

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах МГУ

Химический факультет МГУ

при финансовой поддержке

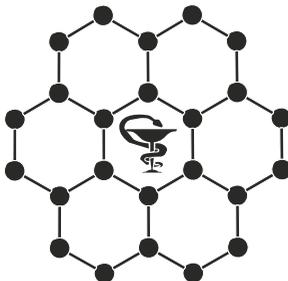
РОССИЙСКОГО ФОНДА ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

**ГОСУДАРСТВЕННОЙ КОРПОРАЦИИ «РОССИЙСКАЯ КОРПОРАЦИЯ
НАНОТЕХНОЛОГИЙ» (РОСНАНО)**

X Конференция молодых ученых

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: наноматериалы и здоровье человека

Программа лекций и тезисы докладов



ЗВЕНИГОРОД
29 - 31 октября 2010 г

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

I. Синтез и исследование неорганических и гибридных наноматериалов:

- бионеорганические материалы
- наноматериалы
- функциональные материалы
- безопасность наноматериалов
- наноматериалы для диагностики заболеваний
- нанохимия и окружающая среда

II. Физико-химические методы исследования неорганических соединений:

- электронная спектроскопия
- зондовая микроскопия
- рамановская спектроскопия
- магнитные методы
- рентгенография

III. Проблемы современной неорганической химии:

- нестехиометрия и реакционная способность
- механизмы неорганических реакций

ОРГКОМИТЕТ

ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Яшина Лада Валерьевна с.н.с., д.х.н. Химический факультет МГУ

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Третьяков Юрий Дмитриевич акад. РАН д.х.н. Факультет наук о материалах МГУ

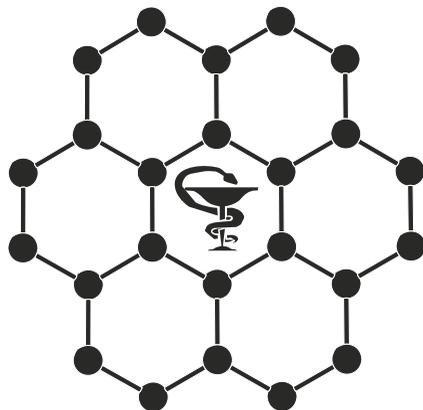
СЕКРЕТАРЬ:

Бердоносков Петр Сергеевич ст. преп. к.х.н. Химический факультет МГУ

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Шевельков Андрей Владимирович проф., д.х.н. Химический факультет МГУ,
Путляев Валерий Иванович доц., к.х.н. Химический факультет МГУ, Гудилин Евгений
Алексеевич член-корр. РАН, д.х.н. Факультет наук о материалах МГУ, Лукашин
Алексей Викторович, доцент к.х.н. Факультет наук о материалах МГУ Дьяченко Олег
Георгиевич к.х.н., директор Центра трансфера технологий МГУ, Напольский Кирилл
Сергеевич н.с., к.х.н. Факультет наук о материалах МГУ, Волыхов Андрей
Александрович м.н.с. Химический факультет МГУ

Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и здоровье человека



Программа конференции

28 октября четверг, БХА, химический факультет МГУ

16:30 — 16:45	Регистрация участников
16:45 — 16:50	Открытие конференции
16:50 — 17:40	академик РАН Третьяков Ю.Д. Факультет наук о материалах, Химический факультет МГУ Наноматериалы и здоровье человека

29 октября пятница

11:00 — 14:00	Заезд в пансионат «Университетский»
14:00 — 14:45	Обед
15:00 — 15:05	Торжественное открытие
15:05 — 15:50	чл.- корр. РАН Гудилин Е.А. Факультет наук о материалах МГУ Частицы-янусы для биомедицинских применений
15:50 — 16:35	член-корр. РАН, проф., д.б.н. Рубин А.Б. Биологический факультет МГУ Принципы работы биологических «молекулярных машин»
16:35 — 17:00	Перерыв (кофе пауза)
17:00 — 17:45	Проф., д.х.н. Шевельков А.В. Химический факультет МГУ Термоэлектрические материалы и проблема энергоэффективности
17:45 — 18:30	Проф., д.х.н. Кустов Л.М. Химический факультет МГУ Токсичность наноматериалов: не только размер, но и форма имеет значение
19:00 — 20:00	Ужин

30 октября суббота

9:00 — 10:00	Завтрак
10:00 — 10:45	Доц., к.х.н. Путляев В.И. Химический факультет МГУ Неорганические нанобиоматериалы: проблемы и перспективы
10:45 — 11:30	Зав.лаб. к.ф.-м.н. Ельцов К.Н. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН Наноструктурирование поверхностей в процессе химических реакций – СТМ исследование
11:30 — 11:45	Перерыв (кофе пауза)
11:45 – 12:30	Проф., д.х.н. Перминова И.В. Химический факультет МГУ Зеленая химия и нанотехнологии
12:30 – 13:15	ст. науч. сотр. к.б.н. Бонарцев А.П. Биологический факультет МГУ Наноматериалы и биомедицина
13:30 — 14:30	Обед
14:45 — 15:30	Проф., д.ф.-м.н., Тимошенко В.Ю. Физический факультет МГУ Нанокристаллы кремния для биомедицинских применений
15.30-16.15	с.н.с., д.ф.-м.н. Никифоров В.Н. Магнитные наночастицы в медицине
16:30 — 18:30	стендовая сессия участников конференции в актовом зале (во время ее предполагается фуршет в актовом зале)
18.45 — 19:30	Выступления в актовом зале (УМНИК)
19:30 — 20:30	Ужин

31 октября воскресенье

9:00 — 10:00	Завтрак
10:00 — 10:45	Проф., д.х.н. Казин П.Е. Химический факультет МГУ Магнитные наноматериалы
10:45 — 11:30	к.х.н. Дьяченко О. Г. директор Центра трансфера технологий МГУ Молодые ученые и бизнес
11:30 — 11:45	Перерыв (кофе пауза)
11:45 – 12:45	Выступления в актовом зале (отобранные доклады из студентов 3 чел по 15 мин)
13:15 — 14:15	Обед
15:00	отъезд участников конференции

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

РОСТ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА НА (001) MgO

Адаменков А. А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Лаборатория Химии Координационных Соединений Кафедры Неорганической Химии Химического Факультета.

Можно констатировать, что в последние десять лет наблюдался нарастающий научный интерес к материалам на основе высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП). Значительная его часть связана с созданием сверхпроводящих токонесящих лент слоистой структуры – т.н. ВТСП-лент 2-го поколения. На сегодняшний день коммерческие образцы ВТСП-лент второго поколения, основанные на сверхпроводимости соединений $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (R – редкоземельный элемент) не могут конкурировать как с традиционными электротехническими материалами (медные или алюминиевые провода), так и с проводами основанными на сверхпроводимости других соединений (Nb-Ti, Nb₃Sn, Bi-содержащие ВТСП). Высокая цена в первую очередь связана с многослойностью конечной структуры, а также с тем, что некоторые из слоев наносят относительно дорогими методами. Уменьшение количества стадий создания ВТСП-провода второго поколения, а также их удешевление, при сохранении высоких критических характеристик является достойной материаловедческой задачей.

Типичным вариантом ВТСП-провода второго поколения представляет собой слоистую структуру на подложке из текстурированного сплава на основе никеля. Однако металлический никель и легирующие компоненты сплава (W, Cr) термодинамически несовместимы с ВТСП материалами, содержащими медь в высокой степени окисления, что приводит либо к идее использования более инертной подложки (например, из серебра или палладия) [2], либо к идее осаждения промежуточного (буферного) слоя. Проблема выбора оптимального буферного слоя или композиции буферных слоев, а также метода их нанесения и по сей день остается очень актуальной. В практике получения ВТСП-проводов часто применяется структура буферных слоев $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}$. В то же время, в литературе нет убедительных доказательств того, что манганит лантана является оптимальным материалом, а исследования других буферных слоев перовскитов LaMO_3 (M = Cr, Fe, Co, Ni), выращенных на слое оксида магния практически не велись.

Целью данной работы является исследование особенностей получения тонких пленок в ряду LaCrO_3 , LaMnO_3 , LaFeO_3 , LaCoO_3 , LaNiO_3 методом МOCVD в качестве буферных слоёв для ВТСП состава $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, при этом планируется синтезировать как чистые пленки состава LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) так и твердые растворы на их основе.

Эксперименты по осаждению тонких плёнок LaMO_3 проводили при фиксированных условиях осаждения: T = 740°C, p = 10 мбар, поток Ar 10 л/ч, поток O₂ 10 л/ч. Пленки исследовались методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) и дифракции обратных электронов (ДОЭ).

Большинство синтезированных плёнок состава LaMO_3 (M = Cr, Mn, Fe, Co) на подложке из текстурированного никеля, покрытого слоем оксида магния, по данным рентгенофазового анализа, а также дифракции обратных электронов обладают двумя типами ориентации, при этом преимущественным типом является ориентация (001), с примесью (110). Отмечено что параметр псевдокубической ячейки соединений состава $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ изменяется в интервале 3,8-3,9 Å при сохранении высокой текстуры полученных пленок. Использование твердых растворов $\text{LaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ позволяет получать буферные слои с контролируемым рассогласованием параметров кристаллической решетки материалов буферных слоев и ВТСП.

Литература

- [1] R Hühne, D Selbmann, J Eickemeyer, J Hänisch, and B Holzappel Supercond. Sci. Technol. 19 (2006) p.74.
- [2] P. Lambert B. Arsenault Journal of material science 30(1995) p.3639-3644.

НОВЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЙ МУЛЬТИФЕРРОИК НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ РЗЭ

Акбашев А.Р.^а

^а Факультет Наук о Материалах, Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

В последние годы все большую популярность приобретают материалы со свойствами мультиферроиков. Мультиферроики – это кристаллические твердые тела, в которых сосуществуют хотя бы два из трех типов упорядочений: магнитного, электрического и механического. Вследствие возможности намагничивания под действием электрического поля, и, наоборот, поляризации при воздействии магнитного поля (магнитоэлектрический эффект) такие материалы имеют перспективы применения не только в микроэлектронике и различных сенсорных устройствах, но и в спинтронике. Для композитных мультиферроиков температуры упорядочения определяются выбором составляющих компонентов. Особенный интерес представляют композитные мультиферроики в тонкопленочном состоянии. В данной работе поставлена цель создания и исследования свойств тонкопленочного композитного мультиферроика $y\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3-(1-y)\text{LuMnO}_3$. Большая магнитострикция ферромагнетика $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в сочетании с пьезоэлектрическими свойствами LuMnO_3 в тонкопленочном композите может привести к появлению значительного магнитоэлектрического эффекта. Композитные пленки получали методом химического осаждения из паровой фазы летучих металлоорганических соединений (MOCVD). Существенно, что такой композит может быть получен in-situ из однородной смеси всех летучих прекурсоров благодаря расслаиванию в системе «перовскит RMnO_3 – гексагональная фаза $\text{R}'\text{MnO}_3$ » в случае ионов РЗЭ (R и R'), сильно различающихся по величине ионного радиуса. Таким образом, задача состояла в получении композита указанного состава в тонкопленочном состоянии, изучении его физических свойств и определении максимально возможного содержания перовскитной фазы в гексагональной матрице, при котором композит остается диэлектриком. Рентгенографическое исследование показало, что композит представляет собой эпитаксиальную матрицу гексагональной фазы LuMnO_3 с нанометрическими включениями перовскитной фазы. Значения параметров решетки указывают на отсутствие заметного взаимного легирования компонентов тонкопленочного композита.

Результаты магниторезистивных измерений показали отсутствие проводимости при $y=0.4$, что говорит об отсутствии перколяции частиц $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ в диэлектрической матрице LuMnO_3 . Были исследованы также магнитооптические свойства в ИК-диапазоне и магнитных полях до 1 Тл. Известно, что максимум оптического пропускания, отвечающий температуре Кюри T_C манганитов $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ с колоссальным магнетосопротивлением (CMR) сдвигается в сторону более высоких температур под действием магнитного поля. Однако по результатам измерения магнитопропускания поведение композитного мультиферроика существенно отличается от поведения гомогенных CMR манганитов в области выше T_C . Главным результатом работы является обнаружение эффекта гигантского магнитопропускания, достигающего значений 8%, что свидетельствует о сильной взаимосвязи перовскитных включений с гексагональной ферроэлектрической матрицей.

ЗАЩИЩЕННЫЕ АНОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ВОЗДУШНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Алешин Глеб Юрьевич^а

^а119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Переход на автомобили с полностью электрической тягой представляется сегодня крайне привлекательной идеей – современные оценки показывают, что общая эффективность электромобиля превышает таковую для привычных нам машин более чем в 5 раз (88% против 13% в соответствии с отчетом Департамента энергетики США за 2008 год). Интерес к электромобилям еще более подогревается назревшими экологическими проблемами, обусловленными огромным количеством выхлопов, выбрасываемых в атмосферу бензиновыми и дизельными двигателями. Однако отказ от использования минеральных энергоносителей в транспортных средствах требует создания устройств хранения энергии с весьма высокой удельной емкостью и большими скоростями перезарядки. Среди доступных на рынке сегодня литий-ионные аккумуляторы являются наиболее энергоемкими химическим источником тока, однако и они не обладают достаточно высокими удельными характеристиками для перехода автомобилей на электрическую тягу, стоимость 1 кВт ч запасаемой энергии остается слишком высокой (около \$1000).

Одним из наиболее многообещающих решений этой проблемы являются литий-воздушные аккумуляторы, потенциалообразующей реакцией в которых служит реакция окисления лития кислородом воздуха. Удельные характеристики таких аккумуляторов превышают аналогичные показатели для литий-ионных источников тока более чем на порядок. Эффективность работы литий-воздушных аккумуляторов определяется, как принято считать, микроструктурной организацией положительного электрода и выбором электрокатализатора, интенсифицирующего протекающие процессы. В то же время не менее важной является проблема деградации анода вследствие взаимодействия лития с водяными парами, кислородом и другими атмосферными газами, проникающими в ячейку. Проблема может быть решена путем отделения анодного пространства газоплотными мембранами, проявляющими высокую ионную проводимость по литию.

В ходе данной работы были разработаны «защищенные» аноды, активным материалом в которых является металлический литий, герметизированный при помощи литий-проводящего стеклокерамического электролита состава $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). Такие ион-проводящие мембраны были синтезированы путем кристаллизации стёкол при 630°C. Стекланные пластинки были получены закалкой расплава между вращающимися металлическими вальцами. Керамические прекурсоры, подвергнутые плавлению на плазменной горелке, синтезировали спеканием гомогенизированной в планетарной мельнице смеси Li_2CO_3 , GeO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ при 950°C в течение 12.

Полученная в ходе работы стеклокерамика LAGP обладала ионной проводимостью по литию в $6,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при комнатной температуре и $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при -20°C, что было установлено с помощью метода электрохимического импеданса в ячейке с блокирующими электродами (Pt | LAGP | Pt); годографы обрабатывались методом эквивалентных схем в рамках традиционной R-RC-цепочки.

При циклировании прототипов литий-воздушных аккумуляторов на основе созданных защищенных анодов в диапазоне потенциалов 2 – 4.3 В их электрохимическая емкость составляла около 3000 мАч на 1 грамм анодного материала, причем на протяжении 10 циклов не происходило значительных изменений емкости, что говорит о стабильности обоих электродов.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ CS – ЗАМЕЩЕННОЙ ФОРМЫ КУПРОСКЛОДОВСКИТА

Авдонцева М.С., Золотарев А.А., Кривовичев С.В.

СПбГУ, 199034, Университетская наб. 7/9

Минералы урана представляют интерес в контексте проведения ионно – обменных экспериментов, интеркаляции минералами различных катионов в каналы структур. В связи с проблемой захоронения радиоактивных отходов изучение минералов урана в последнее время получило особую актуальность. Исследование этих минералов играет также существенную роль в экологических проблемах, изучении низкотемпературных процессов и генезиса урановых месторождений. Объектом исследования нашей работы является Cs – замещенная форма купроскловдовскита $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Vaes, 1933; Novacek, 1935; Piret-Meunier and Van Meerssche, 1963) – минерала шестивалентного урана, полученная в результате ионно – обменного процесса между 2М раствором CsCl и купроскловдовскитом.

По полученным данным химического анализа были рассчитаны формулы неизмененного купроскловдовскита - $\text{Cu}_{0,84}[(\text{UO}_2)((\text{Si}_{0,92}\text{O}_{2,52}(\text{OH})_{1,48}))]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и Cs – замещенного купроскловдовскита $\text{Cu}_{0,32}\text{Cs}_{1,48}[(\text{UO}_2)((\text{Si}_{0,93}\text{O}_{2,62}(\text{OH})_{1,38}))]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Монокристаллы измененного и неизмененного купроскловдовскитов исследовались с использованием дифрактометра STOE IPDSII, оснащенного плоским детектором Image Plate. По полученным данным была уточнена структура купроскловдовскита (Rosenzweig & Ryan, 1975) и получена структурная модель Cs – интеркалированного купроскловдовскита. Неизмененный купроскловдовскит триклинный, пространственная группа *P-1*, $a = 6.654(1)$, $b = 7.048(1)$, $c = 9.255(2)$ Å, $\alpha = 109.9(1)$, $\beta = 109.1(1)$, $\gamma = 89.88(1)^\circ$. Структура состоит из комплексов $[(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_4)]^{4+}$. Каждый такой комплекс состоит из пентагональных дипирамид UO_7 и тетраэдров SiO_4 соединенных через общие ребра. Ионы Cu^{2+} располагаются в центрах симметрии, они связаны с четырьмя молекулами воды. В дополнение к этому ионы меди соседствуют с двумя кислородами из смежного слоя, завершая тем самым искаженную октаэдрическую координацию. Cs – замещенный купроскловдовскит также триклинный, пространственная группа *P-1*, $a = 6.606(1)$, $b = 6.987(1)$, $c = 22.690(5)$ Å, $\alpha = 81.4(2)$, $\beta = 84.2(2)$, $\gamma = 89.86(1)^\circ$.

Структурная модель Cs – замещенного купроскловдовскита показала, что Cs входит в межслоевое пространство, частично замещая молекулы воды (это подтверждается результатами ИК – спектроскопического исследования, где на графике поглощения Cs – замещенного купроскловдовскита появляется дополнительный максимум при 1695 см^{-1}) и атомы Cu. Также наблюдается «разворот» каждого третьего слоя в структуре.

Полученные данные демонстрируют возможность купроскловдовскита аккумулировать Cs в различных природных и техногенных процессах.

1. Burns P.C., Finch R. (1999). Uranium: Mineralogy, Geochemistry and the Environment. Vol. 38.
2. Novacek, R. Revise druhotnych uranovych nerostu z Jachimova // Narodni Mus., Casopis, **109**, 1935. P. 100-107.
3. Piret-Meunier, J. and Van Meerssche, M. Structure de la jachimovite. Bulletin De La Classe Des Sciences // Academie Royale De Belgique, 49, 1963. P. **181-191**.
4. Vaes J.F. Sur un mineral de Kalongwe (Katanga) // Soc. Geol. Belgique Ann. 56, 1933. P. **331-332**.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МАТРИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe, ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТОТИПА СОЛНЕЧНОЙ БАТАРЕИ

магистр 2 го ФНМ А. Бабынина

119992, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, корп.3, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Разработка новых фоточувствительных материалов для солнечных батарей представляет большой интерес в связи с развитием альтернативных источников энергии. Ярким примером являются солнечные элементы на основе пористого полупроводникового TiO_2 , сенсibilизированного органическими красителями. В качестве сенсibilизатора могут выступать квантовые точки. Объекты обладают высокими коэффициентами экстинкции, устойчивы к фотодegradации и обладают высокой стабильностью. Соединяя нанокристаллы различных размеров (варьирование длины волны максимального поглощения) в одну структуру, можно получить солнечный элемент, эффективно поглощающий во всей области солнечного спектра.

Цель работы состояла в создании солнечного элемента с использованием квантовых точек CdSe в качестве сенсibilизатора. В рамках работы поставлены следующие задачи: сенсibilизация поверхности TiO_2 квантовыми точками, изучение влияния мощности падающего света на вольтамперные характеристики (ВАХ) образцов, сравнение свойств композитов в зависимости от способа внедрения квантовых точек в оксидную матрицу.

Квантовые точки внедрялись в полупроводниковую матрицу (толщина пленки составляла порядка 5-8 мкм) двумя способами: высаживание квантовых точек из раствора на подложку и использование химических реагентов с двумя функциональными группами (например, тиоислот HOOC-R-SH) в качестве связующего звена. Квантовые точки CdSe обладали размерами 3.0 нм, 3.5 нм и 4.5 нм. По данным PCMA: внедрилось наибольшее количество квантовых точек с размерами 3,5 нм. Способ внедрения не оказал сильного влияния на количественные показатели.

Наблюдается модификация ВАХ образцов, содержащих различное количество квантовых точек. Большие величины тока короткого замыкания и напряжения холостого хода наблюдается в случае образцов с большим содержанием квантовых точек CdSe.

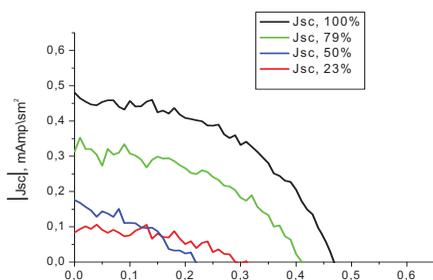


Рис. 1. Изменение напряжения холостого хода и тока короткого замыкания при изменении мощности освещения для образца CdSe с размером частиц 3,5 нм.

Выявлена тенденция: при накопывании квантовых точек значения тока короткого замыкания и напряжения холостого хода превосходят аналогичные величины у образцов, полученных выдерживанием подложки в растворе. При возрастании мощности освещения образца происходит монотонное увеличение величины тока короткого замыкания (рис.1).

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТА «ВИСКЕРЫ/АЭРОГЕЛЬ» НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ КАК КАТОДА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.В. Балахонов^а, Б.Р. Чурагулов^б

^а 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

^б 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет.

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 числе аэрогели. Данный класс соединений характеризуется большой площадью поверхности, высокой пористостью, однако обладает низкой электропроводностью. Для повышения проводимости материала обычно добавляют высокопроводящую фазу (как правило, углеродную сажу). Однако в случае аэрогеля использование сажи нежелательно, поскольку агломераты углерода закупоривают поры аэрогеля, в результате чего эффективная площадь поверхности активного материала катода резко снижается. Элегантным решением данной проблемы стало добавление углеродных нанотрубок, которые не только обладают высокой электропроводностью, но и создают армирующий каркас.

В данной работе предлагается в качестве добавки использовать вискеры на основе оксидов ванадия, которые, во-первых, образуют электропроводящий армирующий каркас, а во-вторых, так же, как и матрица, выполняют функцию катода. Цель настоящей работы — создание композитов «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия и исследование их свойств.

В качестве прекурсора для синтеза образцов применяли влажный гель / ксерогель $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Вискеры синтезировали гидротермальным методом; аэрогели — методом сверхкритической сушки. При создании композита производили смешивание вискером и влажного геля, сразу после формирования последнего, после чего проводили сверхкритическую сушку.

Полученные в настоящей работе вискеры представляли собой новую фазу (РФА). На основании РСМА, РФЭС, ТГА был установлен состав вискером $Va_{0.25}V_2O_5 \cdot nH_2O$. Исследование электрохимических свойств выявило достаточно высокую и стабильную разрядную емкость (~145 мАч/г), а также высокую электропроводность (~ $9 \cdot 10^{-3}$ См/см).

Синтезированные аэрогели с точки зрения морфологии обладали объемной чешуйчатой структурой с достаточно развитой поверхностью (до ~50 м²/г) (БЭТ). Электрохимические исследования выявили конкурентоспособную разрядную емкость аэрогелей (~300 мАч/г), однако электропроводность материала была не столь велика (~ $3 \cdot 10^{-3}$ См/см), что и предопределило необходимость введения вискером в качестве электропроводящей добавки.

Композиты «вискеры/аэрогель» обладали морфологией, схожей с соответствующими аэрогелями. Электрохимические испытания выявили низкую разрядную емкость материала (10-20 мАч/г), однако было замечено, что окислительный отжиг приводит к повышению данной величины до ~80 мАч/г. В настоящее время стоит задача повышения значений разрядной емкости исследуемых материалов.

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00463а).

ПЛЕНКИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ КАК ПРОТОТИП МЕМБРАН ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ДИАЛИЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Булдаков Д.А., Петухов Д.И., Елисеев А.А.

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

В последние десятилетия мембранные технологии являются одной из наиболее динамично развивающихся областей науки и техники. Процессы очистки и разделения газовых и жидкостных смесей становятся одним из наиболее приоритетных исследовательских направлений. Среди различных неорганических материалов, используемых для изготовления мембран, следует выделить анодный оксид алюминия, который, благодаря уникальным особенностям своей структуры (узкое распределение пор по размеру, низкая извилистость пор), сравнительной простоте и дешевизне получения, а также возможности синтезировать мембраны с заданными параметрами (диаметр пор и толщина пленки) является прекрасным кандидатом при создании мембран для разделения смесей жидкостей и газов. Однако в ряде случаев проведение процессов микро- и ультрафильтрации является требовательным по отношению к химической стабильности и деградационной устойчивости материала мембраны, кроме того, необходимо знать условия, в которых можно проводить регенерацию мембран. В связи с этим в данной работе были решены следующие задачи:

- проведено исследование химической стабильности полученных мембран по отношению к кислым и щелочным растворам различной концентрации;
- исследована возможность применения мембран анодного оксида алюминия (АА) для проведения процессов разделения в жидкой фазе (в частности процессов микрофильтрации и разделения ионов в процессе диализа)

В работе были синтезированы мембраны АА окислением металлического алюминия по методике одностадийного окисления при высоких напряжениях («hard anodization»), а также в 0,1М растворе H_3PO_4 при 160V (ААр), а также двухстадийным окислением в 0,3М растворе H_2SO_4 при 25V (ААс) и 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при 40V (ААо). После анодирования металлическая подложка удалялась в смеси брома и метанола. Для создания сквозной пористости барьерный слой удалялся в 5%-ой H_3PO_4 при температуре 60°C.

