоксид ванадия ($Pm\bar{m}n$) и обладают близкими параметрами элементарной ячейки. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния было показано, что в данной структуре помимо двойных ванадильных связей присутствуют более слабые V-O₁ связи, что подтверждает наличие протонов в структуре. При анализе материала методом рамановской спектроскопии на различных этапах интеркаляции лития было обнаружено, что ванадильная связь V=O₁ удлиняется (смещение рефлекса в сторону низких частот), что может быть объяснено координированием лития около концевых атомов кислорода. Кроме того, наблюдался фазовый переход $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta$, но даже при разряде аккумулятора на полную глубину в образцах не было обнаружено фазового перехода в γ -фазу литий-ванадиевой бронзы, который, согласно литературным данным, является необратимым.

Синтез нанолент $Li_xV_2O_5$ приводил к формированию δ -подобной фазы литий-ванадиевой бронзы, что подтверждается методом спектроскопии КР. Однако после термической обработки данного материала в процессе вакуумной сушки была зафиксирована γ -фаза, что соответствует фазовому переходу $\delta \rightarrow \epsilon \rightarrow \gamma$. В процессе разряда аккумулятора заметных изменений фазы наблюдалось обратимое изменение структуры нанолент литий-ванадиевой бронзы.

Публикации студента:

1. Иткис Д.М., Козьменкова А.Я., Гудилин Е.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Третьяков Ю.Д., *Суспензии ультрадисперсного диоксида олова для микропечати функциональных пленарных структур // Альтернативная энергетика и экология*, 2008, №1, с. 30-33.

Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка

Лебедев В.А.

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

В настоящее время всё большее внимание уделяется нано- и микроструктурам оксида цинка, получаемым методами «мягкой химии» - в том числе и гидротермальным. Эти материалы применяются в качестве эффективных фотокатализаторов, а также для создания на их основе светодиодов, солнечных элементов гетцевельского типа и других устройств.

Целью данной работы являлось получение наноструктур оксида цинка с высокими значениями фотокаталитической активности (ФКА), а также упорядоченных массивов наностержней ZnO на поверхности прозрачного проводящего электрода (ITO), изучение их физико-химических свойств в зависимости от условий синтеза.

Неориентированные наноструктуры оксида цинка были получены гидротермальной обработкой смеси водных растворов нитрата цинка и уротропина (0,01M-0,1M Zn²⁺) в автоклаве из нержавеющей стали, помещённом в печь сопротивления (ГТ-метод) или в тефлоновом автоклаве, помещённом в микроволновую печь (ГТМВ-метод). Температура выдержки реакционной смеси варьировалась от 120°C до 200°C, скорость нагрева до этой температуры - от 2°C/мин до ~20°C/мин, длительность синтеза – от 5 мин до 16 часов. Для повышения скорости нагрева (ГТ-метод) и обеспечения равномерного нагрева реакционной смеси использовался автоклав с перемешиванием.

Синтез ориентированных наностержней ZnO проводился в том же диапазоне температур и концентраций с использованием подложек, предварительно подготовленных следующим образом: на вращающуюся подложку по каплям наносился раствор ацетата

цинка в изопропиловом спирте (метод spin-coating), после чего подложка отжигалась при температуре 400°C в течение 4 часов.

Результаты исследования полученных порошков ZnO методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что повышение скорости нагрева (V) приводит к уменьшению размеров частиц (с 150-200 нм в диаметре при V=4°C/мин, T=135°C, до 60-90 нм при V~20°C/мин, T=135°C). Увеличение температуры приводит к увеличению размера образующихся частиц — до 1,5 мкм при T=200°C, V=4°C/мин. Также установлено, что применение перемешивания реакционной смеси в ходе гидротермального синтеза позволяет получить монодисперсные частицы ZnO, что труднодостижимо в классическом варианте гидротермального синтеза.

Исследование подготовленных подложек, обработанных в гидротермальных условиях, показало, что для получения сплошного массива наностержней необходимо использовать концентрации Zn^{2+} в реакционной смеси выше 0,05M. В этом случае, по данным РЭМ, образуются упорядоченные массивы наностержней оксида цинка. Следует отметить, что диаметр этих наностержней также зависит от параметров синтеза, а не от размеров предварительно нанесённых на подложку частиц ZnO.

Исследование ФКА полученных порошков проводилось по модельной реакции фотодеградации красителя метилового оранжевого. Было установлено, что повышение скорости нагрева реакционной смеси (в том числе с использованием микроволнового нагрева) заметно повышает ФКА: для образцов, полученных при 135°C и скорости нагрева V=4°C/мин максимальное значение ФКА составляет 1.6 %/мин, а при V~20°C/мин – 4.7%/мин. Следует отметить, что ФКА коммерческого фотокатализатора TiO₂ Degussa P25 в данных условиях составляет 3.8 %/мин, что на ~24% ниже ФКА оксида цинка, синтезированного в оптимальных условиях.

Публикации студента:

1. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р., *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием различных подложек // Перспективные материалы*, декабрь 2008, специальный выпуск (6), часть 2, с. 30-34.
2. Andrey V. Blednov, Oleg Yu. Gorbenko, Sergey V. Samoilenkov, Vadim A. Amelichev, Vasily A. Lebedev, Kirill S. Napolskii, and Andrey R. Kaul, *Epitaxial Calcium and Strontium Fluoride Films on Highly Mismatched Oxide and Metal Substrates by MOCVD: Texture and Morphology // Chemistry of Materials*, 2010, 22, 175-185.
3. Напольский К.С., Росляков И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Лебедев В.А., Иткис Д.М., Третьяков Ю.Д., *Калибровочные решетки на основе самоорганизующихся структур пористого оксида алюминия // International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, № 11 (79) 2009
4. Шапорев А.С., Иванов В.К., Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р., академик Третьяков Ю.Д., *Фотокаталитическая активность нанодисперсного оксида цинка, синтезированного гидротермально-микроволновым методом // Доклады Академии Наук (Химия)*, 2010. (отправлена в печать)
5. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез и исследование наноструктур на основе оксида цинка // 6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»*, Воронеж, 14-20 октября 2007, стр.144
6. Лебедев В.А., Шапорев А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур на основе оксида цинка // 7 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»*, Воронеж, 28 сентября - 2 октября 2009, с.230-231
7. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка с использованием подложек // Всероссийская конференция “Химия твёрдого тела и функциональные материалы”*, Екатеринбург, 21-24 октября 2008, стр.217

8. Лебедев В.А., Шапоров А.С., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка на подложках из ИТО* // **Третья всероссийская конференция по наноматериалам “НАНО 2009”**, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009, с. 663-664
9. Лебедев В.А., Шапоров А.С., Иванов В.К., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур на основе оксида цинка* // **IX Конференция молодых учёных “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы, нанотехнологии”**, Звенигород, 13-15 ноября, 2009, стр. 41
10. Лебедев В.А., Чурагулов Б.Р. *Влияние параметров гидротермального синтеза на свойства наноструктур оксида цинка* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных**, Санкт-Петербург, 29 июня — 03 июля 2009, стр.73
11. Лебедев В.А. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез наноструктур оксида цинка* // **XX Менделеевская конференция молодых ученых**, Архангельск, 26 апреля – 01 мая 2010, стр.34
12. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез и исследование наноструктур оксида цинка* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 11-14 апреля 2007
13. Лебедев В.А. *Гидротермальный синтез наноструктур оксида цинка на кремниевых подложках* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 8-11 апреля 2008
14. Лебедев В.А., Шапоров А.С., Чурагулов Б.Р., Иванов В.К. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез упорядоченных массивов оксида цинка на подложках из ИТО* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 14-17 апреля 2009
15. Ефремова М.В., Лебедев В.А. *Влияние скорости нагрева на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным методом* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 12-15 апреля 2010

Синтез и исследование свойств магнитных жидкостей на основе гексаферрита стронция

Ярошинская Н.В.

Руководитель: д.х.н., проф. Казин П.Е., к.х.н., м.н.с. Трусков Л.А.

Гексаферрит $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ характеризуется одноосной магнитокристаллической анизотропией, высокой химической и термической стабильностью. Кристаллизация боратных стекол в процессе их термообработки позволяет получать субмикронные наночастицы гексаферрита, при этом аморфная матрица препятствует срастанию частиц, что позволяет впоследствии выделять их в виде магнитных жидкостей, которые на сегодняшний день представляют большой научный интерес. Их использование в технике основано на способности сохранять высокую текучесть и удерживаться магнитным полем и изменять в нем свои реологические свойства. Они могут отводить тепло от движущихся деталей устройств, например, катушек громкоговорителей, использоваться для доставки лекарств, магнитной гипертермии, в качестве контрастирующих агентов для магнитно-резонансной томографии и магнитной сепарации клеток. Также коллоидные магнитные частицы могут выступать в роли исходного материала для создания магнитных плёнок и покрытий, функциональных нанокомпозитов и наноструктур.

