

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке магистров на факультете наук о материалах МГУ	3
Состав Государственной Аттестационной Комиссии.....	5
Расписание защит магистерских диссертаций.....	6
Аннотации магистерских диссертаций	9

О ПОДГОТОВКЕ МАГИСТРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

Факультет наук о материалах Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова проводит обучение студентов по двухступенчатой (бакалавр-магистр) системе подготовки высококвалифицированных специалистов. В 2009 году прошел выпуск первых магистров по направлению 510500 – Химия (магистерская программа 510510 «Химия твердого тела»).

Программа подготовки магистров включает в себя лекционные курсы, реализующие специальные («Химия, физика и механика материалов», «Функциональные наноматериалы», «Перспективные неорганические материалы со специальными функциями», «Супрамолекулярная химия», «Бионеорганическая химия», «Координационная химия», «Физико-химическая механика») и гуманитарные дисциплины направления («История и методология науки о материалах», «Методика преподавания естественнонаучных дисциплин», «Философские проблемы естествознания», «Компьютерные технологии в науке и образовании»), дисциплины по выбору студентов, а также практические занятия, позволяющие студентам осваивать новейшее синтетическое и исследовательское оборудование, пополнению парка которого на ФНМ уделяется большое внимание. Так, магистранты 1 года обучения осваивают начальную часть спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов», в рамках которой знакомятся с основными принципами работы современных приборов, используемых при исследовании физико-химических и механических свойств материалов. Магистранты 2 года проходят заключительную, расширенную часть спецпрактикума (так называемый «Приборный практикум»), основной задачей которой является подготовка квалифицированных пользователей (операторов) для самостоятельной работы на вполне конкретном сложном оборудовании. По окончании практикума студенты пишут отчет о проделанной работе и сдают экзамен, после чего специализированной аттестационной комиссией решается вопрос о выдаче магистранту сертификата, подтверждающего его квалификацию и дающего права самостоятельно работать на соответствующем оборудовании Центра коллективного пользования ФНМ. Следует отметить, что объектами аналитического исследования в ходе выполнения задач спецпрактикума «Методы исследования неорганических материалов» в значительной мере являются вещества и материалы, создаваемые в рамках приоритетного для факультета научного направления «Нанотехнологии и наноматериалы».

В весеннем семестре магистранты 1 года обучения проходят научно-исследовательскую практику в сторонних научно-исследовательских организациях. Администрация факультета всячески поощряет прохождение студентами зарубежных стажировок в рамках практики. Такие стажировки позволяют студентам знакомиться с работой ве-

дущих научных коллективов, развивать свои навыки материаловедов-исследователей в рамках разных научных школ, практиковаться в общении на иностранных языках. В 2010 году из 24 студентов зарубежную практику прошли 17 человек. Они работали в таких учебно-научных и научных центрах, как Drexel University (США), University of Brescia (Италия), Max Plank Inst. (Штутгарт, Германия), Dongguk University (Корея), Университет София-Антилис (Ницца, Франция), Washington State University (США), Институт физики Университета г. Тарту (Эстония), Европейский центр синхротронных исследований (Гренобль, Франция), Rice University (США), Universität Karlsruhe (Германия), компания Saint-Gobain (Франция), Университет Иоганна Кеплера (Австрия), Университет г. Бохума (Германия) и др. Заключительным мероприятием практики является презентационный доклад и текстовый отчет в форме проекта научной статьи по результатам работы, которые имеют статус экзамена. Но, наверное, наиболее ценными являются научные контакты и научные идеи, которыми обогатился магистрант в ходе прохождения практики, и которые закладывают фундамент его научной репутации на следующих уровнях образования (аспирантура, докторантура).

Студенты ФНМ имеют уникальную возможность осуществлять научную деятельность и, следовательно, выполнять квалификационные работы, не только в подразделениях Московского университета, но и в институтах РАН. Факультетом наук о материалах создано семь базовых кафедр и учебно-научных центров с участием таких институтов РАН, как Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Институт проблем химической физики (г. Черноголовка), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, Институт физической химии и электрохимии, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, Институт физико-химических проблем керамических материалов, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. Важным фактором, способствующим развитию творческой активности студентов, является то, что научная работа входит в учебный план. Форма отчетности – обязательные студенческие конференции, которые проводятся по окончании каждого семестра. О высокой научной активности студентов свидетельствует большое количество публикаций в научных журналах, а также участие студентов в российских и международных научных конференциях. Общее число публикаций выпускников 2010 года составляет 283, из них 80 статей, 2 патента и 2 заявки на изобретения, получившие положительное решение.

В 2010 году магистерские диссертации будут защищать 18 выпускников. Работы выполнялись, в основном, в лабораториях кафедры неорганической химии химического факультета МГУ. Оценивать работы будет высококвалифицированная Комиссия, возглавляемая директором Института физической химии и электрохимии РАН академиком РАН Цивадзе Асланом Юсуповичем. В состав Комиссии, наряду с преподавателями ФНМ и химического факультета, входят представители Российской академии наук (5 академиков и 9 членов-корреспондентов), ведущие специалисты институтов РАН и Госкорпорации «Российская Корпорация Нанотехнологий». К участию в защитах приглашены также представители российского и иностранного наукоемкого бизнеса.

СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ

1	Цивадзе Аслан Юсупович (председатель)	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, директор института физической химии РАН
2	Третьяков Юрий Дмитриевич	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, декан ФНМ МГУ
3	Кузнецов Николай Тимофеевич	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, ИОНХ РАН
4	Осико Вячеслав Васильевич	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профес- сор, директор НЦЛМТ ИОФАН
5	Новоторцев Владимир Михай- лович	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, директор ИОНХ РАН
6	Алымов Михаил Иванович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, зав. лабораторией, ИМЕТ РАН
7	Баринов Сергей Миронович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, институт физ.-хим. проблем керамич. материалов РАН
8	Григорович Константин Всево- лодович	член-корр. РАН, доктор техн. наук, проф., зав. лаборат., ИМЕТ РАН
9	Гудилин Евгений Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
10	Тананаев Иван Гундарович	член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ИФХЭ РАН
11	Тарасова Наталия Павловна	член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, РХТУ им. Д.И. Менделеева
12	Чекмарев Александр Михайло- вич	член-корр. РАН, д.т.н., проф., научн. руководи- тель Института материалов соврем. энергетики и нанотехнологий РХТУ им. Д.И. Менделеева
13	Шпигун Олег Алексеевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
14	Юртов Евгений Васильевич	член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, РХТУ им. Д.И. Менделеева
15	Антипов Евгений Викторович	доктор хим. наук, профессор, зав. кафедрой, хи- мический ф-т МГУ
16	Иванов Виктор Владимирович	доктор физ.-мат. наук, ген. директор Метроло- гического центра ГК «Российская Корпорация Нанотехнологий»
17	Добровольский Юрий Анатоль- евич	доктор хим. наук, зав. лабораторией, институт проблем хим. физики РАН
18	Суздаев Игорь Петрович	доктор физ.-мат. наук, проф., зав. лабораторией, ИХФ РАН
19	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
20	Юровская Марина Абрамовна	доктор хим. наук, профессор, химич. ф-т МГУ
21	Яшина Лада Валерьевна	доктор хим. наук, с.н.с., химический ф-т МГУ
22	Гольдт Илья Валерьевич	канд. хим. наук, рук-ль отдела наноматериалов департамента научно-технической экспертизы ГК «Российская Корпорация Нанотехнологий»
23	Путляев Валерий Иванович	кандидат хим. наук, доцент, химич. ф-т МГУ
24	Бердонос Петр Сергеевич	кандидат хим. наук, ст. преп., химич. ф-т МГУ
25	Шаталова Татьяна Борисовна	кандидат хим. наук, доцент, химич. ф-т МГУ

**РАСПИСАНИЕ ЗАЩИТ МАГИСТЕРСКИХ ДИССЕРТАЦИЙ
СТУДЕНТАМИ ФНМ в 2010 г.**

№	ФИО	Тема работы	Место выполнения работы	Научный руководитель	Рецензент
<i>9 июня, среда</i>					
1	Коваленко Артем Александрович	Гибридные структуры на основе наностержней оксида цинка и проводящего полимера	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., в.н.с. Баранов А.Н.	к.х.н., доц. Васильев Р.Б., ФНМ МГУ
2	Абрамова Вера Владимировна	Особенности структуры опаловых фотонных кристаллов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.ф.-м.н., с.н.с. Климонский С.О., к.х.н., Синицкий А.С., ФНМ	к.ф.-м.н., н.с. Долгова Т.В., физич. ф-т МГУ
3	Филиппов Ярослав Юрьевич	Композиционные биоматериалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Путляев В.И.	к.х.н., в.н.с. Фадеева И.В., Институт металлургии и материаловедения РАН
4	Харченко Андрей Васильевич	Осаждение оксидных и фторидных буферных слоев из растворов новых металлорганических прекурсоров	лаб. химии координац. соединений, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н. Ибрагимов С.А., асп. 3 г/о ФНМ Макаревич А.М.	к.х.н., в.н.с. Иванов В.К., Институт общей и неорганич. химии РАН
5	Петухов Дмитрий Игоревич	Мембранные материалы на основе анодного оксида алюминия	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Елисеев А.А., ФНМ	д.х.н., проф. Алентьев А.Ю., химич. ф-т МГУ
6	Напольский Филипп Сергеевич	Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой	лаб. неорганич. кристаллохимии, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Истомин С.Я.	к.х.н., н.с. Чаркин Д.О., химич. ф-т МГУ

10 июня, четверг

№	ФИО	Тема работы	Место выполнения работы	Научный руководитель	Рецензент
1	Балахонов Сергей Васильевич	Синтез композитного материала «вискеры-аэрогель» на основе оксидов ванадия	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Чурагулов Б.Р.	к.х.н., с.н.с. Лысков Н.В., Институт проблем хим. физики РАН
2	Пухкая Вера Вячеславовна	Синтез и исследование люминесцентных свойств твердых растворов на основе $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорган. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Комиссарова Л.Н.	д.х.н., проф. Кузьмина Н.П., химич. ф-т МГУ
3	Алексеенко Евгения Алексеевна	Определение физико-химических форм U(VI) в урансодержащих промышленных растворах	лаб. дозиметрии и радиоактивности окр. среды, каф. радиохимии, хим. ф-т МГУ	д.х.н., доц. Калмыков С.Н., асп. Петров В.Г.	к.х.н., зав. лабор. Захарова Е.В., ИФХЭ РАН
4	Плохих Наталья Владимировна	Компактные биоматериалы на основе бруснитных цементов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Путляев В.И.	к.т.н., в.н.с. Смирнов В.В., Институт металлургии и материаловедения РАН
5	Гетьман Юрий Андреевич	Синтез новых слоистых оксогалогенидов висмута, содержащих магнитные катионы	лаб. направленного неорганич. синтеза, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., н.с., Чаркин Д.О.	д.ф.-м.н., в.н.с. Стефанович С.Ю., химич. ф-т МГУ
6	Челпанов Виталий Игоревич	Получение монодисперсных микросфер диоксида титана в процессе гидролиза н-бутилата титана и изучение их свойств	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., асс. Гаршев А.В., ФНМ МГУ	к.х.н., в.н.с. Смоленков А.Д., аналитич. центр химич. ф-та МГУ

11 июня, пятница

№	ФИО	Тема работы	Место выполнения работы	Научный руководитель	Рецензент
1	Шехирев Михаил Алексеевич	Формирование микроструктуры биокерамики на основе гидроксиапатита в присутствии расплавов биосовместимых хлоридов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.т.н., с.н.с. Сафронова Т.В., к.х.н., доц. Путляев В.И.	к.х.н., с.н.с. Проценко П.В., химич. ф-т МГУ
2	Меледин Александр Александрович	Модификация поверхности базальтового волокна для увеличения его коррозионной стойкости	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Кнотько А.В., химич. ф-т МГУ, к.х.н, асс. Гаршев А.В., ФНМ МГУ	к.т.н., в.н.с. Смирнов В.В., Институт металлургии и материаловедения РАН
3	Астафьева Ксения Игоревна	Синтез и свойства композитов $LiFePO_4/C$ и катодных материалов на их основе	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорг. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., с.н.с. Метлин Ю.Г.	к.х.н., с.н.с. Хасанова Н.Р., химич. ф-т МГУ
4	Вишняков Денис Алексеевич	Получение ориентированных структур на основе монодоменных частиц гексаферрита стронция	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	д.х.н., проф. Казин П.Е.	к.ф.-м.н, с.н.с. Менушенков В.П., Нац. исследовательский технич. университет «МИСиС»
5	Попело Анастасия Владимировна	Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов типа ядро/оболочка CdSe/CdS	лаб. химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ	к.х.н., доц. Васильев Р.Б., ФНМ МГУ	д.х.н., проф. Алиханян А.С., Институт общей и неорг. Химии РАН
6	Семенов Дмитрий Александрович	Электродные материалы для литий-воздушных аккумуляторов	лаб. неорганич. материаловедения, каф. неорганич. химии, химич. ф-т МГУ, лаб. химических источников тока ИФХЭ РАН	к.х.н., м.н.с. Иткис Д.М., ФНМ МГУ	д.х.н., зав. лабор. Добровольский Ю.А., Институт проблем хим. физики РАН

Аннотации магистерских диссертаций

Гибридные структуры на основе наностержней оксида цинка и проводящего полимера

Коваленко А.А.

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

Оксид цинка является полупроводником с широкой запрещенной зоной (3.3 эВ) и рекордно высокой энергией связи экситона (60 мэВ), что делает его перспективным материалом для высокоэффективных светоизлучающих устройств в УФ и видимом диапазоне. Основной проблемой создания светодиодов и лазеров на базе ZnO является трудность достижения стабильной проводимости р-типа. Причина этого кроется в преобладании собственных дефектов донорного типа и малой растворимости акцепторных примесей в цинките. В последнее время становятся популярными гибридные структуры на основе оксида цинка и проводящих полимеров с дырочным типом проводимости. В ряде работ показана возможность создания светоизлучающих устройств на основе такого рода структур. Использование низкотемпературных методов синтеза оксида цинка, в частности сольватермальный синтез имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. При этом наиболее перспективной морфологией, позволяющей сочетать в себе как совершенство кристаллической структуры, так и превосходные люминесцентные свойства, является массив наностержней ZnO, вертикально ориентированных на подложке.

Целью данной работы является разработка метода синтеза в довольно мягких условиях (температура менее 200°C) вертикально ориентированных наностержней оксида цинка и создание гибридных структур с проводящим полимером р-типа.

Для синтеза использовали подложки из кремния и кварцевого стекла со слоем прозрачного проводящего оксида индия, легированного оловом (ITO). Перед осаждением на поверхность подложки наносили тонкую пленку ацетата цинка из его раствора в этиловом спирте и проводили отжиг подложки при 300-350°C. Рост наностержней осуществляли в герметичном сосуде в растворе этилендиамина и ацетата цинка при 110°C в течение 1-2 часов (концентрацию и pH раствора варьировали).

По результатам электронной микроскопии поверхность подложки после синтеза покрывалась равномерным слоем вертикально ориентированных наностержней, длина которых определялась временем синтеза и составляла от 800 нм до 8 мкм. Диаметр наностержней можно контролируемо менять от 30 до 300 нм в зависимости от концентрации и pH раствора. Рентгенофазовый анализ подтверждает, что наностержни относятся к фазе ZnO со структурой типа вюрцита и имеют общее направление текстуры перпендикулярно подложке. Спектры фотолюминесценции, полученные с массива наностержней свидетельствует о наличии глубоких центров излучательной рекомбинации, проявляющихся в виде широкого пика люминесценции в видимом диапазоне спектра. При низкотемпературном отжиге при 200°C соотношение интенсивностей экситонной люминесценции (380 нм) и дефектной люминесценции увеличивается на несколько порядков.

На полученные массивы наностержней был нанесен слой полиэтилендиокситиофена в виде водной суспензии. К полученной структуре были изготовлены контакты (к подложке из ITO – контакт из индия, к полимеру – контакт из серебра). Вольтамперные характеристики полученных структур демонстрируют диодное поведение.

Публикации студента:

1. Орлов А.В., Ванецев А.С., Коваленко А.А., Ляпина О.А., Третьяков Ю.Д. *Создание высокоплотной керамики на основе $VaCeO_3$ с использованием микроволновой обработки // Доклады Академии Наук*, 2005, 403, № 1, с.1-4.