Исследование скорости растворения мембран показало, что мембраны гораздо более устойчивы к кислым средам, чем к щелочным - при травлении мембраны ААр в 0,01М в течение 21 часа или в течение 7 часов в 0,1М растворах HCl полного разрушения пористой структуры не наблюдается, тогда как травление в 0,1М NaOH приводит к полному растворению образца менее, чем за 150 минут. При этом скорость растворения мембраны определяется количеством примесей в стенках пор, абсорбированных из раствора электролита в процессе анодирования.

При исследовании жидкостной проницаемости мембран АА с использованием чистых растворителей с различной динамической вязкостью ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$) наблюдается линейная зависимость проницаемости от обратной динамической вязкости протекающей жидкости, что является доказательством реализации механизма Пуазейля при течении жидкости через мембрану. Также в рамках работы была исследована возможность разделения ионов с различным зарядом в процессе диализа через мембраны пористого оксида алюминия. В качестве модельного раствора был использован раствор, содержащий 0,1М CsNO_3 , 0,1М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Установлено, что скорость диффузии ионов через мембрану уменьшается с увеличением заряда иона, что обусловлено влиянием потенциала двойного электрического слоя на поверхности стенок пор АА. Коэффициент разделения $\text{Cs}^+/\text{Ba}^{2+}$ составил 3,6, $\text{Cs}^+/\text{La}^{3+}$ - 7,6.

Таким образом, полученные данные позволяют говорить о перспективности использования мембран АА в процессах жидкостной фильтрации и разделения в процессе диализа.

ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Чеботаева Г.С.^а, Колесник И.В.^а, Петухов Д.И.^а

^а19991, Россия, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

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

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

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

В рамках первого подхода была разработана методика нанесения диоксида титана на мембрану АОА. Данный способ позволяет получать нанокристаллический диоксид титана (фаза анатаза), находящийся внутри пор, что было доказано методами РФА, спектроскопии КР, РЭМ и ПЭМ. Нанесение золота в рамках первого подхода по данным ПЭМ, приводило к формированию частиц размером не более 5 нм.

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

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 09-08-01222-а.

СИНТЕЗ И СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Чендев Владимир Юрьевич^а

^аМосковский Государственный Университет, Факультет Наук о Материалах, 119991, Москва, Россия

В настоящее время всё большее значение приобретают высокотемпературные сверхпроводники в виде тонких пленок на длинномерных металлических подложках, которые в перспективе могут иметь широкий спектр применения (например, для передачи электроэнергии, в медицинской технике, в транспортных системах и т.д.).

Целью настоящей работы являлось исследование возможностей увеличения плотности критического тока за счет образования центров пиннинга путем введения наноразмерных частиц оксидов иттрия и лютетия внутрь структуры тонких пленок сверхпроводника $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Основные задачи данной работы - получение и исследование сверхпроводящих свойств тонких пленок $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, содержащих вторую фазу – оксидные наночастицы с различными размерами и распределением.

Методом химического осаждения из газовой фазы на монокристаллических подложках SrTiO_3 (001) получены тонкопленочные композиты на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ с включениями оксидов иттрия Y_2O_3 и лютетия Lu_2O_3 . В качестве прекурсоров использовались дипивалоилметанаты Y, Ba, Cu и Lu.

Полученные пленки исследовались методами рентгено-фазового анализа, дифракции обратно отраженных электронов, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Из данных РФА и ПЭМВР рассчитаны параметр кристаллической решетки и размер включений оксида иттрия (20*10 нм). С помощью дифракции обратно отраженных электронов доказана эпитаксиальность матрицы пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и подложки, при этом наблюдается преимущественный рост включений в направлении (001) ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [001] || Y_2O_3 [100]), что соответствует минимальным значениям рассогласования параметров кристаллических решеток $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и Y_2O_3 . Также были рассчитаны параметры кристаллической решетки для пленок, содержащих разное количество Lu_2O_3 . Выяснено, что при увеличении содержания оксида лютетия происходит уменьшение параметра кристаллической решетки оксида, в то время как параметр сверхпроводящей фазы фактически не изменяется. Введение примесных частиц оксида лютетия не влияет на эпитаксиальность матрицы пленок. Для полученных образцов проведены измерения температурных зависимостей электрического сопротивления и магнитной восприимчивости. Значения критической температуры и плотности критического тока составили 88К и $2,2 \cdot 10^6$ А/см² соответственно, что близко к рекордным показателям для эпитаксиальных пленок.

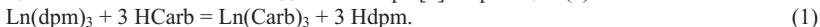
ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРЕФТАЛАТОВ ЕВРОПИЯ И ТЕРБИЯ ПО РЕАКЦИИ ОБМЕНА ЛИГАНДАМИ В РАСТВОРЕ И В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Чепига А. А.^а, Уточникова В. В.^а, Кузьмина Н. П.^б

^аФакультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова

^бХимический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

На сегодняшний день одной из наиболее перспективных технологий освещения является использование органических светоизлучающих диодов (ОСИД). При этом планарное устройство ОСИД приводит к необходимости нанесения эмиссионного слоя в виде тонкой пленки. В качестве материала эмиссионного слоя перспективными являются комплексы лантанидов (Eu и Tb) из-за особого механизма их люминесценции, приводящего к возможности получения квазимонохроматического излучения и квантового выхода люминесценции до 100%. Используемые сейчас соединения, к примеру, β-дикетонаты РЗЭ, легко наносить в виде тонких плёнок, однако эти соединения недостаточно УФ-стабильны. Ароматические карбоксилаты же РЗЭ не только УФ-стабильны, но и обладают эффективной люминесценцией, однако из-за полимерного строения они практически нерастворимы и нелетучи, что заставляет искать альтернативные пути получения их тонких плёнок. Ранее была показана возможность нанесения тонких плёнок орто-замещённых бензоатов РЗЭ методом реакционного химического осаждения из пара [1] по реакции (1):



Метод заключается в проведении обменной реакции в газовой фазе между летучими дипивалоилметанатами РЗЭ ($\text{Ln}(\text{dpm})_3$) и карбоновой кислотой (HCarb) с осаждением плёнки нелетучего карбоксилата лантанида. При применении этого метода с использованием ароматических двухосновных карбоновых кислот возникает дополнительный вопрос, а именно, как влияет наличие двух карбоксильных групп, приводящее к более тяжёлой летучести кислоты и возможности образования кислых солей и продуктов неполного замещения, на возможность протекания реакции (1). Для ответа на этот вопрос была выбрана простейшая ароматическая двухосновная кислота – терефталевая (H_2tph), - для которой также известна эффективная сенсбилизация люминесценции тербия и европия [2].

Для выяснения принципиальной возможности протекания реакции (1) ($\text{HCarb} = \frac{1}{2} \text{H}_2\text{tph}$) предварительно она была проведена в спиртовом растворе. Этот синтез затруднён тем, что, так как терефталевая кислота нерастворима в органических растворителях, реакция является гетерофазной. Тем не менее, по данным термогравиметрии и элементного анализа показано, что реакция (1) протекает с образованием продукта полного замещения состава $\text{Eu}_2(\text{tph})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Газофазный синтез был проведён в двухзонном реакторе, где в одной зоне находился $\text{Eu}(\text{dpm})_3$, а в другой – терефталевая кислота и подложка, на которую осаждался нелетучий продукт. Состав продукта по данным спектра возбуждения установлен как $\text{Eu}(\text{dpm})_x(\text{tph})_{1,5-0,5x}$.

Таким образом, реакция обмена между дипивалоилметанатами РЗЭ и терефталевой кислотой проходит как в растворе, так и в газовой фазе.

Литература

1. В. В. Уточникова, О. В. Котова, Е. М. Щукина, С. В. Елисеева, Н. П. Кузьмина, *Журнал неорганической химии*, 2008, **53**, 12, 1879
2. M. Hilder, P. C. Junka, U. H. Kynast, M. M. Lezhnina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2009, **202**, 14.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК CeO_2 В КАЧЕСТВЕ ВЕРХНЕГО БУФЕРНОГО СЛОЯ ДЛЯ ВТСП-ПРОВОДОВ 2-ГО ПОКОЛЕНИЯ

Четиков Всеволод Николаевич

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Одной из наиболее перспективных технологий получения ВТСП проводов второго поколения представляется нанесение $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ при помощи химического осаждения из газовой фазы на двуслоно-текстурированные металлические ленты (CVD-RABiTS), предполагающее изначальное формирование текстуры в металлической ленте с последующей ее передачей через буферные слои к $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

В ходе данного исследования разрабатывалась технология получения диоксида церия для применения в качестве верхнего буферного слоя. Диоксид церия был выбран из-за хорошего эпитаксиального соотношения с ВТСП. Основной задачей было нахождение условий, в которых идет эпитаксиальный рост пленок CeO_2 для их получения в высокоориентированном состоянии. Для улучшения поверхностной диффузии применялось гетероалентное легирование оксидом лантана.

Непосредственное нанесение CeO_2 на ленту из сплава $\text{Ni}(\text{Cr},\text{W})$ оказалось невозможным из-за окисления поверхности ленты, приводящего к нарушению текстуры пленки. Использовался промежуточный буферный слой MgO , эффективно защищающий подложку от окисления и наследующий двуслоную текстуру, но не способный передать ее диоксиду церия непосредственно. Известно, что на MgO хорошо растет фторид стронция, имеющий, как и CeO_2 , структуру флюорита. Поверх фторида стронция $\text{Ce}(\text{La})\text{O}_2$ растет хорошо и имеет двуслоную текстуру. Для дополнительного улучшения текстуры применялся высокотемпературный отжиг в инертной атмосфере.

В ряде случаев имелось взаимодействие между CeO_2 и SrF_2 , заключавшееся преимущественно в образовании твердых растворов на основе CeO_2 и ухудшавшее текстуру. Применение более тонких (менее 40 нм) слоев SrF_2 позволило этого избежать. Фазовый состав, ориентационные соотношения и кристаллическое совершенство образцов исследовались методами рентгеновской дифракции.

На полученных образцах $\text{CeO}_2/\text{SrF}_2/\text{MgO}/\text{Ni}$ пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ росли в преимущественной (001)-ориентации, имели малое число высокоугловых границ в плоскости подложки и температуры сверхпроводящего перехода вплоть до 82 К.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО ОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ

Черник А. А., Колесник И.В., Чеботова Г.С., Елисеев А.А., Лукашин А.В.

Россия, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет Наук о Материалах

Оксид титана является перспективным фотокатализатором. Он может применяться для устранения органических загрязнителей воды и воздуха. Наиболее активны катализаторы с размером пор от 2 до 50 нм, с высокой степенью кристалличности и наличием двух кристаллических модификаций TiO_2 в образце. Однако оксид титана – это широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны более 3 эВ и проявляющий фотокаталитическую активность только при облучении УФ-излучением. Одним из путей решения этой проблемы является введение в оксид титана различных добавок, например, ионов переходных элементов, близких по радиусу с ионом Ti^{4+} . В этом случае происходит изменение электронной структуры оксида титана, позволяющее ему более эффективно поглощать свет в видимой области спектра, что может приводить к повышению его фотокаталитической активности. С другой стороны, введение примесей и последующая термическая обработка может привести к изменению фазового состава и размера кристаллитов материала, что также может сказаться на фотокаталитической активности. В связи с этим, целью данной работы было изучение влияния микроструктуры, фазового состава и электронной структуры мезопористого TiO_2 , допированного марганцем, на его фотокаталитические свойства.

Мезопористый TiO_2 был получен методом темплатного синтеза, заключавшегося в проведении гидролиза $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ в кислой среде ($\text{pH}=2$) в присутствии блоксополимера Pluronic P123. TiO_2 , допированный марганцем, получали путем добавления в реакционную смесь рассчитанного количества 0,025 М раствора $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ до проведения гидролиза. Удаление темплата проводили путем отжига при температуре 250°C в токе O_2 .

Содержание марганца определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Согласно данным дифракции рентгеновского излучения, полученные образцы состоят из фаз анатаза (90%) и брукита (10%); допирование марганцем не приводит к изменению размера частиц и фазового состава образцов, а также к изменению параметров кристаллической решетки анатаза, что позволяет изучать влияние допирования Mn непосредственно на электронную структуру TiO_2 .

Согласно данным УФ-видимой спектроскопии, при допировании марганцем область поглощения TiO_2 смещается в видимую область, причем поглощение увеличивается при росте концентрации марганца. Математическая обработка УФ-спектров позволила выделить полосы, соответствующие переходам на уровни Mn^{3+} , находящиеся в запрещенной зоне (1,9 эВ), а также на уровни центров окраски.

Фотокаталитическая активность образцов была измерена в модельной реакции деградации метилового оранжевого. Было обнаружено, что допированные образцы катализатора обладают меньшей активностью по сравнению с чистым TiO_2 . Это связано с появлением дефектных уровней, которые служат ловушками для носителей заряда и повышают вероятность их рекомбинации.

Таким образом, модификация оптических свойств TiO_2 путем допирования его марганцем без изменения микроструктуры приводит к ухудшению фотокаталитических свойств, связанному с увеличением концентрации дефектов в TiO_2 .

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ СОСТАВА $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$

Чернятьева А.П., Спиридонова Д.В., Кривовичев С.В.

Кафедра кристаллографии, геологический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия, 199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

Одним из направлений развития современных технологий захоронения радиоактивных отходов является разработка кристаллических матриц на основе природных фосфатов - таких, как монацит, коснарит, апатит и т.п. [Yudintsev e.a., 2007; Orlova, 2007] Примерами материалов на основе матриц, являются фосфаты меди, которые содержат в своей структуре катионы щелочных металлов.

Для расширения представления о фазо - и структурообразовании в системе $\text{A}_2\text{O} - \text{CuO} - \text{P}_2\text{O}_5$, где А – щелочные металлы, ними были синтезированы представители этого ряда $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ и $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ и расшифрованы их кристаллические структуры

Кристаллы, отобранные для проведения рентгеноструктурного эксперимента были установлены на дифрактометр STOE IPDS II, оснащенный рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate). Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 (Sheldrick, 1997).

Основу структуры $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)$ (ромбическая сингония, пр.гр. $Pm\bar{c}n$) оставляют слои $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)]^{2-}_{\infty}$, образованные соединением тетраэдров PO_4 в дифосфатные комплексы $[\text{P}_2\text{O}_7]$, соединенные комплексами $[\text{CuO}_5]$. Слои расположены параллельно плоскости (010). Катионы Rb^+ находятся между слоями и занимают три независимых позиции.

Кристаллическая структура $\text{Rb}_2\text{Cu}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ (ромбическая сингония, пр.гр. $P2_12_12_1$) представляет собой каркас образованный объединением дифосфатных комплексов $[\text{P}_2\text{O}_7]$ с координационными полиэдрами меди. В структуре находятся шесть кристаллографически независимых атомов меди с координационными числами от 4 (плоский квадрат) до 6 (искаженный октаэдр). Катионы Rb^+ расположены в пустотах каркаса и занимают четыре независимых позиции.

Проведен качественный микронзондовый анализ. Результаты этих исследований находятся в согласии с данными рентгеноструктурного анализа.

В соответствии с химическим составом, данными монокристалльной рентгенографии и результатами расшифровки кристаллических структур, наши соединения не имеют аналогов среди известных природных и синтетических соединений.

Работа выполнена при поддержке программы «Научные и научно-педагогические кадры России» (гос. контракт 02.740.11.0326) и гранта Президента РФ для молодых ученых (для СВК, грант МД-407.2009.5).

Литература

1. Orlova A. N. *Structural Chemistry of Inorganic Actinide Compounds* / Eds.: S. V. Krivovichev, P. C. Burns, I. G. Tananaev, Amsterdam: Elsevier, 2007, P. 315-339.
2. *Sheldrick G. M. SHELX-97 Programs for Crystal Structure Analysis*. Institute of Inorganic Chemistry, University of Göttingen. 1997.
3. *Tananaev I. G. Stabilization of radioactive salt-containing liquid and sludge waste on the ceramic matrices* // Minerals as Advanced Materials I / Ed.: S. V. Krivovichev, Berlin Heidelberg: Springer, 2008. P. 219-220.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО ОКСИДА ЦИНКА

Ефремова М.В.¹, Лебедев В.А.¹, Чурагулов Б.Р.²

¹Московский государственный университет, ФНМ

²Московский государственный университет, Химический факультет

Целью данной работы являлось изучение влияния параметров, связанных с режимом гидротермальной обработки, на морфологию и свойства оксида цинка, получаемого гидротермальным и гидротермально-микроволновым методом. В качестве параметров были выбраны скорость нагрева и охлаждения, перемешивание, а также температура изотермической выдержки.

Неориентированные структуры оксида цинка были получены гидротермальной и гидротермально-микроволновой обработкой смеси водных растворов нитрата цинка и уротропина ($0,1 \text{ M Zn}^{2+}$). Для сравнения исследуемых свойств оксида цинка были проведены синтезы в нескольких интервалах температур (110°C – 200°C) при различной скорости нагрева реакционной смеси ($2^\circ\text{C}/\text{мин}$ – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$), с использованием перемешивания и без него.

В результате проведенных экспериментов установлено, что гидротермальная обработка данных растворов при использовании скоростей нагрева от $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ приводит к образованию порошка оксида цинка с диаметром частиц от 1 мкм до 200 нм соответственно. В случае же повышения скорости нагрева до $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, как и в случае использования микроволнового нагрева ($\sim 25^\circ\text{C}/\text{мин}$), образуются более тонкие наностержни оксида цинка ($\sim 50 \text{ нм}$ в диаметре), что можно объяснить увеличением пересыщения раствора на момент начала кристаллизации. Было установлено, что при повышении скорости нагрева уменьшалось аспектное соотношение получаемых частиц. При увеличении температуры изотермической выдержки с постоянной скоростью нагрева длина и диаметр частиц увеличивались от 0,7 мкм до 3 мкм и от 3 мкм до 20 мкм соответственно; увеличивалось и аспектное соотношение частиц, что можно объяснить явлением вторичной перекристаллизации оксида цинка. Обнаружено, что использование перемешивания приводит к получению монодисперсного продукта; это объясняется тем, что без перемешивания разные участки реакционной смеси нагреваются с различной скоростью, что приводит к большему разбросу частиц по размерам: значения дисперсии аспектного соотношения образцов, полученных с перемешиванием и без него, отличались в 2-3 раза.

Исследование фотолюминесцентной спектроскопии показало наличие узкого пика фотолюминесценции при 380 нм, что можно связать с экситонной люминесценцией, а также наличие широкого пика в видимой части спектра. После проведения высокотемпературных отжигов относительная интенсивность экситонного пика значительно увеличивалась. Исследования фотокаталитической активности (ФКА) образцов показали, что порошки ZnO, полученные в гидротермальных условиях, характеризуются ФКА 0,9–1,6 %/мин, а использование микроволнового нагрева существенно повышает ФКА (до 1,7 – 4,7 %/мин), при этом максимальная величина ФКА (4,7%/мин) достигается при гидротермально-микроволновом синтезе при 135°C . Следует отметить, что ФКА промышленного фотокатализатора Degussa P25 (TiO_2), измеренная в тех же условиях, составляет 3,8%/мин. По результатам соответствующих измерений, наибольшей удельной площадью поверхности ($13 \text{ м}^2/\text{г}$) обладают частицы, полученные гидротермально-микроволновым методом, что согласуется с результатами измерения ФКА.

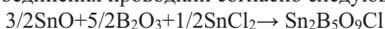
НОВЫЙ ХИЛЬГАРДИТОПОДОБНЫЙ ПЕНТАБОРАТХЛОРИД Sn(II)

Егорова Б.В., Бердоносков П.С., Долгих В.А.

Россия, Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

Актуальной проблемой современного материаловедения является создание твердотельного источника лазерного излучения в УФ диапазоне спектра путем использования эффекта генерации второй оптической гармоники (ГВГ). Из литературы [1,2] известно, что среди галогенпентаборатов $M_2B_5O_9L$ ($M=Ca, Sr, Ba, Eu, Pb; L = Cl, Br, I$) со структурой хильгардита свинцовые производные генерируют сигнал второй гармоники аномально высокой интенсивности. Показано [3,4], что частичная замена свинца на стронций, европий или барий в пентаборатхлориде $Pb_2B_5O_9Cl$ приводит к падению интенсивности генерируемого сигнала, что связывается с влиянием неподеленной электронной пары свинца (II). С этой точки зрения интересно было бы рассмотреть аналогичные соединения Sn(II), как катиона, подходящего по размеру и также обладающего стереохимически активной неподеленной электронной парой. В данной работе мы провели поисковый синтез $Sn^{II}_2B_5O_9Cl$, а также смешаннокатионных фаз $Pb_{2-x}Sn_xB_5O_9Cl$ ($x=0; 1; 1,5$).

Синтез оловянного соединения проводили согласно следующей схеме



Необходимый для реакции хлорид олова (II) получали возгонкой в вакууме предварительно высушенного кристаллогидрата. Стехиометрическую смесь компонентов, в соответствии с приведенным уравнением реакции, готовили в сухой камере в атмосфере аргона. Отжиг шихты проводили в вакуумированной (10^{-2} мм рт ст) кварцевой ампуле при $400^\circ C$ в течение 60 ч. Рентгеновская диагностика отожженного образца свидетельствовала о том, что главным продуктом реакции являлось новое хильгардитное соединение. Для получения смешаннокатионных Pb-Sn фаз хлорид и оксид олова частично заменяли на соответствующие свинцовые соединения и далее проводили синтез аналогично описанному. Идентификацию конечных продуктов проводили методом РФА. Интенсивности и расположение линий на рентгенограммах показывают, что во всех случаях получили хильгардитоподобные производные олова (II) – свинца (II), которые также генерируют сигнал второй гармоники (ГВГ) (табл.1).

	a, Å	b, Å	c, Å	$I_{2\omega}/I_{\omega}(SiO_2)$
x=0	11,3810(3)	11,3840(3)	6,5633(1)	45
x=1	11,377(2)	11,366(4)	6,568(4)	2,3
x=1,5	11,365(3)	11,278(6)	6,555(2)	7,8
x=2	11,354(2)	11,379(1)	6,535(1)	8

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки и интенсивность сигнала второй гармоники ($I_{2\omega}$) образцов $Pb_{2-x}Sn_xB_5O_9Cl$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 08-03-00548.

Литература

1. P.A.Plachinda, V.A.Dolgikh, S.Yu. Stefanovich, P.S. Berdonosov, J. Solid State Sciences 2005, 7, 1194.
2. Y-Z.Huang, L-M. Wu, X-T.Wu, L-H. Li, L. Chen, Y-F. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 12788
3. B.V. Egorova, A.V. Olenov, P.S. Berdonosov, A.N. Kuznetsov, S.Yu. Stefanovich, V.A. Dolgikh, T. Mahenthirarajah, P. Lightfoot, J. Solid State Chemistry 2008, 181, 1891
4. Егорова Б.В. Тезисы XIX Менделеевской конференции молодых ученых 2009

КОПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Елисеев Артем Анатольевич, Васильев Александр Витальевич

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах, Москва, Россия*

Магнеторезистивные свойства манганитов со структурой перовскита состава $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где А щелочной или щелочноземельный катион) в последнее время имеют значительный интерес для исследования. Относящийся к собственным, эффект колоссального магнетосопротивления (КМС) [1], наблюдается при достаточно больших (>1 Тл) магнитных полях вблизи температуры Кюри (T_c). Для поликристаллических образцов характерно проявление и несобственного эффекта, который меньше КМС, но проявляется в значительно более низких полях ($<0,2$ Тл) и при любых температурах ниже T_c [2]. Некоторые авторы пытались увеличить низкополевой эффект добавляя диэлектрические прослойки между частицами манганита для уменьшения обменного взаимодействия. При длительном отжиге таких композитов состав и свойства композитов сильно изменяется из-за химического взаимодействия фаз.

В настоящей работе стеклокерамический композит, содержащий манганит лантана-стронция и оксид марганца (Mn_3O_4) впервые получен методом непосредственной кристаллизации оксидного стекла, успешно использованным авторами ранее для синтеза магнитных стеклокерамических композитов на основе LSMO [3].

Для синтеза аморфных предшественников номинальных составов $x\text{La}_{0,67}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3 \cdot 0,33\text{Mn}_3\text{O}_4 \cdot 2\text{SrB}_2\text{O}_4$ ($x=1; 2; 3$) исходную механическую смесь оксидов марганца (III) и лантана (III), борной кислоты, карбоната стронция предварительно отжигали при температуре 800.С. Далее прекурсор спрессовывали в таблетки диаметром 1 см. Таблетки плавил с помощью плазменной дуговой горелки, либо с помощью высокотемпературной печи (если температура плавления смеси не превышала 1400°C). Расплав быстро закаливали во вращающиеся металлические валки. Полученные таким способом стеклообразные образцы подвергали термостатизации при температурах 800-950°C в течение 1 часа.

Рентгенофазовый анализ стеклокерамических образцов показал, что в них содержатся преимущественно три кристаллические фазы – $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$, Mn_3O_4 , SrB_2O_4 .

С использованием стандартного четырехконтактного метода была измерена зависимость сопротивления образца от приложенного магнитного поля при 10, 77, 290К. По полученным данным имеет место заметное изменение величины сопротивления уже при малых величинах магнитного поля, что характерно для туннельного эффекта магнетосопротивления. Для температур ниже 45 К ($T_c \text{ Mn}_3\text{O}_4$) наблюдается гистерезис для зависимости сопротивления от приложенного магнитного поля, величина которого составляет до 1,6 % в полях до 150 Э, что позволяет применять подобные материалы в качестве функционального элемента MRAM. Гистерезис наблюдается в магнитных полях до 2000 Э, что может быть использовано в детекторах с памятью от воздействия сильных магнитных полей.