Целью данной работы было получение стабильных феррожидкостей на основе гексаферрита стронция и исследование их свойств.

Для синтеза стеклокерамики проводили отжиги стекол при температурах 550-740 °С. Выделение наночастиц гексаферрита стронция осуществляли посредством обработки стеклокерамики 10 % раствором уксусной кислоты при 80°С в стеклянном стакане, помещенном в ультразвуковую ванну. В результате формировались стабильные коллоидные растворы, содержащие наночастицы гексаферрита стронция. Частицы гексаферрита выделяли путем осаждения раствором электролита. Полученные образцы были охарактеризованы методами электронной микроскопии, магнитных измерений, дифференциального термического анализа, динамического светорассеяния, рентгеновской дифракции, УФ-видимой спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Установлено, что при низких температурах синтеза (550 – 590°С) образуются наночастицы (размером менее 10 нм) магнитной фазы, представляющей собой обедненный стронцием гексаферрит, проявляющие суперпарамагнитное поведение ($T_B = 50 - 200$ К). При 630-740°С формируются частицы гексаферрита стронция, имеющие пластинчатую форму и обладающие значительной коэрцитивной силой. Оптические свойства коллоидов, содержащих ферромагнитные частицы, изменяются в зависимости от ориентации магнитного поля.

В работе были получены коллоидные растворы, содержащие от 0.01 до 2 % гексаферрита стронция. Впервые ферромагнитные частицы были стабилизированы в водной среде без использования ПАВ. Все коллоидные растворы имеют достаточно большой положительный ξ -потенциал, который линейно зависит от pH. Найден интервал pH, при котором коллоиды остаются стабильными. Исследованы оптические и магнитные свойства растворов, а также магнитные свойства и микроструктура содержащихся в них частиц.

Публикации студента:

1. Kazin P.E., Trusov L.A., Kushnir S.E., Yaroshinskaya N.V., Petrov N.A., Jansen M., *Hexaferrite submicron and nanoparticles with variable size and shape via glass-ceramic route // J. Phys.: Conf. Ser.*, 2009, V. 200, S. 7
2. Yaroshinskaya N.V., Trusov L.A., Kazin P.E., *Stable dispersions of nanocrystalline strontium hexaferrite and composite materials on their base // E-MRS Fall Meeting 2009*

Стандартизация ^1H ЯМР измерений и использование методов многомерной статистики для анализа биологических жидкостей.

Шеберстов К.Ф.

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

Одно из наиболее перспективных направлений современной медицины связано с созданием новых высокоэффективных инструментальных методов диагностики. В этой работе речь идет о применении метода ЯМР в медицинской практике под общим названием «метабономика». Метабономика описывает реакции живых организмов на внешние воздействия (такие как введение лекарств, воздействие токсичных препаратов, протекание заболеваний и т.д.), которые регистрируются как «метаболический отклик организма» - изменение состава и концентраций метаболитов и биомаркеров. Спектр ^1H ЯМР любой биологической жидкости представляет собой суперпозицию спектров огромного числа соединений, среди которых лишь несколько десятков интересны, поскольку их присутствие и концентрация несет важную информацию с точки зрения диагностики. Для выявления наиболее важных метаболитов проводится многомерный статистический анализ спектров ЯМР разных образцов.

Объектами исследования данной работы являются околоплодные воды рожавших женщин (амниотическая жидкость) и эмбриональная жидкость. Основываясь на результатах ЯМР спектров амниотической жидкости, в будущем возможно выявление врожденных хромосомных заболеваний эмбриона, гестационного диабета и преэклампсии матери. Эмбриональная жидкость – условное название искусственно синтезированной среды, в которой выращивается эмбрион человека первые несколько дней своей жизни. Экстракорпоральное оплодотворение во всем мире имеет практически один и тот же процент успешных случаев, колеблющийся в интервале 35 - 40 процентов. ЯМР имеет уникальные перспективы в качестве неинвазивного аналитического метода выбора эмбриона для подсадки в организм матери.

Положение сигналов метаболитов в спектрах зависит от множества факторов (рН раствора, температуры, условия хранения образцов и т.д.). Чтобы спектры можно было сравнивать друг с другом, все параметры должны быть строго стандартизированы. Таким образом, экспериментальная часть работы связана с пробоподготовкой, настройкой оптимальных параметров съемки (таких как выбор импульсной последовательности для подавления сигнала воды) и расшифровкой сигналов главных метаболитов. Для использования статистических методов (Метод Главных Компонент, Проекция на Латентные Структуры) необходимо большое количество ЯМР измерений.

Образцы эмбриональной и амниотической жидкостей показали высокую временную стабильность в течение 72 часов. Так же были проведены эксперименты, подтверждающие, что различие спектров разных образцов превышает разброс, связанный с случайными отклонениями одного образца. Подобраны наиболее оптимальные параметры съемки, в результате которых получаются спектры с хорошим разрешением и чувствительностью. На данном этапе работы происходит накопление необходимого количества данных по отработанной методике.

Публикации студента:

1. Шеберстов К.Ф., *Синтез нанокристаллического йодида цезия методом ультразвукового пиролиза аэрозолей* // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», 2008, с.112.
2. Яковлев В.Ю., Шеберстов К.Ф., Чеканова А.Е., Синицкий А.С., Климонский С.О., Трефилова Л.Н. *Спектрально-кинетические свойства наноразмерного неактивированного йодида цезия.* // Международная конференция «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии ИСМАРТ-2008», Харьков, Украина, 16-21 ноября 2008 г. С. 89.
3. Молчанов С.П., Лебедев-Степанов П.В., Климонский С.О., Шеберстов К.Ф., Третьяков Ю.Д, Алфимов М.В. *Самосборка упорядоченных слоев микросфер диоксида кремния на вертикальной пластинке* // Журнал «Российские нанотехнологии», 2010 Т.5. № 5-6. С. 54-59.

Использование материалов на основе оксида графита в качестве проводящей добавки в Li-ионных источниках тока

Яцук Т. С.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Дунаев А.В.

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

Основной целью настоящей работы являлся поиск и изучение нового перспективного углеродного материала – оксида графита и суспензий на его основе как

агента для создания защитного углеродного покрытия на частицах активного материала положительного электрода.

В качестве основных задач работы выступали: синтез суспензий оксида графита и композиционных материалов с целью создания сплошного защитного от деградации покрытия на частицах активного материала. Анализ физико-химических и структурных характеристик композита и определение основных электрохимических характеристик – явилось аналитической частью данной работы.

В работе синтезированы новые материалы для использования в качестве катодов химических источников тока – композиты на основе одномерных структур Li^+ -ванадиевых бронз. Полученные материалы исследованы с использованием термического, рентгенофазового методов анализа, ИК-спектроскопии, электронной микроскопии и комбинационного рассеяния. Показано, что при наличии полного покрытия в один монослой графита полностью подавляется деградация, связанная с побочным взаимодействием с электролитом и происходит даже небольшой рост удельной ёмкости. Для концентраций углеродной компоненты от 10 до 40 % удельная ёмкость находится в диапазоне от 620 до 400 мАч/г. Коэффициенты диффузии лития от 10^{-9} до 10^{-12} см²/с.

Публикации студента:

1. Ящук Т.С., *Синтез и исследование свойств интеркаляционных соединений на основе ксерогелей $V_2O_5 \cdot nH_2O$* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва, 87
2. Померанцева Е.А., Козлова М.Г., Семененко Д.А., Ящук Т.С., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д., *Использование электрохимически активной протонированной формы нитевидных кристаллов манганита $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой для получения новых композитных катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия* // **Альтернативная энергетика и экология**. 2007. № 1. С. 51-56
3. Семененко Д.А., Гудилин Е.А., Ящук Т.С., Померанцева Е.А., Третьяков Ю.Д., *Получение новых катодных материалов на основе ксерогелей пентоксида ванадия, армированных вискерами состава $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной кристаллической структурой*// **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**. 2008. № 2. С. 103-107

Низкотемпературные приёмы получения резорбируемых фосфатных биоматериалов

Ларионов Д.С.

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

Одним из важных направлений современного неорганического материаловедения является разработка биоматериалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани. Синтез с использованием высокой температуры является основным методом получения керамических биоматериалов с хорошими прочностными характеристиками. Однако они обладают рядом недостатков, к важнейшим из которых следует отнести плохую резорбируемость и невозможность использования органических веществ, биологических объектов для модифицирования материалов.