2. Коваленко А.А., Баранов А.Н., Панин Г.Н. Синтез нанокompозитов ZnO/NiO из спиртовых растворов // **Журнал Неорганической Химии**, 2008, 53, №10, с.1-6.
3. Третьяков Ю.Д., Баранов А.Н., Кононенко О.В., Панин Г.Н., Соколов П.С., Ляпина О.А., Коваленко А.А., Капитанова О.О., Шестаков М.В. Композитные наноматериалы и наноструктуры для энергосберегающих источников излучения // **Российские нанотехнологии**, 2008, 3, №5-6, с.32-34.
4. Kovalenko A., Pourroy G., Crégut O., Gallart M., Hönerlage B., Gilliot P. Evidence of Unintentional n-Doping in ZnO Nanorods // **Journal of Physical Chemistry C**, (в печати).
5. Коваленко А.А. Получение порошков $BaCe_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ ($X = 0 - 0.2$) с различной химической предысторией // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005»**, 2005, Москва.
6. Коваленко А.А., Баранов А.Н. Синтез нанокристаллических порошков NiO и ZnO // **III Школа - Конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва.
7. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // **VI Школа-семинар молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения"**, 2006, Москва.
8. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // **XVII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, 2007, Самара.
9. Коваленко А.А. Синтез нанокompозита ZnO/NiO // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007, Москва.
10. Коваленко А.А. Синтез наностержней оксида цинка, легированных сурьмой // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, Москва, МГУ.
11. Коваленко А.А. Гибридные структуры на основе наностержней оксида цинка и проводящих полимеров // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010.

Особенности структуры опаловых фотонных кристаллов

Абрамова В.В.

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

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с пространственно-периодической структурой, характеризующиеся изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн света видимого и ближнего ИК диапазонов. Основным свойством ФК является наличие в спектрах их собственных электромагнитных состояний фотонных запрещенных зон, благодаря чему ФК часто рассматриваются в качестве оптических аналогов электронных полупроводников и как основа принципиально новых устройств оптической передачи и обработки информации.

Наиболее простым и эффективным подходом к созданию ФК являются методы, основанные на самосборке субмикронных микросфер. Число структур, которые можно получить, используя монодисперсные частицы, достаточно ограничено – ГЦК, ГПУ, СГПУ, ОЦК. Использование для синтеза микросфер двух типов открывает доступ к получению множества других структур. Теоретически перспективные оптические свойства предсказаны для идеальной ГЦК структуры инвертированного опала. Однако все подходы, основанные на самосборке, характеризуются существенным недостатком – дефектностью получаемых материалов. Дефекты обуславливают возникновение внутри запрещенной зоны разрешенных состояний, приводящих к неконтролируемому изменению оптических свойств, и затрудняют применение опалов в качестве ФК. Поэтому важней-

шими задачами являются создание подходов к характеристике структуры опаловых материалов и разработка методов ее улучшения.

В данной работе были синтезированы и исследованы пленочные трехмерные ФК на основе опалов, инвертированных опалов и бинарных опалов. Была проведена комплексная характеристика структуры методами сканирующей лазерной и малоугловой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и оптической спектроскопии.

С точки зрения оптических свойств принципиальным является наличие в структуре опала дефектов упаковки. В данной работе была предложена методика исследования структуры дифракционными методами. Для этого анализировались угловые зависимости интенсивности дифракционных рефлексов. На типичной зависимости были выявлены максимумы, соответствующие ГЦК упаковкам типа ABCABC... и ACBACB..., причем по соотношению интенсивностей пиков и их уширению можно было судить о преимущественном типе чередования слоев. Кроме того, было показано, что участки с различным чередованием слоев разнесены в плоскости подложки. При инвертировании опала возникает множество дополнительных дефектов – структура разделяется на изолированные домены, происходит растрескивание, смещение и поворот участков образца друг относительно друга. Изменение структуры при инвертировании отслеживалось методом лазерной дифракции и электронной микроскопии. Были предложены способы синтеза инвертированных опалов с достаточным для монодоменной спектроскопии размером доменов. Проведенные монодоменные оптические измерения подтвердили высокое качество структуры образцов. Кроме того, в данной работе был предложен метод синтеза бинарных пленочных опалов с заданной ориентацией структуры относительно подложки. Было обнаружено, что в зависимости от концентрации коллоидного раствора, из которого осуществляется рост опала, можно получить образцы с квадратной или гексагональной симметрией параллельного подложке слоя. Это является возможным путем к уменьшению дефектности получаемых опалов.

Таким образом, в работе было проведено комплексное исследование ФК дифракционными, спектроскопическими и микроскопическими методами. Предложены подходы к улучшению качества фотонно-кристаллических материалов, получаемых методом самосборки коллоидных микросфер, и методики контроля качества структуры.

Публикации студента:

1. Abramova V., Sinitskii A., Goodilin E., Tretyakov Yu. *Preparation and properties of electrochromic coatings based on nanoparticle tungsten oxide* // **Mendelev Communications**, 2005, 15, 178-180.
2. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Лаптинская Т.В., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Нанопористые электрохромные покрытия на основе оксида вольфрама* // **Доклады Академии Наук**, 2006, 407, 1, 44–48.
3. Sinitskii A., Abramova V., Tretyakov Yu. *Structural and optical properties of titania photonic crystal films prepared by sol-gel method* // **Mendelev Communications**, 2007, 17, 1-3.
4. Sinitskii A., Khokhlov P., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Optical study of photonic crystal films made of polystyrene microspheres* // **Mendelev Communications**, 2007, 17, 4-6.
5. Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Фотонные кристаллы с заданной шириной запрещенной зоны* // **Письма в ЖЭТФ**, 2007, 86, 5, 370-373.
6. Li M., Zhang P., Li J., Zhou J., Sinitskii A., Abramova V., Klimonsky S.O. and Tretyakov Yu.D. *Directional emission from rare earth ions in inverse photonic crystals* // **Applied Physics B**, 2007, 89, 251-255.
7. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Domain mapping of inverse photonic crystals by laser diffraction* // **Physics Letters A**, 2007, 366, 516-522.

8. Sinitskii A., Abramova V., Laptinskaya T., Tretyakov Yu. *Angle-dependent laser diffraction in inverse opal photonic crystals* // **Superlattices and Microstructures**, 2008, 44, 626-632.
9. Abramova V., Sinitskii A. *Large-scale ZnO inverse opal films fabricated by a sol-gel technique* // **Superlattices and Microstructures**, 2009, 45, 624-629.
10. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Григорьева Н.А., Григорьев С.В., Белов Д.В., Петухов А.В., Мистонов А.А., Васильева А.В., Третьяков Ю.Д. *Анализ структуры фотонных кристаллов методом малоуглового рентгеновского рассеяния* // **ЖЭТФ**, 2009, 136, 1(7), 37-43.
11. Hilhorst J., Abramova V., Sinitskii A., Sapoletova N., Napolskii K., Eliseev A., Byelov D., Grigoryeva N., Vasilieva A., Bowman W., Kvashnina K., Snigirev A., Grigoriev S., Petukhov A. *Double stacking faults in convectively assembled crystals of colloidal spheres* // **Langmuir**, 2009, 25, 10408-10412.
12. Sinitskii A., Abramova V., Grigorieva N., Grigoriev S., Snigirev A., Byelov D.V. and Petukhov A.V. *Revealing stacking sequences in inverse opals by microradian x-ray diffraction* // **Europhysics Letters**, 2010, 89, 14002.
13. Абрамова В.В., Синицкий А.С., Третьяков Ю.Д. *Синтез и свойства инвертированных фотонных кристаллов на основе оксида вольфрама* // **VI Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, 2006.
14. Sinitskii A.S. Abramova V.V., Khokhlov P.E., Makarevich A.M., Laptinskaya T.V., Goodilin E.A., Klimonsky S.O., Tretyakov Yu.D. *Multifunctional photonic crystals prepared by self-assembling and templating techniques* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, 2006, June 27-29, p.126.
15. Abramova V.V., Khokhlov P.E., Sinitskii A.S., Laptinskaya T.V., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Tunable photonic crystals based on electrochromic metal oxides* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites**, 2006, June 27-29, pp.137-138.
16. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Yuri D. Tretyakov *Photonic crystals based on titania and Co-doped titania* // **E-MRS 2006 Fall Meeting**, August 2006, Warsaw, Poland, pp.142-143.
17. Абрамова В.В. *Исследование инвертированных фотонных кристаллов методом лазерной дифракции* // **XVII Менделеевская конференция молодых ученых**, Самара, 2007.
18. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Kirill Napolskii, Sergey O. Klimonsky, Sergei Grigoriev, Natalia Grigorieva *Neutron, X-ray and laser diffraction in inverse opal films* // **E-MRS 2007 Fall Meeting**, August 2007, Warsaw, Poland, p. 192.
19. Alexander Sinitskii, Vera Abramova, Tatyana V. Laptinskaya, Yuri D. Tretyakov *Laser diffraction and optical spectroscopy study of colloidal crystal films* // **E-MRS 2007 Fall Meeting**, August 2007, Warsaw, Poland, p.211.
20. Абрамова В.В., Синицкий А.С., ЛАПТИНСКАЯ Т.В., ТРЕТЬЯКОВ Ю.Д. *Исследование инвертированных фотонных кристаллов методом лазерной дифракции* // **Всероссийский симпозиум «Нанофотоника»**, Черноголовка, 2007, с.27.
21. Синицкий А.С., Климонский С.О., Абрамова В.В., Елисеева С.В., Li M., Li J., Zhou J, Третьяков Ю.Д. *Люминесцентные фотонные кристаллы* // **Всероссийский симпозиум «Нанофотоника»**, Черноголовка, 2007, с.152.
22. Abramova V.V., Sinitskii A.S., Laptinskaya T.V., Petukhov A.V. // **V International optical congress «Optics of XXI century»**, October 2008, St.-Petersburg, Russia.
23. Abramova V., Hilhorst J., Sinitskii A., Sapoletova N., Napolskii K., Eliseev A., Byelov D., Grigoryeva N., Vasilieva A., Bowman W., Kvashnina K., Snigirev A., Grigoriev S., Petukhov A.. *Disorder induces order: microradian diffraction study of stacking order in convective*

- tive assembly photonic crystals. // XIV International conference on small-angle scattering «SAS-2009», September 2009, Oxford, UK, p.264.*
24. Slesarev A., Abramova V., Klimonsky S.O., Sinitiskii A., Laptinskaya T.V.. *Novel optical opal-based humidity sensors. // VI International conference «Optics-2009», October 2009, St.-Petersburg, Russia.*

Композиционные биоматериалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита

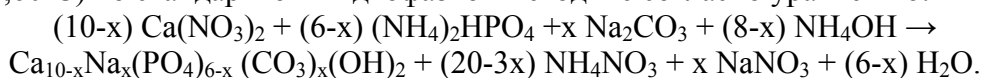
Филиппов Я.Ю.

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

В настоящее время остро стоит проблема замены костной ткани, утерянной вследствие различных факторов (болезни, раковые опухоли, операции, травмы и др.). Классическим, широко используемым в клинической практике материалом считается гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), который близок по химическому составу к неорганической составляющей костной ткани. Однако чистый ГАП обладает рядом недостатков: низкой скоростью биорезорбции *in vivo* и слабым стимулирующим воздействием на рост новой костной ткани (остеоиндукцией). Выходом из данной ситуации является модификация чистого гидроксиапатита путем введения в его структуру карбонат-анионов, что позволяет получить карбонатзамещенный гидроксиапатит $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ (КГАП), который более точно воспроизводит состав костной ткани и обладает повышенной биорезорбцией и остеоиндукцией. Однако, материалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита не могут быть получены посредством обычного твердофазного спекания, так как КГАП нестабилен при высоких температурах. Выходом из данной ситуации является получение композиционного материала на основе КГАП, заключенного в матрицу, состоящую из легкоплавкого фосфатного стекла, которое также обладает высокой скоростью биорезорбции, или в матрицу биodeградируемого полимера.

Целью данной работы является разработка приемов получения композиционного материала на основе КГАП при температурах ниже его разложения. Для достижения поставленной цели необходимо решить задачи по определению взаимосвязи между условиями получения порошка КГАП и его степенью замещения, дефектностью, растворимостью и микроструктурой, определить условия взаимодействия фосфатного стекла с КГАП и оптимальные условия получения композиционного материала КГАП/стекло, условия получения композиционного материала КГАП/полимер.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился при различной температуре ($T=20, 40, 60^\circ\text{C}$) по стандартной жидкофазной методике согласно уравнению:



В качестве фосфатного стекла использовали состав, состоящий из 54% масс. $\text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18}$ и 46% масс. $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$ с эвтектикой при температуре 473°C , при которой КГАП стабилен и потери карбонат-ионов из его структуры не наблюдается. Спекание осуществлялось при $T=700, 600, 500$ и 450°C в течение 24 ч., а также под давлением 400 МПа при $T=250$ и 450°C . Полученные образцы исследовали с помощью РФА, РЭМ, ИК-спектроскопии, ТГ и ДТА, ионометрии, капиллярной адсорбции азота (БЭТ), волюмометрии, радиоспектроскопии (ЭПР, ДЭЯР, ЯМР). В качестве полимера был апробирован поли-3-оксибутират.

Замещение в структуре КГАП является смешанным А-Б типа (в позиции ОН-групп – А-тип, в позиции PO_4^{3-} – Б-тип): $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-2y}(\text{CO}_3)_y$. При $T=60^\circ\text{C}$ образцы с различной рассчитанной ($x=0.25-2$) степенью замещения не содержа-

ли примесных фаз, в то время как при $T=40$ и 20°C образцы с $x=2$ и $x=1.5$ и 2 соответственно содержат заметное количество карбоната кальция. Увеличение содержания карбонат-анионов в структуре КГАП приводит к смене типа замещения преимущественно на Б-тип, а также к увеличению растворимости в трис-буфере. При $T \geq 500^\circ\text{C}$ наблюдается взаимодействие КГАП со стеклом с образованием $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТКФ), в то время как при $T=450^\circ\text{C}$ взаимодействия не наблюдается. По данным ИК-спектроскопии КГАП, полученный по приведенной жидкофазной методике, содержит некоторое количество нитрат-анионов, которые частично могут быть удалены посредством отжига при $T=260^\circ\text{C}$. Исследования КГАП методами радиоспектроскопии (ЭПР, ЯМР) указывают на возможность изморфного замещения NO_3^- -ионами позиций в каналах апатитной структуры и конкуренцию между NO_3^- и CO_3^{2-} за А-позиции. При высоких содержаниях карбонат-иона внедрение нитратного иона в решетку КГАП пренебрежимо мало.

В результате, установлена взаимосвязь между условиями получения нанопорошка КГАП и его свойствами, получены компактные композиционные материалы на основе КГАП с матрицами из фосфатного стекла и биodeградируемого полимера.