Литература

1. О. Ю. Горбенко, А. А. Босак Сенсор №2, 2002, с 28-44
2. Ziese, M., Rep. Prog. Phys., 2002, 65, 143–249
3. S. E. Kushnir, A. V. Vasil'ev, D. D. Zaitsev, P. E. Kazin, Yu. D. Tret'yakov Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2008, Vol. 2, No. 1, pp. 34–36.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБОНАТЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Филиппов Я.Ю.^а, Климашина Е.С.^{а,б}, Путляев В.И.^{а,б}

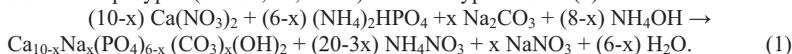
^а119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах
^б119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова

Классическим материалом, используемым в клинической практике, является гидроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГАП), который очень близок по химическому составу к неорганической составляющей костной ткани. Однако, в связи с появлением нового регенеративного подхода в медицине, использование чистого гидроксиапатита потеряло свою актуальность вследствие его низкой скорости биорезорбции и слабого стимулирующего воздействия на рост новой костной ткани. В настоящее время наиболее перспективными являются материалы на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ (КГАП), который более точно воспроизводит состав костной ткани и обладает повышенной биорезорбцией вследствие микроискажений, возникающих при вхождении карбонат-иона в структуру апатита.

Метод обычного твердофазного спекания не применим по отношению к карбонатгидроксиапатиту, так как КГАП разлагается с выделением CO_2 при высокой температуре. Решением проблемы создания материала на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита является введение в КГАП легкоплавкой биорезорбируемой добавки, которая будет выступать в качестве связующего агента. То есть возникает необходимость создания композиционного материала на основе КГАП. В качестве легкоплавкой матрицы может быть использовано фосфатное стекло, состоящее из 54% масс. $\text{Na}_4\text{CaP}_6\text{O}_{18}$ и 46% масс. $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$.

Задача работы: получение композиционного материала на основе карбонатзамещенного гидроксиапатита.

Синтез карбонатгидроксиапатита производился по стандартной жидкофазной методике при различных температурах ($T = 20, 40, 60^\circ\text{C}$) согласно уравнению (1).



Синтез фосфатного стекла, используемого в качестве матрицы композиционного материала, осуществляли посредством сплавления рассчитанного количества гидрофосфата кальция CaHPO_4 , дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 , гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ с последующей закалкой.

Консолидацию предварительно перемолотой смеси КГАП/стекло (в соотношении 3:2 по массе) осуществляли посредством спекания при $T = 450, 500, 600$ и 700°C в течение 24 часов и в режиме горячего прессования при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P = 450$ МПа в течение 6 ч., а также при $T = 450^\circ\text{C}$ и $P = 200$ МПа в течение 1 ч.

В ходе работы была установлена начальная температура ($475 \pm 25^\circ\text{C}$) взаимодействия между КГАП и фосфатным стеклом, используемым в качестве термопластичной матрицы в композите КГАП/стекло. Показана практическая возможность получения композита КГАП/стекло с прочностью на сжатие до 25 МПа, в котором сохраняется уровень содержания карбонат-ионов, соответствующий исходному порошку КГАП.

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ $\text{CuCo}_2\text{Mn}_2\text{O}_x$ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ

Фролов Д.Д.¹, Фёдорова А.А.¹, Морозов И.В.¹, Садовская Е.М.²

¹119991 Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

²Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН

Для лучшего понимания механизма действия оксидных катализаторов в процессах окисления полезно изучение характера кислородного обмена с их участием. Ранее [1] мы сообщали об экспериментах по изучению изотопного обмена кислорода на сложных оксидах со структурой шпинели. Выбранный подход имел ряд недостатков, в частности позволял провести оценку скоростей обмена только при одной выбранной температуре. Нами была разработана новая методика эксперимента, позволяющая оценить не только скорости процессов обмена, но и энергии активации этих процессов в широком интервале температур.

В качестве изучаемого образца была выбрана шпинель, отвечающая составу $\text{Cu}_{0,6}\text{Co}_{1,2}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, нанесённая на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Синтез проводился пропиткой носителя по влагеёмкости водным раствором нитратов Cu, Co и Mn. Несмотря на невысокую температуру отжига (500 °С) произошло взаимодействие образующейся шпинели и носителя, в результате чего получилась сложная оксидная система. Система была изучена методами РФА, СЭМ, РСМА, БЭТ, XAS (EXAFS, XANES) и изотопного обмена кислорода.

В ходе эксперимента через находящийся в реакторе образец пропускалась газовая смесь, содержащая Ar, $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$. Реактор нагревался с постоянной скоростью до заданной температуры. С помощью масс-спектрометра регистрировались ионные токи для масс 32, 34 и 36. Затем строились экспериментальные кривые зависимости f_{34} (доля молекул $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ в газовой смеси) и a_{18} (доля изотопа ^{18}O в газовой смеси) от температуры. Полученные функции аппроксимировались расчётными, полученными с использованием модели Клира [2]. Такой подход к эксперименту позволил определить количество обменоспособного кислорода в образце и обнаружить протекающие процессы гетерообмена II типа (скорость обмена $V = 1,5 \cdot 10^{19}$ молекул $\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} = 140$ кДж/моль) и диффузии (коэффициент диффузии $D = 1,5 \cdot 10^{-27}$ м $^2\cdot\text{с}^{-1}$, $E_{\text{акт}} > 150$ кДж/моль) при температуре 460°С. На основании этих данных можно было рассчитать скорости процессов при любой температуре в интервале 400-800°С. Кроме того, эксперимент показал, что нанесение образца произошло не в виде монослоя, а, по-видимому, в виде отдельных зёрен на поверхности носителя.

Авторы выражают благодарность к.х.н., н.с. Зубавичусу Я.В. (РНЦ Курчатовский институт) за помощь в получении и обработке спектров EXAFS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-01166) и Совета по грантам Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских учёных и ведущих научных школ (грант № МК-64487.2010.3).

Литература

1. Котовщиков Ю.Н., Фролов Д.Д., Фёдорова А.А., Морозов И.В. Изотопный обмен кислорода на металлоксидных катализаторах со структурой шпинели. // IX Конференция молодых ученых "Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения: нанохимия, наноматериалы и нанотехнологии". Звенигород, Россия (13 – 15 ноября, 2009 г.). Тезисы докладов. 2009. С. 20.
2. Klier K., Kucera E. Theory of exchange reactions between fluids and solids with tracer diffusion in the solid //J. Phys. Chem. Solids 1966. V. 27. P. 1087.

Na[Cu₄(μ₄-Cl)(CF₃COO)₈(CF₃COOH)₂]:

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

Гавриков А.В., Карпова Е.В., Захаров М.А.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1, МГУ, химический факультет



Смесь тонко измельченных (CuOH)₂CO₃ (ч.) и NaCl (ч.д.а.) в соотношении 4:1 (мол) обработали смесью трифторуксусной кислоты с ее ангидридом и в течение недели выдерживали в эксикаторе над P₄O₁₀. Полученные зеленовато-синие призматические кристаллы Na[Cu₄(μ₄-Cl)(CF₃COO)₈(CF₃COOH)₂] (**I**), быстро расплавляющиеся на воздухе, исследованы методом РСА. Установлено, что (**I**) кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр. P $\bar{1}$, a=9.497(7), b=11.011(8), c=11.641(7) Å; α=66.48(5), β=74.74(5), γ=88.98(6)°.

В данной структуре присутствуют два типа кристаллографически независимых атома меди - Cu1 и Cu2 - лежащие в вершинах слабоискаженного квадрата (Cu - Cu 3,624(3) - 3,667(2) Å, ∠Cu - Cu - Cu 89,15 - 90,85°) (рис. 1а). В центре каждого квадрата располагаются тетраэдратные атомы Cl (Cu - Cl 2,559(2) - 2,597(2) Å). Атомы меди, расположенные в соседних вершинах квадрата, связаны между собой двумя мостиковыми трифторацетатными группами. Атомы Cu1 координируют четыре атома кислорода четырех трифторацетатных групп и атом хлора; таким образом, реализуется искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение атомов Cu1. Атомы Cu2 координируют один атом хлора и пять атомов кислорода - от четырех трифторацетатных групп и от одной молекулы трифторуксусной кислоты. В результате реализуется искаженное октаэдрическое окружение атомов Cu2.

Координационным окружением атома натрия является сильно искаженный октаэдр.

Атомы Na, координируют один карбонильный атом кислорода молекулы кислоты и два карбоксильных атома кислорода разных карбоксильных групп. Связанные атомами Na тетраядерные медьсодержащие фрагменты образуют объемные зигзагообразные ленты, направленные вдоль оси *b*. Отдельные ленты укладываются в слои, между цепями реализуются ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Подобный структурный фрагмент [Cu₄Cl] был ранее описан для соединений меди со сложными органическими лигандами с донорными атомами азота [1-3](рис. 1б). Для карбоксилатов меди такой структурный фрагмент получена впервые.

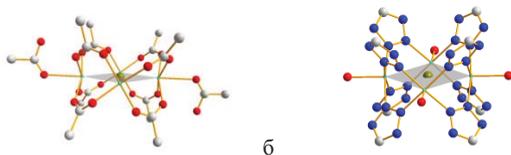


Рис. 1. Тетраядерные медьсодержащие фрагменты с карбоксилатными (а) и тетразоловыми [2] (б) лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 09-03-01166-а.

Литература

1. A. R. Paital, C. S. Hong, H. C. Kim, D. Ray. Eur. J. Inorg. Chem 2007, 1644 – 1653.
2. M. Dinca, W. S. Han, Y. Liu, A. Dailly, C. M. Brown, J.R. Long. Angew. Chem. 2007, 119, 1441 – 1444.
3. M. Dinca, A. Dailly, C. Tsay, J. R. Long. Inorg. Chem. 2008, 47, 11 – 13.

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СОЛЬВОЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Гиль Дмитрий Олегович

*Института Общей и Неорганической Химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31*

Диоксид церия (CeO_2) и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях науки и техники. Интерес к коллоидным растворам в первую очередь обусловлен широким спектром их практического применения, включая использование коллоидных частиц для получения тонких пленок, катализаторов, нанокомпозитов, а также для хранения наночастиц. В настоящее время существует множество методик синтеза диоксида церия, однако большинство из них обладают теми или иными недостатками. В связи с этим целью настоящей работы была: разработка методов направленного синтеза коллоидных растворов диоксида церия и исследование их свойств.

Для синтеза нанокристаллического диоксида церия был выбран метод высокотемпературного сольволиза, так как этот метод дает возможность контролировать и варьировать микроморфологию получаемых наночастиц. В качестве исходных реагентов использовались нитрат церия (3+), олеиламин и дифениловый эфир. Температура во время синтеза поддерживалась на уровне 320°C . Продолжительность синтеза составляла 1 час.

В ходе выполнения работы был проведен ряд синтезов с различным содержанием дифенилового эфира (0, 10, 20 объемных процентов). Анализ полученных образцов проводился с помощью спектрофотометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и термогравиметрии. Было показано, что увеличение концентрации дифенилового эфира закономерно ведет к уменьшению размеров наночастиц диоксида церия. По данным ПЭМ было установлено, что наночастицы получаются изотропными; также было подтверждено, что по мере увеличения количества дифенилового эфира средний размер частиц падает от 5 до 3 нм. Термогравиметрия показала, что полученные растворы характеризуются крайне высоким содержанием CeO_2 , что не обычно для коллоидных растворов оксидов металлов. Коагуляционная устойчивость - важный параметр коллоидных растворов. В данной работе показано, что ширина запрещенной зоны CeO_2 за 120 дней хранения образца снизилась лишь на 0,3Б, что свидетельствует о коагуляционной устойчивости данных образцов.

Особый интерес для нас представляет влияние CeO_2 на процессы деградации бета-каротина. Для этого коллоидный раствор диоксида церия вводился в раствор бета-каротина и спектрофотометрически изучалась динамика изменения его концентрации. Показано, что введение диоксида церия в раствор бета-каротина замедляет процессы разложения.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Au-Pd И Au-Ag ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

*Гордеева Корнелия Сергеевна, Колесник Ирина Валерьевна, Петухов Дмитрий Игоревич,
Елисеев Андрей Анатольевич, Лукашин Алексей Викторович*

*Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Факультет наук о материалах,
Москва, Россия*

Нанокompозиты, содержащие частицы золота размером 1-5 нм, нанесенные на оксид титана являются уникальными катализаторами для окисления CO в CO₂ в присутствии водорода при комнатных температурах. Это важно для очистки водорода, получаемого путем парового риформинга, от примеси CO, так как он является каталитическим ядом для платиновых катализаторов, используемых, например, в водородных топливных элементах. Селективность золотосодержащих катализаторов, известных в настоящее время, может достигать 50%. Повысить ее можно, используя биметаллические катализаторы, содержащие кроме золота другой металл. Кроме того, было предложено использовать мезопористый TiO₂ со средним диаметром пор 3,4 нм для увеличения стабильности золотосодержащих катализаторов. Таким образом, цель данной работы – разработка методов получения селективных катализаторов окисления CO в присутствии водорода на основе биметаллических частиц Au-Pd и Au-Ag, нанесенных в матрицу мезопористого TiO₂.

Мезопористый оксид титана был получен путем гидролиза Ti(O^{*i*}Pr)₄ в присутствии неонного ПАВ – триблоксополимера P123 в кислой среде (pH=2). Реакционную смесь перемешивали в течение 72 часов при комнатной температуре, центрифугировали, промывали водой до нейтральной pH, высушивали на воздухе и отжигали при 250°C в токе кислорода для удаления темплат.

Для получения биметаллических частиц Au-Ag и Au-Pd в суспензию мезопористого TiO₂ добавляли растворы [Au(NH₃)₃OH](NO₃)₂, AgNO₃ или Pd(NO₃)₂, перемешивали в течение 4 часов при постоянном pH = 5±0,1, температуре 50°C и постоянной защите от света. После этого образцы промывали дистиллированной водой путем центрифугирования и сушили в сублиматоре при -32°C. Готовые образцы хранили в холодильнике без доступа света. Согласно данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, образец Au-Ag содержит 0,59% Au и 0,07% Ag, а образец Au-Pd – 0,57% Au и 0,58% Pd.

Далее образцы восстанавливали водородом при температуре 140°C со скоростью 100 мл/с в течение 1 часа. Для измерения каталитической активности и селективности готовили фракцию порошков с размером от 100 до 200 мкм. Каталитические свойства измеряли при помощи газового хроматографа; состав газовой смеси 75% H₂, 1% O₂, 1% CO, 23% He при 50°C. Было показано, что селективность катализатора Au-Ag составляет 100%, в то время, как селективность Au-Pd не превышает 14%. Различия в селективности, по-видимому, связаны с тем, что катализатор Au-Pd содержит активные центры, способные адсорбировать молекулы водорода, в то время, как образец Au-Ag таких центров не имеет.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 09-08-01222-а), и Федерального агентства по образованию (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», ГК 14.740.11.0276).

Литература

1. Geoffrey C. Bond, Catherine Louis, David T. Thompson “Catalysis by gold”, Imperial College Press, 2006.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ЛОПАРИТА ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Гутенева В.С.¹, Золотарев А.А. мл.¹, Кривовичев С.В.¹, Яковенчук В.Н.²

¹ – Санкт-Петербургский Государственный Университет, г. Санкт-Петербург skrivovi@mail.ru

² – Геологический институт КНЦ РАН, г. Апатиты yakovenchuk@ksc.ru

Изучение кристаллической структуры лопарита является интересным в связи с вхождением большого числа катионов в кристаллохимические позиции, в том числе большого количества редкоземельных элементов (Ce, La, Th и др.).

Нами впервые была выявлена тригональная разновидность природного лопарита из астрофиллитовой жилы Хибинского щелочного массива. Индицирование показало, что полученный дифракционный массив может быть проиндицирован в примитивной тригональной ячейке с параметрами $a = 5.4958(12) \text{ \AA}$ и $c = 13.4438(37) \text{ \AA}$. Структуру удалось решить в группе $P3_1$, используя двойниковую модель с матрицей двойниковогоания [100/010/00-1], и уточнить до $R1 = 0.0681$ по 515 независимым рефлексам. Структура состоит из искаженных октаэдров (Ti,Nb)O₆, соединенных между собой. Атомы в позиции A окружены 12 атомами кислорода. Выделяются 2 позиции $A - A1$ и $A2$ (усл. Ca1 и Ca2), которые сильно различаются по электронной плотности, а так же 2 позиции Ti (M) – Ti1 и Ti2, в которые «равномерно» входят Ti и Nb. Структурная модель Хибинского тригонального лопарита демонстрирует упорядочение катионов в позиции A (Ca,Na,Ce,La) (факторы рассеяния для позиций $A1$ и $A2$ различаются на $12 e\text{\AA}^{-3}$) при практически полном отсутствии упорядочения для позиций M (Ti,Nb). Решение структур лопарита достаточно сложная задача, т.к. наблюдается широкая изоморфная схема в структуре.

Другие изученные образцы Хибинского лопарита были описаны в кубической сингонии в пространственной группе $Fm-3m$ ($R1 \sim 3\%$), параметр a удвоен ($a \sim 7.8\text{\AA}$) по сравнению с «классическим» перовскитовым параметром ($a \sim 3.8\text{\AA}$), вследствие упорядочения катионов в позиции A . Выделяются две позиции, $A1$ и $A2$, между которыми наблюдается достаточная разница по электронной плотности ($\sim 6 e/\text{\AA}^3$), вследствие чего, по всей видимости, происходит удвоение параметра a .

Мы пришли к выводу, что среди природных лопаритов действительно существуют тригональные разновидности, помимо этого, катионное упорядочение в природном лопарите все же имеет место. Так же, исходя из данных, можно сделать вывод, что в основном лопарит обладает кубической сингонией с пространственной группе $Fm-3m$.

Литература

1. Зубкова Н.В., Аракчеева А.В., Пушаровский Д.Ю., Семенов Е.И., Атенсио Д. Кристаллическая структура лопарита // Кристаллогр. 2000. Т. 45. С. 242-246.
2. Mitchell R.H., Burns P.C., Chakhmouradian A.R. The crystal structures of loparite-(Ce) // Can. Mineral. 2000a. Vol. 38. P. 145-152.
3. Mitchell R.H. Chakhmouradian A.R., Woodward P.M. Crystal chemistry of perovskite-type compounds in the tausonite-loparite series, (Sr₁₋₂Na_xLa_x)TiO₃ // Phys. Chem. Miner. 2000b. Vol. 27. P. 583-589.

СИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ИТО

Ирхина Анастасия Александровна

Факультет наук о материалах МГУ имени Ломоносова

Нынешний век можно по-настоящему назвать веком высоких технологий. Полупроводниковые материалы имеют обширное применение в развивающихся областях науки, поэтому их исследованию уделяется особое внимание.

ИТО (indium tin oxide) представляет собой твёрдый раствор In_2O_3 и SnO_2 . Главной особенностью ИТО является комбинирование оптической прозрачности и электрической проводимости. В большинстве случаев для нанесения слоев ИТО используются вакуумные методы. Значительное упрощение может быть достигнуто при нанесении слоев ИТО из растворов.

Непосредственной целью данной работы было разработка методики получения проводящих коллоидных нанокристаллов ИТО. Известно, что проводимость квантовых точек мала по сравнению с проводимостью объёмных полупроводников. В случае In_2O_3 электронная проводимость появляется при введении в качестве примеси атомов Sn^{4+} . Таким образом, в работе проведен синтез, и изучены свойства нанокристаллов In_2O_3 с различным содержанием легирующей примеси олова.

Синтез проводился в неполярном растворителе. Для синтеза нанокристаллов ИТО в качестве прекурсоров использовались ацетат In, ацетат Sn (II), миристиновая кислота и додеканол. Синтез проводился методом быстрой инъекции додеканола при 280°C в раствор миристата In и миристата Sn в октадецене при постоянном токе аргона. После инъектирования прекурсора образцы отжигались в течение 1 часа.

Синтезировано 3 образца. Молярное соотношение In:Sn в образцах составляло 9:1, 8:2 и 7.5:2.5 соответственно.

Характеризация полученных образцов проводилась с помощью метода оптической спектроскопии на спектрофотометре Varian Cary 50, методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), методом рентгенофазового анализа (Rigaku D/MAX 2500), тестером (Fluke 77).

Данные ПЭМ показали, что морфология образцов сложная, характерно срастание нанокристаллов. Характерный размер нанокристаллов 5,1 нм (для молярного соотношения In:Sn = 9:1), 4,9 нм (для молярного соотношения In:Sn = 8:2), 4,6 нм (для молярного соотношения In:Sn = 7.5:2.5).

Спектроскопические данные свидетельствуют о поглощении в области длинных волн, что можно объяснить поглощением, связанным с наличием свободных носителей заряда (электронами в зоне проводимости). Хвост полосы поглощения захватывает область видимого излучения, что приводит к сине-зелёной окраске образцов. Наблюдается зависимость положения полосы поглощения от размеров нанокристаллов.

Рентгенофазовый анализ показал индивидуальную фазу In_2O_3 , что может свидетельствовать о внедрении атомов олова в кристаллическую структуру In_2O_3 только на поверхности нанокристаллов.

Удельное сопротивление образца $5.28 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Удельная проводимость образца $1.9 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопротивление образца уменьшается при нагревании, что коррелируется с поведением объёмных полупроводников. Толщина слоя ИТО также влияет на сопротивление плёнки. Рассчитано количество носителей заряда, приходящихся на одну квантовую точку, равное $7.3 \cdot 10^{-3} \text{ e}$, что может также свидетельствовать о том, что атомы олова Sn^{4+} находятся на поверхности нанокристаллов.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКОСПОЗИТОВ УНТ/MO₂/Pt.

Иваньшина Ольга Юрьевна, Сиротина Анна Петровна.

119991, Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, химический факультет МГУ им. Ломоносова.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют особый интерес для использования в качестве материала-носителя металлических частиц при создании катализаторов. Это связано с высокой электропроводностью, химической стабильностью, хорошими механическими свойствами нанотрубок. Модификация носителя введением гидратированных оксидов металлов и создание структур УНТ/MO₂/Pt (M=Ti, Sn, Mn), предположительно, может увеличить стойкость катализатора во время работы топливного элемента (ТЭ), а также привести к появлению протонной проводимости и, следовательно, к увеличению каталитической активности [1, 2, 3]. Также некоторые оксиды металлов повышают толерантность платины к СО.

Целью работы является разработка условий синтеза нанокomпозитов УНТ/Pt и УНТ/MO₂/Pt (M=Ti, Sn, Mn) с заданной структурой – частицы Pt размером 2-3 нм, равномерно распределённые по поверхности УНТ или УНТ/MO₂, и исследование каталитической активности полученных материалов в составе водородно-воздушного ТЭ.

В данной работе использовались конические многостенные УНТ (Ø~40 нм), окисленные HNO₃. Частицы платины наносилась химическим методом осаждения. Нанотрубки диспергировали в растворе H₂PtCl₆ и добавляли восстановитель, NaBH₄. Для нековалентной модификации УНТ в ряде случаев был использован поливинилпирролидон (ПВП) - азотсодержащий полимер, стабилизирующий металлические частицы. Кроме того, варьировалось значение pH реакционной среды. Гидратированные оксиды наносились на УНТ гидролизом соответствующих тетрахлоридов MCl₄ (M=Ti, Sn) или восстановлением в растворе KMnO₄ лимонной кислотой. Полученные образцы исследовались методами термогравиметрического анализа (ТГА), инфракрасной спектроскопии (ИКС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии. Были проведены исследования каталитической активности полученных материалов.

Показано, что в большинстве случаев массовая доля Pt относительно УНТ составляет 35-40%, средний размер частиц колеблется от 3.5 до 7.0 нм. Наличие ПВП приводит к уменьшению размера частиц до 3-4 нм. Массовая доля TiO₂ относительно УНТ составляет ~15%, SnO₂~20%, MnO₂ ~25%. Результаты РФЭС исследования показали, что в образцах УНТ/Pt и УНТ/MO₂/Pt присутствуют неокисленные, не контактирующие между собой кластеры платины. Модификации окисленных УНТ гидратированными оксидами привела к увеличению каталитической активности. При изучении полученных катализаторов реакций окисления водорода и восстановления кислорода методом стационарной вольтамперометрии мощностные характеристики УНТ/TiO₂/Pt оказались максимальными среди исследованных образцов и превысили показатели УНТ/Pt в 2.5 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (08-08-00989-а).

Литература

1. Sh. Guo, Sh. Dong, E. Wang, *Small* 2008, **4**, 1133.
2. Ch. Du, M. Chen, X. Cao, G. Yin, P. Shi, *Electrochemical Communications* 2009, **11**, 496.
3. Ch. Zhou, H. Wang, F. Peng, J. Liang, H. Yu, J. Yang, *Langmuir* 2009, **25**, 7711.

МЕТОД РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ-РАЗЛОЖЕНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОКСИЛАТОВ РЗЭ

Калякина А.С., Уточникова В. В., Кузьмина Н. П.

111992, Москва, Ленинские горы, д. 1

Поиск люминесцирующих соединений для использования в качестве эмиссионных слоев органических светоизлучающих диодов (ОСИД) является актуальной проблемой. Такие соединения по механизму люминесценции можно разделить на флуорисцирующие, квантовый выход которых не превосходит 25%, и фосфорисцирующие, квантовый выход которых может достигать 100%. К фосфорисцирующим соединениям относятся металлоорганические соединения элементов платиновой группы (Ir, Pt), к недостаткам которых относится их высокая стоимость, и координационные соединения (КС) редко-земельных элементов (РЗЭ), которые заметно дешевле, а также механизм их люминесценции позволяет получить квази-монохроматическое излучение. Одной из важных задач в этой области является необходимость заменить β -дикетонаты, наиболее часто используемые материалы, на более УФ-стабильные комплексы. К таким соединениям относятся ароматические карбоксилаты, которые, кроме того, обладают эффективной люминесценцией. Однако их применение затруднено из-за полимерного строения, приводящего к нелетучести и плохой растворимости, что препятствует использованию классических методов для нанесения их тонких пленок.