Целью настоящей работы является разработка низкотемпературных методов получения компактных биоматериалов, сочетающих достоинства цементов и высокую прочность керамики. Требование к низким температурам получения (не выше 100°C) связано с тем, что будущее применение подобных материалов предполагает возможность их предварительного заселения (т.е. на стадии приготовления) соответствующими клеточными культурами, в частности, культурой мезенхимальных стволовых клеток. В

основе низкотемпературных методов получения лежат химические реакции между частицами исходного порошкового материала и раствором. Продукты этих реакций связывают частицы исходного порошка в прочный монолит. Подобные материалы названы нами реакционно-связанными (или «химически связанными»), чтобы подчеркнуть особенности стратегии их получения. Ключевым аспектом данной стратегии является разделение стадии консолидации материала на две; на первой стадии происходит формование, а на второй непосредственно реакция, результатом которой и является получение материала с заданным химическим составом.

В работе в качестве исходного вещества использовался $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (алебастр), из водной пасты которого формовали цилиндрические отливки 8x15 мм на основе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс). Для снижения пористости исходных отливок использовали утряску или формование алебастровых паст. В качестве основной реакции получения реакционно-связанного материала выступали конверсия гипса в кальцит CaCO_3 или фосфат кальция (гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) в водных растворах, содержащих Na_2CO_3 или Na_2HPO_4 при 5-60 °С. Важной задачей являлось получение материалов, армированного биорезорбируемыми волокнами и получение макропористых материалов за счёт введения в цементную массу легкорастворимых веществ (NaCl и сахара в данной работе). Были исследованы температурные зависимости фазового состава и морфологии получаемых образцов. Введено представление о фазовом контакте – срастке кристаллов, имеющем межкристаллитную границу, как об элементе микроструктуры, обеспечивающем прочность реакционно-связанного образца.

Полученные в работе порошковые и компактные материалы изучались с использованием рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, термического анализа, ИК-спектроскопии, механических испытаний.

Публикации студента:

1. Ларионов Д.С., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., *Синтез $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и получение материалов на его основе // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007», 2007, т. 2, с. 234*
2. Ларионов Д.С., Кузнецов А.В., Путляев В.И., Вересов А.Г., *Получение и исследование материала на основе α – ТКФ // VIII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 6-9 ноября 2008, Звенигород, с. 35*
3. Kuznetsov A., Larionov D., Stepuk A., Kuznetsov V., Putlayev V., Ivanov V. *Calcium phosphate scaffolds fabricated via chemical bonding technique from different precursors // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2009, V.40, No.4, p. 277-284*
4. Ларионов Д.С., *Синтез $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и получение материалов на его основе // Материалы XIX Менделеевской конференции молодых ученых, 29 июня - 03 июля 2009, Санкт – Петербург, с. 72*
5. Larionov D., Putlyaev V., Kuznetsov A., Veresov A. *Different approaches to fabrication of bulk biomaterials based on calcium phosphates // В сб. Programme and Book of Abstracts of the «The Eighth Students Meeting PROCESSING AND APPLICATION OF CERAMICS», Novi Sad, Serbia, 3-6 December, 2009, p. 76-77*

Изучение влияния параметров низкотемпературной карбонизации на свойства получаемых углеродных волокон.

Павленко А.В.

Руководитель: к.х.н. Малахо А.П.

Углеродные волокна являются материалом, обладающим высокими значениями удельной прочности и модуля упругости. Они используются, прежде всего, для

армирования композитных материалов. Структурные элементы, изготовленные из этих композитов, обладают прочностью и сопротивлением усталости, более чем в два раза превышающими аналогичные показатели для стали.

Прекурсорами для углеродных волокон могут являться гидратцеллюлоза, нефтяные пеки и полиакрилонитрил (ПАН). Наиболее широко используемым прекурсором является ПАН – он обеспечивает выход углерода 50-55 % и одновременно высокие значения прочности и модуля упругости углеродного волокна.

Процесс получения высокопрочных волокон из ПАН включает в себя стадии термостабилизации и карбонизации. На стадии термостабилизации волокна ПАН прогревают до температуры до 300 °С в воздушной среде в условиях контролируемой деформации. Затем проводят карбонизацию этих волокон при температурах до 1500 °С в инертной атмосфере (азот) при заданном натяжении в течение 3-30 мин. Низкотемпературную карбонизацию окисленных волокон (300-600 °С) выделяют в отдельную технологическую стадию. В ходе этого процесса, происходят химические процессы, сопровождаемые активным выделением летучих газов, что оказывает заметное влияние на свойства получаемых волокон. Оптимизация параметров данной стадии может позволить улучшить физико-механические и структурно-ориентационные характеристики продукта.

Целью данной работы является изучение влияния параметров низкотемпературной карбонизации на свойства получаемых углеродных волокон.

В ходе работы были решены следующие задачи:

1). Проведены опыты по предкарбонизации образцов стандартных окисленных волокон с изменением степени вытяжки и температуры низкотемпературной карбонизации.

2) Определена оптимальная температура карбонизации.

3). Проанализированы свойства исходных волокон, волокон, отобранных после стадии низкотемпературной карбонизации, углеродных волокон и их зависимость от условий предкарбонизации.

Образцы волокон, отобранные на различных стадиях производства, были исследованы методами РФА, ДСК, ТГ, ТМА. Также была измерена объемная плотность волокон, проведены прочностные испытания и получены значения модуля упругости.

В результате работы было изучено влияние условий стадии низкотемпературной карбонизации волокон на их плотность, прочность, модуль упругости и выбран оптимальный режим предкарбонизации.

Синтез из газовой фазы вертикально ориентированных наностержней ZnO

Шестаков М. В.

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

Большой интерес, появившийся к оксиду цинка в последнее время, связан с возможностью создания на его основе светоизлучающих диодов и фотодетекторов для УФ диапазона, прозрачных транзисторов на тонких пленках и газовых сенсоров. Среди преимуществ перед другими материалами можно назвать большую ширину запрещенной зоны и рекордную среди бинарных полупроводников энергию связи экситонов (60 мэВ). В настоящее время существует ряд методик для синтеза наностержней оксида цинка, например, гидротермальный синтез, растворные методики и метод термического роста из солевой матрицы. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Критерием качества любой из методик являются люминесцентные свойства, которые заметно ухудшаются в случае высокой концентрации дефектов и примесей. Метод синтеза

наностержней из газовой фазы позволяет контролируемо получать наностержни с превосходными оптическими свойствами.

Целью данной работы является синтез вертикально ориентированных наностержней оксида цинка и исследование их люминесцентных свойств.

Для выполнения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Сборка установки для синтеза наностержней ZnO с контролируемым потоком газов и двухзонной печью.
2. Поиск оптимальных условий синтеза вертикально ориентированных наностержней ZnO для воспроизводимого получения высокотекстурированных массивов наностержней ZnO на подложках из монокристаллического кремния.
3. Характеризация синтезированных наностержней методами РЭМ, ПЭМ и РФА.
4. Исследование люминесцентных свойств синтезированных наностержней.

Наностержни оксида цинка получали по следующей методике. Навеску цинка в алуноводной лодочке помещали в конец запаянной с одной стороны кварцевой ампулы. С открытой стороны на верхней стенке ампулы имелась широкая щель, напротив которой располагали подложки Si {001}. Ампулу помещали в горизонтальный кварцевый реактор, который находился в двухзонной градиентной печи таким образом, чтобы цинк находился в первой зоне, а подложки - во второй. Сначала реактор вакуумировали и, не прекращая откачки, пускали аргон. Затем доводили до рабочего значения температуру во второй зоне до нужного значения, после чего поднимали температуру в первой зоне. Рост наностержней на подложках начинался после подачи в реактор кислорода.

Полученные наностержни оксида цинка были охарактеризованы методами РЭМ, РФА, а также с них были сняты спектры люминесценции. Было установлено, что степень ориентации стержней зависит от положения подложки относительно источника цинка. Длина наностержней составляет до 4 мкм, а диаметр до 100 нм. Стержни имеют направление роста [001]. Люминесцентные свойства синтезированных образцов зависят от положения подложки. Соотношение пика в УФ и зеленой области определяется недостатком кислорода и образованием кислородных вакансий.