Публикации студента:

1. Померанцева Е.А., Филиппов Я.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Внедрение лития в кристаллическую структуру вискеро-ва $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$* // Доклады Академии наук, 2007, т.414, №4, с.1-6.
2. Anastasia E. Chekanova, Yaroslav Yu. Philippov, Eugene A. Goodilin, Olga S.Volkova, Alexander G. Veresov, Konstantin V. Klimov, Alexander N. Vasiliev, Elena A. Eremina, Yury V. Syrov, Yury D. Tretyakov *Application of Nanostructured ASP Precursors for Processing $\text{CaCuMn}_6\text{O}_{12}$ Colossal Magnetoresistance Ceramics* // **Int. J. Appl. Ceram. Technol.**, 2006, 3, p.259-265.
3. Де В.В., Померанцева Е.А., Филиппов Я.Ю., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. *Термическая стабильность протнированной формы туннельного манганита $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$* // **Альтернативная энергетика**, 2008, №1(57), с.34-38.
4. Kovaleva E.S., Shabanov M.P., Putlayev V.I., Filippov Ya.Yu., Tretyakov Yu.D., Ivanov V.K. *Carbonated hydroxyapatite nanopowders for preparation of bioresorbable materials* // **Mat.-wiss. u. Werkstofftech**, 2008, v.39, №11-12, p.1-8.
5. Ковалёва Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К., Силкин Н.И., Галиуллина Л.Ф., Родионов А.А., Мамин Г.В., Орлинский С.Б., Салахов М.Х. *Биорезорбируемые порошковые материалы на основе $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$* // **Ученые записки Казанского государственного университета. Серия: естественные науки**, 2010, №2, с.12-22.
6. Филиппов Я.Ю. *Синтез и исследование манганитов, обладающих эффектом колоссального магнетосопротивления, полученных методом пиролиза аэрозоля* // **XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006.
7. Филиппов Я.Ю. *Внедрение лития в кристаллическую структуру вискеро-ва состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, Москва, 2007.
8. Филиппов Я.Ю. *Химическая модификация как метод улучшения электрохимических характеристик туннельных оксидов марганца* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, Москва, 2008.
9. Филиппов Я.Ю., Кулова Т.Л., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Вересов А.Г., Скундин А.М., Третьяков Ю.Д. *Внедрение лития в кристаллическую структуру вискеро-ва состава $\text{Ba}_6\text{Mn}_{24}\text{O}_{48}$* // **6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Воронеж, 2007, с.225.
10. Филиппов Я.Ю., Кулова Т.Л., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Вересов А.Г., Скундин А.М., Третьяков Ю.Д. *Внедрение лития в кристаллическую структуру вискеро-ва*

- состава $Ba_6Mn_2O_{48}$ // VII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии», Звенигород, 2007.
11. Филиппов Я.Ю., Ковалёва Е.С., Путляев В.И. Синтез и исследование порошковых материалов на основе $Ca_{10-x}Na_x(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_2$ // Всероссийское совещание «Биоматериалы в медицине», Москва, 2009, с.87.
 12. Kovaleva E.S., Filippov Ya.Yu., Putlayev V.I., Tretyakov Yu.D. Bioresorbable Carbonated hydroxyapatite nanopowders // 22nd European Conference on Biomaterials, 07-11 Sep, 2009, Lausanne, Switzerland, on disc, P 465-877.
 13. Филиппов Я.Ю., Ковалева Е.С. Катион- и анионзамещенные гидроксипатиты // XVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2009», Москва, 2009, с.116.
 14. Ковалёва Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. Карбонатзамещенный гидроксипатит – перспективный материал с улучшенной биорезорбцией // II Международный форум по нанотехнологиям, проводимый «Российская корпорация нанотехнологий», 2009.
 15. Kovaleva E.S., Shabanov M.P., Putlayev V.I., Filippov Ya.Yu., Tretyakov Yu.D., Ivanov V.K. Carbonated hydroxyapatite nanopowders for preparation of bioresorbable materials // German-Ukrainian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, 22-25 of September, 2008, University of Duisburg-Essen, p.126.
 16. Филиппов Я.Ю., Ковалёва Е.С., Путляев В.И. Синтез и физико-химические исследования марганецсодержащего гидроксипатита // VIII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», Звенигород, 2008, с.14.
 17. Ковалёва Е.С., Филиппов Я.Ю., Путляев В.И. Синтез и исследование катион- и анионзамещенных гидроксипатитов // Юбилейная научная конференция, посвященная 80-летию Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 2009, с.82.

Осаждение оксидных и фторидных буферных слоев из растворов новых металл-органических прекурсоров

Харченко А.В.

Руководители: аспирант Макаревич А.М., к.х.н. Ибрагимов С.А.

В настоящее время существует проблема создания ВТСП-кабелей второго поколения, решение которой позволит существенно снизить энергозатраты при передаче тока высокой мощности на большие расстояния. Среди подходов к их изготовлению наиболее перспективной является технология RABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate), состоящая в том, что на биаксиально текстурированные металлические ленты из Ni сплавов последовательно наносят буферный слой и слой ВТСП, которые наследуют текстуру ленты. Развитие растворных методов нанесения ориентированных слоев при изготовлении ВТСП-кабелей второго поколения позволит существенно снизить их стоимость и упростить технологический процесс.

Данная работа посвящена получению оксидных и фторидных буферных слоев на протяженных биаксиально текстурированных металлических лентах. Цель работы – развитие растворных методов нанесения пленок с использованием новых металл-органических прекурсоров. В качестве таких прекурсоров предложено использовать растворы разнолигандных координационных соединений (РЛК) на основе карбоксилатов металлов с нейтральными лигандами L, которые одновременно выполняют функцию растворителя. Объектами исследования являются пленки фторидов ЩЗЭ, MgO и CeO₂,

которые по своим кристаллографическим параметрам, химическим и физическим свойствам могут использоваться как компоненты буферных слоев.

В работе проведены синтез и исследование новых прекурсоров на основе РЛК состава $M(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $M'(\text{RCOO})_z\text{L}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($M'=\text{Mg}, \text{Ce}$; $R=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$), где L – моноэтаноламин или диглим. Образующиеся РЛК охарактеризованы совокупностью данных элементного, ИК спектроскопического и рентгеноструктурного анализов. Методом термического анализа (ТГ, ДТА) изучены процессы термораспада этих соединений и определены температурные интервалы их превращения в соответствующие фториды и оксиды.

На основе новых РЛК приготовлены растворы металл-органических прекурсоров, с использованием которых получены эпитаксиальные пленки CeO_2 , MgO , CaF_2 , SrF_2 на протяженных металлических подложках. Для анализа степени совершенства кристаллической структуры полученных оксидных и фторидных пленочных материалов применены различные модификации методов рентгеновской (θ - 2θ , φ - и ω -сканирование) и электронной дифракции, морфология поверхности охарактеризована методами оптической, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

Публикации студента:

1. Kuzmina N.P., Ibragimov S.A., Makarevich A.M., Korolev V.V., Kharchenko A.V., Kardashov S.V., Martynova I.A. *Chemical Solution Deposition of Ceria Textured Thin Films from Novel Mixed Ligand Metal-Organic Precursors* // **Chemistry of Materials**, поступила в редакцию 13.03.2010.
2. Макаревич А.М., Харченко А.В., Григорьев А.Н., Сорокина Н.М., Антипов А.Б., Митрофанова В.И. *Особенности синтеза и термолиза гетерометаллических координационных соединений – прекурсоров никелатов РЗЭ* // **Вестник московского университета**, поступила в редакцию 30.11.2009 (2011, 1).
3. Харченко А.В., Макаревич А.М., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П. *Разнолигандные комплексы трифторацетатов ШЗЭ с моноэтаноламином* // **Координационная химия**, поступила в редакцию 12.04.2010.
4. Харченко А.В., Макаревич А.М., Григорьев А.Н., Сорокина Н.М., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П. *Получение тонких пленок никелатов неодима и самария методом центрифугирования из гетерометаллических координационных соединений* // **Доклады Академии наук**, 2009, 426, №4, с.1-4.
5. Харченко А.В. *Получение буферных слоев фторидов методом химического осаждения из растворов* // **Конференция молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с.178.
6. Kuzmina N., Makarevich A., Kharchenko A., Kardashev S., Grigor'ev A. *Lanthanide carboxylates as precursors of oxide thin film materials.* // **7th International Conference on f Elements, ICfE**, 2009, p.010-3.
7. Григорьев А.Н., Макаревич А.М., Харченко А.В., Кардашев С.В., Кузьмина Н.П. *Полиядерные комплексы в синтезе сложных оксидов 4f-3d-элементов* // **VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров**, 2009, с.40.
8. Кузьмина Н.П., Макаревич А.М., Харченко А.В., Мартынова И.А., Ибрагимов С.А., Малкерова И.П., Алиханян А.С. *Полиядерные карбоксилаты как прекурсоры функциональных оксидных слоев для сверхпроводниковых материалов второго поколения* // **VI Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров**, 2009, с.42.
9. Харченко А.В. *Синтез буферных слоев CaF_2 для ВТСП-материалов второго поколения методом химического осаждения из раствора* // **Конференция молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.120.
10. Харченко А.В., Макаревич А.М., Григорьев А.Н., Сорокина Н.М., Лысенко К.А., Кузьмина Н.П. *4f-3d гетерометаллические комплексы с основаниями Шиффа* // **XXIV международная Чугаевская конференция по координационной химии**, 2009, с.189.

11. Kuzmina N., Makarevich A., Kharchenko A., Martynova I., Seleznev B., Amelichev V. *Synthesis of functional buffer layers for second generation superconducting materials by MO CSD method* // **EMRS-2009**, 2009, Symposium G, p.14.
12. Makarevich A.M., Kharchenko A.V., Martinova I.A., Ibragimov S.A. *Deposition of biaxial textured buffer layers for second generation superconducting cables by MO CSD method* // **Nanotechnology International Forum, Chemical Technologies of Nanomaterials**, 2009, p.561-562.
13. Харченко А.В., Ибрагимов С.А., Макаревич А.М., Мартынова И.А., Королев В.В. *Получение функциональных буферных слоев CeO_2 методом MO CSD для ВТСП кабелей второго поколения* // **Школа-конференция «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 2008, с.28.
14. Королев В.В., Харченко А.В., Ибрагимов С.А., Макаревич А.М. *Получение буферных слоев CeO_2 для ВТСП кабелей второго поколения из растворов металлоорганических прекурсоров* // **Школа-конференция «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 2008, с.34.

Мембранные материалы на основе анодного оксида алюминия

Петухов Д. И.

Руководитель: к.х.н., ассистент Елисеев А.А.

Мембранные методы разделения жидкостных и газообразных смесей получили значительное развитие в последние годы и уже сегодня широко используются в технологических процессах. Кроме того, существуют области, где мембранная технология вообще не имеет конкурентов – например, аппарат типа «искусственная почка». Ключевой проблемой при реализации мембранных процессов является улучшение характеристик существующих мембранных материалов, в частности получение мембран с высокой селективностью, высокой термической и химической стабильностью. Сегодня в промышленности в основном используются мембраны на основе полимерных материалов, серьезным ограничением которых является низкая химическая и термическая стабильность, а также трудности при проведении регенерации. В связи с этим активной развивающейся областью мембранного материаловедения является создание неорганических мембранных материалов, которые обладают более высокой термической и химической стабильностью, а также большим сроком службы.

На сегодняшний день для синтеза неорганических мембранных материалов используют различные подходы: спекание порошков, золь-гель технология, нанесение тонких селективных слоев путем осаждения из газовой фазы, а также различные комбинации этих методов. Однако данные методы не позволяют прецизионно контролировать микроструктуру мембран на стадии их синтеза, поэтому использование метода анодирования алюминия, который позволяет контролируемо варьировать диаметр пор, пористость и толщину мембран на стадии синтеза, представляется достаточно перспективным методом создания неорганических мембран. Целью данной работы было создание мембранных материалов на основе анодного оксида алюминия для разделения газов, точного катализа в газовой фазе и фильтрации жидкостей.

В рамках данной работы для синтеза мембран был использован метод анодного окисления металлического алюминия в растворяющих электролитах в диапазоне напряжений от 20 до 160В. Были синтезированы мембраны с диаметром пор в диапазоне от 17 до 210 нм и толщиной от 50 до 200 мкм. Так же в рамках данной работы были синтезированы ассиметричные мембраны $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ путем термического напыления слоя палла-

дия на пористую мембрану и мембранные катализаторы Pt/анодный-Al₂O₃ путем пропитки мембраны раствором H₂PtCl₆ с последующим восстановлением.

По данным измерения термической и химической стабильности мембран анодного оксида алюминия установлено, что мембраны могут использоваться вплоть до температуры 850°C и диапазоне pH от 3 до 11 без потери функциональных характеристик. Результаты измерения газопроницаемости индивидуальных газов и газовых смесей показывают, что протекание газа через поры происходит по механизму диффузии Кнудсена, при этом проницаемость мембран достаточно высока (до 170 м³/(м²·атм·час)) для N₂ при температуре 25°C). Нанесение слоя палладия на поверхность пористой мембраны позволяет значительно повысить её селективность по отношению к смесям, содержащим водород. Активность мембранных катализаторов Pt/Al₂O₃ была исследована на модельных реакциях гидрирования пропилена и окисления СО. Установлена зависимость активности мембранного катализатора от диаметра пор. Проведены эксперименты по жидкостной фильтрации, показано что мембраны обладают высокой жидкостной проницаемостью (до 75 л/(м²·атм·час)) и резким графиком отсечения микрофильтрационном процессе.

Таким образом, в рамках данной работы показана перспективность использования мембран на основе анодного оксида алюминия для проведения процессов газоразделения, мембранного катализа, а также ультра- и микрофильтрации.

Публикации студента:

1. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu. D. *Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix // Superlattices and Microstructures*, 2006, 39, №1-4, p.257-266.
2. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д. *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂, полученных анодным окислением // Альтернативная энергетика и экология*, 2007, 45, с.56-60.
3. Petukhov D. I., Eliseev A. A., Kolesnik I. V., Napolskii K. S., Lukashin A. V., Tretyakov Yu. D., Grigoriev S. V., Grigorieva N. A., Eckerlebe H., *Formation mechanism and packing options in tubular anodic titania films // Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 114, №1-3, p.440-447.
4. Петухов Д.И., Елисеев А.А., Булдаков Д.А., Напольский К.С., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д., Ямпольский Ю.П. *Анодный оксид алюминия: мембраны с контролируемой газопроницаемостью // Критические технологии. Мембраны*, 2009, 43, №3, с.16-22.
5. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Термическая стабильность пористых пленок анодного оксида титана // Российские Нанотехнологии*, 2009, №4, т.5-6, с.58-63.
6. Харламова М.В., Елисеев А.А., Яшина Л.В., Петухов Д.И., Лиу Ч., Ванг Ч., Семенов Д.А., Белогорохов А.И. *Изучение электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок, заполненных бромидом кобальта // Письма в ЖЭТФ*, 2010, 91, №4, с.210-214.
7. Chen S.F., Liu C.P., Eliseev A.A., Petukhov D.I., Dhara S. *Confinement effects of CdSe nanocrystals intercalated into mesoporous silica // Applied Physics Letters*, 2010, 96, doi:10.1063/1.3340903
8. Бурова Л. И., Петухов Д. И., Елисеев А. А., Лукашин А. В., Третьяков Ю. Д., *Синтез и оптические свойства наночастиц ZnO в матрице мезопористого SiO₂ // IV Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»*, Звенигород, 2004, с.6.
9. Петухов Д. И. *Синтез наночастиц ZnO в матрице мезопористого SiO₂ // XII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, Москва, 2005, с.456.
10. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Tretyakov Yu.D., Lukashin A.V. *Preparation and properties of luminescent ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix / European*

- materials research society E-MRS 2005 spring meeting, symposium G, Strasbourg (France), May-June 2005, G-36/47.
11. Петухов Д. И., Колесник И. В., Елисеев А. А., Лукашин А. В., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO₂* // **V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2005, с.98.
 12. Петухов Д. И. *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO₂* // **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2006.
 13. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А. *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO₂* // **XVI Менделеевская конференция студентов химиков**, Уфа, 2006, с.112-113.
 14. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., *Разделение коллоидных растворов наночастиц CdSe с использованием матриц мезопористого SiO₂* // **III Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.131-132.
 15. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂* // **VI Школа-семинар Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения**, Москва, 2006.
 16. Lukashin A.V., Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Petukhov D.I. *Size-selective Absorbption of Colloidal CdSe nanoparticles by Mesoporous Molecular Sieves* // **MRS Fall meeting**, November–December 2006, Boston (USA).
 17. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂* // **XLI Зимняя школа ПИЯФ «Физика конденсированного состояния»**, Санкт-Петербург, 2007, с.58-59.
 18. Петухов Д.И., *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂*// **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2007.
 19. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А. *Синтез и исследование свойств пленок пористого TiO₂*// **XVII Менделеевская конференция студентов химиков**, Самара, 2007.
 20. Eliseev A.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D., *Synthesis of CdSe/Mesoporous SiO₂ Composite with Narrow Particle Size Distribution* // **ICMAT. Materials Research Society of Singapore**, June 2007, Singapore.
 21. Eliseev A.A., Kolesnik I.V., Petukhov D.I., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Size-selective absorption of colloidal CdSe nanoparticles by mesoporous molecular sieves* // **E-MRS 2007 Spring Meeting**, May-June 2007, Strasbourg (France).
 22. Eliseev A.A., Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis and properties of anodic TiO₂ films* // **E-MRS 2007 Spring Meeting**, May-June 2007, Strasbourg (France).
 23. Petukhov D.I., Kolesnik I.V., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. *Synthesis and SANS study of porous anodic TiO₂ films* // **Second International Symposium «Advanced micro- and mesoporous materials»**, September 2007, Varna (Bulgaria), с.72.
 24. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. *Синтез и исследование свойств пленок TiO₂ методом МУРН* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с.448.
 25. Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В. *Синтез, исследование свойств и возможное применение пленок пористого оксида титана* // **6 всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»**, Воронеж, 2007, с.168-169.