В связи с этим был предложен принципиально новый подход к нанесению тонких пленок нелетучих нерастворимых ароматических карбоксилатов РЗЭ, а именно разнолигандное комплексообразование-разложение в тонкой пленке. Метод заключается в переводе карбоксилата в растворимую форму путем разнолигандного комплексообразования для нанесения его в виде тонкой пленки на подложку с последующим его разложением в результате термической обработки для образования в пленке ароматического карбоксилата.

Апробация метода проводилась на примере феноксибензоата тербия ($Tb(robz)_3$), который обладает интенсивной люминесценцией. В качестве нейтральных лигандов были выбраны трифенилфосфиноксид (ТРПО) и ацетилацетон имин (Насим), имеющие различную дентатность и различные температуры сублимации/ кипения: температура сублимации ТРПО составляет 220 °С, а температура кипения Насим – 100 °С. Кроме того, для ТРПО известно образование РЛК с ароматическими карбоксилатами, которое для Насим установлено не было, однако известно, что он легко удаляется из РЛК с β -дикетонатами. При этом важно было подтвердить факт образования РЛК: в случае с ТРПО об этом свидетельствует смещение границы в спектре возбуждения, в случае с Насим о передаче энергии говорит появившийся в спектре возбуждения широкий пик. Образующиеся разнолигандные комплексы были подвержены термической обработке. При этом было показано, что в случае $Tb(robz)_3(ТРПО)_2$ высокая температура отжига приводит к разрушению карбоксилатного каркаса, однако в случае с $Tb(robz)_3(Насим)_2$ термическая обработка приводит к образованию продукта, состав которого полностью соответствует $Tb(robz)_3$. Таким образом, использование Насим, который легко покидает координационную сферу, позволяет получить чистый феноксибензоат тербия после термической обработки.

На скане АСМ пленки $Tb(robz)_3(Насим)_2$, нанесенной из раствора $EtOH:C_6H_6$ на подложки стекло/ITO, было замечено присутствие дыр, а среднеквадратичная шероховатость (rms) составила 9 нм. Отжиг пленок $Tb(robz)_3(Насим)_2$ с образованием $Tb(robz)_3$ приводит к заравниванию дыр и сглаживанию поверхности до rms 4,8 нм.

Таким образом, с помощью предложенного подхода были получены пленки $Tb(robz)_3$ со среднеквадратичной шероховатостью 4,8 нм.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРИТОВ $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Казин А.П

*119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ
имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах*

В настоящее время наблюдается интерес к получению и исследованию ферритов металлов в нанокристаллическом состоянии с развитой поверхностью для химических сенсоров. В работе проведен детальный анализ влияния физико-химических свойств (параметров микроструктуры, кислотно-основных свойств поверхности) ферритов состава $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ (где $x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$), полученных методом пиролиза аэрозоля, на их сенсорные свойства.

Для изучения образцов применялись методы лазерной масс-спектрометрии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД- NH_3), низкотемпературной адсорбции азота. Сенсорные свойства ферритов исследованы по отношению к газам NH_3 , H_2S , C_2H_5OH методом измерения электропроводности *in situ*, при различных температурах и концентрациях анализируемых газов.

Синтезированы нанокристаллические порошки ферритов $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8; 1$) с размерами сферических агломератов 250-650 нм, размерами кристаллитов фазы со структурой шпинели 3-17 нм и величиной удельной поверхности до $150 \text{ м}^2/\text{г}$. Методом ТПД- NH_3 обнаружено, что изменение состава феррита влияет на количество и силу кислотных центров. Повышение доли цинка в составе феррита ведет к увеличению числа сильных кислотных центров на поверхности. С увеличением доли никеля наблюдается рост числа слабых и средних кислотных центров.

Установлено, что уменьшение доли сильных поверхностных кислотных центров приводит к увеличению сенсорной чувствительности феррита при детектировании аммиака. Для этанола характерна обратная зависимость.

Получен материал, который может быть использован для создания полупроводникового газового сенсора для детектирования аммиака на уровне концентрации ниже ПДК рабочей зоны.

Работа проведена при поддержке российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), грант 09-03-00250.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ОКСИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ MO CSD ДЛЯ ВТСП КАБЕЛЕЙ ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ

^aХарченко А.В., ^aМакаревич А.М., ^aИбрагимов С.А.

^aМГУ имени М.В.Ломоносова

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 таковых 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 $M'(\text{RCOO})_2(\text{L})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ ($M'=\text{Mg}, \text{Ce}$; $R=\text{H}, \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$), где L – моноэтаноламин или диглим. Полученные РЛК охарактеризованы совокупностью данных элементного, ИК спектроскопического и рентгеноструктурного анализов. Методом термического анализа (ТГ, ДТА) изучены процессы термораспада этих соединений и определены температурные интервалы превращения в соответствующие фториды и оксиды.

На основе новых РЛК приготовлены растворы металл-органических прекурсоров, с использованием которых получены эпитаксиальные пленки CeO₂, MgO, CaF₂ и SrF₂ на протяженных металлических подложках. Для анализа степени совершенства кристаллической структуры полученных оксидных и фторидных пленочных материалов применены различные модификации методов рентгеновской (θ -2 θ , φ - и ω -сканирование) и электронной дифракции, морфология поверхности охарактеризована методами оптической, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№8470; 08-03-01012)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРЕМНИЕВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ КАК ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ ГЕНЕРАЦИИ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

Харин А.Ю. Гонгальский М.Б., Тимошенко В.Ю.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Кафедра общей физики и молекулярной электроники физического факультета.

Интерес к пористому кремнию (ПК) обусловлен открытием эффекта фотолуминесценции пористого кремния при комнатной температуре доктором L.T. Canham в 1990 году. В настоящее время активно ведутся исследования ПК как фотосенсибилизатора. В работах ученых из России, Германии и Японии было показано, что энергия экситонов, образующихся при фотовозбуждении ПК, совпадает с энергией, необходимой молекуле кислорода для перехода из основного триплетного состояния в синглетное, поэтому ПК можно использовать для возбуждения молекулы кислорода в синглетное состояние. Являясь сильным окислителем, синглетный кислород активно используется в медицине в фототерапевтических эффектах, в том числе при лечении раковых заболеваний. На основе ПК может быть создан дешевый препарат для лечения широкого спектра заболеваний, поскольку он абсолютно безвреден, не имеет токсичных свойств, и легко выводится из организма естественным путем.

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

Пленки пористого кремния были получены методом электрохимического травления монокристалла кремния в плавиковой кислоте. Структура пористого кремния исследовалась с помощью сканирующей электронной микроскопии, а удельная площадь поверхности и размер пор определялись методом низкотемпературной адсорбции азота. Для измерения спектров фотолуминесценции пористого кремния проводилось возбуждение образцов лазерным излучением с длиной волны 480 нм. Детектирование синглетного кислорода проводилось прямым методом по спектрам его фотолуминесценции.

В результате измерений было обнаружено, что количество кислорода, генерируемого пористым кремнием, падает с течением времени по экспоненциальному закону. Рост количества дефектов на поверхности нанокристаллов был оценен с помощью динамических измерений фотолуминесценции в видимой области. Рост количества дефектов является степенным.

Таким образом, было показано, что падение количества генерируемого кислорода не связано с образованием дефектов на поверхности нанокристаллов.

ЗАПОЛНЕНИЕ КАНАЛОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НАНОКРИСТАЛЛАМИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Харламова М.В.^а, Елисеев А.А.^а, Яшина Л.В.^б, Лукашин А.В.^а, Третьяков Ю.Д.^а

^а*Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Ленинские горы 1*

^б*ОАО "Гиредмет", 119017, Москва, Б. Толмачевский 5*

В настоящее время большой интерес к одностенным углеродным нанотрубкам (ОСНТ) обусловлен их уникальными физическими свойствами (высокий фактор анизотропии, электрическая проводимость) и необычным механическим поведением (высокие значения предела прочности на разрыв). ОСНТ обладают четко выраженной атомной структурой, сверхмалым диаметром и максимальным среди всех известных структур параметром анизотропии, что делает их исключительно привлекательными в качестве темплата для формирования одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок. Этот подход позволяет управлять электронной структурой ОСНТ путем внедрения во внутренний канал ОСНТ металлических или полупроводниковых материалов.

Целью данной работы являлась оптимизация метода получения наноструктур на основе одностенных углеродных нанотрубок путем заполнения их внутренних каналов одномерными кристаллами халькогенидов олова, висмута, галлия и индия и исследование влияния химической природы внедряемых наночастиц на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок.

Синтез наноструктур "одномерный кристалл-ОСНТ" был реализован путем капиллярного заполнения внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок расплавами выбранных соединений с последующим медленным охлаждением для достижения лучшей кристаллизации наночастиц в каналах ОСНТ. Полученные нанокомпозиты были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), капиллярной конденсации азота при 77 К, рентгеновской абсорбционной спектроскопии, спектроскопии оптического поглощения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и рентгеноспектрального микроанализа.

По данным ПЭМ высокого разрешения, заполнение нанотрубок расплавами солей приводит к формированию одномерных кристаллов во внутренних каналах ОСНТ (рис. 1). Методами спектроскопии КР и спектроскопии оптического поглощения было установлено влияние вводимых в каналы ОСНТ наночастиц на электронную структуру нанотрубок. Показано, что взаимодействие между внедренными соединениями и стенками ОСНТ определяется химической природой вводимых материалов. Методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии установлено появление примесного уровня в энергетическом спектре углеродных нанотрубок после их заполнения, что свидетельствует о возникновении химического связывания между нанотрубкой и внедренным нанокристаллом. При этом, согласно данным РФЭС, в полученных нанокомпозитах происходит перенос заряда со стенок ОСНТ на нанокристаллы.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы" (государственный контракт № П12307 от 16.11.2009 г.)

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Ge}_{79}\text{P}_{29}\text{S}_{18}\text{Te}_6$ – СОЕДИНЕНИЯ С НОВЫМ ТИПОМ КЛАТРАТНОЙ СТРУКТУРЫ

Кирсанова М. А., Шевельков А. В.

119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр.3, химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

Клатратами называют соединения, построенные по типу гость-хозяин: ковалентно связанный каркас хозяина образует полости, в которых располагаются атомы, молекулы или ионы гостя. В отдельную группу выделяют полупроводниковые клатраты, каркас которых образован элементами 14 группы. В зависимости от знака заряда на каркасе хозяина различают анионные и катионные клатраты, а тип полиэдров и их количество определяют структурный тип клатрата. Для полупроводниковых клатратов известно 5 структурных типов, наиболее распространенным является тип клатрата-I.

В данной работе описаны синтез и кристаллическая структура катионного клатрата $\text{Ge}_{79}\text{P}_{29}\text{S}_{18}\text{Te}_6$, обладающего новым типом клатратной структуры. $\text{Ge}_{79}\text{P}_{29}\text{S}_{18}\text{Te}_6$ кристаллизуется в ромбоэдрической сингонии в пространственной группе $R\bar{3}m$ с параметрами элементарной ячейки $a=17.120(3)$ Å и $c=10.608(2)$ Å ($Z=1$, $R=0.0297$). Правильность выбора типа симметрии и пространственной группы подтверждена методами электронной дифракции, в частности, исследование образца в сходящемся электронном пучке позволяет сделать однозначный выбор в пользу ромбоэдрической ячейки.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, атомы германия и фосфора образуют каркас, содержащий только один тип пустот, 24-вершинники, в которых изолированы атомы теллура. Полиэдры соединены друг с другом через шестиугольные грани и упакованы в колонны, которые в свою очередь связаны между собой мостиковыми атомами серы. С другой стороны, серу можно рассматривать в качестве еще одного гостя с необычным координационным окружением (2+8), поскольку она имеет две ковалентные связи с атомами германия $d(\text{Ge-S})=2.25$ Å и восемь значительно более длинных расстояний до других атомов каркаса. 24-вершинники сильно искажены, причем одна из граней не является правильным шестиугольником и представляет собой шестичленный цикл, способный принимать различные конформации. Чередование конформаций приводит к разупорядочению одной из $18h$ позиций каркаса.

В работе также обсуждаются предварительные результаты измерения магнитных свойств и термической устойчивости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-03-00277.

ПОГРАНИЧНЫЙ СИНТЕЗ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Комкова М.А.^{1,2}, Борисова А.В.¹, Карякин А.А.¹

¹Лаборатория электрохимических методов, Химический факультет, ²Факультет наук о материалах,
Московский государственный факультет им. М.В. Ломоносова

Современная медицина уделяет большое значение проблеме окислительного стресса, рассматривая его как один из основных факторов риска развития патологических осложнений при таких заболеваниях, как диабет, атеросклероз, нарушение функции почек и рак. Самым чувствительным маркером окислительного стресса считается пероксид водорода. Наиболее чувствительный и селективный метод его определения – это амперометрическая детекция с использованием электродов, модифицированных Берлинской лазурью.

В настоящей работе представлена методика синтеза берлинской лазури и стабилизации ее гексацианоферратом никеля (электрокатализатором, близким по строению берлинской лазури и обладающим высокой механической стабильностью), при потенциале разомкнутой цепи. Методика выгодно отличается от ранее описанного электрохимического осаждения [1] меньшей трудоемкостью и временными затратами на изготовление, что позволяет использовать ее для массового производства сенсоров.

В качестве основы сенсоров были использованы трехэлектродные планарные структуры, изготовленные по методу трафаретной печати (screen-printed).

Для синтеза берлинской лазури и гексацианоферрата никеля применен метод, аналогичный пограничной полимеризации, при которой, за счет концентрирования реагентов на поверхности электрода, реакция преимущественно протекает на границе раздела фаз, а не в объеме. Для получения стабильных пленок предложена методика послойного нанесения берлинской лазури и гексацианоферрата никеля описанным способом.

Разработанный датчик обладает следующими аналитическими характеристиками: линейный диапазон определяемых концентраций пероксида водорода в проточно-инжекционном режиме 10^{-7} – 10^{-3} М, чувствительность – $0,3 \text{ А/М}^* \text{ см}^2$, абсолютная стабильность при амперометрическом детектировании в 1 мМ растворе пероксида водорода наблюдается минимум в течение одного часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Рособразования, грант ГК No. 959П.

Литература

1. Borisova A.V., Karyakina E.E., Cosnier S., Karyakin A.A. Current-free deposition of Prussian Blue with organic polymers: towards improved stability and mass production of the advanced hydrogen peroxide transducer. *Electroanalysis* 2009.

РЕЗОРБИРУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С СООТНОШЕНИЕМ Ca/P=1

¹Корнейчук С.А., ²Сафронова Т.В., ¹Путляев В.И.

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

²Химический факультет, МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

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

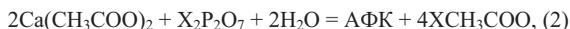
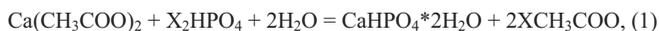
Двойные фосфаты кальция и щелочного металла обладают более высокой растворимостью по сравнению с ТКФ благодаря замещению иона Ca^{2+} на ион с большим радиусом и/или меньшим зарядом. Двойные фосфаты обычно получают при высокой температуре (выше 600°C) взаимодействием ФК и соединения щелочного металла.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

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

В данной работе были поставлены следующие задачи:

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

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



где $\text{X}=\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$

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

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №10-03-00866 и Госконтракта П403.

НОВЫЕ АНИЗОТРОПНЫЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ ДЛЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.Я. Козьменкова^{1()}, Д.А. Семенов^{1,2}, Д.М. Иткис^{1,2}, Т.Д. Кулова³, А.М.Скундин³, Е.А. Гудилин^{1,2}, Ю.Д.Третьяков^{1,2}*

¹*Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

²*Химический факультет Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия*

Основные характеристики литий-ионных аккумуляторов, в первую очередь удельная энергия, существенно выше, чем у других видов вторичных ХИТ, однако бурное развитие рынка портативной электроники требует дальнейшего улучшения их свойств. При этом ключевой остается проблема создания новых материалов положительного электрода. Перспективными катодными материалами являются различные морфологические производные оксида ванадия (V). В их структуру можно внедрить более трех молей лития на моль оксида, что соответствует удельной энергии более 1 кВт ч / кг и заметно превышает аналогичные показатели для коммерческих материалов. Впервые исследованные в 1972 г., материалы на основе V₂O₅, тем не менее, не достигли стадии промышленного производства, что связано с сильной деградацией функциональных характеристик в процессе многократной перезарядки.

В работе предложены методы синтеза новых перспективных материалов – наностержней H_xV₂O₅ (x < 0.05) и нанолент Li_xV₂O₅ (x = 0.3 ÷ 1). Анизотропные нанокристаллические материалы получали путем гидротермальной обработки гелей V₂O₅·nH₂O при 180°C. Наностержни H_xV₂O₅ кристаллизуются в пространственной группе Pmmn с параметрами элементарной ячейки a 11,47(7) Å, b 3,55(4) Å и c 4,35(9) Å, что соответствует α-V₂O₅, в то время как наноленты литий-ванадиевой бронзы образуют δ-фазу. На основании микроскопического анализа продуктов, образующихся на промежуточных стадиях синтеза, предложен механизм формирования анизотропных наноструктур из гелей оксида ванадия.

Разрядная емкость электродов на основе наноструктур оксида ванадия составила приблизительно 500 мАч/г при гальваностатическом циклировании током 20 мА/г (C/25) в диапазоне 4 – 2.15 В. При этом уменьшение емкости не превышало 1% за цикл. Циклирование таких электродов в узком диапазоне потенциалов (4 – 3 В), в котором, согласно данным электронной микроскопии, не наблюдалось образования пассивирующих пленок на поверхности активного материала, показало, что в течение 100 циклов разрядная емкость была стабильна и составляла приблизительно 200 мА ч/г. Высокие значения разрядной емкости полностью восстанавливались после 100 «неполных» циклов при разряде до 2.15 В. Рентгенографический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния не выявила необратимых фазовых переходов в активном материале при циклировании в диапазоне 4 – 2.15 В. Данные наблюдения позволяют предположить, что деградация связана преимущественно с образованием пассивных пленок на поверхности активного материала, а не с деградацией структуры, как это происходит в объемном оксиде ванадия.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Кривошапкина Е. Ф.^(а), Дудкин Б. Н.^(а), Ипатов Е. У.^(а), Петраков А. П.^(б)

^а167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

^б167001 Республика Коми, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55

Характерной чертой работ, выполняемых в области нанотехнологии, являются проблемы, связанные с изучением физико-химических характеристик нанообъектов. Для их решения применяют ряд весьма сложных в аппаратном отношении физических методов. Поэтому особую привлекательность имеет использование спектральных методов исследования, как методов наиболее простых и распространенных в практике научных и производственных лабораторий [1].

Золь-гель способом синтезированы селективные слои керамических мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия. Разработан способ получения композиции на основе наноразмерных частиц оксида алюминия и водорастворимых полимеров. Синтез золь оксида алюминия проводили, используя реакцию гидролиза кристаллогидрата хлорида алюминия в присутствии раствора аммиака. Золи гидратированного оксида алюминия, полимерные пленки, содержащие наночастицы оксида алюминия, исследованы методами УФ и ИК спектроскопии (спектрометры IRPrestige-21 с приставками ДО, НПВО и UV-1700). Методом рентгеновской рефлектометрии определена степень пористости алюмооксидных пленок (отношение общего объема пор к полному объему пленки), которая составляет 50 %. Размер частиц, их форма и однородность определены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (расчеты проводились по формуле Гинье с вариацией контраста). Средний размер частиц составляет 33 нм, частицы имеют сферическую форму и по мере увеличения температуры обжига становятся более однородными. Данные согласуются с результатами сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1).

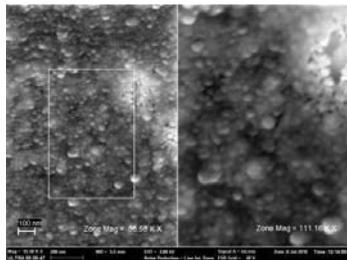


Рис. 1. Микрофотография алюмооксидной пленки (SEM)

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Программа У.М.Н.И.К.)

Литература

1. В. П. Толстой, *Методы УВИ и ИК спектроскопии нанослоев* 1998, 224.

БИФАЗНАЯ КЕРАМИКА ТКФ/ПФК, ПОЛУЧЕННАЯ ИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ОКТАКАЛЬЦИЕВОГО ФОСФАТА

Кукуева Елена Вячеславовна^а, Путляев Валерий Иванович^а,
Сафронова Татьяна Викторовна^б

^а119991, Россия, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, строение 73 (Лабораторный корпус «Б»), факультет наук о материалах

^б1119991, Россия, Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, строение 3, химический факультет

В последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию бифазных или многофазных материалов на основе порошков фосфатов кальция, обладающих заданным пределом резорбирования. Основная трудность при получении таких материалов – синтез мелкокристаллических порошков, которые впоследствии будут использоваться для изготовления биокерамики. В нашей работе предложен метод получения бифазной керамики $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ТКФ/ПФК) из порошков различного фазового состава, получающихся при разложении октакальциевого фосфата $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ОКФ).

ОКФ синтезировали гидролизом брусита $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетатном буферном растворе. Показано, что ОКФ образуется при pH 5,75 и температуре 60°C в течение часа. Температурную обработку ОКФ проводили при температурах 450°, 600° и 700°, время выдержки 2 часа для каждой температуры. Температуры разложения выбраны как наиболее перспективные с точки зрения фазового состава и на основе литературных данных. Полученные порошки и исходный ОКФ характеризовали методами РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии. При температуре 450° продуктами термического разложения ОКФ являются ГА и ПФК, при температуре 600° продукт состоит из ГА, ПФК и ТКФ, а при температуре 700° фазы ГА не наблюдается. Размеры частиц получившихся порошков от 100 до 500 нм в зависимости от температуры получения порошка. Наименьший размер частиц зафиксирован у порошков, полученных при температуре 450°C. Порошки, полученные при температурах 450°, 600° и 700°C, спрессовали в таблетки и провели спекание при температурах 1000°, 1050° и 1100°C в воздушной атмосфере. Полученные керамические материалы имеют плотность не менее 60% от теоретической. Рентгенофазовый анализ образцов полученной керамики показал, что все образцы состоят из ТКФ и ПФК. Средний размер зерна не превышает 2 мкм. Порошки, полученные разложением ОКФ при 700°, спекаются преимущественно по диффузионному механизму, а спекание порошков, полученных при температурах 450° и 600°, может проходить не только по диффузионному механизму, но и сопровождаться химической реакцией, что благоприятно сказывается на свойствах получаемой керамики и ее механических характеристиках.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 09-03-01078-а, 10-03-00866, госконтракта №-П403 (НК-46П/35) от 30.07.2009 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 - 2013 годы».

Литература

1. Т.В.Сафронова, В.И. Путляев, М.А. Шехирев, А.В. Кузнецов, *Стекло и керамика* 2007, **3**, 31.
2. Sakamoto, S. Yamaguchi, M. Kaneno, I. Fujihara, K. Satoh, Y. Tsunawaki *Thin Solid Films* 2008, **51**, 1354.
3. B. O. Fowler, E.C. Moreno, W.E. Brown, *Arch. Oral. Biol.* 1966, **11**, 2.

ДИХРОИЗМ В МАГНИТНЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Кушнир С.Е.^а, Волкова М.О.^б, Гаврилов А.И.^а, Трусов Л.А.^а, Казин П.Е.^{а,б}, Третьяков Ю.Д.^{а,б}

^аМосковский государственный университет, Факультет наук о материалах, Воробьевы горы, МГУ, 1-73, Москва, Россия, 119991

^бМосковский государственный университет, Химический факультет, Воробьевы горы, МГУ, 1-3, Москва, Россия, 119991

Материалы на основе гексаферрита стронция SrFe₁₂O₁₉ являются магнитотвердыми и широко используются в промышленности для изготовления постоянных магнитов и высокочастотных устройств. Гексаферрит стронция характеризуется высокой термической и химической стабильностью и относительно низкой стоимостью. Особый интерес представляет синтез однодоменных частиц гексаферрита, имеющих размеры в субмикронном диапазоне. Такие частицы перспективны для создания магнитных жидкостей. В магнитных жидкостях на основе неагрегированных анизотропных частиц в магнитном поле возникает эффект линейного дихроизма, т.е. пропускание линейно поляризованного света в такой среде зависит от величины магнитного поля и взаимной ориентации вектора поляризации и напряжённости магнитного поля.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза коллоидных растворов гексаферрита стронция, обладающих дихроизмом в магнитном поле.

Синтез проводили с использованием двух методов: стеклокерамического и гидротермального. Были получены пластинчатые наночастицы гексаферрита стронция со средним диаметром до 250 нм. Путём ультразвуковой обработки частиц в 1% уксусной кислоте были получены прозрачные коллоидные растворы. Динамическое светорассеяние показало отсутствие крупных агрегатов (>700 нм) в растворе.

Исследование магнитных свойств коллоидных растворов показало, что зависимость намагниченности от напряжённости магнитного поля полностью обратимо, т.е. частицы в растворе поворачиваются под действием магнитного поля. В магнитном поле 200 Э происходит практически полная ориентация частиц в одном направлении (плоскости пластин перпендикулярны полю). Концентрация магнитных частиц в растворе рассчитанная из намагниченности насыщения составляет 0,01 – 0,3 масс. %.

В коллоидных растворах, содержащих наночастицы с коэрцитивной силой более 1000 Э, наблюдали изменение оптического пропускания во внешнем магнитном поле. При приложении магнитного поля (H) вдоль пучка света (K) происходит уменьшение пропускания. В случае ориентации H перпендикулярно K пропускание увеличивается. При использовании поляризованного света оптическое пропускание раствора зависит от угла между векторами поляризации света (E) и H. Если вектора E и H параллельны, то пропускание коллоидного раствора увеличивается, в случае их перпендикулярной ориентации пропускание падает. Для полученных коллоидных растворов максимальное отношение оптической плотности в различных направлениях при 400 нм в поле 114 Э составляет 2,5.