Публикации студента:

1. Третьяков Ю. Д., Баранов А. Н., Шестаков М. В. и др., *Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения* // **Российские нанотехнологии**, 2008, 3, №5-6, с. 33-34
2. Соколов П. С., Шестаков М. В., Баранов А. Н., *Синтез наностержней оксида цинка, легированных железом и литием, из солевых матриц* // **6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, 2007, с. 212
3. Шестаков М. В., *Синтез наноматериалов оксида цинка, допированных железом и литием* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007
4. Шестаков М. В., *Синтез допированных наностержней оксида цинка* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008
5. Шестаков М. В., *Синтез наностержней оксида цинка, легированных железом и литием* // **XVIII Менделеевская конференция молодых учёных**, 2008, с. 32
6. Шестаков М. В., *Синтез наностержней оксида цинка, допированных Fe, Ni, Cr* // **XIX Менделеевская конференция молодых учёных**, 2009, с. 84
7. Kononenko A. A., Firsov A. A., Shestakov M. V., et al., *Structural and electrical characterizations of ZnO nanorods doped by Cr and enhancement-mode field effect transistor fabricated from them* // **17th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology"**, 2009

Золотосодержащие мембранные катализаторы на основе анодного оксида алюминия

Чеботаева Г.С.

Руководитель: к.х.н., асс. Колесник И.В.

Наночастицы золота, нанесенные на оксидные носители, являются перспективными катализаторами для процессов окисления, поскольку обладают высокой селективностью и активностью при сравнительно низких температурах. Одним из таких процессов является реакция селективного окисления СО в присутствии водорода, важная для очистки водорода, полученного паровой конверсией метана. Наиболее высокой активностью и селективностью в этой реакции обладают системы Au/TiO₂, Au/CeO₂ и Au/Fe₂O₃, которые в настоящее время получают и исследуют в виде порошков. В то же время, создание мембранных катализаторов на основе этих систем может повысить их эффективность, благодаря увеличению частоты взаимодействия молекул газа с каталитически активным слоем, нанесенным на стенки пор.

В связи с этим, целью данной работы стала разработка методов синтеза золотосодержащих мембранных катализаторов на основе анодного оксида алюминия для реакции селективного окисления СО в присутствии водорода с использованием оксидов переходных элементов в качестве носителей частиц золота.

Мембраны анодного оксида алюминия (АОА) были выбраны в качестве носителя для каталитически активных систем Au/TiO₂, Au/CeO₂ и Au/Fe₂O₃, поскольку они обладают уникальной пористой структурой: цилиндрические поры с узким распределением по размерам, ориентированные перпендикулярно плоскости пленки. Благодаря этому их газопроницаемость значительно превышает газопроницаемость керамических мембран, полученных спеканием порошков, кроме того, они характеризуются высокой термической стабильностью по сравнению с полимерными мембранами. Для нанесения каталитически активных компонентов в работе было предложено и успешно реализовано два подхода: последовательное осаждение на мембрану АОА частиц оксида-носителя, а затем золота, и предварительный синтез коллоидных растворов частиц оксида-носителя с нанесенными частицами золота с последующей пропиткой мембран АОА под давлением.

В рамках первого подхода была разработана методика нанесения диоксида титана на мембрану АОА – вакуумная пропитка раствором свежеприготовленного ацетилацетоната титана. Данный способ позволяет получать нанокристаллический диоксид титана (фаза анатаза), находящийся внутри пор, что было доказано методами РФА, спектроскопии КР, РЭМ и ПЭМ. Нанесение золота в рамках первого подхода проводилось из растворов HAuCl₄ и [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂ при повышении pH, что по данным ПЭМ, приводило к формированию частиц золота размером не более 5 нм.

В рамках второго подхода были разработаны методики синтеза устойчивых коллоидных растворов, содержащих наночастицы Au/TiO₂, Au/CeO₂ и Au/Fe₂O₃, которые были исследованы методами РФА, спектроскопии КР, РЭМ и ПЭМ. После пропитки АОА под давлением были получены каталитически активные мембраны.

Следует отметить, что оба предложенных в работе подхода не приводят к существенному ухудшению газопроницаемости мембран АОА. В первом случае уменьшение газопроницаемости составляет 15%, а во втором – не превышает 45%. Каталитическая активность была исследована в реакции окисления СО в присутствии водорода, было показано, что полученные мембраны обладают более высокой активностью, чем порошковые катализаторы.

Таким образом, разработанные методики оказались эффективными для получения золотосодержащих мембранных катализаторов на основе анодного оксида алюминия.

Публикации студента:

1. Чеботаева Г.С., Вячеславов А.С., *Синтез наночастиц в порах МСМ-41*// XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007», апрель 2007, Москва.
2. Чеботаева Г.С., Вячеславов А.С., *Исследование химического и фазового состава нанокompозитов Fe/МСМ-41, Со/МСМ-41 и Fe_xCo_y/МСМ-41*// XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», апрель 2008, Москва.
3. Вячеславов А.С., Чеботаева Г.С., Лукацкая М.Р., Елисеев А.А., Третьяков Ю.Д., *Магнитные нанокompозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов*// Первый международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08, декабрь 2008, Москва.
4. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// Первый международный форум по нанотехнологиям Rusnanotech'08, декабрь 2008, Москва.
5. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», апрель 2009, Москва.
6. Чеботаева Г.С., Колесник И.В., *Модификация оптических свойств мезопористого оксида титана при обработке гидразином*// XIX Менделеевский конкурс студентов-химиков, июнь-июль 2009, Санкт-Петербург.
7. Вячеславов А.С., Лукацкая М.Р., Чеботаева Г.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., *Магнитные нанокompозиты на основе микро- и мезопористых алюмосиликатов*// 3-я всероссийская конференция по наноматериалам «Нано-2009», Екатеринбург, 2009.
8. Kolesnik I.V., Chebotaeva G.S., Ovchinnikov A.V., Chernik A.A., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Mesoporous titanium oxide and related nanocomposites for catalytic applications*// NANO-2009, Yekaterinburg, 20-24 April 2009, book of abstracts, p. 334.
9. Kolesnik I.V., Chebotaeva G.S., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Optical and photocatalytic properties of N-doped mesoporous titanium oxide*// E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, France, 8-12 June 2009, book of abstracts, Symposium E, P3-69.

Перегруппировки Стоуна-Вэйлза в фуллереновых каркасах

Щукина Е.М.

Руководитель: к.х.н., с.н.с. Иоффе И. Н.

При синтезе фуллеренов стандартным электродуговым методом образуются изомеры, подчиняющиеся правилу изолированных пятиугольников (Isolated Pentagon Rule, IPR), которое означает, что в структуре фуллерена отсутствуют смежные пятичленные циклы. При этом изомеры, не отвечающие данному правилу, заслуживают отдельного интереса вследствие, в частности, более выраженных электроакцепторных способностей. Некоторые такие не-IPR фуллерены были ранее получены непосредственно в виде хлоридов с помощью модифицированного дугового метода в присутствии CCl₄/Cl₂ благодаря стабилизации контактов пятиугольников присоединенными атомами хлора. Однако возможности управления составом продуктов для этих способов синтеза достаточно ограничены.

Недавно было обнаружено, что хлорирование уже сформировавшихся углеродных каркасов может приводить к скелетной перегруппировке: при хлорировании IPR-изомера D₂-C₇₆ было получено соединение C₇₆Cl₂₄, в структуре которого присутствует 5 пар смежных пятиугольников. Механизм подобных реакций заключается в

последовательности перегруппировок Стоуна-Вэйлза, т.е. поворотов С-С связей углеродного каркаса на 90° . Таким образом, был найден возможный путь преобразования конкретных изомеров фуллеренов в принципиально новые структуры. Целью настоящей работы являлось детальное теоретическое исследование этого пути, ведущего от IPR-изомера фуллерена C_{76} к экспериментально полученному не-IPR изомеру $C_{76}Cl_{24}$, а также разработка критериев поиска и сам поиск других фуллеренов, в которых возможны аналогичные последовательности перегруппировок.

В рамках решения данной задачи была написана программа для анализа возможных продуктов перегруппировок заданных изомеров фуллеренов. Для представления структуры фуллерена в удобной форме использовалась спиральная гипотеза, которая гласит, что можно пронумеровать все грани фуллеренового полиэдра, обходя их по спирали. Был разработан алгоритм генерации всех возможных продуктов заданного числа перегруппировок Стоуна-Вэйлза, анализирующий структуры, получаемые при повороте каждой из связей, и проверяющий их на совпадение. Для визуализации и расчета энергий фуллереновых каркасов использовались программы Cagegen и Isocalc, разработанные в лаборатории термохимии, и квантово-химические пакеты MOPAC и PRIRODA.

Было обнаружено, что для исследуемого каркасного преобразования в C_{76} минимальная длина пути составляет 7 перегруппировок Стоуна-Вэйлза, причем существует три таких пути. Наиболее вероятный из этих путей был определен по относительной термодинамической устойчивости продуктов первой стадии, которая является лимитирующей для всего превращения. Было выяснено, что движущей силой процесса является практически монотонное понижение энергий промежуточных структур. Для произвольных изомеров фуллеренов была предложена модель расчета энергетической выгоды перегруппировок Стоуна-Вэйлза, рассматривающая присоединение атомов хлора по местам образующихся контактов пятиугольников. При рассмотрении с помощью данной модели C_{60} и высших фуллеренов была подтверждена «исключительность» D_2-C_{76} как единственного фуллерена, при хлорировании которого наблюдались скелетные перегруппировки.