26. Петухов Д.И. Пленки пористого оксида титана как прототип для создания газоселективных мембран // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2008.
27. Азиев Р.В., Петухов Д.И. Мембранные катализаторы Pt/анодный- Al_2O_3 // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.2.
28. Булдаков Д.А., Петухов Д.И. Высокопроницаемые газоселективные мембраны на основе анодного оксида алюминия // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.13.
29. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО2009)**, Екатеринбург, 2009, с.817-818.
30. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Газоселективные мембраны и проточные мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия // **Третья Всероссийская конференция по наноматериалам (НАНО2009)**, Екатеринбург, 2009, с.218-219.
31. Булдаков Д. А., Петухов Д.И. Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2009, с.64.
32. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Колесник И.В., Елисеев А.А. Пленки анодного оксида титана как прототип мембран для фотокаталитической очистки воды // **Rusnanotech'09**, Москва, 2009, с.21.
33. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Елисеев А.А. Газоселективные мембраны и проточные мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия // **Rusnanotech'09**, Москва, 2009, с.328-330.
34. Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Водород-селективные асимметричные мембраны Pd/Al_2O_3 // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, с.13.
35. Петухов Д.И., Булдаков Д.А., Азиев Р.В., Елисеев А.А. Газоселективные мембраны и проточные мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия // **Выставка инновационных проектов Химического факультета МГУ**, Москва, 2009
36. Petukhov D., Buldakov D., Aziev R., Eliseev A., Tretyakov Yu. Gas separation membranes and flow-through catalytic membrane reactors based on porous alumina films // **VIII Students' meeting: Processing and Application of Ceramics**, Novi Sad (Serbia), 2009, с.47-48.
37. Петухов Д.И. Газоселективные мембраны и проточные мембранные катализаторы на основе пленок анодного оксида алюминия // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2010.

Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой

Напольский Ф.С.

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

Сложные оксиды 3d-металлов с перовскитоподобной структурой обладают целым рядом полезных для практического применения физических и химических свойств. В частности, сложные оксиды кобальта благодаря наличию кислородных вакансий в структуре, высокой каталитической активности в процессе восстановления кислорода и

достаточной химической стабильности могут быть использованы в качестве катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Целью данной работы являлся синтез, изучение кристаллической структуры, а также высокотемпературной электропроводности и термомеханических свойств соединений на основе замещенного в А- и В-подрешетках кобальтита $Sr_3YCo_4O_{10.5}$.

Образцы синтезировали с применением как стандартного твердофазного, так методов “мягкой” химии – цитратного и с использованием полиакриламидного геля. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом дифракционных методов исследования, включая рентгено- и нейтронографию, электронную дифракцию и микроскопию высокого разрешения. Данные высокотемпературной рентгенографии в совокупности с данными дилатометрии были использованы для исследования термомеханических свойств полученных фаз. Высокотемпературная электропроводность была определена с применением стандартного 4-х контактного метода в температурном интервале 25-900°C.

Соединения $Sr_3YCo_{4-x}Fe_xO_z$ кристаллизуются в структуре 314 фазы (для $x = 1$ и 2), тогда как для $x = 3$ наблюдается образование кубической структуры перовскита. Замещение части кобальта на железо приводит к снижению КТР и электропроводности образцов. Установлено, что не удается провести замещение части кобальта на никель в $Sr_3YCo_4O_{10.5}$. При этом обнаружена новая перовскитоподобная фаза состава $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6+y}$, определена ее кристаллическая структура, а также термомеханические и высокотемпературные транспортные свойства. Марганец-замещенные фазы $Sr_3YCo_{4-x}Mn_xO_z$ кристаллизуются в кубической структуре перовскита ($x = 1$ и 2), тогда как для состава $x = 3$ происходит образование тетрагональной структуры перовскита. Показано, что с увеличением содержания марганца наблюдается снижение как величин КТР, так и общей электропроводности керамических образцов $Sr_3YCo_{4-x}Mn_xO_z$. Установлено, что $Sr_{0.75-x}Ca_xY_{0.25}Co_{0.25}Mn_{0.75}O_3$ ($x = 0.0 - 0.7$) кристаллизуется в структурном типе $GdFeO_3$ с пространственной группой $Pnma$, что подтверждено с использованием данных электронной дифракции. Соединения обладают полупроводниковым типом проводимости, энергия активации растет с увеличением содержания кальция. Получено новое соединение $Ca_3YCo_{0.6}Mn_{3.4}O_{12}$, из нейтронографических данных установлена его кристаллическая структура, определены КТР и высокотемпературная электропроводность. Проведено исследование вольт-амперных характеристик модельного ТОТЭ с использованием в качестве катодного материала $Ca_3YCo_{0.6}Mn_{3.4}O_{12}$.

Таким образом, в процессе работы было получено 7 новых перовскитоподобных кобальт-содержащих оксидов, установлены их кристаллические структуры, КТР и высокотемпературная электропроводность. На основе нового катодного материала $Ca_3YCo_{0.6}Mn_{3.4}O_{12}$, сочетающего низкую величину КТР ($13.8 \text{ ppm}\cdot\text{K}^{-1}$) с высокой электропроводностью ($\sim 140 \text{ См/см}$, 900°C) создан модельный ТОТЭ и исследованы его мощностные характеристики.

Публикации студента:

1. Дрожжин О.А., Напольский Ф.С., Истомина С.Я., Антипов Е.В., *Синтез и кристаллическая структура нового сложного оксида кобальта и никеля $Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}$* // **Вестник Московского университета**, 2007, 48, №3, с.207-211.
2. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Napolsky Ph.S., Putilin S.N., Gippius A.A., Antipov E.V. *Thermal expansion behavior and high-temperature transport properties of $Sr_3YCo_{4-x}Fe_xO_{10.5+y}$, $x = 0.0, 1.0, 2.0$ and 3.0* // **Solid State Ionics**, 2008, 179, pp.1054-1057.
3. Бредихин И.С., Напольский Ф.С., Коровкин Е.В., Истомина С.Я., Антипов Е.В., Бредихин С.И. *$Ca_{0.75}Y_{0.25}Co_{0.15}Mn_{0.85}O_{2.92}$ – новый катодный материал для ТОТЭ* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2008, 10, с.112.

4. Бредихин И.С., Напольский Ф.С., Коровкин Е.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Бредихин С.И. *Кальцийсодержащий катодный материал для твердооксидных топливных элементов* // *Электрохимия*, 2009, 45, №4, с.463-467.
5. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и исследование нового сложного оксида Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O₆* // **XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, 2006, с.451.
6. Напольский Ф.С. Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В., *Синтез и исследование нового сложного оксида Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O₆* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2006, с.24.
7. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Создание новых материалов для катодов твердооксидных топливных элементов* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2007.
8. Napolsky Ph.S., Istomin S.Ya., Antipov E.V. *Synthesis, crystal structure, high-temperature conductivity and coefficient of thermal expansion of new complex oxide Sr_{2.25}Y_{0.75}Co_{1.25}Ni_{0.75}O_{6.84}* // **X International Conference «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials»**, 2007, p.954.
9. Напольский Ф.С. *Получение газоплотных мембран на основе YSZ и нанесение на них GDC-слоя* // **VII Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2007, с.36.
10. Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Антипов Е.В. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.64.
11. Istomin S.Ya., Drozhzhin O.A., Napolsky Ph.S., Antipov E.V. *Novel Cobalt-contained Oxides with a Perovskite-like Structures* // **2nd DAE-BRNS International Symposium on Materials Chemistry**, 2008, p. 31.
12. Бредихин И.С., Напольский Ф.С., Коровкин Е.В., Истомин С.Я., Антипов Е.В., Бредихин С.И. *Кальцийсодержащий катодный материал для ТОТЭ* // **9-е Совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела»**, 2008, с.230.
13. Напольский Ф.С., Дрожжин О.А., Истомин С.Я., Гиппиус А.А., Антипов Е.В. *Синтез и исследование новых сложных оксидов кобальта с перовскитоподобной структурой* // **9-е Совещание «Фундаментальные проблемы ионники твердого тела»**, 2008, с.233.
14. Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Галеева А.В. *Сложные оксиды кобальта для катодов твердооксидных топливных элементов* // **IX Конференция молодых учёных «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 2009, с.52.
15. Напольский Ф.С., Истомин С.Я., Галеева А.В. *Сложные оксиды кобальта для катодов твердооксидных топливных элементов* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010.

Синтез композитного материала «вискеры-аэрогель» на основе оксидов ванадия

Балахонов С.В.

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

В последнее время целым направлением научных исследований стал поиск новых материалов для создания литий-ионных аккумуляторов. Одни из наиболее часто изучаемых материалов в этой области — оксиды ванадия с различной морфологией, в том чис-

ле аэрогели. Данный класс соединений характеризуется большой площадью поверхности, высокой пористостью, низкой интегральной плотностью, однако обладает существенными недостатками: слабыми механическими свойствами (прочность, твердость) и низкой электропроводностью. Для преодоления этих недостатков стали добавлять вторую фазу, которая является как армирующим компонентом, так и электропроводящим каркасом. Для создания таких композитов до настоящего момента чаще всего применяли углеродные нанотрубки.

Цель настоящей работы — создание композитов «вискеры-аэрогель» на основе оксидов ванадия и исследование их свойств. Новизна работы заключается в использовании новой фазы вискерообразователей состава $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$, которые синтезированы в настоящей работе впервые. Кроме того, впервые получен композит «вискеры-аэрогель», оба компонента которого принадлежат оксид-ванадиевой системе.

В качестве прекурсора для синтеза образцов использовался ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Для получения вискерообразователей производили внедрение ионов Va^{2+} в структуру ксерогеля с последующей гидротермальной обработкой. Для синтеза аэрогелей после образования влажного геля $V_2O_5 \cdot nH_2O$ производили замещение растворителя, после чего производили сверхкритическую сушку. Кроме того, для сравнения были получены аэрогели $V_2O_5 \cdot nH_2O$ методом вакуумной сушки. При создании композита производили смешивание вискерообразователей и влажного геля, сразу после формирования последнего, после чего проводили сверхкритическую сушку.

Полученные в настоящей работе вискеры представляют собой новую фазу (РФА). На основании РСМА, РФЭС, ТГА был установлен состав вискерообразователей $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Исследование электрохимических свойств выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость на уровне ~ 145 мАч/г.

Синтезированные аэрогели с точки зрения морфологии обладали объемной чешуйчатой структурой с достаточно развитой поверхностью (до ~ 50 м²/г) (БЭТ). Электрохимические исследования выявили разрядную емкость аэрогелей на уровне ~ 300 мАч/г.

Композиты «вискеры-аэрогель» обладали морфологией, схожей с соответствующими аэрогелями, и содержали вискеры как армирующий компонент. Кроме того, наблюдалась модификация поверхности вискерообразователей частицами аэрогеля.

Таким образом, можно заключить, что композит «вискеры-аэрогель» на основе оксидов ванадия потенциально может применяться в качестве катодного материала в литий-ионных аккумуляторах, что будет являться предметом дальнейших исследований.

Публикации студента:

1. Balakhonov S. V., Tsybarenko D. M., Meskin P. E., Churagulov B. R., Goodilin E. A., Tretyakov Yu. D. *Hydrothermal synthesis of a novel phase of vanadia - based nanowhiskers* // **Mendeleev Communications**, 2010, 20 (3), in press.
2. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. *Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием H-формы тодорокита, синтезированной гидротермальным методом* // **Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования**, 2008, 2, с.83-87.
3. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Балахонов С.В., Семенов Д.А., Померанцева Е.А., Вересов А.Г., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. *Исследование электрохимического внедрения лития в структуру вискерообразователей на основе барий-ванадиевой бронзы BaV_8O_{21-x}* // **Защита металлов**, 2008, 44, №1, с.39-42.
4. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вискерообразователей на основе V_2O_5* // **Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)**, 2008, 57, №1, с.65-71.
5. Козлова М.Г., Балахонов С.В., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Вересов А.Г., Третьяков Ю.Д. *Химическое и морфологическое модифицирование сложных оксидов мар-*

- ганца с различным размером структурных каналов // **Известия Академии наук. Серия химическая**, 2008, 6, с.1-6.
6. Гудилин Е.А., Померанцева Е.А., Семененко Д.А., Кочергинская П.Б., Иткис Д.М., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А., Румянцева М.Н., Гаськов А.М., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. *Физико-химические и функциональные особенности металлооксидных нитевидных кристаллов* // **Известия Академии наук. Серия химическая**, 2008, 5, с. 1023-1034.
 7. Балахонов С.В., Коленько Ю.В., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А., Вересов А.Г., Третьяков Ю.Д. *Морфологические особенности и ионно-обменные свойства H-формы тодорокита* // **Доклады Академии Наук**, 2006, 409, №1, с.101-105.
 8. Балахонов С.В. *Синтез и исследование физико-химических свойств вискероов и аэрогелей на основе оксидов ванадия* // **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, 2010, с.12.
 9. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез вискероов на основе оксидов ванадия* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «РосНаноФорум-2009»**, 2009, с.712.
 10. Балахонов С.В. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез вискероов на основе V_2O_5 и исследование их электрохимических свойств* // **XIX Менделеевская конференция молодых ученых**, 2009, с. 110.
 11. Балахонов С.В. *Исследование вискероов на основе оксидов ванадия как перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов* // **XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, 2009, с.6.
 12. Balakhonov S.V. *Hydrothermal synthesis of vanadia-based whiskers for application as flexible cathode material* // **2008 E-MRS Fall Meeting**, 2008, p.59.
 13. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. *Гидротермальный синтез нановискероов на основе V_2O_5 и исследование их электрохимических свойств* // **Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий «РосНаноФорум-2008»**, 2008, с.432.
 14. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств вискероов на основе V_2O_5* // **XVIII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2008, с.100.
 15. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный и гидротермально-микроволновой синтез вискероов $M_xV_2O_{5+x} \cdot nH_2O$ ($M=Mg^{2+}, Ba^{2+}, Zn^{2+}, H^+$) и исследование их физико-химических свойств* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.8.
 16. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез вискероов $BaV_{8.5}O_{22.25}$ для создания катодного материала нового поколения* // **VII Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2007.
 17. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез вискероов $BaV_{8.5}O_y \cdot nH_2O$ и исследование их физико-химических свойств* // **6 Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, 2007, с.9.
 18. Балахонов С.В., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р., Третьяков Ю.Д. *Гидротермальный синтез вискероов на основе оксида ванадия (V) для создания катодного материала нового поколения* // **XVIII менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2007, с.626.
 19. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р. *Гидротермальный синтез и исследование физико-химических свойств ионных сит на примере MnO_2 со структурой тодорокита и вис-*

- керов на основе V_2O_5 // XVII менделеевская конференция молодых ученых, 2007, с.24.
20. Балахонов С.В. Гидротермальный синтез вискеро́в на основе V_2O_5 для создания катодного материала нового поколения // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007», 2007, с.214.
 21. Балахонов С.В., Померанцева Е.А., Гудилин Е.А., Чурагулов Б.Р. Гидротермальный синтез новой фазы вискеро́в на основе V_2O_5 // VI школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения», 2006.
 22. Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. Селективная очистка водных растворов от ионов тяжелых металлов с использованием Н-формы тодорокита, синтезированного гидротермальным методом // VI международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 2006, с.83.
 23. Семененко Д.А., Балахонов С.В. Синтез и исследование свойств композитных функциональных материалов на основе $V_2O_5 \cdot nH_2O$ // Конкурс инновационных проектов студентов и аспирантов «Индустрия наностистем и материалы», 2006, с.193.
 24. Balakhonov S.V., Kolen'ko Yu.V., Goodilin E.A., Churagulov B.R. Physical-chemical properties of hydrothermally prepared todorokite-type manganese oxides // Seventh International Conference on Solvothermal Reactions (ICSTR), 2006, p.111.
 25. Балахонов С.В. Исследование сорбционных свойств различных форм диоксида марганца со структурой тодорокита, полученных гидротермальным методом // XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006», 2006, с.399.
 26. Балахонов С.В. Гидротермальный синтез микропористых оксидов марганца со структурой бирнессита и тодорокита // XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2005», 2005, с.401.