Таким образом, были получены прозрачные коллоидные растворы на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция, обладающие сильным дихроизмом в магнитном поле. Подобные магнитные жидкости могут применяться в магнитооптических устройствах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (16.740.11.0201) и РФФИ (10-03-00694).

ВЛИЯНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОЛИЗНЫХ ОБРАЗЦОВ В СИСТЕМЕ La-Ag-Mn-O

Кушинир А.Е., Маркелова М.Н.

*Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

Метод локальной гипертермии является одним из наиболее эффективных способов лечения раковых заболеваний. Раковые клетки более чувствительны к тепловому шоку до температуры 43°C, чем здоровые, поэтому в месте локализации опухоли создаётся локальный перегрев, достигающий за счет введения в организм ферромагнитных веществ с температурой Кюри (T_c) в районе 43-50°C и размером частиц порядка 100 нм, нагреваемых переменным магнитным полем. В данной работе предлагается использовать твердые растворы на основе $La_{1-x}Ag_xMnO_{3+\square}$ со структурой перовскита. Данные твердые растворы позволяют получать материалы с T_c , близкой к необходимой. Целью данной работы является исследование магнитных свойств от времени окислительного отжига пиролизных образцов, а также исследование влияния лимонной кислоты, как химической добавки, на размер и морфологию получаемых частиц.

Основными методами синтеза указанных выше твёрдых растворов являлись так называемый «бумажный» метод синтеза и метод пиролиза аэрозолей. Первый метод даёт возможность быстро синтезировать образец в объёме, необходимом для основных исследований. Второй метод синтеза даёт прототип материала для гипертермии. С его помощью можно получать порошок с контролируемым размером сферических частиц.

Авторами [1] предложено в методе пиролиза аэрозолей использовать лимонную кислоту для уменьшения размера получаемых частиц. Для выявления зависимостей размеров и форм получаемых частиц от концентрации лимонной кислоты синтезированы образцы с концентрацией лимонной кислоты в исходном растворе 0,02 М и 0,4 М.

Для изучения влияния лимонной кислоты на магнитные свойства порошков, синтезированных методом пиролиза аэрозолей, был выбран состав $La_{0,8}Ag_{0,17}MnO_{3+\square}$. Кроме того, данный состав был также синтезирован «бумажным» методом (для сравнения магнитных свойств этого образца со свойствами сферических частиц). Все образцы были исследованы методами РФА и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что данные составы являются однофазными со структурой ромбоэдрически искаженного перовскита. Контроль катионного состава проводили методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Показано, что дополнительное окисление пиролизных порошков приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, что связано с увеличением содержания Mn^{4+} и, соответственно, с уменьшением среднего радиуса В-позиции. Длительность окисления пиролизных порошков не влияет на структурную природу материала (на рентгенограммах не обнаружено никаких особенностей, например, сдвигов рефлексов или уширенных линий). Однако магнитные свойства образцов меняются существенным образом: T_c растёт с увеличением времени окисления. Данный факт может быть связан с незначительным доокислением, незаметным по данным РФА и йодометрического титрования, и со спеканием образцов. Изучение температуры стабилизации ($T_{стаб}$) суспензии образцов в переменном магнитном поле показывает иное поведение: $T_{стаб}$ и мощность разогрева растут при увеличении времени окисления до 30 часов, а затем падают, что мы связываем с особенностью пробоподготовки образцов для данных измерений (образцы 1 час обрабатываются в ультразвуковой ванне), в ходе которой происходит разбиение спекшихся агрегатов и тем самым понижение $T_{стаб}$ и мощность разогрева.

1. Jung D. S., Hong S. K., Kang Y. C., Nano-sized $LaMnO_3$ powders prepared by spray pyrolysis from spray solution containing citric acid, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116(1), p.141-145

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОСТНЫХ ИМПЛАНТОВ НА ОСНОВЕ ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ

А.В. Кузнецов, Т.В. Сафронова, В.И. Путляев, М.А. Шехирев

*^aПМГМУ им. И.М. Сеченова, Россия, 119991, ул. Трубецкая 8, Москва
^bФНМ МГУ им. М.В. Ломоносов, Россия, 119992, Воробьевы горы, Москва*

Для исправления костных травм и дефектов в последнее время разрабатываются материалы на основе фосфатов кальция. Их преимущества основаны на химической схожести с неорганической составляющей кости и заключаются в нетоксичности, биосовместимости и биоактивности.

Костные имплантаты в зависимости от методики лечения должны обладать биорезистивностью (сопротивляемостью к растворению в среде организма) или биорезорбируемостью (постепенным или полным растворением в организме по мере нарастания новой кости), что определяется фазовым составом материала. [1, 2]

Целью данной работы была разработка резорбируемых материалов на основе пирофосфата кальция (ПФК, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) и фосфатных стекол. Взаимодействие ПФК со стеклами в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ может благоприятно влиять на снижение температуры спекания, уплотнение и повышение прочности материала из ПФК. Отдельно фосфатные стекла обладают быстрой скоростью резорбции и невысокой прочностью, что препятствует их использованию в качестве материала для костного имплантата.

Были сварены 2 состава стекол в системе $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$, соответствующие 2-м легкоплавким эвтектикам, с содержанием CaO , равным 18,9 (1-ый состав) и 30,3 (2-ой состав) масс. %. Рассмотрены составы ПФК с добавлением 5, 10, 15, 20 масс. % каждого стекла. Прессовки смеси ПФК и стекла 1-ого состава обжигались при 900 и 1000 °С; прессовки ПФК со стеклом 2-ого состава – при 1000, 1100 °С с выдержкой в течение 6 часов в каждом случае. Данные образцы материалов и исходные порошки стекла исследовали с помощью РФА, SEM-микроскопии, элементного анализа; оценены линейные усадки и относительные плотности образцов. Установлены условия варки стекол.

Данные составы стекол благоприятно влияют на уплотнение и линейную усадку полученных композитов. По данным РФА полученные образцы содержали фазы ПФК, а также фазу CaP_2O_6 в качестве основных после обжига в зависимости от исходного состава. Полученные керамические образцы могут рассматриваться в дальнейшем как биосовместимые резорбируемые материалы для костных имплантатов.

Литература

- ¹ Путляев В.И., Сафронова Т.В. Новое поколение кальцийфосфатных материалов: роль фазового и химического состава // Стекло и керамика, 2006, №3, с.30-33
Putlyayev V. I., Safronova T. V. A new generation of calcium phosphate biomaterials: the role of phase and chemical composition// Glass and Ceramics. 2006. - Vol. 6. - Nos. 3 – 4. P. 99 – 102
- Малышева А.Ю., Белецкий В.И., Власова Е.Б. Структура и свойства композиционных материалов для медицинских применений // Стекло и керамика. – 2001. – №2. – С.28-31
Malysheva A. Yu., Beletskii V. I., Vlasova E. B. Structure and properties of composite materials for medical application// Glass and Ceramics. – 2001. – Vol. 58. № 1 – 2. – P. 66 – 69

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ КВАЗИ-ОДНОМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Лукацкая М.Р., Напольский К.С.

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

В настоящее время одномерные наноструктуры, такие как нанотрубки, нанонити, а также цепочечные структуры из наночастиц привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Одним из многообещающих подходов для получения нитевидных наночастиц является синтез наноструктур в матрицах, обладающих системой одномерных пор одинакового размера. В качестве такой матрицы в данной работе был выбран пористый оксид алюминия, получаемый анодным окислением металла. Варьирование условий синтеза позволяет получать пористые пленки с различным диаметром и протяженностью каналов, а также расстоянием между соседними порами.

Хорошо зарекомендовавшим себя способом получения нанонитей металлов в пористом Al_2O_3 является электроосаждение, которое позволяет добиться наиболее полного заполнения пор внедряемым веществом. Однако данный подход имеет свои ограничения, в частности, в случае синтеза протяженных наноструктур: 1) применим в основном для получения нанонитей простых веществ с металлическим типом проводимости, реже используется для синтеза полупроводников; 2) синтез фаз сложного состава (например, оксидов, селенидов, сульфидов, ферритов и т.д.) либо невозможен, либо сопряжен со значительными экспериментальными трудностями.

Ввиду этого целью настоящей работы является разработка простого и универсального способа получения ансамблей наночастиц, основанного на фильтрации коллоидных растворов через пленки пористого Al_2O_3 с последующей температурной обработкой нанокompозита. Данный подход по сравнению с электроосаждением позволяет значительно расширить круг получаемых материалов. Апробацию методики проводили с использованием коллоидного раствора $SrFe_{12}O_{19}$.

Морфологию пористых пленок, а также равномерность внедрения коллоидных частиц в мембраны изучали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). По данным РЭМ в полученных образцах достигается равномерное заполнения пор внедряемым веществом, а также отсутствие частиц на поверхности образца. Измерения магнитных характеристик нанокompозитов показали высокие значения коэрцитивной силы и анизотропию свойств во внешнем магнитном поле. Так, при направлении поля параллельно порам значение коэрцитивной силы составляет 6150 Э, а при перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно пор - 4800 Э. При этом коэрцитивная сила для порошка, полученного высушиванием коллоидного раствора, лежит между вышеуказанными значениями и составляет 5600 Э. Показано, что искусственно созданный в пленках оксида алюминия тонкий слой с порами, диаметр которых не превышает средний размер частиц, позволяет в несколько раз увеличить содержание внедряемой фазы в нанокompозите и позволяет создавать наностержни из $SrFe_{12}O_{19}$.

В заключении отметим, что разрабатываемый метод может быть успешно применен для синтеза широкого круга материалов различного функционального назначения, в частности для синтеза магнитных и оптических материалов сложного состава.

САМОСБОРКА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Мартынова Н.А.

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

Фотонные кристаллы (ФК) – это материалы с упорядоченной структурой, характеризующиеся строго периодическим изменением коэффициента преломления на масштабах, сопоставимых с длиной волны света. ФК привлекают огромное внимание в качестве элементной базы для создания новых типов волноводов, сверхбыстрых оптических переключателей, фильтров и высокоэффективных светодиодов. Одним из наиболее распространённых примеров ФК являются коллоидные кристаллы (КК), состоящие из сферических частиц субмикронного размера. Для формирования такой структуры обычно используют заряженные микросферы диоксида кремния и полистирола. Поскольку коллоидные частицы заряжены, для управления процессом их самосборки перспективно применение внешнего электрического поля. Целью настоящей работы является разработка метода получения фотонных кристаллов с малым содержанием дефектов путем самоорганизации коллоидных частиц в присутствии внешнего электрического поля.

В данной работе предложен новый способ получения ФК, основанный на методе вертикального осаждения коллоидных частиц при одновременном приложении постоянного электрического поля перпендикулярно подложке и переменного электрического поля параллельно ей, с целью создания высококачественных КК.

Коллоидные кристаллы формировали из монодисперсных полистирольных микросфер (диаметр 530 ± 25 нм), синтезированных методом безэмульгаторной полимеризации стирола. Температуру, концентрацию суспензии, напряженность и частоту поля варьировали с целью определения оптимальных условий. Было установлено, что при температуре 45°C и концентрации 0,18% образуются однородные пленки КК. По данным РЭМ полученные ФК состоят из плотноупакованных гексагональных слоев, расположенных параллельно подложке. Визуальный анализ большого количества микрофотографий, полученных для разных точек поверхности, позволяет на качественном уровне утверждать, что ФК, синтезированные при приложении электрического поля и в плоскости подложки, и в перпендикулярном к ней направлении, имеют меньшее количество дефектов по сравнению с ФК, полученными при приложении поля лишь в одном из указанных направлений. Для количественного изучения структуры, более полной ее характеристики были проведены эксперименты по малоугловой дифракции рентгеновского излучения. Анализ уширений дифракционных рефлексов показал, что предложенный метод позволяет уменьшить мозаичность структуры, количество дефектов упаковки и увеличить размер доменов. Полученные КК были исследованы методом спектроскопии в видимом и ближнем ИК диапазонах. Наиболее интенсивный максимум отражения в оптических спектрах образцов наблюдается при 1235 нм, возникающий за счет дифракции света на периодической структуре и отвечающей стоп зоне (111). При этом образец с более совершенной структурой (полученный при приложении электрического поля, как в плоскости пленки, так и в перпендикулярном к ней направлении) проявляет лучшие оптические свойства: интенсивность отражения оказывается на 4 % выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ (гранты № 02.740.11.0135 и № 14.740.11.0256) и гранта РФФИ № 10-03-01014-а.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

**Мойзых М.Е., **Гришина Д.А.*

**МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический Факультет, Москва, Россия*

***МГУ имени М.В. Ломоносова, Физический Факультет, Москва, Россия*

Получение пленок кремния на текстурированных поликристаллических подложках методом химического осаждения представляет большой интерес для солнечной энергетики. Использование поликристаллических субстратов с текстурой позволяет, с одной стороны, улучшить структурные и, как следствие, электрофизические качества пленок, а с другой – снизить стоимость за счет отказа от использования монокристаллического кремния. В то же время, сочетание преимуществ метода CVD (высокое качество пленок, скорость, энергоэффективность) делает этот метод наиболее перспективным для производства солнечных элементов.

В работе использовались подложки ГЦК-сплава $\text{Ni}_{90}\text{Cr}_8\text{W}_2$, с кубической текстурой $\{001\} \langle 100 \rangle$. На металлическую подложку наносился буферный слой MgO толщиной – 100 нм, текстура которого повторяла текстуру подложки.

Пленки кремния получали термическим разложением из силана и характеризовали методами рентгеновской дифракции, сканирующей и просвечивающей электронной, ионной микроскопии, спектроскопией ЭПР и РОР.

В работе установлены режимы осаждения, позволяющие в зависимости от парциального давления силана и времени осаждения получать пленки толщиной 0.5 – 2.0 мкм. Температура подложки составляла 500-900 °С. При температуре ниже 750 °С осаждались аморфные кремниевые пленки, при больших температурах наблюдалась их кристаллизация. Дальнейшее повышение температуры (до 800-900 °С) ведет к образованию силицидов кремния состава $\text{Ni}_3\text{Si}_{12}$, сопровождающееся деградацией буферного слоя MgO .

Отжиг аморфных пленок Si при 750 °С в течение 30 – 150 мин позволяет кристаллизовать Si с получением преимущественной текстуры в направлении [001]. Наибольшее достигнутое значение параметра W_{001} , характеризующего долю кристаллитов, имеющих ориентацию $\{001\}$, составило 84%.

Из анализа поперечного среза ориентированных пленок методом ионной микроскопии сделано заключение, что кристаллизация кремния начинается от ориентированных зародышей, находящихся на интерфейсе пленка Si – подслой MgO .

ОБРАЗОВАНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В УСЛОВИЯХ ПОЛИОЛЬНОГО СИНТЕЗА

Т.Р. Низамов, А.Ю. Оленин, Ю.А. Крутяков, Г.В. Лисичкин

МГУ им. Ломоносова, химический факультет, кафедра химии нефти и органического катализа, лаборатория органического катализа

Анизотропные наночастицы (наностержни, нанопроволоки) серебра обладают ценными физико-химическими свойствами и находят применение в оптике, биологии, медицине.

В лабораторной практике для их получения часто применяется полиольный синтез. Он основан на восстановлении при высоких (150 – 200° С) температурах солей одновалентного серебра диолами в присутствии поливинилпирролидона (ПВП).

Целью данной работы является выявление влияния условий полиольного синтеза на рост частиц и попытка объяснения механизма формирования анизотропных наноструктур серебра, формирующихся в ходе его.

Синтез проводили в этиленгликоле. В реакционную смесь для формирования зародышей добавляли золото (HAuCl_4), затем вводили растворы нитрата серебра и ПВП различной молекулярной массы. Далее золь центрифугировали и декантировали. Полученные золи были исследованы с помощью UV-Vis – спектроскопии и электронной микроскопии (TEM и SEM).

Распространенное объяснение анизотропного роста частиц серебра состоит в селективной сорбции ПВП на гранях растущей частицы. Изначально из образованных тетраэдрических наночастиц серебра формируется десятигранный зародыш, на котором сорбируется ПВП и блокирует рост плоскостей кроме плоскости {111}. Эта гипотеза имеет недостатки: синтез ведется при значительной концентрации ПВП и температуре 150-165°С, в таких условиях разница в теплоте сорбции на гранях ничтожна и говорить о спец. адсорбции ПВП некорректно; существует зависимость между мол. массой ПВП и формой частиц; выход наностержней выше в случае использования зародышей Au. Эти факты ставят под сомнение вышеописанный механизм образования наночастиц.

Было проведено изучение влияния экспериментальных условий (мол. масса ПВП, время синтеза, наличие золотых зародышей) на синтез и выход продукта. Для исследования влияния мол. массы ПВП на соотношение длина/диаметр частиц были использованы три образца ПВП (10, 40 и 55 кДа). Изменение мол. массы влияет на форму частиц, так для ПВП массой 10 кДа - 10:1, 55 кДа - 20:1. С уменьшением времени реакции вдвое длина наностержней падает вдвое. При изменении мол. соотношения Ag/ПВП от 1:1 до 1:3 выход наностержней возрастает также, как и при формировании золотых зародышей *in situ*.

На основе полученных данных была выдвинута альтернативная гипотеза образования одномерных объектов. При формировании наностержней матрицей выступает молекула ПВП, ее фрагменты в силу наличия атомов кислорода и азота образуют донорно-акцепторные связи с ионами серебра, а макромолекула ПВП играет роль восстановителя. Зародыши, сформированные таким образом, далее претерпевают остwaldовское созревание (Ostwald ripening), а высокая температура ускоряет данный процесс. Конформация макромолекулы обуславливает геометрию наностержней, далее они формируются в процессе сорбции ионов и частиц серебра на молекулах полимера.

Литература:

1. А. Ю. Оленин, Ю. А. Крутяков, Г. В. Лисичкин. *Жур. Рос. Нанотехнологии*, 2010, т.5, №5-6, с. 128.

ИОНОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМОЛИБДАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: СТРУКТУРНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В (EMIM)_m[A_n(Mo₈O₂₆)] (EMIM = 1-этил-3- метилимидазол; m=2,3; n=1,2; A=K, Rb, Cs) ГРУППЕ СОЕДИНЕНИЙ.

Пахомова А.С., Кривовичев С.В.

Санкт-Петербургский государственный университет

Полимолибдаты находят широкое применение в таких областях, как фото-, электро- и биохимия, магнетизм, катализ. Согласно литературным данным, все изученные к настоящему моменту октамолибдаты были получены гидро- и сольвотермальным методами синтеза. Появившийся относительно недавно ионотермальный метод не был использован, хотя он успел проявить себя как перспективный для получения металлоорганических соединений [1]. В данной работе приводятся результаты структурных исследований трех новых октамолибдатов щелочных металлов, полученных при проведении ионотермальных синтезов с использованием ионной жидкости бромид 1-этил-3-метилимидазола, [emim]Br.

В основе организации структур (emim)₃K(Mo₈O₂₆), (emim)₃Rb(Mo₈O₂₆) и (emim)₂Cs₂(Mo₈O₂₆) лежит октамолибдатный комплекс [Mo₈O₂₆]⁴⁻ β-типа. Характер объединения октамолибдатных комплексов [Mo₈O₂₆]⁴⁻ в структурах молибдатов (emim)_nA_m(Mo₈O₂₆) (A= K⁺, Rb⁺, Cs⁺; n=2,3; m=1,2) зависит от величины радиуса связывающего их катиона А. В структуре (emim)₃K(Mo₈O₂₆) октамолибдатные комплексы связываются с помощью катионов K⁺ с радиусом 1.51 Å (для к.ч.=8, [2]) в линейные цепочки. Соединение (emim)₃Rb(Mo₈O₂₆) также обладает цепочечной, но более искаженной структурой. В соединении (emim)₂Cs₂(Mo₈O₂₆), где октамолибдатные комплексы связываются с помощью катионов Cs⁺ с радиусом 1.78 Å (для к.ч.=9), наблюдается слоистый тип структуры.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых докторов наук (СВК, № МД-407.2009.5)

Литература

1. Ranham E.R.; Morris R.E. *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 1005.2.
2. Shannon R.D. Revised Effective ionic radii and systematic studies of international distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* 1976. Vol. A32. P. 751-767.

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Перовский И.А.^(а), Кривошапкина Е.Ф.^(б), Кривошапкин П.В.^(б)

^а167001 Республика Коми, г. Сыктывкар, Октябрьский проспект, д. 55

^б167982 Республика Коми, г. Сыктывкар, ул Первомайская, д. 48

Мембраны являются наукоемкой продукцией межотраслевого применения, без которой невозможно прорывное развитие базовых и высокотехнологичных секторов экономики, развития науки, а также эффективное решение важнейших задач социальной сферы и проблем экологии. Увеличивается интерес исследователей к изучению свойств мембран и к разработке мембран нового поколения, которые создаются в рамках нанотехнологий и способны многократно повысить эффективность работы [1].

Целью работы является определение оптимальных условий синтеза ультра- и нанофильтрационных керамических мембран.

Разработана методика получения микропористых керамических подложек на основе маложелезистых бокситов Верхне-Шугорского месторождения (Республика Коми). В качестве модифицирующей добавки использована целлюлоза, количество модифицирующих добавок определяли экспериментально. Открытую пористость определяли путем насыщения и последующего гидростатического взвешивания в воде в соответствии с требованиями ГОСТ 2409-95.

Определены оптимальные условия синтеза селективных слоев на основе наночастиц оксида алюминия (концентрация золя, модифицирующих добавок, режим сушки и обжига). Исследована микроструктура селективных слоев на основе наночастиц оксида алюминия (Рис. 1) методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Проведено тестирование мембран с помощью растворов полистирольного латекса (размер частиц 106 нм) – калибрующий золь.

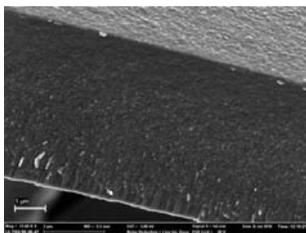


Рис. 1. Микрофотография селективного слоя на основе наночастиц оксида алюминия (SEM)

Работа выполнена при финансовой поддержке интеграционного проекта фундаментальных исследований УрО РАН

Литература

1. В.В. Волков, Б.В. Мчедlishvili, В.И. Ролдугин, С.С. Иванчев, А.Б. Ярославцев, *Российские нанотехнологии* 2008, **11-12**, 67.

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ SnO₂, ДОПИРОВАННЫЙ СУРЬМОЙ, ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Петухов И. А.

^aЛаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов, МГУ им.М.В.Ломоносова, 119992, Москва, Ленинские горы, 1/3, Химический факультет, к.479

^bМГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, 119991, Россия, Москва, Ленинские Горы.

Проблема охраны окружающей среды в последнее время становится все более и более актуальной. Одним из самых важных является вопрос о контроле уровня опасных химических веществ в воздухе. Эту задачу призваны решать газовые сенсоры – приборы, действие которых основано на зависимости оптических или электрофизических свойств чувствительного материала от состава газовой фазы. Примером могут служить газовые сенсоры резистивного типа, в которых сигналом служит изменение величины электропроводности. Наиболее распространенными материалами для таких сенсоров являются полупроводниковые оксиды металлов в виде пленок нанокристаллических порошков (SnO₂, ZnO, In₂O₃ и т.д.). В целях понижения сопротивления и повышения селективности чувствительного материала вводят различные добавки.

Целями данной работы являлись синтез нанокристаллического SnO₂ с различным содержанием Sb, изучение фазового состава, параметров элементарной ячейки, характеристика полученных образцов методами XRD, BET, ЛМС, ИК, а также изучение сенсорных свойств синтезированных образцов по отношению к кислороду и NO₂.

Серия образцов SnO₂ (Sb) была синтезирована методом соосаждения SnO₂·xH₂O и Sb₂O₃·yH₂O из растворов SnCl₄/SbCl₃ раствором аммиака, сушки, и последующего прокаливания при 300, 700, 1000°C. По данным РФА все полученные образцы содержат единственную фазу SnO₂-касситерит. Содержание сурьмы в образцах было определено методом ЛМС. Наблюдается равномерный рост параметров и объема элементарной ячейки с увеличением концентрации Sb. Методом термoproграммируемого восстановления водородом показано, что при введении сурьмы максимум поглощения водорода смещается в область низких температур. При увеличении концентрации Sb в ИК-спектрах наблюдается рост интенсивности пика, соответствующего Sb₆O₁₃ (Sb₂O₃·2Sb₂O₅).

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

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

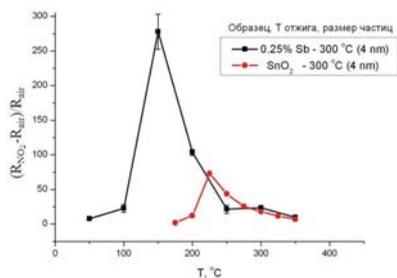


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного сигнала SnO₂ и SnO₂(0,25% Sb) по отношению к 1000 ppb NO₂. Размер зерен $d_{XRD} = 4$ нм. Сенсорный сигнал был рассчитан как отношение $(R_{NO_2} - R_{air}) / R_{air}$, где R_{NO_2} – сопротивление сенсора в атмосфере NO₂, R_{air} – сопротивление сенсора на воздухе.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА НА КРЕМНИЕВЫХ КАНТИЛЕВЕРАХ

Плахова Татьяна Вячеславовна

Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) - один из мощных современных методов, позволяющая исследовать морфологию и локальные свойства поверхности твердого тела. В основе работы АСМ лежит силовое взаимодействие между зондом (кантилевером) и поверхностью, для регистрации которого используются специальные зондовые датчики. Кантилевер представляет собой упругую балку с острой иглой на конце. Традиционно материалами для игл кантилеверов служат кремний и нитрид кремния. В последние несколько лет активно развивается идея об использовании в качестве материала острия кантилевера наностержней оксида цинка. Это возможно благодаря наличию у наностержней ZnO необходимых механических свойств и высокому соотношению длины и диаметра.