Таким образом, нами был установлен механизм для первой известной глубокой скелетной перегруппировки фуллерена, обнаруженной в C_{76} , а также была разработана и применена к широкому ряду фуллереновых структур модель оценки способностей различных углеродных каркасов к подобным перегруппировкам.

Влияние оксида кремния на физико-химические свойства базальтовых непрерывных волокон (БНВ)

Охаткина Д. Ю.

Руководители: д.х.н., проф. Лазорьяк Б. И.; к.х.н., с.н.с. Гутников С.И.

В производстве композиционных материалов широко применяются различные стеклянные непрерывные волокна как армирующий материал, обладающий высокой прочностью, стойкостью к агрессивным средам, долговечностью. Из литературы известно, что наибольшая прочность может быть достигнута для волокон из кварцевого стекла, а концентрация оксида кремния оказывает значительное влияние на свойства (вязкость, химическая и термическая стойкость и др.) алюмосиликатных стекол. Однако производство кварцевого стекла и волокна связано с серьезными технологическими осложнениями, так как возможно в условиях весьма высоких температур. Базальтовые непрерывные волокна (БНВ) обладают рядом преимуществ по сравнению с аналогичными изделиями из стекла, к тому же сырьевая база для производства базальтовых волокон практически не имеет ограничений. Однако влияние содержания отдельных компонентов базальтовых стекол и непрерывных волокон на их свойства изучено недостаточно.

Целью работы состояла в определении физико-химических свойств базальтовых стекол и волокон с разным содержанием оксида кремния. Поставленная цель включала несколько задач: выяснение влияния оксида кремния на условия получения базальтовых стекол и волокон, выявление особенностей строения базальтовых волокон методом ИК-спектроскопии, определение физико-химических свойств базальтовых волокон (прочность, кристаллизация, термическая стойкость и пр.).

В ходе работы найдены условия получения 4 составов стекол с различным содержанием оксида кремния и волокон на их основе. Из стекол на лабораторной установке получены непрерывные волокна диаметром 9-13 мкм. Полученные волокна исследовали методами ИК-спектроскопии, ДСК, РФА, РЭМ.

При исследовании механических свойств полученных волокон установлено, что увеличение содержания кремния в составе приводит к росту прочности волокон на 30-40%. ИК-спектры полученных базальтовых волокон показали, что при переходе к составу с большим содержанием оксида кремния наблюдается смещение широкого пика в интервале $900-1200\text{ см}^{-1}$ в область больших частот, что отвечает увеличению степени связности структуры стекол. Методом ДСК установлены температура стеклования и температурные интервалы кристаллизации волокон. Методом РФА исследованы волокна, отожженные в течение 24 часов при температурах 800, 900 и 1000°C . На основании полученных данных сделан вывод о том, что при отжиге полученных волокон на первом этапе в качестве зародышей кристаллизуется магнетит. Отжиг при температурах выше 800°C сопровождался кристаллизацией авгита. Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию анортита в качестве основной фазы. Исследовано влияние термической обработки в течение 1, 15 и 60 минут при температурах 150, 170, 250, 300, 400°C на прочность волокон. С повышением температуры до 170°C наблюдается рост прочности на 30%. Поверхность волокна до и после термообработки исследована методом РЭМ.

В ходе работы выявлены основные закономерности «состав – структура - свойства» в базальтовых стеклах и волокнах с разным содержанием оксида кремния.

Публикации студента:

1. Охапкина Д.Ю., *Влияние оксида алюминия на свойства базальтовых непрерывных волокон // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»*, 2009, с 80.
2. Охапкина Д.Ю., *Влияние термической обработки на механические свойства базальтовых непрерывных волокон // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»*, 2010, с 116.
3. Охапкина Д.Ю., *Влияние термической обработки на физико-механические свойства базальтовых непрерывных волокон // V Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2010»*, 2010.

Получение и исследование кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода

Харин А.Ю.

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

Интерес к пористому кремнию (ПК) обусловлен открытием эффекта фотолуминесценции ПК при комнатной температуре доктором L.T. Canham в 1990 году. В настоящее время активно ведутся исследования ПК как фотосенсибилизатора. В работах ученых из России, Германии и Японии было показано, что энергия экситонов, образующихся при фотовозбуждении ПК, совпадает с энергией, необходимой молекуле кислорода для перехода из основного триплетного состояния в синглетное, поэтому ПК

можно использовать для ее возбуждения. Являясь сильным окислителем, синглетный кислород активно используется в медицине в фототерапевтических методах, в том числе при лечении раковых заболеваний. На основе ПК может быть создан препарат для лечения широкого спектра заболеваний, поскольку он не имеет токсичных свойств и легко выводится из организма естественным путем.

Однако механизм сенсбилизации, а также фотодеградации пористого кремния в кислородной атмосфере изучены недостаточно подробно. Целью данной работы является исследование механизма фотодеградации пленок пористого кремния, а также изучение динамики генерации синглетного кислорода на поверхности кремниевых нанокристаллов.

Пленки пористого кремния были получены методом электрохимического травления монокристалла кремния в плавиковой кислоте. Структура пористого кремния исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, а удельная площадь поверхности и размер пор определялись методом низкотемпературной адсорбции азота. Для измерения спектров фотолюминесценции пористого кремния проводилось возбуждение образцов лазерным излучением с длиной волны 532 нм. Детектирование синглетного кислорода проводилось прямым методом с помощью измерения его фотолюминесценции.

В результате измерений было обнаружено, что количество кислорода, генерируемого пористым кремнием, падает с течением времени. Рост количества дефектов на поверхности нанокристаллов был оценен с помощью измерений фотолюминесценции в видимой области. Оказалось, что данная зависимость имеет степенной характер с нецелым показателем степени.

Таким образом, было показано, что падение количества генерируемого кислорода связано с образованием дефектов на поверхности нанокристаллов. Закон роста количества дефектов можно объяснить, применив фрактальную модель структуры пористого кремния. Из кривых деградации была получена фрактальная размерность структуры пористого кремния.

Публикации:

1. Исмагилов Р.Р., Образцов А.Н., Харин А.Ю., Швец П.В. *Безкаталитический синтез углеродных нанотрубок плазмохимическим осаждением*// **Журнал Кристаллография**, 2010, 55, №3.

Формирование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов меди и серебра в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта

Дё В.В.

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

Полимерные системы, содержащие наночастицы металлов, являются материалами с уникальными каталитическими и электрофизическими свойствами. Свойства нанокompозитных материалов определяются размерами наночастиц и их пространственным распределением в образце. Поэтому разработка методов получения нанокompозитных материалов с заданной структурой представляет высокую актуальность. Применение радиационно-химических подходов в последнее десятилетие привело к значительному прогрессу с точки зрения получения химически чистых наночастиц регулируемого размера.

Целью работы было исследование возможностей использования радиационно-химических методов для получения нанокompозитных материалов в полимерных системах различного типа. Преимуществами этих методов являются, во-первых, возможность не вводить в реакционную систему дополнительных реагентов, что исключает образование примесей, и, во-вторых, возможность контролировать процессы восстановления, варьируя

параметры облучения. Задачи работы состояли в получении экспериментальной информации о кинетике восстановления ионов металлов и особенностях формирования наночастиц.

Для синтеза нанокмозитов были использованы растворы звездообразных макромолекул полиакриловой кислоты (ПАК), которые можно рассматривать как микроконтейнеры для синтеза наночастиц, и полимерные системы на основе поливинилового спирта (ПВС). Для восстановления ионов металлов и получения наночастиц облучение проводили на источниках излучения различного типа.

Установлена возможность эффективного восстановления ионов меди и серебра и получения металлических наночастиц в исследованных растворах полимеров с использованием источника рентгеновского излучения и ускорителя электронов. Для облученных растворов комплекса ионов меди с полиакриловой кислотой и ионов меди в составе аквакомплекса методом оптической спектроскопии обнаружено, что восстановление меди в аквакомплексе происходит менее эффективно. При облучении растворов поливинилового спирта с ионами серебра на ускорителе электронов с энергией 10 МэВ образуются наночастицы серебра с широким распределением по размерам (от 2 до 30 нм). В присутствии звездообразных макромолекул полиакриловой кислоты образуются частицы с меньшим распределением по размерам и меньшего размера.