Синтез и исследование люминесцентных свойств твёрдых растворов на основе $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$

Пухкая В.В.

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

Простые фосфаты и ванадаты редкоземельных элементов, допированные европием или тербием, широко используются в качестве люминесцентных материалов. Сложные фосфаты состава $M^I_2M^{III}(ЭO_4)(PO_4)$ ($M^I=Na-Rb$, $M^{III}=Y$, La-Lu, $Э=Mo$, W) перспективны в качестве функциональных материалов благодаря высокой устойчивости к различным внешним воздействиям: высоким температурам, напряжениям, повышенной влажности, сильным неорганическим кислотам. Подробно изучен синтез этих соединений твердофазным методом. Их можно получить золь-гель методом.

В качестве объекта исследования был выбран сложный молибдат-фосфат калия-иттрия $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$, в структуре которого присутствуют фосфатные слои ксенотима. Следует ожидать, что структурное сходство с YPO_4 приведет к аналогичным люминесцентным характеристикам. Для исследования люминесценции этого соединения его необходимо допировать люминесцирующими ионами РЗЭ: Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} . Кроме того, значительное влияние на свойства этих композиций может оказывать присутствие в структуре VO_4^{3-} -аниона. Для более равномерного распределения допирующих агентов в матрице был выбран растворный золь-гель метод синтеза. В задачи магистерской диссертации входят разработка методики синтеза сложного фосфата $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$, пред-

ставляющего собой матрицу, последующее его допирование и исследование люминесцентных свойств.

Предварительно было изучено влияние хелатирующих агентов на протекание процесса синтеза и морфологию конечного продукта. Методом золь-гель синтеза были получены однофазные люминесцирующие композиции различных составов: $K_2Y_{1-x}Tb_x(MoO_4)(PO_4)$ ($x=0.01-1$), $K_2Y_{1-x-y}Tb_xEu_y(MoO_4)(PO_4)$ ($x=0-0.06$, $y=0-0.06$), $K_2Y_{1-x}Tm_x(MoO_4)(PO_4)_{1-z}(VO_4)_z$ ($x=0.01-0.05$, $z=0, 0.05$). Получена серия образцов состава $K_2Y_{1-x-y}Tb_xEu_y(MoO_4)(PO_4)_{1-\delta}(VO_4)_\delta \cdot YVO_4$. Для исследования их свойств использовали следующие методы анализа: рентгеновскую дифракцию (РФА), СЭМ, ДТА, люминесцентную и кинетическую спектроскопию, Рамановскую и ИК-спектроскопию.

В методике золь-гель синтеза $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$ предпочтительно совместное использование лимонной и винной кислоты с целью более эффективного хелатирования ионов РЗЭ и образования прочного органического каркаса. Чем эффективнее протекает хелатирование, тем меньше размер частиц конечного продукта. Интенсивность люминесценции тербий-содержащих образцов монотонно возрастает при увеличении содержания тербия. Введение ванадат-аниона в состав матрицы, содержащей тербий и европий ($Eu:Tb > 1$), приводит к росту интенсивности люминесценции. При этом уменьшается симметрия окружения ионов Eu^{3+} и возрастает интенсивность люминесценции дефектов в области 450-550 нм. Люминесценция дефектов в тербий-европий-содержащих образцах связана, видимо, с большой площадью поверхности образца. При отжиге люминесценция дефектов ослабевает, что указывает на спекание образца, протекающее с уменьшением площади поверхности. Туллий-содержащие образцы обнаруживают интенсивную люминесценцию (453 нм), наблюдается эффект концентрационного тушения. Введение ванадат-аниона отрицательно сказывается на интенсивности люминесценции.

Таким образом, можно направленно влиять на люминесцентные свойства твердых растворов на основе $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$ путем изменения состава и условий синтеза и получать люминофоры, характеризующиеся высокой термической устойчивостью и люминесценцией в различных диапазонах видимой области спектра.

Публикации студента:

1. Рюмин М.А., Пухкая В.В., Комиссарова Л.Н. *Молибдат-фосфат калия-европия* // **Журнал неорганической химии**, 2010, 55, №7, с.1-4.
2. Рюмин М.А., Пухкая В.В., Комиссарова Л.Н. *Синтез сложных молибдат-фосфатов калия-иттрия $K_2Y_{1-x}Eu_x(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$ и исследование их люминесцентных свойств* // **Журнал неорганической химии**, 2010, в печати.
3. Игонькина В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Синтез и некоторые свойства двойных молибдат-фосфатов щелочных металлов и редкоземельных элементов* // **V школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2005, с.27.
4. Игонькина В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Синтез и некоторые свойства молибдат-фосфатов калия и РЗЭ (Nd-Lu, Y)* // **XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, 2006, с.423.
5. Пухкая В.В. Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н. *Сравнение свойств молибдат-фосфатов натрия-РЗЭ и калия-РЗЭ $M^I_2M^{III}(MoO_4)(PO_4)$ ($M^I=Na, K$; $M^{III}=Gd, Dy, Y$)* // **XIV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, 2007.
6. Пухкая В.В. *Люминесцентные свойства $K_2Y_{0.99}Eu_{0.01}(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$ и $K_2Y_{0.97}Eu_{0.03}(MoO_4)(PO_4)_{0.9}(VO_4)_{0.1}$* // **XV Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, 2008, с.79.
7. Пухкая В.В., Рюмин М.А., Комиссарова Л.Н., *Синтез и исследование нового красного катодолуминофора $K_2Y(MoO_4)(PO_4):Eu, (VO_4)$* // **IX конференция молодых ученых**

- «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии», 2009, с.56.
8. Пухкая В.В. *Синтез и исследование люминесцентных свойств твердых растворов на основе $K_2Y(MoO_4)(PO_4)$* // XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии, 2010, с.16.

Определение физико-химических форм U(VI) в урансодержащих промышленных растворах

Алексеевко Е.А.

Руководитель: д.х.н., доцент Калмыков С.Н., аспирант Петров В.Г.

В настоящее время в мире наблюдается возрождение и развитие атомной энергетики. Добыча урана, являющегося основным компонентом топлива для атомных электростанций, является сложной научно-технической задачей. Одним из способов добычи урана является скважинное подземное выщелачивание, которое применяется при обработке пластовых экзогенных месторождений. В зависимости от химического состава вмещающих пород и типа урановой минерализации используют кислотную (растворы серной кислоты) или карбонатную (растворы карбонатов-бикарбонатов натрия и аммония) схему выщелачивания урана. Прямой контроль состава растворов, поступающих из откачных скважин в процессе выщелачивания, позволяет повысить эффективность добычи. Преимуществом метода лазерной флуоресцентной спектроскопии с временным разрешением (ЛФСВР) при определении урана в растворах является не только возможность определения общей концентрации урана в следовых количествах (менее 10^{-7} М), но и возможность прямого установления его физико-химических форм. Для этой задачи используют интенсивности и положения пиков флуоресценции, а также времена жизни и квантовые выходы флуоресценции возбужденных состояний различных комплексов урана. Однако, существенным недостатком метода ЛФСВР является отсутствие базы данных спектральных параметров (длина волны флуоресценции, время жизни возбужденных состояний) физико-химических форм урана.

Таким образом, целью данной работы являлось установление закономерностей поведения урана при его выщелачивании из горных пород и определение физико-химических форм U(IV) в водных растворах и коллоидных суспензиях.

В качестве объектов исследования были выбраны сульфатные, фторидные, силикатные и фосфатные комплексы U(VI), а для проведения выщелачивания выбраны образцы минералов: карнотит, настуран, уранофан, браннерит и отенит.

Было определено, что времена жизни возбужденного состояния для уранил-иона, сульфатных и фторидных комплексов U(VI) значительно различаются, что позволяет проводить прямое определение его физико-химических форм в многокомпонентных растворах методом ЛФСВР. На основе данных ЛФСВР были определены спектральные свойства отдельных комплексов в модельных растворах. Показана возможность определения физико-химических форм нахождения урана в неразбавленных растворах без предварительной пробоподготовки и в присутствии коллоидных частиц, обладающих собственной флуоресценцией (SiO_2).

Публикации студента:

1. Алексеевко Е.А., Петров В.Г., *Исследование спектральных свойств U(VI) в растворах и коллоидных суспензиях* // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2010, с.51.
2. Петров В.Г., Алексеевко Е.А., Батук О.Н., Калмыков С.Н., *Синтез и исследование структуры нестехиометрических оксидов урана в диапазоне $UO_2 - U_4O_9$* // Шестая российская конференция по радиохимии «Радиохимия-209», Москва, 2009, с.7.

3. Алексеев Е.А., *Исследование влияния Fe_2O_3 , La_2O_3 и In_2O_3 на сенсорные свойства нанокристаллического SnO_2* // XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2007.

Компактные биоматериалы на основе брушитных цементов

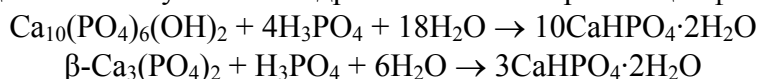
Плохих Н.В.

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

Создание искусственных материалов для замены костной ткани – перспективное направление материаловедения, в котором ведутся активные исследования. Помимо ставшей уже традиционной керамики на основе гидроксипатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГАП) всё большее применение находят кальций-фосфатные цементы, основными достоинствами которых являются биосовместимость, простота приготовления и низкая стоимость. Из-за низких прочностных характеристик применение цементов ограничено. В основном, это мало нагружаемые области, а также заполнение костных дефектов в челюстно-лицевой хирургии. Следует отметить, что кальций-фосфатные цементы могут быть использованы для консолидации порошкового наполнителя (в частности, на основе фосфата кальция) при получении биоконпозитов. Как показали клинические испытания, цементы на основе ГАП медленно резорбируются в организме. Поэтому последние годы ведутся активные разработки в области брушитных ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) цементов, главным достоинством которых является более высокая степень резорбции “in vivo”. Среди недостатков следует отметить быстрое затвердевание цементной пасты при комнатной температуре (время схватывания менее 1 минуты) и низкую прочность.

Целью данной работы является разработка низкотемпературных приемов получения резорбируемых фосфатных материалов с отношением $Ca/P \leq 1,5$, консолидированных за счет затвердевания брушитного цемента. В ходе данной работы было исследовано влияние различных факторов (введение модифицирующих добавок, соотношение твердая фаза/жидкая фаза, концентрация фосфат-ионов в пасте) на прочностные характеристики и сроки схватывания цементных материалов. Исследована кинетика образования брушита в присутствии добавок.

Брушитные цементы получали из гидроксипатита и трикальцийфосфата (ТКФ).



В качестве добавок, замедлителей времени схватывания цементной пасты, были использованы $C_6H_8O_7$, $(NaPO_3)_3$, $(NaPO_3)_6$. Соотношение твердая фаза/жидкая фаза варьировалось от 0,6 до 1,0 г/мл. При изменении концентрации фосфат-ионов в пасте были получены композиты брушит/ГАП (брушит/ β -ТКФ) с содержанием брушита от 60 до 100 % вес.

Было показано, что $C_6H_8O_7$, $(NaPO_3)_3$, $(NaPO_3)_6$ увеличивают сроки схватывания брушитных цементов. Эффективность добавок-замедлителей возрастает в ряду $C_6H_8O_7 - (NaPO_3)_3 - (NaPO_3)_6$. Время схватывания брушитных цементов, полученных из ГАП, значительно больше, чем у цементов из β -ТКФ; это связано с меньшей растворимостью ГАП по сравнению с β -ТКФ. Увеличение соотношения твердая фаза/жидкая фаза приводит к увеличению прочности образцов. У композитных цементов низкая прочность на сжатие, но их использование обусловлено более контролируемой (в сторону замедления) степенью резорбции по сравнению с брушитом.

Публикации студента:

1. Синецына О.В., Плохих Н.В., Коленько Ю.В., Вересов А.Г., Путляев В.И. *Гидролиз $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ при термическом и ультразвуковом воздействии* // Вестник Воронежского государственного технического университета, серия «Материаловедение»

- ние», 2002, 1.11, с.14-16.
2. Natalya V. Plokhikh, Alexander V. Soin, Alexander V. Kuznetsov, Alexander G. Veresov, Valery I. Putlayev, Yuri D. Tretyakov, *Synthesis of silicon-substituted hydroxylapatite* // **Mendeleev Communications**, 2004, 14(4), с.178-179.
 3. Плохих Н.В. *Влияние желатина на кристаллизацию фосфатов кальция* // **VIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2001, с.481.
 4. Veresov A., Sinitsyna O., Plokhikh N., Putlyaeв V., Tretyakov Yu. *Calcium phosphates with different micromorphology* // **8th European Conference on Solid State Chemistry**, Oslo, Norway, July 2001, P109.
 5. Veresov A., Sinitsyna O., Plokhikh N., Putlyaeв V., Tretyakov Yu. *Calcium phosphates with different micromorphology* // **Summer school “Diffusion and Reactions at Solid-Solid Interfaces”**, Halle, Germany, 2001, p.62.
 6. Плохих Н.В. *Влияние желатина и агар-агара на кристаллизацию фосфатов кальция* // **XII Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, 2001.
 7. Плохих Н.В. *Кристаллизация гидроксиапатита: сравнение методик* // **IX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2002, с.442.
 8. Вересов А.Г., Путляев В.И., Сеницына О.В., Плохих Н.В., Коленько Ю.В. *Гидролиз фосфатов кальция при гидротермальном и ультразвуковом воздействии* // **Международная школа-семинар «Нелинейные процессы в дизайне материалов»**, Воронеж, 2002, с.110.
 9. Вересов А.Г., Путляев В.И., Сеницына О.В., Плохих Н.В., Коленько Ю.В. *Гидроксиапатит как продукт гидролиза фосфатов кальция* // **Четвертый Международный семинар «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»**, Астрахань, 2002, с.132.
 10. Veresov A., Putlyaeв V., Plokhikh N. *Calcium phosphates-gelatin composite materials* // **2 European Medical and Biological Engineering Conference**, Vienna, Austria, 4-8 December 2002, p.1046.
 11. Sinitsyna O., Veresov A., Plokhikh N., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Nanocrystalline apatite cements for biomedical application* // **Autumn School «New developments in nanostructured materials – synthesis, characterization, functionality»**, Berlin, Germany, 27 September – 1 October 2003.
 12. Плохих Н.В., Вересов А.Г., Сеницына О.В., Путляев В.И., *Синтез и физико-химическое исследование кремнийзамещенного гидроксиапатита* // **Третья школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Дубна, 2003, с.31.
 13. Veresov A., Soin A., Plokhikh N., Putlayev V., Eremina E., Bobylev A. *Massive crystallization of calcium phosphates: kinetics and product morphology* // **9th European Conference on Solid State Chemistry**, Stuttgart, Germany, 3-6 September 2003, p.224.
 14. Плохих Н.В. *Синтез и физико-химическое исследование кремнийзамещенного гидроксиапатита* // **X Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2003, с.411.
 15. Плохих Н.В., А.Г.Вересов, В.И.Путляев *Синтез и физико-химическое исследование кремнийзамещенного гидроксиапатита* // **XIV Менделеевская школа-конференция студентов-химиков**, Иваново, 2004.
 16. Plokhikh N., Soin A., Kuznetsov A., Veresov A., Putlayev V., Tretyakov Yu. *Synthesis of the silicon-substituted hydroxyapatite* // **MSU-HTSC VII**, Moscow, 2004, p.96.

Синтез новых слоистых оксогалогенидов висмута, содержащих магнитные катионы

Гетьман Ю.А.

Руководитель: к.х.н., н.с. Чаркин Д.О.