Известно множество способов получения массивов наностержней с высокой степенью ориентации на различных подложках, однако контролируемый рост одиночного наностержня на какой-либо поверхности пока осуществить не удалось.

Целью данной работы явилась разработка методики направленного роста наностержней ZnO на игле кремниевого кантилевера. Для достижения цели последовательно решались следующие задачи: получение затравок ZnO на кончике иглы кантилевера; подбор оптимальных условий синтеза для направленного роста наностержней из нанесенных затравок.

Зародыши получали путём разложения ацетата цинка. Для этого на кремниевую подложку нанесли несколько капель раствора ацетата цинка в спирте и высушили. Подложку поместили на столик АСМ и в течение нескольких секунд сканировали поверхность в контактном режиме. Таким образом, на иглу используемого кантилевера было нанесено небольшое количество частиц ацетата, что было подтверждено данными сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Затем кантилевер отжигали в течение 30 мин при $t=350^{\circ}\text{C}$ (температура окончания разложения ацетата в соответствии с данными термогравиметрии).

Для синтеза наностержней использовали метод химического осаждения из раствора. Кантилевер с затравками поместили в герметичный сосуд и залили смесью 20% этилендиамина $(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{H}_4$ и 0.2M водного раствора ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (рН раствора равен 8.6). Сосуд поместили в сушильный шкаф при температуре 80°C на 2 ч. Условия осаждения (температура, концентрации реагентов, рН раствора, время синтеза), при которых наностержни растут преимущественно из слоя затравок, определяли из экспериментов на кремниевых подложках.

По данным сканирующей электронной микроскопии, после синтеза на кончике иглы кантилевера наблюдается рост иглообразных кристаллов диаметром порядка 200 нм и длиной до 5 мкм. Количество и расположение наностержней определяется слоем затравок, нанесенных на кантилевер перед осаждением.

ФОРМИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ LiFePO_4 С ЗАДАННОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

Плешаков Егор Андреевич

*119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-1,
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет*

Фосфат лития и железа является одним из материалов для литий-ионных источников тока. Известно, что эксплуатационные характеристики таких материалов зависят от формы и размера частиц. Разработана методика получения LiFePO_4 с заданной морфологией частиц путем формирования промежуточной фазы $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с последующим замещением аммонийной группы на литий. Замещение аммонийной группы на литий происходило без изменения размера и формы исходных частиц. Методом электронной дифракции показано, что железо-кислородные слои при этом сохраняют свою ориентацию. Выявлены основные факторы, влияющие на размер и форму частиц $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при кристаллизации из раствора, такие как, изменение концентрации аммиака и введение добавок карбамида, уротропина, гидразина и гидроксилamina. Для получения $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ заданного размера и формы использован также метод промежуточного осаждения гидроксида железа(II).

ГЕКСАФТОРАЦЕТИЛАЦЕТОНАТЫ ЕВРОПИЯ (III) С 2,2'-ДИПИРИДИЛ-N'-N'-ДИОКСИДОМ И ДИПИРИДИЛОМ: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И ПРИЧИНЫ ИХ РАЗЛИЧИЙ

Плешков Д.Н., Елисеева С.В., Котова О.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Воробьевы горы, д.1, стр.

3

β -дикетонаты европия широко известны как люминесцентные материалы, перспективные для применения в электролюминесцентных устройствах и в качестве люминесцентных меток в различных системах. Разнолигандное комплексообразование (РЛК) с нейтральными лигандами является наиболее эффективным приемом в дизайне подобных материалов. Для сенсбилизации люминесценции европия наиболее эффективными являются бидентатные *N*-донорные лиганды, такие как 1, 10-фенантралин и 2,2'-дипиридил. Однако в литературе до последнего времени не были описаны комплексы β -дикетонатов РЗЭ с *O*-донорными бидентатными лигандами, хотя известно, что кислород как донорный атом образует с РЗЭ более прочные связи, что может способствовать сенсбилизации люминесценции.

В данной работе на примере РЛК гексафторацетилацетоната европия с дипиридиллом и его *O*-донорным аналогом 2,2'-дипиридил-N'-N'-диоксидом (рис. 1) проверена перспективность замены *N*-донорных на *O*-донорные лиганды для получения новых люминесцентных материалов. Впервые получен и охарактеризован $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{dipyox}]$, его состав подтвержден различными физико-химическими методами.

Впервые получен и охарактеризован комплекс европия с 2,2'-дипиридил-N'-N'-диоксидом, его состав подтвержден различными физико-химическими методами. Масс-спектр РЛК, полученный методом лазерной десорбции/ионизации, содержит ионы РЛК общей формулы $[\text{Eu}_x(\text{hfa})_y(\text{dipyox})_z]^+$. Получены монокристаллы РЛК состава $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})(\text{benzene})]$, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что этот комплекс имеет мономерное строение. Для выявления роли разнолигандного комплексообразования в изменении оптических свойств гексафторацетилацетоната оценена энергия триплетного уровня нейтрального лиганда по спектру фосфоресценции комплекса $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3(\text{dipyox})$, проведено сопоставление величин квантового выхода двух комплексов, времен жизни возбужденных уровней (при 77 и 298 К), термической устойчивости и летучести. По результатам термического анализа в атмосфере азота $[\text{Eu}(\text{hfa})_3(\text{dipyox})]$ устойчив до $\sim 170\text{--}210^\circ\text{C}$. Масс-спектрометрия электронного удара, эксперименты по вакуумной сублимации и термический анализ показали возможность конгруэнтной сублимации комплекса. Влияние природы донорного атома нейтрального лиганда на структуру, термическую стабильность и фотофизические свойства гексафторацетилацетонатов европия выявлено при сопоставлении свойств $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{dipyox}]$ и ранее описанного $[\text{Eu}(\text{hfa})_3\text{dipy}]$.

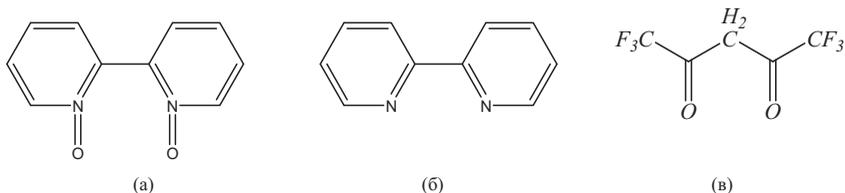


Рис. 1. Структуры лигандов: (а) 2,2'-дипиридил-N'-N'-диоксид (dipyox); (б) дипиридил (dipy); (в) гексафторацетилацетон (Hhfa).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-00850а.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ОКСИДА МЕДИ В ТВЕРДОМ СТРОНЦЕВОМ ГИДРОКСИАПАТИТЕ

Погосова М.А., Зыкин М.А., Казин П.Е.

119991 Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

Впервые соединение на основе стронциевого гидроксиапатита с наличием ионов меди в гексагональных каналах было получено в лаборатории неорганического материаловедения в 2001 году [1]. Особенность этого соединения заключается в том, что ионы меди занимают позиции атома водорода (в гексагональных каналах), а не позиции металла. Вследствие этого полученный материал приобретает фиолетовую окраску. В связи с этим, данный материал уже нашел свое применение в качестве пигмента. Изменяя содержание ионов меди в гексагональных каналах, можно варьировать интенсивность окраски [2].

Целью данной работы является изучение границы твердого раствора $Sr_5(PO_4)_3OH_{1-x}\delta Cu_x$ как функции температуры на воздухе. На первом этапе работы проводился синтез стронциевого гидроксиапатита состава $Sr_5(PO_4)_3OH$, который в дальнейшем подвергался отжигам в присутствии избытка оксида меди (II) при различных температурах: 800, 1000, 1050, 1100 и 1200°C. Температуры были выбраны с учетом фазовых переходов оксида меди (II) в оксид меди (I) при 1031°C и плавления оксида меди (I) при 1134°C [3].

Далее, с помощью метода порошковой рентгенографии. Путем уточнения заселенности кристаллографической позиции методом Ритвелда было установлено содержание меди в гексагональных каналах для всех полученных в процессе отжига образцов. С использованием полученных данных был построен фрагмент фазовой диаграммы (рис.1).

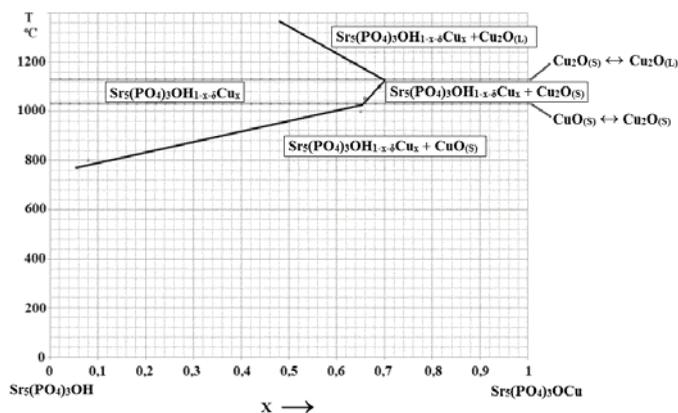


Рис. 1. Фрагмент фазовой диаграммы $Sr_5(PO_4)_3OH-CuO$ на воздухе.

Литература

1. Kazin P.E., Karpov A.S., Jansen et al, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, **629**, 344.
2. П.Е. Казин, М.А. Зыкин, Ю.Д. Третьяков, М. Янзен, *Журн. Неорг. Химии* 2008, **3**, 409-414.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов, СПб, «Наука», 1997, 9.

IN SITU СТАБИЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ФЕРОКСИГИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Поляков А.Ю.^а, Соркина Т.А.^б, Гольдт А.Е.^а, Гудиллин Е.А.^{а,б}, Перминова И.В.^б.

^аМосква, Ленинские Горы, 1, стр. 73, МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах

^бМосква, Ленинские горы, 1, стр. 3, МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

Биосовместимые магнитные наночастицы оксидов и оксигидроксидов железа (III) являются одними из перспективных материалов для биомедицинского применения [1].

Острой проблемой, возникающей при синтезе и хранении магнитных наночастиц, является неконтролируемое протекание процессов агрегации, в существенной степени ограничивающих возможности применения веществ в ультрадисперсном состоянии. В качестве одного из способов предотвращения или замедления агрегации может использоваться поверхностная модификация наночастиц органическими макромолекулами [2].

В настоящей работе была проведена *in situ* стабилизацию магнитных наночастиц фероксигита (δ -FeOOH) с использованием природных нетоксичных макролигандов – гуминовых кислот (ГК). Синтез наночастиц проводился методом осаждения и окисления «зелёной ржавчины». В момент формирования «зелёной ржавчины» в реакционную смесь был добавлен щелочной раствор ГК.

Основная идея *in situ* стабилизации заключалась в связывании «зелёной ржавчины» во время образования макромолекулами ГК. При этом, по данным рентгенофазового анализа, ГК не препятствуют последующему окислению «зелёной ржавчины» и формированию фазы δ -FeOOH. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, ГК эффективно предотвращают агрегацию наночастиц как во время синтеза, так и после высушивания образцов. Наночастицы δ -FeOOH, стабилизированные ГК, имеют пластинчатую форму (поперечный размер 20-30 нм, толщина 2-3 нм) и частично уложены в стопки с характерным расстоянием между пластинками $\sim 0,7$ нм (Рис. 1а). В то же время в отсутствие стабилизации формируются пластинки δ -FeOOH с поперечным размером 250-300 нм и толщиной ~ 30 нм (Рис. 1б). Уменьшение характерного размера кристаллитов δ -FeOOH при *in situ* стабилизации ГК также подтверждается результатами Мёссбауэровской спектроскопии. Полученные результаты открывают возможности синтеза новых биологически активных препаратов повышенной стабильности на основе магнитных наночастиц соединений железа (III).

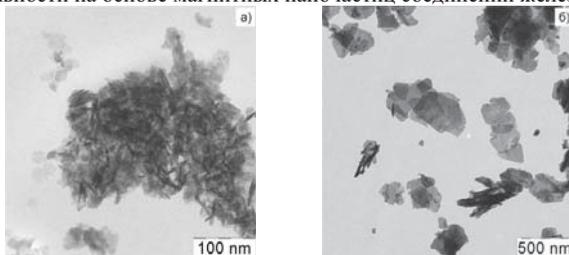


Рис. 1. Наночастицы δ -FeOOH, стабилизированные ГК – а) и синтезированные без стабилизации – б).

Литература

1. A. Figuerola, R.D. Corato, L. Manna, T. Pellegrino, *Pharmacological Research* 2010, **62**, 2, 126-143.
2. A.K. Gupta, M. Gupta, *Biomaterials* 2005, **26**, 18, 3995-4021.

СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/CdS С БОЛЬШИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ЭКСТИНКЦИИ В БЛИЖНЕМ УФ-ДИАПАЗОНЕ

Попело А.В., Васильев Р.Б.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Россия, 119992, г. Москва, Воробьевы Горы, д. 1, стр. 3

Коллоидные квантовые точки представляют собой поверхностно стабилизированные полупроводниковые нанокристаллы с размерами меньшими Боровского радиуса экситона в объемном полупроводнике. Уникальное сочетание физических свойств этих объектов, таких как размерно-зависимые оптические и электронные свойства, высокая энергия связи экситона, эффективная люминесценции обуславливает перспективность использование коллоидных квантовых точек для создания фотовольтаических, термоэлектрических и фотоэмиссионных приборов. В данной работе были синтезированы коллоидные квантовые точки типа ядро/оболочка CdSe/CdS, являющиеся материалом способным выступать в качестве абсорбера фотонов в солнечных элементах. Коллоидные квантовые точки CdSe/CdS, стабилизированные олеиновой кислотой, были получены методом высокотемпературного коллоидного синтеза. На первом этапе были синтезированы коллоидные сферические ядра CdSe, имеющие средний размер 2,9 нм. На втором проводилось последовательное наращивание оболочки CdS на поверхности полученных нанокристаллов CdSe в режиме низкого пересыщения по прекурсорам при температуре 240°C. Максимальная толщина оболочки CdS в полученных нанокристаллах составила 6 монослоев. Полученные образцы были охарактеризованы методом просвечивающей электронной микроскопии. В процессе роста оболочки сульфида кадмия происходит изменение формы нанокристаллов от сферической к пирамидальной. С использованием метода оптической спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии была охарактеризована серия CdSe/CdS с различной толщиной оболочки. Показано, что в ходе роста оболочки происходит значительный сдвиг на 50 нм первого экситонного максимума поглощения и максимума люминесценции в красную область спектра. Поглощение образцов CdSe/CdS на длинах волн меньших 500 нм интенсивно возрастает с ростом оболочки CdS и для образца с толщиной оболочки 6 монослоев практически представляет собой полосу поглощения с длиной волны 475 нм. Обращает на себя внимание тот факт, что энергия данной полосы поглощения близка краю поглощения объемного CdS (примерно 512 нм). Можно предположить, что данную полосу связана с переходом фотовозбужденной дырки в оболочку CdS. Поглощенные фотоны УФ диапазона способны возбуждать электроны с низко лежащих уровней валентной зоны, что эквивалентно появлению высокоэнергетических дырочных состояний. Так как в низкоразмерных гетероструктурах типа I надбарьерные состояния дырок представляют собой континуум, фотогенерированная дырка оказывается делокализованной по объему нанокристалла CdSe/CdS. Поскольку в процесс поглощения фотонов УФ диапазона с надбарьерной энергией вовлекается весь объем нанокристалла, сила осциллятора оптических переходов с энергией больше 2,5 эВ возрастает пропорционально объему оболочки CdS. Оптическая плотность, отвечающая экситонному переходу в оболочке примерно на порядок превышает оптическую плотность, соответствующую экситонному переходу в ядре. Были определены коэффициенты экстинкции для первого экситонного максимума $6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и на длине волны 350 нм $1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

ИЗУЧЕНИЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ NaCl – *iso*-But – H₂O ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Пушкарь Евгения Романовна

Московский Государственный Университет, Факультет Наук о Материалах

Расслаивающиеся водно-органические солевые системы широко используются для разделения и очистки биологических продуктов, экстракции солей в промышленности и при производстве удобрений. Поэтому разработка термодинамических моделей фаз, с помощью которых можно было бы рассчитывать любые равновесия в водно-органических солевых системах, является актуальным направлением работ в области химической термодинамики. К сожалению, несмотря на многообразии вариантов описания энергии Гиббса растворов электролитов, до сих пор не создано единой модели, которая позволяла бы прогнозировать свойства растворов нескольких электролитов в смешанных растворителях. Одной из причин этого является недостаток экспериментальной информации о термодинамических функциях многокомпонентных смесей.

Получение ее позволит:

- 1) проверить возможность предсказания свойств многокомпонентных систем на основе существующих моделей фаз систем меньшей размерности;
- 2) уточнить при необходимости параметры моделей бинарных растворов;
- 3) определить тройные параметры взаимодействия в полиномиальных моделях (на примере модели Питцера).

Целью данной работы было исследование трехкомпонентной системы NaCl – *iso*-But – H₂O методом электродвижущих сил (ЭДС) при температурах 25 °С и 45 °С.

Объектом исследования являлась трехкомпонентная система NaCl – *iso*-But – H₂O. Выбор растворителя был обусловлен, в первую очередь, доступностью и относительной дешевизной реактива, т.е. возможностью его использования в промышленных процессах.

Методом электродвижущих сил (ЭДС) с использованием ион-селективных электродов были определены среднеионные коэффициенты активности хлорида натрия в растворе тройной системы NaCl – *iso*-But – H₂O. Условия проведения электрохимических опытов выбирали на основании полученных нами экспериментальных данных о границе расслаивания тройного раствора при данных температурах. В ходе опытов были изучены растворы с содержанием изобутанола 3 и 6% и моляльностью 0.05 – 3 *m* при температурах 25 °С и 45 °С. Тестирование ион-селективных электродов проводились на примере системы NaCl – H₂O, хорошо изученной в литературе. Концентрационную зависимость среднеионного коэффициента активности NaCl аппроксимировали полиномиальной моделью Питцера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 09-03-01066.

ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА НА СТРУКТУРУ ПОРИСТЫХ ПЛЁНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.В. Росляков, К.С. Нанольский, О.О. Капитанова, А.Ю. Романчук, А.А. Елисеев

Факультет Наук о Материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Москва, 119991

Пленки анодного оксида алюминия – это один из ярких примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. Идеальная структура анодного Al_2O_3 может быть представлена как система упорядоченных каналов с плотнейшей гексагональной упаковкой, расположенных перпендикулярно подложке. Следует подчеркнуть, что упорядоченность пористой структуры чрезвычайно важна при использовании анодных плёнок для создания калибровочных решёток для атомно-силовой микроскопии, высокоразрешающих детекторов, устройств хранения информации и т.д. Ранее проведённые исследования методом малоугловой дифракции нейтронов свидетельствуют, что степень чистоты и кристаллическая структура исходного алюминия в значительной степени определяют упорядоченность пористой структуры получаемых мембран.

Целью настоящей работы являлось детальное исследование взаимосвязи между ориентацией системы пор анодного Al_2O_3 и микроструктурой алюминия, выступающего в качестве стартового материала.

На предварительном этапе работы методом дифракции отраженных электронов была составлена карта ориентации зёрен металла во всех точках подложки с шагом 50 мкм. По полученным данным размер зёрен достигает 37 мкм^2 . После аттестации микроструктуры металла алюминиевую подложку подвергали двухстадийному анодному окислению в 0,3 М щавелевой кислоте при 40 В с целью получения оксидной пленки с упорядоченной пористой структурой. Для определения ориентации системы пор в работе применён метод РЭМ совместно с последующим Фурье-анализом полученных микрофотографий. Было установлено, что внутри одного зерна Al подложки угол, отражающий ориентацию системы пор в различных точках оксидной плёнки, постоянен. При переходе через межзёрненную границу среднее значение угла резко меняется.

По данным атомно-силовой микроскопии рельеф Al подложки после анодирования и удаления оксидного слоя можно представить в виде двухмерной гексагональной сетки, состоящей из углублений сферической формы. В центре равностороннего треугольника, образованного центрами трёх соседних впадин, совпадающих с центрами пор, располагаются выступы в форме трёхгранной пирамиды. При этом направление ребер в основании данной пирамиды совпадает с направлением рядов пор в оксидной пленке. В ходе анализа полученных данных была выдвинута гипотеза, что боковые грани рассматриваемых выступов должны быть образованы наиболее устойчивыми к химическому травлению гранями кристалла, которыми для ГЦК структуры алюминия являются грани $\{100\}$ и $\{111\}$. В противном случае выступ металла, располагающийся между порами, будет стремиться изменить своё положение/ориентацию, влияя тем самым на положение прилегающих пор.

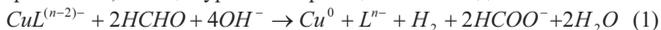
В ходе выполнения работы было экспериментально показано соответствие между ориентацией зерен алюминия и ориентацией системы пор в оксидной пленке. Выделенное направление в расположении рядов пор для каждого зерна сонаправлено с высокосимметричными плоскостями в кристаллической структуре подложки. Данный факт подтверждает правдоподобность предложенной модели, связывающей ориентацию пирамидальных выступов металла на интерфейсе металл/оксид с ориентацией системы пор в оксидной пленке.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Сафонов С.В., Кочемировский В.А.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр.,26

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора (LCLD) – это реакция химического восстановления металла в растворе, вызванная взаимодействием лазерного излучения с раствором электролита и подложкой, приводящая к осаждению металла на поверхности диэлектрической подложки. В случае меди процесс является термонитрированным, а общее уравнение реакции имеет вид:



где L – один или несколько лигандов комплексообразователя.

Метод лазерного осаждения металла из раствора электролита позволяет создавать качественные малоразмерные металлические структуры на поверхности диэлектриков и полупроводников различных типов, что перспективно для создания бесшаблонной технологии прототипирования печатных плат.

Важной задачей является локализация реакции осаждения меди исключительно в области фокусировки лазерного луча. В нашей работе данная задача решалась путем вариации прочности комплекса меди и концентраций медного комплекса в растворе. Ранее были получены результаты [1], свидетельствующие, что наилучшая локализация осаждения меди будет достигаться в случае наиболее прочного комплекса меди – ЭДТА, с добавкой парабензохинона, при концентрации медного комплекса 0.01М.

При уменьшении концентрации медного комплекса в растворе до 0.001 М ширина осаждаемых дорожек совпадает с диаметром пятна фокусировки лазерного луча, однако изучение топологии осажденных медных структур на электронном микроскопе Zeiss Supra 40VP, с приставкой для рентгеновского микроанализа, показало, что осажденные медные дорожки имеют не непрерывную, а точечную морфологию (рис.1).

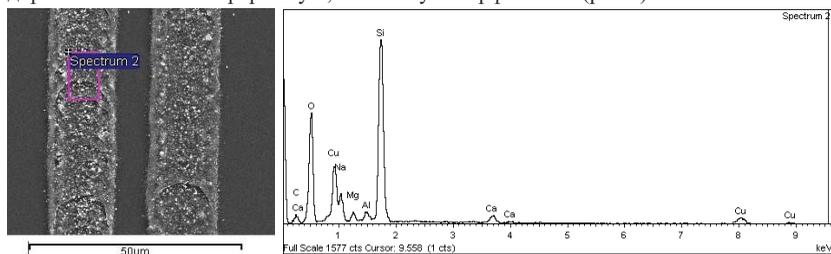


Рис.1.

Точечные структуры меди, осажденные с помощью лазера из разбавленных растворов

Такие медные структуры могут быть использованы для предосаждения меди с последующим химическим меднением. В силу автокаталитического характера реакции, осаждение будет происходить только на образовавшихся медных зернах

Работа выполнена при поддержке Федеральной Целевой Программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», контракт № П484 от 13.05.2010.

Литература:

- 1) Тверьянович Ю.С., Кочемировский В.А., Маньшина А.А., Поволоцкий А.В., Поволоцкая А.В., Сафонов С.В., Тумкин И.И. Лазерно-индуцированное осаждение золота и меди из растворов. *Монография*, -132 с. (2010) ISBN 978-5-8290-0961-8

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe/CdS И CdS/ZnSe

Саматов И.Г., Васильев Р.Б.

119992, Москва, Ленинские горы, 1/3, Химический факультет, к.479

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

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

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

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

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

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

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

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ОПАЛОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Саполетова Н. А.^а, Напольский К. С.^а, Елисеев А. А.^а, Горожанкин Д. Ф.^а, Третьяков Ю. Д.^а,
Мишина Е. Д.^б, Цирлина Г. А.^в

^аФакультет наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, Москва

^бМосковский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики, 119454,
проспект Вернадского, Москва

^вХимический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 119991, Ленинские горы, Москва

В последнее время широкое распространение находят фотонные кристаллы (ФК) со структурой инвертированного опала. Такие материалы позволяют достичь большего контраста диэлектрических проницаемостей, что необходимо для получения полной фотонной запрещенной зоны. Процесс формирования инвертированных опалов состоит из нескольких этапов. На первом этапе, предварительно синтезированные монодисперсные микросферы осаждают на подложку, формируя, таким образом, упорядоченную структуру ФК. Затем проводят заполнение пустот пленки ФК требуемым веществом и на последнем этапе удаляют матрицу.

В рамках первого этапа настоящей работы был разработан метод получения малодефектных ФК на основе полистирольных микросфер ($d = 530$ нм) на проводящих подложках, основанный на использовании внешнего электрического поля для упорядочения частиц [1].