Полученные экспериментальные данные показывают, что структура исследованных материалов, размеры и распределение по размерам наночастиц определяются типом источника излучения, структурой и химическим составом используемых полимерных систем. Звездообразные макромолекулы ПАК выступают как микроконтейнеры, что обеспечивает существенно большую эффективность восстановления и контроль размеров образующихся наночастиц.

Публикации студента:

1. Дё В.В. *Формирование наночастиц при радиационно-химическом восстановлении ионов меди и серебра в полимерных системах на основе полиакриловой кислоты и поливинилового спирта*// XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», 2010

Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок соединений со структурой перовскита на (001) MgO

Адаменков А. А.

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

Активно развивающаяся в настоящее время технология получения длинномерных проводов на основе ВТСП состава $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ основана на получении оксидных покрытий на текстурированных лентах. В настоящее время в мире разработаны технологические подходы, позволяющие получать ВТСП-ленты длиной до нескольких сотен метров. Однако нередко для получения оксидных слоев используются физические методы осаждения, требующие высокого вакуума. Более доступным подходом, позволяющим получать плёнки высокого качества, является метод химического осаждения из паровой фазы металлоорганических соединений (англ. MOCVD). Термодинамическая несовместимость металлического никеля и соединения $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ приводит к необходимости создания промежуточного или буферного слоя между металлической лентой и плёнкой ВТСП. При этом к буферному слою предъявляется ряд требований, например, близость параметров элементарной ячейки к $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, химическая инертность и т. д.

Целью данной работы является исследование особенностей получения тонких пленок в ряду $LaCrO_3$ $LaMnO_3$ $LaFeO_3$ $LaCoO_3$ $LaNiO_3$ методом MOCVD в качестве

буферных слоёв для ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, при этом планируется синтезировать как чистые пленки состава LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) так и твердые растворы на их основе.

Эксперименты по осаждению тонких плёнок LaMO_3 проводили при фиксированных условиях осаждения: $T = 740^\circ\text{C}$, $p = 10$ мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O_2 10 л/ч. Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) и дифракции обратных электронов (ДОЭ).

Большинство синтезированных плёнок состава LaMO_3 на подложке из текстурированного никеля, покрытого слоем оксида магния, по данным рентгенофазового анализа, а также дифракции обратных электронов обладают двумя типами ориентации, при этом преимущественным типом является ориентация (001), с примесью (110). Отмечено что параметры кристаллической решетки соединений состава $\text{LaA}_x\text{B}_{1-x}\text{O}_3$ ($A, B = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) изменяется при сохранении высокой текстуры полученных пленок.

В результате работы были получены тонкие пленки состава LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$) с преимущественным типом ориентации (001). Использование твердых растворов на основе таких соединений позволяет получать буферные слои с наименьшим рассогласованием параметров кристаллической решетки материала буферного слоя и ВТСП.

Публикации студента:

4. Адаменков А.А. *Исследование особенностей роста оксидных материалов для новых сверхпроводниковых лент методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD).* // IX конференции молодых ученых “Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии” 2009, с.9.
5. Адаменков А.А. *Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок соединений со структурой перовскита на (001) MgO* // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010», 2010, с.2.

Нанокристаллический SnO_2 , допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров

Петухов И.А.

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

Проблема охраны окружающей среды в последнее время становится все более и более актуальной. Одним из самых важных является вопрос о контроле уровня опасных химических веществ в воздухе. Эту задачу призваны решать газовые сенсоры – приборы, действие которых основано на зависимости оптических или электрофизических свойств чувствительного материала от состава газовой фазы. Примером могут служить газовые сенсоры резистивного типа, в которых сигналом служит изменение величины электропроводности. Наиболее распространенными материалами для таких сенсоров являются полупроводниковые оксиды металлов в виде пленок нанокристаллических порошков (SnO_2 , ZnO , In_2O_3 и т.д.). В целях понижения сопротивления и повышения селективности чувствительного материала вводят различные добавки.

Целями данной работы являлись синтез нанокристаллического SnO_2 с различным содержанием Sb, изучение фазового состава, параметров элементарной ячейки, характеристика полученных образцов методами XRD, BET, ЛМС, ИК, а также изучение сенсорных свойств синтезированных образцов по отношению к кислороду и NO_2 .

Серия образцов SnO_2 (Sb) была синтезирована методом соосаждения $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ из растворов $\text{SnCl}_4/\text{SbCl}_3$ раствором аммиака, сушки, и последующего

прокаливания при 300, 700, 1000°C. По данным РФА все полученные образцы содержат единственную фазу SnO₂-касситерит. Содержание сурьмы в образцах было определено методом ЛМС. Наблюдается равномерный рост параметров и объема элементарной ячейки с увеличением концентрации Sb. Методом термопрограммируемого восстановления водородом показано, что при введении сурьмы максимум поглощения водорода смещается в область низких температур. При увеличении концентрации Sb в ИК-спектрах наблюдается рост интенсивности пика, соответствующего Sb₆O₁₃ (Sb₂O₃·2Sb₂O₅).

Было исследовано изменение проводимости порошков в зависимости от парциального давления кислорода. Из полученных зависимостей были сделаны предположения о том, в каких формах содержится хемосорбированный кислород на поверхности образцов. Показано, что для чистого SnO₂ преобладает хемосорбированный кислород в форме O₂⁻. В образцах SnO₂(Sb) хемосорбированный кислород существует в виде O₂⁻ и O⁻, причем доля формы O⁻ возрастает с увеличением концентрации Sb.

Измерения сенсорного сигнала образцов по отношению к 1 ppm NO₂ показали, что введение сурьмы приводит к значительному увеличению сигнала в области 150-200°C по сравнению с недопированным SnO₂.

Публикации студента:

1. Zhukova A. A., Rumyantseva M. N., Petukhov I. A., Spiridonov F. M., Arbiol J., Gaskov A. M., *Effect of Oxygen Partial Pressure on SnO₂ Whisker Growth* // **Inorganic Materials**, 2008, 44, №3, с. 320-323.
2. Петухов И.А., *Синтез нитевидных кристаллов SnO₂ из пара* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007.
3. Петухов И.А., Жукова А.А., Румянцева М.Н., *Синтез нитевидных кристаллов SnO₂, допированных Sb* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.70.
4. Петухов И.А., *Синтез SnO₂, допированного Sb, в форме нитевидных кристаллов и нанокристаллических порошков для полупроводниковых газовых сенсоров* // **XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.83.
5. Петухов И.А., *Нанокристаллический SnO₂, допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров* // **XVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010

Синтез нанокристаллических материалов на основе SnO₂ для полупроводниковых газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку

Варечкина Е.Н.

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

Одной из актуальных в настоящее время задач неорганического материаловедения является разработка и синтез материалов для газовых сенсоров. Среди различных видов газовых сенсоров благодаря своей компактности и дешевизне выделяются сенсоры резистивного типа, материалом для которых служат порошки полупроводниковых оксидов. При этом проблема улучшения их чувствительности и селективности до сих пор не решена. Например, предел обнаружения аммиака с помощью коммерчески доступных в настоящее время сенсоров составляет 30 ppm, что превышает ПДК рабочей зоны - 28 ppm.

Целью работы является синтез нанокристаллических материалов на основе модифицированного SnO₂ для газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку. В поставленные задачи входит синтез нанокристаллических порошков SnO₂ с высокой удельной поверхностью, модифицирование их соединениями ванадия (V), молибдена (VI) и рутения (IV) для увеличения чувствительности к аммиаку, исследование микроструктуры порошков, кислотных свойств поверхности и сенсорных свойств по отношению к аммиаку, а также определение влияния модификаторов на механизм реакции NH₃ с поверхностью SnO₂.

Порошки нанокристаллического SnO₂ получены методом химического осаждения из раствора SnCl₄ в воде с последующим высушиванием и отжигом. В качестве осадителей использованы водные растворы NH₃*H₂O и N₂H₄*H₂O. Модификацию проводили методом пропитки растворами (NH₄)₆Mo₇O₂₄, NH₄VO₃ и Ru(acac)₃ с последующим отжигом. Разложение прекурсоров модификаторов изучено методами ТГА и ДСК. Микроструктура образцов исследована методами рентгеновской дифракции, ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота. Электронное состояние компонентов матрицы SnO₂ и модификаторов определено методами мессбауэровской спектроскопии и ЭПР. Кислотные и окислительные свойства модифицированных образцов изучены методами ТПД-NH₃ и ТПВ-H₂. Хемосорбция кислорода на поверхности образцов исследована методами РФЭС и ИК-спектроскопии. Исследования сенсорных свойств проводили in situ путём измерения электропроводности толстых плёнок образцов при изменении состава газовой фазы. Измерения проводили в проточной ячейке, в условиях постоянного потока газа 100 мл/мин, при постоянной температуре сенсоров, изменявшейся в диапазоне от 300 до 500°C.