Соединения со слоистыми структурами привлекают внимание ввиду уникальных особенностей их прикладной и структурной химии. Потребность в новых представителях с заданными наборами свойств остро ставит проблему прогнозирования, поскольку экстенсивные поиски дороги и трудоемки. Одной из перспективных групп являются фазы Ауривиллиуса и их производные, известные как сегнетоэлектрики. Возможность введения магнитных катионов в структуры сегнетоэлектриков этого типа исследуется в связи с возможностью создания мультиферроиков типа «сегнетоэлектрик – ферромагнетик». Однако, данные о сегнетоэлектрических или хотя бы нелинейно-оптических свойствах исследованных фаз Ауривиллиуса либо отсутствуют, либо эти соединения обладают центросимметричной структурой. Альтернативной могли бы стать соединения с более сложными структурами.

Цель работы – исследование серии оксогалогенидов висмута общей формулой $\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ (X – галоген, M – комбинация катионов переходных металлов), методами ГВГ, ДСК и ТГ для установления возможности существования нецентросимметричных структур и проявления сегнетоэлектрических свойств.

В качестве объектов исследования выбраны описанные в литературе соединения $\text{Bi}_4\text{Cu}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_{8-\delta}\text{Cl}$ (*), $\text{Bi}_4\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ (*), $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Cl}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Br}$, (* - охарактеризованные только магнетометрически). По аналогии с ними впервые получены и новые представители этого семейства: $\text{Bi}_4\text{Co}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_8\text{Cl}$, $\text{Bi}_4\text{Ni}_{1/4}\text{W}_{3/4}\text{O}_8\text{Cl}$, $\text{Bi}_4\text{Fe}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$ и $\text{Bi}_4\text{Cr}_{1/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_8\text{Cl}$. Для описания соединений применялись методы исследования РФА, ГВГ, ДСК и ТГА.

По результатам исследований не только установлено наличие новых соединений, но и существенно усовершенствованы условия синтеза уже известных. Параметры элементарных ячеек исследованных соединений представлены в таблице (новые соединения выделены курсивом). Данные нелинейно-оптических измерений показали, что обратимый переход (около 680°C) между центро- и нецентросимметричной структурой наблюдается, по-видимому, только у соединений титана, которые исследовались для сравнения (фазы, не содержащие магнитных катионов). Это указывает на очень низкую вероятность получения мультиферроиков и в этой группе висмутсодержащих слоистых перовскитов.

Состав	Симметрия	a, Å	b, Å	c, Å
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Cl}$	Cm2m	5,442(1)	5,473(1)	14,208(2)
$\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_8\text{Br}$	Ic2m	5,504(1)	5,475(1)	28,856(3)
$\text{Bi}_4\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_8\text{Cl}$	Cm2m	5,447(4)	5,469(1)	14,156(4)
$\text{Bi}_4\text{Mn}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_8\text{Br}$	Ромбическая	5,498(1)	5,468(1)	28,883(7)
$\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.33}\text{W}_{0.67}\text{O}_8\text{Cl}$	тетрагональная	3,862(1)		14,224(2)
$\text{Bi}_4\text{Cu}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_8\text{Cl}$	P4/mmm	3,839(1)		14,183(4)
$\text{Bi}_4\text{Co}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_8\text{Cl}$	тетрагональная	3,868(1)		14,216(2)
$\text{Bi}_4\text{Ni}_{0.25}\text{W}_{0.75}\text{O}_8\text{Cl}$	тетрагональная	3,860(1)		14,230(1)

Получение монодисперсных микросфер диоксида титана в процессе гидролиза н-бутилата титана и изучение их свойств

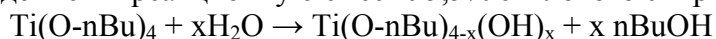
Челпанов В.И.

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

Различные материалы, изготовленные из различных структурных модификаций диоксида титана, находят широкое применение в науке и технике. В частности при создании фотонных кристаллов, в катализе и фотокатализе, а также в газовой и жидкостной хроматографии. Для применения материала в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) наиболее важным являются следующие параметры материала: монодисперсность, активность поверхности, сферичность микрочастиц.

Целью данной работы является поиск оптимальных условий не темплатного синтеза микросфер диоксида титана с малым среднеквадратичным отклонением (10-15%) от среднего диаметра (1 мкм - 7 мкм) и высокими значениями площади удельной поверхности (до 200 м²/г). Основные задачи для достижения этой цели следующие: синтез, посредством гидролиза н-бутилата титана Ti(O-nBu)₄, частиц требуемого среднего диаметра с узким распределением частиц по размерам; постсинтетическая обработка микросфер для получения требуемых свойств, а также определение характеристик полученных материалов.

Синтез микросфер проводили посредством гидролиза н-бутилата титана в среде абсолютизированного этилового спирта при охлаждении. Количество воды в системе регулировалось ведением в реакционную смесь 95,5% этилового спирта:



Основными принципами получения монодисперсных микросфер является тщательная очистка реакционной среды от посторонних центров зародышеобразования, точное соблюдение эмпирически выявленных концентраций реагентов, температуры и отделение агрегировавших зародышей на начальной стадии роста микросфер.

Результатом проделанной работы является создание методики воспроизводимого получения микросфер из диоксида титана; масштабирование синтеза по объему реакционной смеси от 10 до 200 мл и повышение выхода целевого продукта до 80%; разработанная методика позволяет получать микросферы заданного размера в интервале от 0,2 до 1,5 мкм. Гидротермальная обработка микросфер позволяет регулировать значение площади удельной поверхности микросфер, а также способствует увеличению твердости получаемых микросфер.

В ходе выполнения работы разработана методика нетемплатного получения монодисперсных микросфер диоксида титана средним диаметром от ~200 нм до ~1,5 мкм и среднеквадратичным отклонением в различных случаях до 8-20%. Получены значения важных, для применения в ВЭЖХ, характеристик микросфер.

Публикации студента:

1. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Сызганцева О.А., Зайцев Д.Д., Путляев В.И. *Окисление твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с двойным гетеровалентным катионным замещением* // **Неорганические материалы**, 2006, т.42, №8, с.1011-1016.
2. Меледин А.А., Челпанов В.И., *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с двойным гетеровалентным катионным замещением* // **XII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2005, Москва.
3. Челпанов В.И., Гаршев А.В., Кнотько А.В., *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **V Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2005, Звенигород.
4. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Челпанов В.И., Меледин А.А., Путляев В.И. *Внутреннее окисление ряда оксидных твердых растворов как метод создания нанокмозитов на их основе* // **Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы» MMS-2005**, 2005, Киев.

5. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Сызганцева О.А., Путляев В.И. *Микроструктурный эффект окисления Pb-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉* // **XIV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел РЭМ'2005**, 2005, Черноголовка.
6. Кнотько А.В., Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твердых растворов на основе M-гексаферрита* // **VI Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, 2006, Кисловодск
7. Челпанов В.И. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2006, Москва.
8. Knotko A.V., Garshev A.V., Meledin A.A., Chelpanov V.I., Smirnov E.A., Zaytsev D.D., Putlayev V.I., Kuklin A.I. *Synthesis by internal oxidation reaction of the nanocomposites «Magnetic M-hexaferrite matrix – nonmagnetic inclusion» for control of the its magnetic properties* // **Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites. Topical meeting of the European ceramic society**, 2006, Санкт-Петербург.
9. Челпанов В.И., Гаршев В.И., Кнотько А.В. *Синтез Pb – содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ с дополнительным катионным замещением* // **VI Школа молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2006, Москва.
10. Челпанов В.И., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влияния окислительных отжигов на их магнитные свойства* // **XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2007, Москва.
11. Челпанов В.И., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Оптимизация метода синтеза свинец содержащих замещенных гексаферритов стронция и исследование влияния окислительных отжигов на их магнитные свойства* // **XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008, Москва.
12. Челпанов В.И., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Оптимизация метода синтеза Pb- и Al-содержащих твердых растворов на основе SrFe₁₂O₁₉ и изучение влияния окислительных отжигов на их микроструктуру и магнитные свойства* // **Школа-семинар для молодых ученых и аспирантов «Терморентгенография и рентгенография наноматериалов» ТРРН-2008**, 2008, Екатеринбург.
13. Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана, полученных в процессе гидролиза в неводных растворителях* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, 2009, Звенигород.
14. Смирнов Е.А., Матвеева М.А., Челпанов В.И., Гаршев А.В. *Изучение свойств микросфер диоксида титана в процессе гидролиза в неводных растворителях*. **XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, Москва.

Формирование микроструктуры биокерамики на основе гидроксиапатита в присутствии расплавов биосовместимых хлоридов

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

Формирование микроструктуры и изучение спекания биокерамики на основе фосфатов кальция являются предметом изучения многих научных групп. Микроструктура керамики, в частности размер зерна, зависит от многих факторов, в том числе от реализуемого механизма спекания: твердофазного, жидкофазного, сопровождающегося протеканием химической реакции. Управление микроструктурой керамики остается важной задачей и требует поиска новых подходов и технических решений.

Следует отметить, что 95% всей производимой на данный момент керамики получают жидкофазным спеканием, т.к. данный процесс более быстрый и требует более мягких условий термообработки. Кроме того, присутствие жидкой фазы в процессе спекания материала изменяет поверхностную энергию, способствует дефрагментации порошка, усадке материала за счет капиллярных сил, что может быть использовано для получения плотного керамического материала с требуемой микроструктурой. Для биокерамики спекающие добавки, формирующие жидкую фазу, должны не только хорошо смачивать поверхность основной кристаллической фазы, но и быть биосовместимыми или формировать после обжига биосовместимые фазы. Хлориды некоторых металлов (кальция, магния, натрия, калия) отвечают данным требованиям. Поэтому среди задач данной работы, следует выделить изучение химического взаимодействия расплавов данных хлоридов с ГАП, а также изучение закономерностей смачивания и растекания расплава по поверхности ГАП.

Образцы ГАП синтезировали осаждением из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония концентрациями 1М и 0.6М соответственно. Смеси определенного состава ГАП/хлорид металла готовили помолотом в шаровой мельнице. Закономерности смачивания и растекания проводили на примере расплава хлорида натрия, используя специально собранную для этого установку с высокоскоростной камерой. Изготовление подложек проводили прессованием ГАП в виде таблеток диаметром 12 мм при давлении 100 МПа и обжигали при температуре 1200 °С в течение 100 ч. Спеченные таблетки шлифовали и полировали для уменьшения влияния шероховатости поверхности на скорость растекания.

Растекание расплава NaCl по поверхности ГАП происходит с постоянной скоростью 15 см/с, причем как чистый расплав NaCl, так и расплав, уравновешенный ГАП (в 1 г расплава NaCl растворяется примерно $1.015 \cdot 10^{-4}$ моль Ca) полностью растекается по поверхности ГАП. Величина межфазной энергии расплав NaCl-ГАП оценочно находится в диапазоне 10-20 мДж/м². Следует отметить, что наибольшее влияние на поверхностную энергию ГАП оказывает именно NaCl, что определяли по формированию канавок термического травления на поверхности материала в парах исследуемых хлоридов.

Изучение химического взаимодействия расплавов хлоридов с ГАП проведено на образцах гидроксипатита, содержащего различное количество добавки (5, 10, 25, 50 % масс) различными методами (РФА, ДТА). Исследования показали активное взаимодействие ГАП с хлоридами щелочноземельных металлов с образованием MgO и хлорапатита в случае MgCl₂, сподюзита (Ca₂PO₄Cl) в случае CaCl₂. Взаимодействие ГАП с хлоридами щелочных металлов происходит менее интенсивно и приводит к образованию фаз типа ренанита MCaPO₄ (M=Na, K).

Публикации студента:

1. Сафронова Т.В., Стеклов М.Ю., Путляев В.И., Шехирев М.А., *Синтез Na-замещенный Ca-дефицитный карбонатгидроксипатит для получения керамических материалов // Конструкции из композиционных материалов*, 2006, №4, с.34-39.
2. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д., *Керамические материалы на основе гидроксипатита, синтезированного из растворов различной кон-*

- центрации исходных реагентов // **Неорганические материалы**, 2007, №8, с.1005-1014
3. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Дисперсные системы в технологии керамики на основе гидроксиапатита кальция* // **Стекло и керамика**, 2007 №1, с.21-25.
 4. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Композиционная керамика, содержащая биорезорбируемую фазу* // **Стекло и керамика**, 2007, №3, с.31-35.
 5. Сафронова Т.В., Третьяков Ю.Д., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., *Нано-керамика на основе гидроксиапатита кальция* // **Конструкции из композиционных материалов**, 2007, №1, с.22-31.
 6. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И. *Керамика на основе , гидроксиапатита кальция, синтезированного в присутствии ПВС* // **Стекло и керамика**, 2007, №11, с.32-36.
 7. Mikhail A. Shekhirev, Tatiana V. Safronova, and Valery I. Putlayev, *Calcium pyrophosphate nanopowders for resorbable bioceramics preparation.* // **Rare metals**, 2009, Vol. 28, p.531-534.
 8. Сергеева Н.С., Свиридова И.К., Иванов В.К., Путляев В.И., Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Степук А.А., Кирсанова В.А., Ахмедова С.А. *Исследование динамики роста фибробластов человека in vitro на пористых наноструктурированных гранулах из кальций-фосфатных материалов* // **Вестник травматологии и ортопедии им. Н.Н. Приорова**, 2008, №4, с.74-78.
 9. Safronova T.V., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A., Tretyakov Y.D., Kuznetsov A.V., Belyakov A.V. *Densification additives for hydroxyapatite ceramics* // **Journal of European ceramic society**, 2009, 29, p.1925-1932.
 10. Safronova T.V., Kuznetsov A.V., Korneychuk S.A., Putlyaev V.I., Shekhirev M.A. *Calcium phosphate powders synthesized from solutions with $[Ca^{2+}]/[PO_4^{3-}] = 1$ for bioresorbable ceramics* // **Central European Journal of Chemistry**. 2009, 7(2), p.184-191.
 11. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А. В., Авраменко О.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения керамических материалов на основе фосфатов кальция* // **Патент на изобретение №2321428**.
 12. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения керамики на основе гидроксиапатита, содержащего оксид цинка* // **Патент на изобретение №2372313**.
 13. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения активного к спеканию порошка пирофосфата кальция* // **Заявка на изобретение №2008149275** от 16.12.2008, получено положительное решение.
 14. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Третьяков Ю.Д. *Способ получения керамического биodeградируемого материала, состоящего из пирофосфата кальция и трикальцийфосфата* // **Заявка на изобретение №2008152281** от 30.12.2008, получено положительное решение.
 15. Safronova T.V., Putlayev V.I., Kuznetsov A.V., Shekhirev M.A., *Multiphase ceramics based on calcium phosphates* // **Book of abstracts of 7th International Conference Solid State Chemistry**, Pardubice, Check Republic, 2006, p.187-188.
 16. Шехирев М.А., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Авраменко О.А., Вересов А.Г., *Влияние параметров синтеза гидроксиапатита на свойства порошкового материала.* // **Демидовские чтения**, «Фундаментальные и прикладные проблемы современной физики», Москва, 2006, с.305-306.
 17. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В., Стеклов М.Ю., Корнейчук С.А., Сергеева А., *Порошки на основе фосфатов кальция, содержащие сопутствующий продукт синтеза* // **XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, Москва, 2007, с.421.

18. T.V.Safronova, V.I.Putlayev, M.A. Shekhirev, *Hydroxyapatite ceramics manufactured from precipitated powders* // **Book of Abstracts Structural Chemistry of Partially ordered Systems, Nanoparticles and Nanocomposites**, Saint-Petersburg, 2006.
19. Сафронова Т.В., Шехирев М.А., Путляев В.И., Перцов А.В., *Дисперсные системы в технологии тонкой функциональной керамики* // **Международная конференция-школа Коллоидные системы. Свойства, материалы, применение**, Одесса, 2006, с.61-62.
20. Safronova T.V., Putlayev V.I., Veresov A.G., Kuznetsov A.V., Shekhirev M.A., Agahi K.G., *Biocompatible Ceramics for Implants Based on Calcium Phosphates* // **Proc. Of MRS Fall, Symposium E «Nanofunctional Materials, Nanostructures and Novel Devices for Biological and Chemical Detection»**, Vol.0951, E12-31.
21. Safronova T.V., Putlayev V.I., Belyakov A.V., Shekhirev M.A., *Sintering of HAp precipitated from solutions containing ammonium nitrate and PVA* // **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, «Degradation Process in Nanostructured Materials», edited by M.Chipara, O. Puglisi, R.Skomski, F.R.Jones, B.S.Hsiao (Mater.Res.Soc.Symp.Proc. 887, Warrendale, PA, 2006) #0887-Q 06-10.
22. Shekhirev M., Safronova T., Putlayev V. *Resorbable ceramic composites based on calcium phosphates.* // **Sintering 2009**, Kyiv, 2009.