Полученные пленки ФК на проводящих подложках были использованы в качестве матриц для синтеза инвертированных структур путем электрокристаллизации металлов (Ni, Co, Pd) в пустотах коллоидных кристаллов из полистирольных микросфер с последующим растворением матрицы в толуоле. Независимо от природы внедряемого металла удается достичь высоких степеней заполнения матрицы. Регистрируемые зависимости плотности тока от времени при потенциостатическом осаждении металлов характеризуются осциллирующим поведением с постепенно уменьшающейся амплитудой. Осцилляции связаны с периодической модуляцией площади пор матрицы. Их наблюдение возможно лишь при одновременном выполнении двух условий: (1) высокое качество коллоидного кристалла, (2) планарный фронт роста вдоль всей поверхности образца. Количество минимумов на хроноамперограмме в точности соответствует количеству слоев инвертированной структуры, которая однородна по толщине на большой площади. В работе была предложен и апробирован алгоритм количественной обработки хроноамперограмм с осциллирующим поведением [2], зарегистрированных при заполнении металлом пустот матрицы в настоящей работе и в литературе, а также проведено сравнение полученных результатов анализа. Кроме того, было установлено, что оптические свойства металлических ФК чрезвычайно чувствительны к однородности пленок по толщине и морфологии поверхности, а свет проникает лишь в два верхних слоя структуры. В связи с чем, в работе был предложен метод получения металлических инвертированных опалов с изменяющейся в пределах одного образца толщиной и соответственно морфологией поверхности. Таким образом, переходя от области образца с одной морфологией поверхности к области с другой морфологией поверхности, можно контролируемо изменять положение фотонной запрещенной зоны. Полученные материалы в дальнейшем могут быть использованы в качестве элементов микроустройств для управления световыми потоками.

Литература

1. K. S. Napolskii, N. A. Sapoletova, D. F. Gorozhankin et al, *Langmuir* 2010, **26**, 2346.
2. N. Sapoletova, T. Makarevich, K. Napolskii et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, DOI: 10.1039/C0CP00812E.

НОВЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ГАЗОФАЗНОМУ ОСАЖДЕНИЮ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ФТОРИДОВ ШЗЭ

^аЩукин А.Е., ^бМакаревич А.М.

^аХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

^бФакультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова

На протяжении нескольких последних десятилетий фториды ШЗЭ активно используются в качестве эпитаксиальных диэлектрических слоев в полупроводниковых гетероструктурах или в качестве буферных слоев при гетероэпитаксии. Фториды ШЗЭ обладают хорошим соответствием со многими полупроводниками (Si, Ge, GaAs, GaP, InP, InAs, CdTe) как с точки зрения рассогласования параметров кристаллической решетки, так и вследствие своей высокой химической инертности по отношению к полупроводникам. Фториды ШЗЭ прозрачны в широкой спектральной области, включающей видимую, значительную часть ультрафиолетовой (УФ) и инфракрасной (ИК) областей спектра, что делает их важными оптическими материалами. В настоящее время фториды ШЗЭ рассматриваются в качестве перспективных компонентов буферных слоев в эпитаксиальных гетероструктурах ВТСР кабелей второго поколения.

Во многих случаях возникает необходимость нанесения пленок фторидов ШЗЭ при низких температурах (ниже 500°C), что существенно осложняет получение эпитаксиальных пленок высокого качества. Физические методы имеют ряд недостатков, наиболее важным из которых является дорогостоящее и сложное оборудование, что делает их неприменимыми в производственных масштабах. Поэтому возникает необходимость развития химических низкотемпературных методов нанесения эпитаксиальных пленок. Наиболее эффективным методом получения тонких пленок высокого качества является метод МОРСД (Metal-organic chemical vapor deposition). Для реализации низкотемпературного варианта метода МОРСД используют разные способы активации процесса разложения молекул прекурсора (УФ, плазма и т.д.), среди которых весьма популярны различные химические методы.

В нашей работе впервые реализовано нанесение пленок фторидов ШЗЭ с участием паров воды в качестве второго реагента. Экспериментально установлено, что пары воды способствуют увеличению скорости роста пленки и удалению органических примесей с поверхности подложки.

В качестве прекурсоров использовали разнолигандные комплексы $M(hfa)_2(tetraglyme)$ ($M = ШЗЭ$; $Nhfa =$ гексафторацетилацетон; $tetraglyme =$ тетраэтиленгликольдиметилэфир). Данные соединения обладают высокой летучестью и устойчивостью при хранении. Наличие фтора в молекулах прекурсоров позволяет использовать их в одноисточниковом варианте метода МОРСД, что значительно упрощает конструкцию установки и технологию нанесения пленок.

Обнаружено, что основными параметрами, влияющими на ориентацию, форму и размер кристаллитов, являются природа подложки и ШЗЭ, скорость и температура осаждения.

Получены эпитаксиальные пленки фторидов ШЗЭ на монокристаллических подложках (001)SiTiO₃ и R-Al₂O₃. Показана возможность изготовления гетероструктур $MF_2/M'F_2/Al_2O_3$. Для анализа пленок использовали методы РФА ($\theta/2\theta$, φ -сканирование, кривые качания), СЭМ, АСМ, дифракцию обратноотраженных электронов и спектроскопию резерфордского рассеяния.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 07-03-01048 и компании «СуперОКС» г. Москва.

БИОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ГАП – ДИГИДРОФОСФАТ КАЛИЯ

Ширяев Михаил Александрович

Московский Государственный Университет, Факультет Наук о Материалах

Гидроксиапатит (ГАП) как аналог неорганической составляющей костной ткани долгое время пользовался заслуженным вниманием исследователей. Однако попытки создания биосовместимого материала на основе ГАП сталкивались с проблемой крайне низкого производства растворимости ГАП, а также с его биоинертным поведением при вживлении в организм. Отвечающий современным реалиям регенеративный подход требует использования резорбируемых материалов, одними из которых являются полифосфаты. Полифосфаты щелочных металлов находят свое применение как компонент зубных паст, удобрений, а также как пищевая добавка (Е 452). В качестве биоматериалов полифосфаты практически не были изучены. Целесообразным нам кажется сочетание ГАП (как наполнителя) и полифосфатов калия (как матрицы) в композиционном материале.

Цель нашей работы – изучение фазовых превращений в системе ГАП – дигидрофосфат калия (прекурсор полифосфатов калия).

В ходе работы были исследованы смеси ГАП и $\text{KН}_2\text{PО}_4$ в различных соотношениях и образцы на их основе. Образцы представляли собой таблетки (диаметр 12 мм, толщина 3 мм), спрессованные мануально на цилиндрической пресс-форме. Образцы подвергались обжигу в муфельной печи при температурах 400, 500, 600, 700, 800 °С в течение 2,5 ч (скорость нагрева 5 °С/мин, охлаждение в печи). Также производился обжиг при температуре 850 °С в течение 2,5 ч, после чего образцы подвергались закалке на воздухе для дальнейшего определения температуры стеклования указанных систем. Отожженные образцы исследовались методом РФА (Rigaku) и ДСК (Perkin Elmer Pirys).

При исследовании образцов методом ДСК было обнаружено, что повышение доли ГАП в исходной порошковой смеси вызывает повышение температур стеклования и плавления исследуемых систем. Данные РФА показали, что материал содержит фазы ГАП, полифосфатов калия, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{CaP}_2\text{O}_7$.

Таким образом, в ходе работы были изучены физико-химические трансформации системы ГАП – $\text{KН}_2\text{PО}_4$, а также был получен многофазный материал, содержащий биорезорбируемые фазы полифосфатов и пирофосфатов в различных соотношениях.

ПОИСК НОВЫХ СЛОЖНЫХ ТЕЛЛУРИТ ГАЛОГЕНИДОВ СТРОНЦИЯ

Силич Константин Александрович

Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3

Одной из актуальных проблем современной неорганической химии является создание основ дизайна и направленного синтеза кристаллических фаз с «открытой» структурой, содержащей полости, каналы и т.п. Своим выдвиганием на передний план исследований кристаллы с такой структурой обязаны не только необычностью своей кристаллохимии, но и важными в прикладном отношении свойствами. В качестве эффективных «химических ножниц» каркасных структур рассматриваются неподеленные электронные пары таких катионов как Te^{4+} , Se^{4+} , V^{3+} , а также низкокоординационные галогенид анионы. Исходя из этих постулатов, мы проводим систематический поиск новых селенит-, теллуриг галогенидных производных.

В данной работе мы сообщаем о получении двух новых теллуриг галогенидов стронция $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), поиске фаз общего состава $\text{Sr}_{3-x}\text{M}_x\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$.

Монофазный $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ получен отжигом стехиометрической смеси оксидов стронция, теллура и хлорида стронция в вакуумированной кварцевой ампуле или в платиновом тигле при 660°C в течение 6 суток. Бромидный аналог получали в аналогичных условиях, однако конечный продукт содержал небольшое количество примесных фаз. По данным ДТГ анализа оба соединения устойчивы при нагревании на воздухе вплоть до 750°C . Решение структуры $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ осуществлено на монофазном поликристаллическом образце, используя структурные данные для $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ (программа GSAS). $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ принадлежит к кубической сингонии ($F d\bar{3}m$, $a = 15.93627(8)\text{Å}$), структурный тип $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$. До настоящей работы данный тип был представлен только родоначальником семейства.

Полиэдр SrO_6Cl_3 построен из гексагонального основания, образованного четырьмя атомами кислорода и двумя атомами хлора, дополняемого двумя шапочными атомами кислорода с одной стороны основания и одним шапочным атомом хлора – с другой. Каждый полиэдр обобщает свои треугольные грани с восемью другими девятивершинниками, формируя каркас, в котором возникают сквозные каналы, в которых размещены атомы хлора, а вдоль стенок – атомы теллура. Последние образуют химические связи только с атомами кислорода, с которыми они формируют типичную для Te(IV) конфигурацию тригональной пирамиды TeO_3 . Описанные пирамиды не состыкуются между собой, но обобщают вершины своих кислородных оснований с вершинами полиэдров SrO_6Cl_3 . Наблюдаемые в ИК спектре $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ полосы поглощения могут быть отнесены к колебаниям $\nu(\text{Te} - \text{O})$ или к колебаниям $\nu(\text{Te} - \text{O} - \text{Sr})$. Имеющаяся рентгеновская характеристика $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Br}_2$ дает основание отнести его также к структурному типу $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$.

С целью выявления влияния природы катиона на структуру кристалла, проведен отжиг смесей общей композиции $\text{Ca}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ и $\text{Sr}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Te}_2\text{O}_6\text{X}_2$, где $x = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$. Отжиг проводили в условиях получения $\text{Sr}_3\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$. В случае системы $\text{Sr}_{3-x}\text{Pb}_x\text{Te}_2\text{O}_6\text{Cl}_2$ конечный продукт отжига представлял собой смесь описанного выше нового соединения стронция и неизвестной фазы (фаз). В остальных случаях рентгенограммы отожженных образцов не могли быть соотнесены с какой-либо из известных фаз в соответствующих системах. Таким образом, по имеющимся на сегодняшний день данным кубическая фаза тестируемой стехиометрии формируется только барием и стронцием.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СУБМИКРОННЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ ПЛОЩАДИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Смирнов Е.А.¹, Челпанов В.И.¹, Матвеева М.А.¹, Гаршиев А.В.¹

¹19991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Материалы на основе микросфер диоксида титана являются перспективными сорбентами для применения в высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), а также могут быть использованы при создании высококонтрастных фотонных кристаллов со структурой прямого опала. Поэтому, наиболее важно, в процессе синтеза сфер, контролировать: монодисперсность, сферичность, а также активность поверхности микрочастиц. Обычно, синтез субмикронных сфер осуществляют в процессе реакции контролируемого гидролиза алкоксидов титана $Ti(OR)_4$, где R = Et, Pr, iPr, nBu, в неводных растворителях. Свойства продуктов, реакции гидролиза этих солей титана зависят от таких параметров как: температура, соотношения концентраций соли титана и воды, скорости перемешивания, масштабного фактора и т.д. Для управления реакцией гидролиза представляется интересным использовать течение Куэтта-Тейлора, возникающее между двумя соосно вращающимися цилиндрами.

В настоящей работе нами предложен простой и дешёвый метод синтеза микросфер диоксида титана для применения в ВЭЖХ в качестве сорбента на основе течения Куэтта-Тейлора. Синтезированные частицы были проанализированы методами РЭМ, ПЭМ, АСМ, РФА, МДС, ТГА, а их химическая стабильность исследована с помощью МС-ИСП.

По данным РЭМ в ходе реакции гидролиза н-бутидата титана образуются сферические частицы размером от 100 до 1500 нм и среднеквадратичным отклонением (PDI) по данным МДС от 6% до 20%, соответственно (Рис.1). При этом микросферы после сушки на воздухе при комнатной температуре не содержат значительных количеств (<1%) н-бутилового и этилового спиртов, что подтверждается ИК-спектроскопией. По данным ТГА был рассчитан состав получаемого продукта гидролиза – $TiO(OH)_2 \cdot 0,4nH_2O$. Измеренная с помощью АСМ микротвёрдость микросфер диоксида титана почти в 2 раза выше, чем у диоксида кремния – на сегодняшний день самого популярного наполнителя хроматографических колонок, и лишь на 25% ниже твёрдости полистирольных микросфер (Рис.2). При этом по данным МС-ИСП указанный материал проявляет исключительную химическую устойчивость в широком интервале рН.

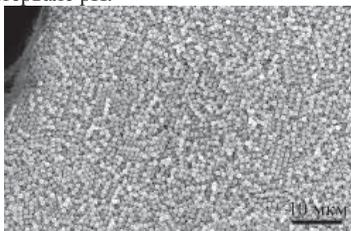


Рис. 1. Микросферы диоксида титана ($\langle d \rangle = 1020 \pm 40$ нм).

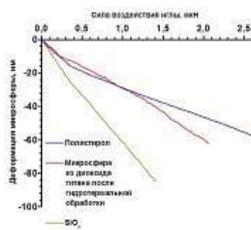


Рис. 2. Наноиндентирование микросфер диоксида титана.

ФАЗЫ LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) И ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Стафеева В.С., Панин Р.В., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Одним из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) наряду с коммерчески используемым LiCoO_2 является LiFePO_4 со структурой оливина. К числу его достоинств по сравнению с LiCoO_2 относятся обратимость процессов интеркаляции-деинтеркаляции лития и высокая устойчивость к циклированию. Эти качества обусловлены структурой соединения, в которой октаэдры FeO_6 связаны с тетраэдрами $-\text{PO}_4$ и образуют единый трехмерный каркас. Однако к недостаткам LiFePO_4 можно отнести низкую электропроводность и низкий рабочий потенциал. Поэтому актуальной является задача поиска новых катодных материалов с каркасной структурой. В частности, в качестве перспективных катодных материалов для ЛИА можно рассматривать сложные бораты лития и переходных металлов LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$), т.к. бораты обладают наибольшей теоретической емкостью среди соединений с анионными группировками ($-\text{PO}_4$, $-\text{SO}_4$, $-\text{SiO}_4$, $-\text{BO}_3$).

Нами были оптимизированы условия синтеза образцов LiMBO_3 ($M = \text{Mn, Fe, Co}$) – как чистых веществ, так и композитов LiMBO_3/C с углеродной добавкой, призванной улучшить электропроводность материалов. В качестве источника углерода использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ), лимонную кислоту и сажу, добавленные в различных пропорциях к смеси исходных веществ.

Представляет интерес также изучение твердых растворов $\text{Li}(M_1)_x(M_2)_{1-x}\text{BO}_3$ с замещением в подрешетке переходного металла. Во-первых, предполагается, что сочетание в структуре нескольких катионов d-металлов позволит варьировать значение потенциала катодного материала. Во-вторых, LiMBO_3 ($M = \text{Fe, Co}$) и LiMnBO_3 принадлежат к разным структурным типам, и образование твердых растворов на их основе неочевидно и еще не было изучено.

Для получения данных твердых растворов были использованы три метода синтеза: керамический с механической активацией; использование в качестве прекурсоров смешанных оксалатов, впервые синтезированных соосаждением из раствора; и метод сублимационной сушки. Особенно эффективным для решения поставленных задач оказался метод сублимационной сушки, при помощи которого были получены однофазные образцы твердого раствора $\text{LiMn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{BO}_3$ со структурой LiFeBO_3 . Все полученные образцы были исследованы методами РФА и СЭМ. В настоящее время планируется также проведение электрохимических измерений.

Авторы выражают благодарность в.н.с. О.А. Шляхтину, с.н.с. Ю.А. Великодному и н.с. О.А. Дрожжину за содействие в выполнении работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 1003-00970-а).

ВЫБОР УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ БАЗАЛЬТОВЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЩЕЛОЧЕСТОЙКОСТИ

Судьин В.В.^а, Меледин А.А.^б, Гаршев А.В.^б, Кнотько А.В.^а

^аХимический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы

^бФакультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы

Одно из перспективных направлений использования базальтовых стекол – армирующая волокнистая фаза в современных строительных композитах типа стеклофибробетонов, фибробетонов и наполненных асфальтобетонов. Основная проблема, возникающая при эксплуатации подобных материалов – низкая долговечность стекла, работающего в агрессивной химической среде (щелочных цементных растворах), 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. Задачей работы является определение условий обработки штапельных базальтовых волокон для улучшения их щелочестойкости.

На основе предыдущих работ [1] были сделаны выводы о том, что повысить щелочестойкость волокон можно, обогатив их поверхность ионами натрия. В качестве методов обработки были выбраны окислительный отжиг на воздухе [2] с варьированием времени и температуры обработки, а так же ионный обмен, осуществляемый при помощи вымачивания волокон в буферных растворах, с различным рН, содержащих ионы натрия. Исследование полученных образцов проводилось методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа механическими испытаниями на диаметрально сжатие.

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

В дальнейшем планируется создание композитных материалов на основе полученных волокон, их механические испытания и выбор оптимального метода их обработки, включая окислительную и ионообменную обработку поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 10-08-01143а, гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МК-4910.2009., ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»

Литература

1. А.В. Кнотько, В.И. Путляев, А.В. Гаршев, Е.А. Пустовгар. *Кровельные и изоляционные материалы*, 2007, №6, 52.
2. R. F. Cooper, J. B Fanselow., D. B Poker. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, **60**, 3253

СИНТЕЗ ПРОВОДЯЩИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАССИВОВ НАНОСТЕРЖНЕЙ ОКСИДА ЦИНКА

Трошин Алексей Владимирович

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Получение полупроводников методами «мягкой химии», без использования высоких температур или давлений, стало актуальным в связи с развитием нанотехнологий, позволяющих использовать частицы размером менее 100 нм для создания различных устройств. Оксид цинка является широкозонным полупроводником, кристаллы которого можно получить из раствора при комнатной температуре. В силу полярной кристаллической структуры ZnO выращенные кристаллы имеют обычно продолговатую форму с центральной осью, параллельной полярной оси *c* цинкита. Поэтому учеными было предложено осаждать оксид на подложку в виде массива одинаково ориентированных стержнеобразных нанокристаллов, который способен выполнять функцию одного из слоев в солнечных батареях, светодиодах, полевых транзисторах и др.

Целью настоящей работы является установление взаимосвязи между условиями синтеза наностержней оксида цинка и их морфологией, люминесцентными и транспортными свойствами.

Методом химического осаждения при температуре 110°C синтезированы наностержни оксида цинка на подложках из кремния и стекла. Для синтеза использовали растворы этилендиамина и ацетата цинка. По данным сканирующей электронной микроскопии средний диаметр наностержней возрастает от 50 до 500 нм при изменении концентрации ацетата цинка в растворе соответственно от 0.2 моль/л до 0.8 моль/л. Синтезы при различных pH показали, что в более кислом растворе диаметр стержней увеличивается, а длина практически не изменяется. Из данных рентгеновской дифракции следует, что все полученные образцы имеют структуру цинкита (карточка 36-1451). Интенсивность пика 002 по отношению к пикам 100 и 101 значительно выше в сравнении с данными картотеки PCPDF, что говорит о преимущественной ориентации оси *c* (002) стержней перпендикулярно поверхности подложки.

Полученный материал обладает экситонной люминесценцией в ближней УФ – области (380 нм), а также имеет широкий максимум в видимом диапазоне волн, связанный с наличием глубоких дефектных уровней.

На наностержни, осажденные на подложке из стекла, термическим напылением нанесены контакты из индия и сняты вольт-амперные характеристики. Полученные зависимости подчиняются закону Ома и соответствуют удельному сопротивлению около 10 Ом·см в направлении, перпендикулярном оси наностержня. Отжиг образца при 200°C приводит к увеличению электрического сопротивления и исчезновению широкого пика люминесценции в видимой области.

КАЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВЫХ ФАЗ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛА ИЗ РАСТВОРА.

Тумкин И.И., Кочемировский В.А.

СПбГУ, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр.,26

Лазерно-индуцированное осаждение металла из раствора - метод, основанный на протекающей в локальном объеме раствора в фокусе луча лазера химической реакции восстановления металла, приводящей к осаждению последнего на поверхности диэлектрической подложки. Для проведения процесса металлизации используется реакция автокаталитического осаждения меди из раствора.

Одной из нерешенных технических проблем, препятствующих практическому применению метода ЛОМР является эффект образования газовых пузырьков в области облучения диэлектрической подложки пятном фокусировки лазерного луча. Образование газовых пузырей на пути лазерного луча приводит к его расфокусировке, в результате чего процесс осаждения металла из раствора неуправляемо прерывается или начинает идти в зоне преломленного или отраженного излучения (рис.1)

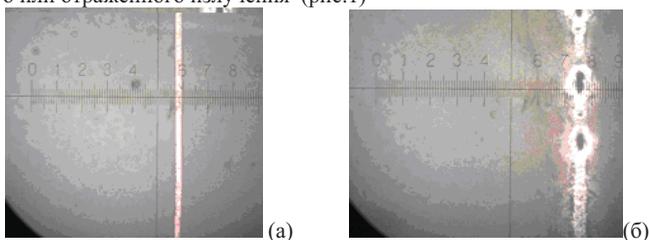


Рис.1. Медные дорожки, полученные методом лазерно-индуцированного осаждения из раствора. (а) - осаждение без образования газовых пузырей, (б)– осаждение с образованием газовых пузырей.

При этом на осаждаемой металлической структуре образуются разрывы, размытые края, области с неудовлетворительной морфологией, «картины» локальных потоков конвекции раствора.

В ряде работ негативное влияние газовой выделения предлагалось уменьшить путем многократного сканирования или путем варьирования мощности лазерного излучения и изменения геометрии облучения подложки. Знание истинного состава газовых фаз может позволить химически связать выделяющийся газ путем введения в раствор новых компонентов или подобрать условия осаждения, при которых выделение газа не будет происходить.

Изучен процесс образования газовых фаз при лазерно-индуцированном осаждении меди. По результатам масс-спектрометрического изучения состава пара над поверхностью автокаталитического раствора установлено, что в системе образуется 2 типа газовых фаз, содержащих водород и оксиды углерода. Факт термического разложения органических компонентов в растворе под воздействием лазерного излучения подтвержден ПМР - анализом растворов, использовавшихся в процессе лазерного осаждения меди.

Работа выполнена при поддержке гранта УМНИК Фонда Содействия Развитию МФП НТС.

ИЗУЧЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ВИСМУТА В СИСТЕМАХ СТЁКОЛ СОСТАВОВ $x\text{Bi}_2\text{O}_3*(100-x)\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 2; 20$)

Усович О.В., Трусов Л.А., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д.

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

Стёкла в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ обладают низкими температурами плавления ($600 - 800^\circ\text{C}$), широкой областью стеклования, высокими показателями преломления ($1.9 - 2.3$), а также проявляют нелинейные оптические свойства, что делает их перспективными материалами для оптоэлектроники [1]. В висмут-содержащих стёклах при низкой концентрации висмута наблюдается люминесценция в видимой области ($400 - 600$ нм). В настоящее время большое внимание уделяется недавно обнаруженной в ряде висмут-содержащих стёкол широкой полосе люминесценции в ближней ИК-области ($1100 - 1400$ нм) [2], которая интересна в связи с остро стоящей проблемой освоения второго телекоммуникационного окна прозрачности [3]. Однако до сих пор природа люминесцентных центров в висмут-содержащих стёклах не ясна.

В настоящей работе были изучены стёкла составов $x\text{Bi}_2\text{O}_3*(100-x)\text{V}_2\text{O}_5$ ($x = 2; 20$). Данные стёкла были получены методом закалки расплава. Цвет образцов сильно зависит от температуры расплава: бледно-жёлтый при 1000°C , розовый при $1100 - 1200^\circ\text{C}$ и темно-коричневый при $1300 - 1400^\circ\text{C}$ (для $x = 20$). Окраска стёкол связана с химической природой висмута в образцах. Потемнение стёкла как правило связывают с образованием наночастиц металлургического висмута [4].

Образцы были исследованы оптическими методами (спектры диффузного отражения, ИК-спектроскопия), методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, EXAFS-спектроскопией, ДТА. Также была изучена люминесценция в широком диапазоне (от видимой до ИК - области). ДТА показал температуры стеклования в области 450°C и широкий интервал стабильности стеклообразного состояния (около 150°C). Для стёкол состава $2\text{Bi}_2\text{O}_3*98\text{V}_2\text{O}_5$ наблюдается люминесценция в области $900\text{-}1100$ нм, а для $20\text{Bi}_2\text{O}_3*80\text{V}_2\text{O}_5$ в области $400\text{-}500$ нм. В образцах темного цвета люминесценция не наблюдается. Анализ методом XANES показал, что в образцах стёкол преобладает висмут в степени окисления $3+$.

Литература

1. P. Becker, *Cryst. Res. Technol.* 2003, **38**, 1, 74.
2. Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, *Appl. Phys. Lett.* 2003, **82**, 19, 3325.
3. Л. И. Булатов, В. М. Машинский, В. В. Двойрин, *Журнал радиоэлектроники* 2009, **3**, 1.
4. S. Khonthon et al., *Optical Materials* 2009, **31**, 1264.