В работе получены порошки нанокристаллического SnO₂ с высокой удельной поверхностью, устойчивой к высокотемпературному воздействию (127 м²/г после отжига при 700°C в течение 24 ч.). Модифицирование поверхности SnO₂ соединениями ванадия, молибдена и рутения приводит к увеличению числа кислотных центров на поверхности. Модификация рутением, кроме того, увеличивает окислительную активность материалов. Во всех случаях для модифицированных образцов наблюдается рост сенсорного сигнала по отношению к аммиаку по сравнению с чистым SnO₂. Показана высокая чувствительность сенсоров на основе образцов, модифицированных рутением, к аммиаку в диапазоне концентраций ниже ПДК рабочей зоны. Установлено, что введение рутения обеспечивает глубокое окисление аммиака на поверхности SnO₂ до NO₂.

Таким образом, в ходе работы получены материалы на основе модифицированного нанокристаллического SnO₂, которые могут быть использованы для изготовления газовых сенсоров на аммиак, позволяющих детектировать концентрации ниже ПДК рабочей зоны.

Публикации студента:

1. Варечкина Е.Н., *Синтез нанокристаллического SnO₂ с высокой удельной поверхностью // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»*, 2008.
2. Варечкина Е.Н., *Синтез нанокристаллического SnO₂ с высокой удельной площадью поверхности // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»*, 2009.
3. Варечкина Е.Н., *Синтез нанокристаллических материалов на основе SnO₂ для полупроводниковых газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»*, 2010.
4. Zhurbina I.A., Varechkina E.N., Badalyan S.M., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B., Gaskov A.M., Timoshenko V.Yu.. *Extraordinary stability and PL properties of tin oxide nanoparticles formed by soft chemistry. // Submitted to Chem Mater. 2010*

Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе 18-краун-6 - вода

Пустовгар Е.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Успенская И.А.

Благодаря своим уникальным свойствам, краун-эфиры получили широкое распространение в аналитической, синтетической органической и неорганической химии. Необычная структура образуемых ими комплексов, разнообразие типов возникающих связей являются причиной того, что краун-эфиры часто используются в качестве рабочих модулей в супрамолекулярной химии. С их помощью можно связывать ионы токсичных тяжелых металлов, радиоактивных изотопов цезия и стронция, решать проблемы переработки отходов ядерных производств, создавать специальные противокоррозионные присадки и промышленные катализаторы. Применение краун-эфиров определяется, прежде всего, избирательной способностью захватывать катионы определенного размера в зависимости от величины цикла и размера внутренней полости. Сольватация, в частности гидратация, играет важнейшую роль в стабилизации комплексов, поэтому предсказание поведения краун-эфиров в различных растворителях представляет как теоретический, так и практический интерес. Основой такого прогноза является построение термодинамических моделей растворов краун-эфиров в различных растворителях на основании ограниченного количества экспериментальных данных. Фундаментальная научная проблема, на решение которой направлена работа - прогноз не исследованных термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий в многокомпонентных системах по аналогичным данным для составляющих их индивидуальных компонентов и двойных систем.

Целью данной работы является определение набора энергетических и структурных параметров взаимодействия 18-краун-6 и воды, что позволит в дальнейшем прогнозировать термодинамические свойства и условия экстракционных равновесий в многокомпонентных водных растворах. В ходе работы необходимо было получить недостающую экспериментальную информацию о термодинамических свойствах твердых фаз и условиях фазовых равновесий в системе 18-краун-6 – вода, определить параметры термодинамических моделей NRTL и UNIQUAC на основании имеющихся литературных данных и рассчитать фазовую диаграмму системы 18-краун-6 – вода.

В качестве методов исследования выбраны методы дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа. Расчеты проводились с использованием оригинального программного обеспечения, разработанного в среде MatLab.

В ходе работы получены, охарактеризованы и исследованы кристаллогидраты следующего состава: 18-краун-6*4H₂O, 18-краун-6*6H₂O, 18-краун-6*8H₂O и 18-краун-6*12H₂O. Уточнены температуры конгруэнтного и инконгруэнтного плавления кристаллогидратов, впервые экспериментально измерены энтальпии плавления соединений 18-краун-6*4 H₂O и 18-краун-6*6 H₂O. Параметры моделей NRTL и UNIQUAC определены на основе ограниченного числа данных о термодинамических свойствах водных растворов 18-краун-6. Оценены стандартные функции образования кристаллогидратов, рассчитана фазовая диаграмма системы 18-краун-6 - вода.

В результате проведенных исследований получены аналитические зависимости термодинамических функций от естественных переменных для всех фаз системы 18-краун-6 – вода. Показано, что более корректное описание жидкой фазы получается с использованием модели NRTL. Проведено согласование термодинамических свойств и условий фазовых равновесий в системе 18-краун-6. Определены параметры бинарных взаимодействий краун-эфира и воды, которые могут быть рекомендованы для расчета экстракционных равновесий в любых системах, содержащих воду и 18-краун-6.

Публикации студента:

1. Pustovgar E.A., Igumnov S.N., Kiskin M.A., Uspenskaya I.A., *Structure and properties of congruent melting 18-crown-6 crystalline hydrates* // **Thermochimica Acta**, 2010, under review.
2. Кнотько А.В., Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., *Коррозионная стойкость базальтового стекловолокна в условиях эксплуатации* // **Физико-химия поверхности и защита материалов**, 2009, в печати.
3. Кнотько А.В., Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., *Коррозионная стойкость базальтового стекловолокна в условиях эксплуатации* // **Сборник докладов II семинара - совещания "Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии"**, 2009, с. 285-289.
4. Кнотько А.В., Путляев В.И., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., *К вопросу о коррозионной стойкости теплоизоляционных материалов на основе базальтовых волокон* // **Кровельные и изоляционные материалы**, 2007, №6, с. 76-79.
5. Пустовгар Е.А., Игумнов С.Н., *Термодинамические свойства фаз и фазовые равновесия в системе 18-краун-6 - вода* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, в печати.
6. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., Путляев В.И., *Применение локального и с усреднением по площади РСМА для изучения взаимодействия базальтового стекловолокна со средами, моделирующими эксплуатационные* // **XVI Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел**, 2009, с.66.
7. Пустовгар Е.А., Игумнов С.Н., *Термодинамические характеристики плавления кристаллогидратов 18-краун-6* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.39.
8. Igumnov S.N., Pustovgar E.A., *18-crown-6 – water phase diagram* // **XVII International Conference on Chemical Thermodynamics**, 2009, p.239.
9. Пустовгар Е.А., Смирнов Е.А., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.104.
10. Пустовгар Е.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // **VIII школа молодых учёных "актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 2008, с.47.
11. Кнотько А.В., Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Иванов В.К., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // **Всероссийская конференция «Новые материалы и технологии – 2008»**, 2008, с.91.
12. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пустовгар Е.А., *Рентгеноспектральное исследование диффузионных процессов в базальтовом стекловолокне* // **VI Всероссийская конференция по рентгеноспектральному анализу**, 2008, с.153.
13. Пустовгар Е.А., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Исследование коррозионной стойкости изоляционных материалов на основе базальтовых волокон* // **Научно-техническая конференция «Современные фасадные системы: эффективность и долговечность»**, 2008, с.244.
14. Пустовгар Е.А., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в агрессивных средах* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.79.
15. Пустовгар Е.А., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в кислых и щелочных средах* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, 2007, с.43.

16. Пустовгар Е.А., *Исследование коррозионной стойкости базальтовых волокон в кислых и щелочных средах // Летняя студенческая научно-практическая конференция, 2007, с.16.*

Синтез и исследование оксидов переходных металлов с перовскитоподобной структурой

Курлов А.В.

Руководитель: к.х.н., доц. Истомин С.Я.

В настоящее время перовскитоподобные оксиды находят большое количество применений. Одной из областей применения является использование таких оксидов в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Используемые в настоящее время материалы ТОТЭ обладают рядом недостатков, поэтому в настоящее время активно ведутся исследования по поиску новых материалов.

Объектами исследования в данной работе были выбраны:

1. Кобальт-содержащий оксид $Sr_{1.4}Ln_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$, $Ln=La, Sm, Gd, Dy, Nd$ со структурой 2-ого гомолога Раддлесдена-Поппера в качестве потенциальных катодных материалов ТОТЭ
2. Хром-содержащие перовскиты $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ и $LaCr_{0.5-x}(Mg, Ti)_xO_3$ в качестве материалов элементов коммутации ТОТЭ
3. Молибден-содержащие перовскиты $La_2CrMo_{0.66}Mo_{0.33}O_6$ и $(La,Sr)Mo_{0.66}Mo_{0.33}O_3$, $M=Fe, Mn$ в качестве однофазных анодных материалов ТОТЭ.