Модификация поверхности базальтового волокна для увеличения его коррозионной стойкости

Меледин А.А.

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

Основной интерес к производству базальтовых материалов обусловлен их уникальными химическими (стойкость в агрессивных средах) и механическими (высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость) характеристиками. Исследования материалов на основе базальтов и процессов их получения составляют существенный сегмент фундаментальной и прикладной науки в промышленно-развитых странах. Для стран ЕС это обусловлено еще и директивой 97/69/ЕС (от 1997 г.) Еврокомиссии, регламентирующей производство и контроль минеральных волокон, а также запретом эксплуатации асбестосодержащих изделий.

Одно из перспективных направлений использования базальтовых стекол – армирующая волокнистая фаза в современных строительных композитах типа стеклофибробетон, фибробетон и наполненных асфальтобетон. Другой аспект применения базальтовых волокон – теплоизолирующие материалы, работающие в широком интервале температур (стенные панели в строительстве, теплоизолирующие короба паропроводов на АЭС, и т.п.). Основная проблема, возникающая при эксплуатации подобных материалов – низкая долговечность стекла, работающего в агрессивной химической среде (сильнощелочных цементных растворах, газовой фазе с высоким химическим потенциалом кислорода), что вызывает необходимость разработки физико-химических методов ингибирования процессов коррозии, сопряженных с кристаллизацией, окислением и/или гидролизом базальтовых стекловолокон, и композиционных материалов на их основе.

Изучение градиентных (в т.ч. на наноразмерном уровне) материалов, образующихся при окислении базальтового стекловолокна либо химической модификации его поверхности, интересно с точки зрения влияния их на процессы разрушения волокон,

которые могут существенно отрицательно влиять на армирующие характеристики волокон.

В настоящей работе определены оптимальные условия термической и химической обработки промышленного (завод «Баск», Кемерово) стекловолокна со средней толщиной несколько десятков мкм. При этом работа включала в себя решение следующих задач: проведение модификации поверхности стекловолокна, исследование кислотно-основного равновесия в водной среде, изучение распределения элементов в модифицированном образце, а также проведение механических испытаний отдельных волокон и стеклофиброцементных композитов на их основе.

Было показано, что при оптимальных условиях модификации происходит образование защитного слоя в приповерхностной части волокна, а также повышение равновесного pH в растворе, и, при этом, не происходит значительного ухудшения механических свойств волокна.

Публикации студента:

1. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Путляев В.И., Меледин А.А. *Расчетная оценка возможности внутренних твердофазных реакций в некоторых оксидных системах* // **Журнал неорганической химии**, (в печати).
2. Кнотько А.В., Рулев М.И., Бархатов К.В., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И. *Поиск инертных оксидных матриц для проведения в них твердофазной реакции ионного обмена по механизму внутренней реакции* // **Журнал неорганической химии**, (в печати).
3. Кнотько А.В., Меледин А.А., Судьин В.В., Гаршев А.В., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. *Модификация поверхности базальтового волокна для использования в стеклофиброцементных композитах* // **Вестник БГТУ**, (в печати).
4. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Сызганцева О.А., Зайцев Д.Д., Путляев В.И. *Окисление твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с двойным гетеровалентным катионным замещением* // **Неорганические материалы**, 2006, т.42, №8, с.1011-1016.
5. Меледин А.А., Челпанов В.И. *Синтез Pb-Содержащих твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$ с дополнительным гетеровалентным катионным замещением* // **XII Международная конференция студентов аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, Москва, 2005, с.447-448.
6. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Сызганцева О.А., Путляев В.И. *Микроструктурный эффект окисления Pb – содержащих твердых растворов на основе $SrFe_{12}O_{19}$* // **XIV Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел**, Черноголовка, 2005, с.116-117.
7. Garshev A.V., Knotko A.V., Pulkin M.N., Kirdyankin D.I., Chelpanov V.I., Meledin A.A., Putlayev V.I. *Effect of Pb-doping on microstructure and properties of Sr-hexaferrite* // **10th European conference on solid state chemistry**, Sheffield, 2005, p.P084.
8. Кнотько А.В., Гаршев А.В., Пулькин М.Н., Кирдянкин Д.И., Челпанов В.И., Меледин А.А., Путляев В.И. *Внутреннее окисление ряда оксидных твердых растворов как метод создания нанокompозитов на их основе* // **Международная конференция «Современное материаловедение: достижения и проблемы»**, Киев, Украина, 2005, с.723-724.
9. Меледин А.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением ($Sr_{1-x-y}Pb_xLa_yFe_{12}O_{19}/Sr_{1-x-y}Pb_xLa_yCo_{0,2}Fe_{11,8}O_{19}/Sr_{1-x}Pb_xLa_yFe_{12-y}O_{19}$)* // **V Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Звенигород, 2005, с.52.
10. Меледин А.А., Кнотько А.В., Гаршев А.В. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) с дополнительным гетерова-*

- лентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co // XIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», Москва, 2006, с.443-444.
11. Knotko A.V., Garshev A.V., Meledin A.A., Chelpanov V.I., Smirnov E.A., Zaytsev D.D., Putlayev V.I., Kuklin A.I. *Synthesis by the internal oxidation reaction of the nanocomposites "magnetic M-hexaferrite matrix – nonmagnetic inclusion" for control of the its magnetic properties* // **Topical Meeting of the European Ceramic Society «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites»**, St.-Peterburg, 2006, p.57-58.
 12. Кнотко А.В., Смирнов Е.А., Челпанов В.И., Меледин А.А., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Внутреннее окисление как способ управления функциональными характеристиками твердых растворов на основе М-гексафerrита* // **VI Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2006, с.64.
 13. Меледин А.А., Гаршев А.В., Кнотко А.В. *Синтез Pb-содержащих твердых растворов на основе гексафerrита стронция (SrFe₁₂O₁₉) с дополнительным гетеровалентным катионным замещением Sr на La, K и Fe на Co* // **VI Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, Москва, 2006, с.18.
 14. Knotko A.V., Garshev A.V., Meledin A.A., Putlayev V.I. *Microscopical study of processes at the thermal treatment of the basaltic glass fibers* // **«Electron Microscopy and Multiscale Materials Modeling»**, Moscow, 2007, p.49.
 15. Кнотко А.В., Меледин А.А., Челпанов В.И., Смирнов Е.А., Кирдянкин Д.И., Давыдова И.Б., Гаршев А.В., Путляев В.И., Куклин А.И. *Химическое управление внутренним окислением некоторых оксидных твердых растворов* // **Международная конференция «HighMatTech-2007»**, Киев, Украина, 2007, с.250.
 16. Меледин А.А. *Исследование кинетики окисления твердых растворов на основе Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2008, с.341.
 17. Меледин А.А. *Исследование кинетики образования окисленной фазы в твердых растворах на основе Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, Москва, 2009, с.73.
 18. Knotko A.V., Rulev M.I., Meledin A.A., Garshev A.V., Putlayev V.I. *Calculation of the point defects equilibrium and ionic mobility in the some oxide systems* // **XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia**, Kazan, 2009, v.2, p.251.
 19. Кнотко А.В., Гаршев А.В., Кирдянкин Д.И., Меледин А.А., Челпанов В.И., Рулев М.И., Смирнов Е.А., Путляев В.И. *Внутренние твердофазные реакции как перспективный путь создания нанокомпозигов матрица/включение на основе оксидных систем* // **7 Всероссийская конференция-школа «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)»**, Воронеж, 2009, с.188-190.
 20. Меледин А.А. *Модификация поверхностного слоя базальтового волокна для увеличения его коррозиестойкости* // **IX Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии»**, Звенигород, 2009, с.48.

Синтез и свойства композитов LiFePO₄/C и катодных материалов на их основе

Астафьева К.И.

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

Фосфат лития-железа LiFePO_4 со структурой оливина представляет существенный интерес в качестве катодного материала для перезаряжаемых литий-ионных батарей. Данный интерес к материалам на основе LiFePO_4 обусловлен его высокой емкостью (170 мАч/г), низкой стоимостью реагентов и их экологической безопасностью.

Существенным недостатком этой фазы является низкая электропроводность, из-за чего диффузия ионов лития через границу раздела $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ затруднена. Для решения этой проблемы существуют два подхода:

- электронную проводимость повышают либо покрывая частицы оливина электропроводящим слоем металла или углерода, либо допируя LiFePO_4 другими катионами (замещение железа на медь, цирконий и т.п.);

- сокращают диффузионные пути для лития минимизированием размера частиц LiFePO_4 за счет использования химических методов синтеза.

Цель настоящей работы состояла в разработке новых методов синтеза субмикронных порошков LiFePO_4 и композитов $\text{LiFePO}_4/\text{углерод}$, модификации материала для повышения его емкости при циклировании, а также установлении закономерностей транспортных процессов в катодном материале на основе LiFePO_4 .

Порошки LiFePO_4 и LiFePO_4/C были получены темплатным методом и методом соосаждения. В первом случае в качестве темплата использовали полистирольные сферы, которые пропитывали водно-спиртовым раствором прекурсоров. Прекурсорами служили растворы нитратов железа и лития, источником фосфора выступал дигидрофосфат аммония. Методом соосаждения фосфооливин железа получали в две стадии. На первой стадии синтезировали аморфный фосфат железа соосаждением из эквимольных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ с использованием в качестве окислителя концентрированной перекиси водорода. На второй стадии проводили химическое литирование FePO_4 , используя в качестве восстановителя йодид лития или смесь карбоната лития и щавелевой кислоты.

Источником углерода в темплатном методе служил полистирол, а образцы, полученные методом соосаждения, покрывали полиакрилонитрилом с последующим его пиролизом. Для перевода всего трехвалентного железа в двухвалентное и пиролиза углеродсодержащих веществ образцы отжигали в восстановительной атмосфере (95% аргона и 5% водорода).

Образцы были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ, мессбауэровской спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Полученные обоими методами однофазные порошки LiFePO_4 характеризуются средним размером частиц около 70 нм и удельной площадью поверхности от 10 до 20 м²/г. Качество углеродного покрытия оказывает существенное влияние на электрохимические свойства композитов фосфат лития-железа/углерод. Состояние углерода было оценено с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно данным мессбауэровской спектроскопии Fe^{2+} находится только в одной кристаллографической позиции, также в образцах присутствует примесь Fe^{3+} .

Макеты литиевых ячеек исследовали методом импеданс-спектроскопии. Впервые предложена эквивалентная электрическая схема, учитывающая реальный двухфазный механизм интеркаляции/деинтеркаляции лития в структуру фосфата. Коэффициенты диффузии лития в LiFePO_4 и FePO_4 были рассчитаны из данных импеданс-спектроскопии и циклических вольтамперограмм. Было исследовано электрохимическое поведение образцов. Емкость образцов составляет порядка 60-100 мАч/г при плотности тока 20 мА/г.

Публикации студента:

1. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. *Исследование физико-химических свойств и смешанной электроно-*

- ионной проводимости композитной керамики в системе $ZrO_2-Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$ // **Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»**, 2007, № 1(45), с.57-64.
2. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д., Леонова Л.С., Добровольский Ю.А. *Транспортные и физико-химические свойства композитной керамики в системе $ZrO_2-Bi_2CuO_4-Bi_2O_3$* // **Электрохимия**, 2007, т.43, №4, с.412-419.
 3. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+Bi_2O_3)$* // **Сборник материалов Всероссийской научно-технической конференции «Наука-Производство-Технологии-Экология»**, Киров, ВятГУ, 2005, т.2, с.49-51.
 4. Лысков Н.В., Метлин Ю.Г., Астафьева К.И., Третьяков Ю.Д. *Особенности смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$* // **Доклады РАН**, 2005, т.402, №5, с.630-632.
 5. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4-Bi_2O_3)$* . // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция «Фундаментальное материаловедение»**, Москва, 2005, с.399-400.
 6. Nikolay V. Lyskov, Yuri G. Metlin, Ksenia I. Astafyeva and Yuri D. Tretyakov. *Mixed conductivity in $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+Bi_2O_3)$ composites* // **International Conference on Solid State Ionics (SSI-15). Baden-Baden, Germany, July 17 - 22, 2005**, p.461.
 7. Nikolay V. Lyskov, Yuri G. Metlin, Ksenia I. Astafyeva and Yuri D. Tretyakov. *Distinctive features of mixed electron-ionic conductivity in $ZrO_2/(Bi_2CuO_4+xBi_2O_3)$ composites* // **10th European Conference on Solid State Chemistry. Sheffield, United Kingdom, August 29 – September 1, 2005**, P015, p.79.
 8. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4-Bi_2O_3)$* // **XVI Менделеевская конференция студентов-химиков 2005-2006**, Уфа, 2006, с.14-15.
 9. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4-Bi_2O_3)$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2006»**, Москва, 2006, с.397.
 10. Астафьева К.И., Лысков Н.В., Метлин Ю.Г. *Исследование смешанной электронно-ионной проводимости композитов $ZrO_2/(Bi_2CuO_4-Bi_2O_3)$* // **III школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, Москва, 2006, с.140-141
 11. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Получение оксидной пористой керамики из ZrO_2* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007»**, Москва, 2007, с.5.
 12. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Синтез и свойства катодного материала на основе $LiFePO_4$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2008»**, Москва, 2008, с.7.
 13. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г., *Химические методы фосфооливина $LiFePO_4$ и композитов $LiFePO_4/C$* // **IX конференция «Фундаментальные проблемы ионика твердого тела»**, Черноголовка, 2008, с.180.
 14. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Химические методы фосфооливина $LiFePO_4$ и композитов $LiFePO_4/C$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2009»**, Москва, 2009, с.4.
 15. Астафьева К.И., *Особенности получения катодного материала $LiFePO_4$ на основе методами «мягкой химии»* // **Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области индустрии наносистем и материалов»**, Белгород, 2009, с.5-7.

16. Астафьева К.И., Метлин Ю.Г. *Химические методы фосфооливина $LiFePO_4$ и композитов $LiFePO_4/C$* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2010»**, Москва, 2010, с.10.

Получение ориентированных структур на основе монодоменных частиц гексаферрита стронция

Вишняков Д.А.

Руководитель: д.х.н., проф. Казин П.Е.

Магнитотвердые гексаферриты характеризуются высокими значениями константы магнитокристаллической анизотропии и коэрцитивной силы. Они химически стабильны, что позволяет использовать их в различных областях, например, для создания постоянных магнитов, высокочастотных устройств, устройств для магнитной записи.

Одна из основных физических характеристик магнитных материалов, коэрцитивная сила, достигает максимальных значений при монодоменных размерах частиц. Размер монодоменности в значительной степени зависит от формы частицы. Для гексаферрита стронция ($SrFe_{12}O_{19}$) размер монодоменности составляет 500 — 700 нм. Частицы гексаферрита, как строительные блоки имеют уникальный набор свойств, это: пластинчатая форма, одна ось легкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которая приводит к жесткой связи направления магнитного момента относительно частицы. Во внешнем магнитном поле пластинчатые частицы стремятся ориентироваться перпендикулярно полю и двигаться по направлению градиента поля. Достижение преимущественной ориентации может очень выгодно сказаться на характеристиках магнитных материалов, например, увеличении остаточной намагниченности, коэрцитивной силы и, как следствие, плотности магнитной энергии.

Целью настоящей работы являлась отработка метода получения ориентированных структур из монодоменных частиц гексаферрита стронция и исследование влияния микроморфологии частиц на магнитные характеристики полученных материалов.

Для получения порошков гексаферрита стронция и ориентированных структур на их основе проводится поэтапный синтез: в качестве исходных реагентов используется Fe_2O_3 , $SrCO_3$, H_3BO_3 , также возможно добавление в систему Al_2O_3 . Исходные реагенты подвергаются плавлению и быстрой закалке для получения аморфного прекурсора. Далее, используя различные режимы термообработки для кристаллизации частиц гексаферрита различной морфологии, синтезируется стеклокерамика. Затем растворением матрицы выделяются частицы гексаферрита стронция, которые ориентируются в приложенном внешнем магнитном поле и фиксируются полимером (ПММА).

Были синтезированы стеклокерамические композиты номинальных составов $SrFe_{12}O_{19}+8SrB_2O_4$ (1), $SrFe_{12}O_{19}+12Sr_2B_2O_5$ (2) и $SrFe_{11}AlO_{19}+12Sr_2B_2O_5$ (3), из них были получены частицы гексаферрита различной морфологии и различных размеров. Из данных частиц были получены ориентированные структуры, зафиксированные в полимере. Полученные материалы изучались методами рентгеновской дифракции и оптической микроскопии, были измерены магнитные характеристики. Образец, полученный из стеклокерамики состава (3) характеризуется рекордным значением коэрцитивной силы для данных материалов – 10 кЭ, отношение значений остаточной намагниченности к намагниченности насыщения (т.н. прямоугольность петли магнитного гистерезиса) составила $\approx 0,83$ при измерении вдоль оси легкого намагничивания.

В результате проделанной работы была отработана методика получения ориентированных структур на основе гексаферрита стронция, изучено влияние морфологии и размеров частиц на магнитные характеристики полученных материалов.

Публикации студента:

1. Zaitsev D.D., Kazin P.E., Trusov L.A., Vishnyakov D.A., Tretyakov Yu.D., Jansen M. *Synthesis of magnetic glass-ceramics in the system SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Journal of magnetism and magnetic materials**, 2006, v.300, №1, p.473-475.
2. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А. *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **Альтернативная энергетика и экология**, 2007, №1, с.135-136.
3. Михайлов Б.П., Казин П.Е., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., Вишняков Д.А., Третьяков Ю.Д. *Структура и свойства магнитных покрытий из гексаферрита стронция, полученных холодной прокаткой* // **Перспективные материалы**, 2008, специальный выпуск (6), часть 1, с.414-422.
4. Вишняков Д.А., Трусов Л.А. *Синтез стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃ и исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2005»**, 2005, Москва.
5. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитной стеклокерамики на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2005»**, 2005, Москва.
6. Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д., *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂ и синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂-B₂O₃* // **Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2005, Звенигород.
7. Трусов Л.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Петров Н.А. *Синтез магнитной стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2005, Звенигород.
8. Вишняков Д.А., Трусов Л.А. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2006»**, 2006, Москва.
9. Трусов Л.А., Вишняков Д.А. *Синтез магнитных материалов в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2006»**, 2006, Москва.
10. Вишняков Д.А. *Синтез магнитных нанокompозитов, содержащих гексаферрит стронция* // **XVI Менделеевская школа-конференция молодых ученых**, 2006, Уфа
11. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е. *Синтез магнитных нанокompозитов, содержащих гексаферрит стронция* // **I Школа-конференция молодых ученых по химической синергетике**, 2006, Москва.
12. Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д., Казин П.Е., Трусов Л.А. *Исследование фазовых соотношений в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **Междисциплинарная школа-семинар «Химия неорганических материалов и наноматериалов»**, 2006, Москва.
13. Вишняков Д.А., Гравчикова Е.А., Зайцев Д.Д. *Фазовые соотношения в системе SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2006, Москва.
14. Гравчикова Е.А., Вишняков Д.А., Зайцев Д.Д. *Синтез частиц гексаферритов стронция и бария из легкоплавких оксидных стекол* // **VI школа-семинар «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2006, Москва.
15. Вишняков Д.А. *Синтез материалов на основе гексаферрита стронция, легированного алюминием* // **Зимняя студенческая научно-практическая конференция**, 2007, Москва.
16. Вишняков Д.А. *Синтез и магнитные свойства стеклокерамики в системе SrO-Fe₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃* // **Летняя студенческая научно-практическая конференция**, 2007, Москва.
17. Vishnyakov D.A., Zaitsev D.D., Kazin P.E., Tretyakov Yu.D. *Phase relations in the system SrO-Fe₂O₃-GeO₂* // **International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT 2007)**, 2007, Suzdal.

18. Вишняков Д.А., Трусов Л.А., Зайцев Д.Д. *Получение текстурированных материалов на основе высокодисперсного гексаферрита стронция* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2008»**, 2008, Москва.
19. Вишняков Д.А. *Формирование ориентированных структур на основе монодоменных частиц гексаферрита стронция в материалах* // **Международная научная конференция «Ломоносов-2010»**, 2010, Москва.
20. Михайлов Б.П., Казин П.Е., Вишняков Д.А., Шамрай В.Ф. *Структура и свойства покрытий из сложных оксидов, нитридов и гексаферрита стронция, полученных холодной прокаткой на подложках с большой разницей в твердости* // **IX Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу**, 2010, Пермь.

Синтез и оптические свойства коллоидных нанокристаллов типа ядро/оболочка CdSe/CdS

Попело А.В.

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

Коллоидные квантовые точки – полупроводниковые нанокристаллы, в оптических и электронных свойствах которых проявляются квантово-размерные эффекты. Уникальное сочетание физических свойств делает квантовые точки перспективным материалом для использования в оптоэлектронных устройствах. Эффективным способом управления свойствами коллоидных квантовых точек является создание наноразмерных гетероэпитаксиальных структур типа ядро/оболочка. Коллоидные квантовые точки CdSe/CdS с «толстой» эпитаксиальной оболочкой CdS являются новым объектом, впервые предложенным в 2008 г. В данных объектах был обнаружен эффект подавления мерцания люминесценции, а также эффект снижения порога оптической генерации, что дает возможность для создания активных сред низкороговых лазеров на их основе. Однако на данный момент существуют вопросы, касающиеся оптимальных условий синтеза, детального исследования коэффициентов экстинкции, влияния условий синтеза на стабильность и квантовый выход люминесценции.

Поэтому, цель данной работы предусматривала разработку методик синтеза и исследование оптических свойств коллоидных квантовых точек типа ядро/оболочка CdSe/CdS в зависимости от толщины оболочки. Основными задачами работы являлись: разработка методик синтеза коллоидных квантовых точек CdSe/CdS; исследование фазового состава, морфологии и размеров синтезированных образцов коллоидных квантовых точек; определение их молярных коэффициентов экстинкции; изучение влияния характеристик оболочки CdS на оптические свойства полученных квантовых точек.

Квантовые точки CdSe/CdS с размером в диапазоне 3-10 нм были получены методом высокотемпературного коллоидного синтеза с использованием олеиновой кислоты как стабилизатора. Полученные образцы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, локального рентгеноспектрального анализа, оптической спектроскопии поглощения и люминесценции, конфокальной микроскопии.

В результате были получены коллоидные квантовые точки типа ядро/оболочка CdSe/CdS пирамидальной формы с толщиной оболочки до 5 монослоев CdS. Данные рентгеновской дифракции указывают на механизм эпитаксиального роста оболочки. В работе была найдена зависимость спектрального положения максимумов поглощения и люминесценции в зависимости от толщины оболочки. Было установлено, что нанокристаллы CdSe/CdS обладают высоким квантовым выходом до 50%, причем способ получения влияет на величину квантового выхода и фотостабильность полученных образцов. Также в работе были впервые определены молярные коэффициенты экстинкции для

первого экситонного максимума поглощения $6 \cdot 10^5 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ и на длинах волн УФ диапазона, составляющие порядка $10^8 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, что позволяет рассматривать данные коллоидные квантовые точки как сенсбилизаторы для солнечных батарей.

Публикации студента:

1. Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Кашкаров В.М., Лебедева Е.В., Попело А.В. Особенности влияния фосфорномолибденовой кислоты на рост термических слоев на *InP* // **Журнал неорганической химии**, 2006, 51, №8, с.1248-1251.
2. Лаврушина С.С., Миттова И.Я., Кашкаров В.К., Харитонов Т.В., Попело А.В. Роль вольфрамовой кислоты в процессах термического роста слоев на фосфиде индия // **Журнал неорганической химии**, 2007, 52, №12, с.1970-1973.
3. Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Лебедева Е.В., Попело А.В. Формирование термических оксидных слоев на *GaAs* с участием фосфорномолибденовой кислоты // **Микроэлектроника**, 2007, 36, №3, с.185-189.
4. Лаврушина С.С., Миттова И.Я., Лукин А.Н., Харитонов Т.В., Попело А.В. Получение тонких слоев на арсениде галлия в процессах его хемотримულიрованного термоокисления с участием вольфрамовой кислоты // **Микроэлектроника**, 2007, 36, №6, с.418-422.
5. Попело А.В., Лаврушина С.С., Миттова И.Я. Модификация термических слоев на *InP* вольфрамом аммония // **VI конференция «Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения»**, 2006, Москва, с.23.
6. Лаврушина С.С., Попело А.В., Харитонов Т.В. Формирование термических оксидных слоев на фосфиде индия под воздействием сложных соединений вольфрама // **VI международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, 2006, Кисловодск, с.234.
7. Лаврушина С.С., Миттова И.Я., Попело А.В. Модифицирующее влияние сложных соединений вольфрама (+6) на рост термических оксидных слоев на фосфиде индия // **XXI международная конференция «Физика и технология тонких пленок и наносистем»**, 2007, Ивано-Франковск, с.250.
8. Миттова И.Я., Лаврушина С.С., Попело А.В. Получение оксидных нанослоев на *GaAs* и *InP* в процессах термического окисления полупроводников с участием соединений элементов VI группы // **Общероссийская с международным участием научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии»**, 2007, Томск, с.167.
9. Лаврушина С.С., Миттова И.Я., Попело А.В. Влияние вольфрамата аммония на закономерности роста термических оксидных слое на *InP* // **Всероссийская конференция с международным участием «Научные чтения, посвященные 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М. В. Мохосоева»**, 2007, Улан-Уде, с.371.
10. Попело А.В., Лаврушина С.С., Миттова И.Я. Влияния вольфрамата аммония на процесс формирования термических оксидных слоёв на *GaAs* и *InP* // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2008, Москва, с.348.
11. Попело А.В. Коллоидные нанокристаллы ядро/оболочка *CdSe/CdS* с «гигантской оболочкой»: синтез и оптические свойства // **Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, 2010, Москва.
12. Попело А.В., Васильев Р.Б. Синтез коллоидных квантовых точек *CdSe/CdS* // **XLVI Всероссийская конференция по проблемам математики, информатики, физики и химии**, 2010, Москва, с. 70.

Электродные материалы для литий-воздушных аккумуляторов

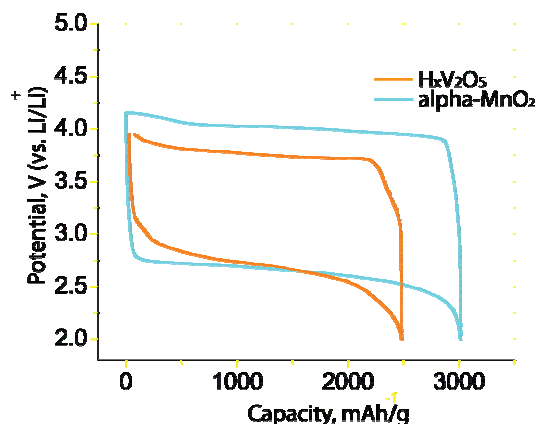
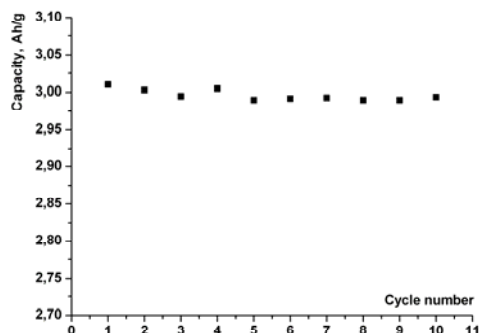
Семенов Д.А.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Иткис Д.М.

На данный момент наиболее востребованными устройствами хранения электроэнергии являются литий-ионные элементы питания (ЛИЭП); их ежегодный оборот составляет порядка двух миллиардов долларов в год. Однако разработка новейших устройств портативной электроники, а также экологические проблемы, решение которых требует перехода на электротранспорт, требуют создания устройств хранения электроэнергии со значительно большей удельной емкостью энергии в сочетании с невысокой рыночной стоимостью. Таким типом аккумуляторов весьма вероятно могут стать литий-воздушные элементы питания (ЛВЭП), главной особенностью которых является использование кислорода воздуха как окислителя. В данном типе элементов питания возможно достичь плотностей энергии в 5 – 10 раз больше по сравнению с литий-ионными аккумуляторами.

Удельные характеристики ЛВЭП, эффективность их перезарядки и стабильность при циклировании во многом определяется материалом положительного электрода. Было показано, что введение в катодный материал специфических катализаторов заметно улучшает свойства ЛВЭП. В данной работе были разработаны методы синтеза анизотропных нанокристаллов V_2O_5 и MnO_2 , обладающих смешанной электронно-ионной проводимостью и электрокаталитической активностью. Катоды для литий-воздушных аккумуляторов были приготовлены на основе композитов активированного угля (95 масс. %) и разработанных катализаторов (5 масс. %).

Для испытания разработанных катодов в литий-воздушных ячейках в работе была решена проблема защиты металлического лития от взаимодействия с кислородом и влагой, проникающими в ячейку. Для этого была предложена герметичная упаковка литиевой фольги в газонепроницаемые твердые стеклокерамические электролиты состава $Li_{1+x}M_xX_{2-x}(PO_4)_3$, где M – Al, Ga, а X – Ti или Ge, а так же в литий-проводящие композиты на основе наночастиц TiO_2 , легированных алюминием и литием. Полученные электролиты демонстрируют проводимость более 10^{-4} См/см при комнатной температуре и 10^{-6} См/см при $-30^\circ C$.



На основе созданных электродов были сконструированы прототипы ЛВЭП. Было показано, что предложенные катализаторы позволяют обратимо циклировать литий-воздушные аккумуляторы в диапазоне потенциалов 2 – 4.3 В. Катоды на основе нанос-

тержней V_2O_5 продемонстрировали обратимую емкость ~ 2500 мАч/г, а составы с наностержнями $\alpha\text{-MnO}_2$ – более 3000 мАч/г на протяжении 10 циклов.

Публикации студента:

1. Ekaterina A. Pomerantseva, Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Yuri D. Tretyakov. *Using electrochemically-active H-form whiskers of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ manganites crystals with tunnel structure for a new composite cathode materials based on xerogels vanadium pentoxide* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEE**, 2007, 1(45), p.51-56.
2. Pyorishkov D.V., Grigoryeva A.V., Semenenko D.A., Goodilin E.A., Volkov V.V., Dembo K.A., Tretyakov Yu.D. *Preparation history influence on structural units ordering of vanadium pentoxide xerogel*// **Doklady Chem.**, 2006, 406 (1), 9-13.
3. Dmitry A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Yuri D. Tretyakov. *Preparation of new cathode materials based on xerogels vanadium pentoxide, reinforced by whiskers of $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ of the tunnel with crystal structure*// **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, 2008, 1, 12-16.
4. Dmitrii A. Semenenko, Eugene A. Goodilin, Ekaterina A. Pomerantseva, Alexander G. Veresov, Yuri D. Tretyakov. *Flexible cathode materials based on V_2O_5 xerogels reinforced with electroactive $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ whiskers*// **Mendeleev Commun.**, 2007, 17, 1-3.
5. Kulova T.L., Skundin A.M., Balakhonov S.B., Semenenko D.A. *Study of electrochemical lithium incorporation to whisker structure based on barium–vanadium bronze BaV_8O_{21}* // **Protection of Metals**, 2008, 44(1), 39-42.
6. Semenenko D.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Kozlova M.G., Pomerantseva E.A., Grigorieva A.V., Goodilin E.A., Tretyakov Yu.D. *Electrophysical properties of V_2O_5 xerogels with lithium embedding as a function of the synthesis process* // **International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAEE**, 2007, 4(48), 82–86
7. Dmitry A. Semenenko, Tatiana L. Kulova, Alexander M. Skundin, Daniil M. Itkis, Ekaterina A. Pomerantseva, Eugene A. Goodilin, and Yuri D. Tretyakov, *Impedance spectroscopy study of lithium ion diffusion in a new cathode material based on vanadium pentoxide* // **Mendeleev Commun.**, 2010, 20, 12-14.
8. Semenenko D., Itkis D. *Lithium –Air Batteries* // **SAMPE Journal**, 2010, 7/5, 210-217.