Соединения $Sr_{1.4}Ln_{1.6}MnCoO_{7-\delta}$, $Ln=La, Sm, Gd, Dy, Nd$ были синтезированы при помощи разнообразных методов “мягкой химии”. На основании рентгенографических данных установлено, что они кристаллизуются в структурном типе $A_3B_2O_7$ (2-ой гомолог ряда Раддлесдена-Поппера) и показано наличие упорядочения А-катиона по различным позициям. Определены коэффициенты термического расширения (КТР), а также высокотемпературная электропроводность.

Образцы состава $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$, где $x = 0,05- 0,35$, синтезировали при помощи твердофазного метода синтеза при $1500^\circ C$ на воздухе. Установлено, что область гомогенности $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ ограничена составами $x=0.05-0.25$. С использованием комбинации методов дилатометрии и высокотемпературной рентгенографии установлено наличие фазовых переходов первого рода О-Р при $260-310^\circ C$. Показано, что с увеличением содержания магний наблюдается увеличение температуры перехода О-Р. Определены кристаллические структуры различных полиморфных модификаций $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$.

Методом твердофазного синтеза при $1500^\circ C$ на воздухе были получены образцы $LaCr_{1-x}(Mg, Ti)_xO_3$, где $x = 0,3-0,6$. Установлено, что соединения кристаллизуются в ромбически искаженном варианте структуры перовскита (структурный тип $GdFeO_3$). Их кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда по данным порошковой дифракции. При помощи дилатометрии, а также высокотемпературной рентгенографии установлено отсутствие фазовых переходов в $LaCr_{1-x}(Mg, Ti)_xO_3$, изучены их КТР.

Молибден-содержащие двойные перовскиты $La_{1-x}Sr_xFe_{0.66}Mo_{0.33}O_3$, $x=0-0.2$ и $LaMn_{0.66}Mo_{0.33}O_3$ синтезировали при длительном отжиге (48 ч) при $1150^\circ C$ в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах. Кристаллические структуры соединений уточнены методом Ритвельда по рентгенографическим данным. Установлено упорядочение катионов Mn^{2+} и Mo^{5+} в кристаллической структуре $LaMn_{0.66}Mo_{0.33}O_3$.

Таким образом, в ходе работы было синтезировано 7 новых сложных оксидов с перовскитоподобной структурой. На основании рентгенографических данных установлены их кристаллические структуры. Для части новых соединений изучены КТР и высокотемпературная электропроводность. Ряд полученных материалов могут найти

практическое применение в качестве компонентов высокотемпературных электрохимических устройств.

Публикации студента:

1. Курлов А.В., Синтез и исследование хромитов $LaCr_{0.5-x}(Mg, Ti)_xO_3$ со структурой перовскита // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009», 2009, с.59.
2. Курлов А.В., Синтез и исследование нового сложного оксида кобальта и марганца $Sr_{3-x}Sm_xMnCoO_{7-\delta}$ // VIII школа молодых учёных "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения", 2008, с.30.
3. Курлов А.В., Синтез и исследование нового сложного оксида кобальта и марганца $Sr_{3-x}Sm_xMnCoO_{7-\delta}$ // XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008», 2008, с.55.
4. Ломаков М.В., Курлов А.В., Сложные оксиды кобальта в качестве материалов катодов твердооксидных топливных элементов // VII конференция молодых учёных "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения", 2007, с.27.
5. Курлов А.В., Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта и марганца // Летняя студенческая научно-практическая конференция, 2007, с.11.

Люминесцентные материалы на основе коллоидных нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe

Саматов И.Г.

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

Коллоидные квантовые точки (КТ) представляют в последнее время большой интерес как люминесцентные материалы. Зависимость энергетического спектра от размера квантовых точек обуславливает возможность их практического применения в тех областях, где требуются варьируемые по длине волны оптические свойства. Возможность получения стабильных золей делает квантовые точки привлекательными с технологической точки зрения, позволяет встраивать их в различные матрицы.

Цель работы состоит в синтезе КТ «ядро/оболочка» CdSe/CdS и CdS/ZnSe, оптимизации их квантового выхода за счёт варьирования толщины оболочки и создании эффективно люминесцирующего прозрачного материала на основе КТ в полимерной матрице.

Квантовые точки CdSe/CdS относятся к типу I (ядро покрыто тонкой оболочкой более широкозонного полупроводника); КТ CdS/ZnSe относятся к типу II (края зон материалов ядра и оболочки сдвинуты друг относительно друга). КТ CdS/ZnSe интересны как материалы для лазеров, положение полосы люминесценции для них может варьироваться в широком диапазоне красной области спектра.

Ядра квантовых точек CdSe и CdS, стабилизированные олеиновой кислотой, были синтезированы из пересыщенного раствора в высококипящем неполярном растворителе. В качестве прекурсоров использовали олеат кадмия и триоктилфосфин селенид (триоктилфосфин сульфид), в качестве растворителя – октадецен. Температура роста нанокристаллов составляла 260 °С для CdSe и 300 °С для CdS. Этот метод позволяет получать стабильные золи квантовых точек в гексане. Ядра КТ исследовались методами спектрофотометрии, спектроскопии люминесценции, ПЭМ и РФА. Размер частиц CdSe, оценённый из спектров оптического поглощения, составил 3 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. Исследование кинетики образования CdS показало, что его нуклеация продолжается в течении всего синтеза, в отличие от CdSe. Выход реакции составил около 50% для CdSe и 20% для CdS.

Показано, что рост оболочки CdS толщиной 0,4 нм на ядрах CdSe диаметром 3 нм приводит к 6-кратному увеличению квантового выхода люминесценции и сдвигу полос поглощения и эмиссии на 20 нм в красную область. Для КТ CdSe/CdS измерен квантовый выход относительно флуоресцеина, который составил ~ 40%. Установлено, что при росте оболочки коэффициент экстинкции КТ CdSe/CdS в коротковолновой области линейно зависит от количества внесённого прекурсора.

В работе синтезирована гетероструктура «ядро-оболочка» CdS/ZnSe. Спектры поглощения и эмиссии свидетельствуют об её принадлежности к типу II. Сдвиг экситонной полосы люминесценции составил 105 нм. Квантовый выход наночастиц CdS/ZnSe составил 7%.

В ходе работы синтезированы прозрачные эффективно люминесцирующие (на длинах волн 585 нм и 625 нм) композиты на основе КТ CdSe/CdS и полиметилметакрилата (ПММА). Синтез проводился диспергированием коллоидных КТ в метилметакрилате с его дальнейшей полимеризацией. Было выполнено несколько синтезов с различными концентрациями КТ в мономере. В отличие от методики, описанной в литературе, модификация поверхности нанокристаллов перед введением в мономер не производилась. С помощью ПЭМ показано, что квантовые точки образуют агломераты в матрице ПММА, их размер зависит от концентрации введённых квантовых точек.

Публикации студента:

1. Саматов И.Г., Васильев Р.Б., *Люминесцентные материалы на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», с. 96;
2. Саматов И.Г., Васильев Р.Б., *Люминесцентные композиты на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS и полиметилметакрилата* // **Конкурс работ на соискание премии имени Н.Н. Олейникова**, 2009;
3. Саматов И.Г., Васильев Р.Б., *Люминесцентные материалы на основе нанокристаллов CdSe/CdS и CdS/ZnSe* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», с. 139;
4. Саматов И.Г., Васильев Р.Б., *Люминесцентные композиты на основе коллоидных квантовых точек CdSe/CdS и полиметилметакрилата* // **XX Менделеевская конференции молодых ученых**, 2010, с. 38.

Именной указатель

Фамилия Имя Отчество студента	страница буклета
Адаменков Александр Анатольевич	34
Варечкина Елена Николаевна	36
Вербицкий Николай Иванович	14
Дё Виктор Владимирович	33
Козьменкова Анна Ярославовна	19
Корнейчук Светлана Александровна	17
Курлов Алексей Владимирович	40
Ларионов Дмитрий Сергеевич	25
Лебедев Василий Александрович	20
Матвеева Мария Александровна	13
Охупкина Дарья Юрьевна	31
Павленко Анастасия Владимировна	26
Петухов Илья Андреевич	35
Пустовгар Елизавета Андреевна	38
Росляков Илья Владимирович	11
Саматов Иван Германович	41
Харин Александр Юрьевич	32
Чеботаева Галина Сергеевна	29
Шеберстов Кирилл Фёдорович	23
Шестаков Михаил Викторович	27
Щукина Екатерина Михайловна	30
Ярошинская Наталья Владимировна	22
Яшук Татьяна Сергеевна	24

Для заметок