КОМПЛЕКС ЦИНКА С РЕКОРДНО СИНЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДОВ

Уточникова В.В.[§], Котова О.В.[§], Цымбаренко Д.М.[§], Нелюбина Ю.В.[€], Кузьмина Н.П.[§]

[§] МГУ им. М.В. Ломоносова, 111992, Москва, Ленинские горы, д. 1
[€] ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, 119334, Москва, ул. Вавилова, д. 28

Основной проблемой при создании органических светоизлучающих диодов (ОСИД) и светодиодных белых излучателей сегодня является получение синих люминофоров. Для решения этой проблемы эффективным является использование координационных соединений цинка с основаниями Шиффа, поскольку в этом случае возможно целенаправленно изменять оптические свойства, варьируя состав лиганда, и кроме того, эти соединения недороги и обладают стабильной во времени люминесценцией. В нашей работе для поиска эффективных синих люминофоров на основе комплекса цинка мы рассмотрели ряд соединений с 2-(тозиламино)бензильден-N-алкил(арил,гетарил) аминатными лигандами (HL) (Рис. 1, а), где **R** = фенил (HL¹), нафтил (HL²), *i*-пропил (HL³), *n*-метоксифенил (HL⁴) и 1,2,4-триазил (HL⁵). Были синтезированы и охарактеризованы координационные соединения цинка со всеми выбранными лигандами и выявлена зависимость длины волны люминесценции от заместителя **R**, которая показала, что длины волн люминесценции комплексов с арильными заместителями близки и лежат в диапазоне от 460 нм (ZnL²) до 480 нм (ZnL¹), тогда как длина волны люминесценции комплекса с лигандом с алкильным заместителем ZnL³ заметно ниже и составляет 423 нм.

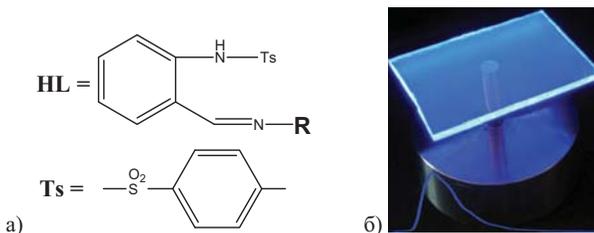


Рис. 1. а) Структурная формула выбранных лигандов б) Фотолюминесценция пленки комплекса ZnL³

Именно соединения ZnL³ было выбрано как материал для ОСИД, была решена его структура и проведено квантово-химическое моделирование методом TD DFT с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP, которое позволило выявить связь гипсохромного сдвига люминесценции и состава лиганда. Кроме того, введение иона цинка по данным рентгеноструктурного анализа приводит к нарушению π-стекинга и дополнительному сдвигу люминесценции в синюю область.

На основе комплекса ZnL³ был создан ОСИД со структурой стекло/ITO/PEDOT:PSS/PVK:ZnL³/Yb, который продемонстрировал люминесценцию в синей области при напряжении выше 5.6 В.

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SnO₂ ДЛЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ С ВЫСОКОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ К АММИАКУ

Варечкина Елена Николаевна^а

*^а119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах.*

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

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

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

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

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия № 10229.

НАНЕСЕНИЕ ТОНКИХ СЛОЕВ Y_2O_3 ИЗ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОРГАНЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

Королёв В.В.^а, Ибрагимов С.А.^б

^аФакультет наук о материалах, МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1, строение 3, 119991

^бЗАО Суперокс, Ильинское шоссе 9, Архангельское, Красногорский район, 143420.

В настоящее время большой интерес представляют тонкопленочные материалы на основе оксидов РЗЭ. Они находят широкое применение как материалы для транзисторов в микросхемах, в качестве сцинтилляторов, а также их активно применяют в качестве буферных слоев ВТСП лент II-го поколения. В ряду оксидов РЗЭ параметр элементарной ячейки изменяется в широких пределах, что крайне важно, с точки зрения эпитаксиальных отношений в системе буфер-ВТСП.

Одним из важнейших вопросов является выбор метода нанесения оксидного буферного слоя. В нашей работе мы используем метод CSD – Chemical Solution Deposition (осаждение из раствора). В основе метода лежит нанесение прекурсора на подложку с последующим его разложением. Затем полученная аморфная оксидная плёнка подвергается текстурообразующему отжигу. Метод позволяет легко и точно варьировать состав и свойства прекурсоров путём введения различных органических и неорганических добавок в раствор, при этом этот метод не требует использования высокого вакуума и высоких температур отжига, которые необходимы в физических методах. Также следует отметить, что использование MO CSD позволяет существенно снизить цену конечного продукта.

Целью данной работы являлось получение эпитаксиальных слоев Y_2O_3 на текстурированных подложках MgO (001) и изучение возможности их допирования различными соединениями. Y_2O_3 является одним из наиболее широко используемых буферов в ВТСП 2G. Это обусловлено соразмерностью решёток Y_2O_3 , MgO и YBCO (рассогласование параметров элементарных ячеек не превосходит 7%), а также химической инертностью Y_2O_3 по отношению к этим материалам.

В качестве растворителя были выбраны диглим и смесь диглим – моноэтаноламин.¹ Иттрий вводился в прекурсор в форме нитрата или нитрата – ацетата, поскольку эти соли имеют хорошую растворимость в означенных растворителях, а также легко разлагаются до оксидов при невысоких температурах. Концентрации варьировались в пределах 0.1-0.3 М. Нанесение проводилось методами spin-coating и dip-coating. В качестве подложек использовались монокристаллический MgO и Ni-Cr-W/MgO (Superox Company). Помимо нанесения чистого оксида иттрия мы допировали этот буферный слой различными флюсами (PbO и Bi_2O_3). Также в раствор вводился $Sr(CF_3CO_2)_2$ в надежде уменьшить рассогласование параметров между MgO и Y_2O_3 .²

По данным РФА, нами были получены ряд пленок оксида иттрия с преимущественной ориентацией (001), но в большинстве случаев не наблюдалось in-plane ориентации. По данным EDX эксперименты по допированию флюсами были успешными (в конечных продуктах отсутствовали Bi и Pb). Также добавление $Sr(CF_3CO_2)_2$ приводило к получению Y_2O_3 с хорошей ориентацией в плоскости. Однако полученная плёнка была неоднородной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 080301012.

Литература

1. Kuzmina N. P., Ibragimov S. A., Makarevich A. M., Martynova I. A., Kharchenko A. V., Korolev V. V., Kardashov S. V., *Chem. Mat.*, ASAP
2. Andrey V. Blednov, Oleg Yu. Gorbenko, Sergey V. Samoilenkov, Vadim A. Amelichev, Vasilii A. Lebedev, Kirill S. Napolskii and Andrey R. Kaul, *Chem. Mat.*, **2010**, **22** (1), pp 175–185

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЗАПОЛНЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ МЕДИ И СЕРЕБРА

Вербицкий Н.И. Елисеев А.А. Вячеславов А.С.

119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах

Несмотря на разнообразие свойств, проявляемых одностенными углеродными нанотрубками (ОСНТ) с различной хиральностью и диаметром, особый интерес представляет возможность контролируемого изменения их свойств в результате интеркалирования различных соединений во внутренние каналы ОСНТ. При этом изменяются свойства как самой нанотрубки, так и вводимого соединения X в результате образования *нанокомпозита «X@ОСНТ»*. Описанный подход, основанный на эффекте переноса заряда при введении в каналы одностенных нанотрубок электрон-донорных или акцепторных соединений (металлов, полупроводников, диэлектриков) позволяет управлять электронной структурой ОСНТ, что открывает возможность использования нанокомпозитов «X@ОСНТ» в качестве элементов электроники нового поколения (элементы памяти, полевые транзисторы).

Настоящая работа была посвящена синтезу нанокомпозитов, содержащих во внутренних каналах ОСНТ одномерные кристаллы халькогенидов серебра и меди и исследованию электронных свойств полученных нанокомпозитов. Синтез осуществлялся по так называемой «капиллярной методике» основанной на смачивании предварительно открытых ОСНТ расплавом внедряемого вещества [1,2]. Данные высокоразрешающей электронной микроскопии подтверждают равномерное заполнение одностенных углеродных нанотрубок по всей длине и формирование монокристалла внедряемого вещества во внутреннем канале ОСНТ.

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

В ходе данной работы были исследованы взаимодействия ОСНТ и внедренного монокристалла X, входящего в состав нанокомпозита «X@ОСНТ». Спектроскопия оптического поглощения выявила исчезновения перехода между первыми сингулярностями Ван-Хова, что вызвано эффективным переносом заряда между стенками ОСНТ и внедренным кристаллом. Исследования электронной структура методом рамановской спектроскопии при приложении разности потенциалов позволили обобщить результаты, полученные другими методами (HRTEM, XPS, EXAFS, оптическая спектроскопия, спектроскопия когерентного рассеяния) в рамках единой концепции [3].

Работа проводится при поддержке Министерства образования и науки (гос. контракт П820).

Литература

1. M.V. Chernysheva, E.A. Kiseleva, N.I. Verbitskii et al. *Physica E*, 2008, **40**, 7, pp 2283-2288
2. A.A. Eliseev, M.V. Chernysheva, N.I. Verbitskii et al. *Chem. Mater.*, 2009, **21** (21), pp 5001–5003
3. A.A. Eliseev, L.V. Yashina, M.M. Brzhezinskaya, M.V. Chernysheva, M.V. Kharlamova, N.I. Verbitsky, A.V. Lukashin, N.A. Kiselev, A.S. Kumskov, R.M. Zakalyuhin, J.L. Hutchison, B. Freitag, A.S. Vinogradov. *Carbon*, 2010, **48**, 10, pp 2708-2721

НОВЫЕ МОЛИБДЕН- И ВОЛЬФРАМ- СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

Вишнякова В.В.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119992, Москва, Россия, e-mail: varvar_213@mail.ru

Твердоокисленные топливные элементы (ТОТЭ) рассматриваются в настоящий момент в качестве одного из альтернативных традиционным источникам энергии. Благодаря использованию высоких рабочих температур (700-1000°C), ТОТЭ не требуют применения дорогих катализаторов на основе металлов платиновой группы. В качестве основных материалов компонентов ТОТЭ в настоящий момент используются $(La,Sr)MnO_3$ (LSM) (катод), $(Zr,Y)O_2$ (YSZ) (электролит) и кермет Ni-YSZ в качестве анода. Кермет Ni-YSZ имеет следующие основные недостатки. Во-первых, высокая чувствительность к чистоте используемого водорода, в частности, к присутствию серосодержащих примесей. Во-вторых, присутствующий в кермете никель катализирует образование углерода на аноде поверхности анода, что приводит к существенному ухудшению характеристик ТОТЭ при использовании углерод-содержащего топлива. Поэтому в мире проводятся активные исследования по поиску новых однофазных анодных материалов. Недавнее открытие инертных по отношению к сере анодов на основе Sr_2MoMgO_6 и Sr_2MnMgO_6 открывает перспективные возможности поиска новых материалов на основе молибденсодержащих перовскитов [1].

Целью настоящей работы является синтез, изучение кристаллической структуры и термомеханических свойств новых перовскитоподобных молибден- и вольфрам- содержащих оксидов $La_2M(M^{I}_{1/4}M^{II}_{3/4})O_6$, где $M=Cr, Ga, M^I=Mo, W, M^{II}=Mg, Ni, Zn, Cu$, а также кислород-дефицитных перовскитов $La_2GaMe_{0.75+x}W(Mo)_{0.25-x}O_{6-2x}$ ($Me=Mg, Ni$), $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$.

Синтез соединений $La_2M(M^{I}_{1/4}M^{II}_{3/4})O_6$, где $M=Cr, Ga, M^I=Mo, W, M^{II}=Mg, Ni, Zn, Cu$ проводился при отжиге на воздухе стехиометрических смесей исходных оксидов при 1100-1400°C в течение 24-48 часов. Получены новые оксиды $La_2Ga(M^{I}_{1/4}M^{II}_{3/4})O_6$, где $M^I=Mo, W, M^{II}=Mg, Ni$; $La_2Cr(M^{I}_{1/4}M^{II}_{3/4})O_6$, где $M^I=Mo, W, M^{II}=Mg, Cu$ и определены их кристаллические структуры и термомеханические свойства. С целью изучения возможности получения кислород-дефицитных перовскитов на основе новых фаз, был проведен синтез образцов $La_2GaMe_{0.75+x}W(Mo)_{0.25-x}O_{6-2x}$ ($Me=Mg, Ni$), $x=0.05, 0.1, 0.15, 0.2$ с варьируемым содержанием кислорода, изучены их кристаллические структуры и термомеханические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 08-03-00919.

Литература

1. Y.H.Huang, R.I.Dass, Z.L.Xing, J.B.Goodenough, *Science* 2006, **312**, 254.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{LaO}_x\text{-VO}_{1,5}\text{-MnO}_{1,5}$

Визгалов В.А., Васильев А.В.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова,
Факультет Наук о Материалах

Манганиты лантана-стронция, а также композиты на их основе являются одними из наиболее перспективных магнитных материалов в таких областях применения как сенсоры линейного и углового перемещения¹, магнитные головки для жестких дисков и т.д. Однако, фазовые равновесия в системе $\text{LaO}_{1,5}\text{-VO}_{1,5}\text{-MnO}_x$ не изучены, не говоря о системе с большим числом компонентов $\text{LaO}_{1,5}\text{-SrO-VO}_{1,5}\text{-MnO}_x$.

Для построения фазовой диаграммы нами был проведен ряд синтезов образцов в системе $\text{LaO}_{1,5}\text{-VO}_{1,5}\text{-MnO}_x$ с номинальными составами $\{\text{LaMnO}_3 \cdot x\text{V}_2\text{O}_3\}$ и $\{\text{LaMnO}_3 \cdot x\text{LaVO}_3\}$.

Синтез проводилось методом кристаллизации из аморфизованного образца. В качестве прекурсоров использовались La_2O_3 , Mn_2O_3 , H_3VO_3 . Стехиометричную смесь прекурсоров перетирали в ступке, и подвергали предварительной термообработке при температуре 300°C в течении 4 часов. После чего, прессовали в таблетки при помощи прессы с усилием 2000 кг/см^2 . Полученные таблетки плавил при помощи плазматрона и закалялись между вращающимися стальными валками. Аморфизованные образцы подвергались термообработке при температуре 800°C в течении различных промежутков времени.

Синтезированные образцы стеклокерамики исследовались методом РФА, с целью установления фазового состава.

Изотермический отжиг образцов с номинальным составом $\{\text{LaMnO}_3 \cdot x\text{V}_2\text{O}_3\}$ приводил к формированию бората лантана, оксида марганца, но не манганита лантана. В случае же образцов с номинальным составом $\{\text{LaMnO}_3 \cdot x\text{LaVO}_3\}$ были обнаружены фазы манганита и бората лантана, а также неизвестная фаза, содержание которой в смеси увеличивалось с увеличением доли бората лантана в номинальном составе образца.

Таким образом, было показано наличие в системе $\text{LaO}_{1,5}\text{-VO}_{1,5}\text{-MnO}_x$ области сосуществования фаз манганита и бората лантана.

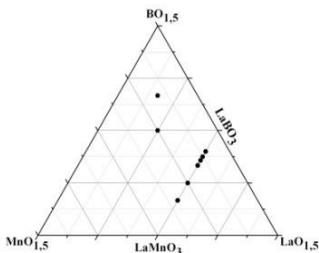


Рис. 1. Изучаемый срез фазовой диаграммы $\text{LaO}_{1,5}\text{-VO}_{1,5}\text{-MnO}_x$ при температуре 800°C

Литература

1. О.Ю. Горбенко, А.А. Босак. Магнетосопротивление манганитов в слабых магнитных полях и его применение. Сенсор, 2002, 2, с. 28-44

АТОМНАЯ ГЕОМЕТРИЯ, ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И ФОТОЭЛЕКТРОННЫЙ СПЕКТР GaTe

Волыхов Андрей Александрович

119991, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 73, факультет наук о материалах МГУ

Полупроводниковые материалы $A^{III}B^{VI}$, такие как InSe, GaSe, GaS и GaTe, привлекают большое внимание исследователей в последние годы в связи как с интересными оптическими и электронными свойствами, так и уникальной анизотропией. InSe, GaSe и GaS обладают гексагональной структурой слоёв, внутри которых действуют прочные ковалентные силы. Теллурид галлия выделяется среди этих соединений низкосимметричной структурой слоя (пространственная группа GaTe – $C2/m$).

В настоящей работе чистая поверхность скола (1 0 -2) монокристаллов GaTe, выращенных по методу Бриджмена, исследована при помощи РФЭС, УФЭС с угловым разрешением, ДМЭ, СТМ.

Изображения ДМЭ, полученные при 298-450 К, а также изображения СТМ подтверждают моноклинную структуру поверхности, вопреки имеющимся в литературе сведениям о частичном фазовом переходе в гексагональную структуру [1]. Варьируя условия СТМ, удаётся визуализировать отдельно подрешётки галлия и теллура, а также их суперпозицию. Расположение атомов отвечает объёмной структуре.

При помощи УФЭС с угловым разрешением, выполненной с использованием синхротронного излучения в центре BESSY II, получены изображения структуры валентной зоны по главным направлениям зоны Бриллюэна. Сопоставление результатов с приведёнными в литературе данными квантово-химического моделирования электронной структуры объёмного материала [2] показывает отсутствие существенных поверхностных эффектов.

Выполнен квантово-химический расчёт плотности состояний в валентной зоне при помощи кластерного подхода (кластеры до 140 атомов) с применением теории функционала плотности с гибридным функционалом плотности B3LYP и двухэкспонентным базисом LanL2DZ. Полученные результаты хорошо согласуются с экспериментальными фотоэлектронными данными и позволяют идентифицировать особенности спектра.

На основании положения остовных фотоэлектронных и Оже-линий в РФЭ-спектрах установлены химсдвиги галлия и теллура и вклады в химсдвиги начального и конечного состояния (при помощи концепции Оже-параметра). Результаты сопоставлены с полученными из квантово-химического моделирования значениями электростатических потенциалов, моделирующих химсдвиг в приближении начального состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 08-03-00991-а).

Литература

1. O. A. Balitskii, B. Jaeckel, W. Jaegermann, *Phys. Lett. A* 2008, **372**, 3303.
2. A. Yamamoto, A. Syouji, T. Goto, E. Kulatov, K. Ohno, Y. Kawazoe, K. Uchida, N. Miura, *Phys. Rev. B* 2001, **64**, 035210.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСОАПАТИТА СТРОНЦИЯ, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ МЕДИ В ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ КАНАЛАХ, СООСАЖДЕНИЕМ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Зыкин М.А., Казин П.Е.

*119991, Россия, Москва, Ленинские Горы, МГУ им. М.В. Ломоносова,
Факультет наук о материалах*

Гидроксиапатит стронция, в котором гидроксид-ионы, расположенные в гексагональных каналах, были частично замещены на ионы меди, был впервые получен в 2001 году [1]. Данное соединение обладает интенсивной фиолетовой окраской, что позволяет применять его в качестве неорганического красителя. Однако твердофазный метод синтеза, используемый для получения этого вещества, является достаточно дорогим, что ограничивает применение медьсодержащего апатита. Целью данной работы была разработка метода получения данного соединения соосаждением из растворов прекурсоров.

Для получения гидроксиапатита стронция используется как твердофазный синтез, так и соосаждение из растворов [2], однако трудность представляло введение в апатит ионов меди. Кроме того, валентное состояние меди в этом соединении на данный момент не до конца изучено, поэтому интерес представляло введение меди в различных степенях окисления.

В ходе исследования был разработан метод получения апатита соосаждением растворов фосфата аммония и нитратов стронция и меди с последующим отжигом при 900°C в атмосфере кислорода. Перевод меди (II) в нерастворимое состояние был достигнут за счет изменения pH в ходе реакции. Осуществлялись попытки введения в структуру апатита меди (I) в виде раствора CuI в KI. Также была осуществлена попытка введения меди (III) за счет добавления в реакционную среду пероксодисульфата калия. Кроме того, варьировалась температура и атмосфера отжига полученных осадков.

Таким образом, удалось понизить температуру синтеза на 250°C при сохранении интенсивности окраски. Спектры диффузного отражения полученных образцов обладают типичной структурой с наличием двух ярко выраженных пиков поглощения. Кроме того, количество отжигов, необходимых для получения красителя, снижено с трех до одного, что существенно удешевляет процесс синтеза материала.

Литература

1. Kazin P.E., Karpov A.S., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003, **629**, 344.
2. T.S.B. Narasaraaju, D.E. Phebe, *J. Mater. Sci.* 1996, **31**, 1.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КВИНТИНИТА ИЗ КОВДОРСКОГО МАССИВА (КОЛЬСКИЙ П-ОВ, РОССИЯ)

Житова Е.С.¹, Золотарёв А.А.¹, Кривовичев С.В.¹, Яковенчук В.Н.²

¹ – Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Университетская наб. 7/9, 199034.

² – Геологический Институт Кольского Научного Центра при Академии Наук, Мурманская обл., Апатиты.

Квинтинит (Quintinite) $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ относится к классу слоистых двойных (СДГ) гидроксидов и имеет два описанных политипа квинтинит-2*H* и квинтинит-3*T*. Структура СДГ, и в частности квинтинита, состоит из заряженных положительно октаэдрических слоёв, между которыми расположены различные анионные группировки. В результате чего СДГ являются редким случаем анионных обменников, в связи с чем им иногда присваивают название «анионных глин». Как следствие, они широко используются в различных областях. В данной работе изучены образцы квинтинита с Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия).

В ходе кристаллохимического исследования был изучен образец квинтинита из Ковдорского массива (Кольский п-ов, Россия). Монокристалльная съемка проводилась на дифрактометре STOE IPDS II, оснащённом плоским детектором типа Image Plate. Для данного образца было проиндицировано 304 независимых рефлекса, структура была решена прямыми методами и уточнена до $R_I = 0.011$. Образец был проиндицирован в пространственной группе $C2/m$ с параметрами $a = 5.266(2)$, $b = 9.114(2)$, $c = 7.766(3)$ Å, $\beta = 103.170^\circ$, $V = 362.9(2)$ Å³. Изучение обратного пространства показало наличие слабых дискретных и рассеянных полос, которые чётко указывают на формирование 2-D сверхструктуры, благодаря Mg-Al упорядочению. Учёт при интегрировании слабых пиков при индицировании дифракционной картины даёт моноклинную *C*-центрированную ячейку.

Все известные слоистые двойные гидроксиды, состоящие из слоёв $[\text{M}^{2+}_n\text{M}^{3+}_m(\text{OH})_{2(m+n)}]^{m+}$ предположительно имеют либо тригональную (ромбоэдрическую), либо гексагональную симметрию. Исследованный нами политип является первым моноклинным для СДГ с двух- и трёхвалентными катионами.

Структура данного образца квинтинита состоит из упорядоченных гидроксидных слоёв и разупорядоченного межслоевого пространства. Элементарная ячейка состоит всего лишь из одного слоя, исходя из номенклатуры политипов, данный образец имеет название квинтинит-1*M* (один слой в моноклинной элементарной ячейке).

**РАБОТЫ, ПРИНИМАЮЩИЕ УЧАСТИЕ В КОНКУРСЕ ПО
ПРОГРАММЕ «Участник молодежного научно-инновационного
конкурса» («У.М.Н.И.К.»).**

	УЧАСТНИК	НАЗВАНИЕ ДОКЛАДА
1	Адаменков Александр Анатольевич	Рост из газовой фазы и исследование тонких пленок со структурой перовскита на (001) MgO
2	Балахонов Сергей Васильевич	Создание композита «вискеры/аэрогель» на основе оксидов ванадия как катода для литий-ионных аккумуляторов
3	Булдаков Дмитрий Алексеевич	Пленки анодного оксида алюминия как прототип мембран для проведения диализных процессов
4	Казин Алексей Павлович	Применение нанокристаллических ферритов NiXZn1-XFe2O4, для газовых сенсоров
5	Харченко Андрей Васильевич	Получение функциональных оксидных и фторидных пленок методом MO CSD для ВТСП кабелей второго поколения
6	Харин Александр Юрьевич	Получение и исследование кремниевых нанокристаллов как фотосенсибилизаторов генерации синглетного кислорода
7	Корнейчук Светлана Александровна	Резорбируемые материалы на основе порошков фосфатов кальция с соотношением Ca/P=1
8	Козьменкова Анна Ярославовна	Новые анизотропные наноструктурированные материалы на основе оксида ванадия для положительных электродов литий-ионных аккумуляторов
9	Кушнир Сергей Евгеньевич	Дихроизм в магнитных жидкостях на основе наночастиц гексаферрита стронция
10	Кушнир Алексей Евгеньевич	Влияние лимонной кислоты на магнитные свойства пиролизных образцов в системе La-Ag-Mn-O
11	Мойzych Михаил Евгеньевич	Получение текстурированных пленок кремния методом химического осаждения из газовой фазы
12	Низамов Тимур Радикович	Образование анизотропных наночастиц серебра в условиях полиольного синтеза
13	Петухов Илья Андреевич	Нанокристаллический SnO2, допированный сурьмой, для полупроводниковых газовых сенсоров
14	Саполетова Нина Александровна	Электрохимический дизайн опалоподобных структур
15	Щукин Александр Евгеньевич	Новый химический подход к газофазному осаждению эпитаксиальных пленок фторидов ЩЗЭ
16	Смирнов Евгений Алексеевич	Синтез и свойства субмикронных сферических частиц диоксида титана с высокими значениями площади удельной поверхности
17	Варечкина Елена Николаевна	Синтез нанокристаллических материалов на основе SnO2 для полупроводниковых газовых сенсоров с высокой чувствительностью к аммиаку
18	Вербицкий Николай Иванович	Исследование электронной структуры одностенных углеродных нанотрубок заполненных галогенидами меди и серебра
19	Вишнякова Варвара Владимировна	Новые молибден- и вольфрам- содержащие оксиды с перовскитоподобной структурой

МЕСТО ПРОВЕДЕНИЯ КОНФЕРЕНЦИИ

Конференция проводится в пансионате «**УНИВЕРСИТЕТСКИЙ**» МГУ им. М.В. Ломоносова, расположенного по адресу: Московская область, Одинцовский р-н, г. Звенигород п.о. Елочка, дер. Волково



Проезд на автомобиле

Минское шоссе: на 62 км в районе Кубинки направо, далее проездом через Старый Городок, Никольское, Троицкое и Рязань до дер. Волково.

Новорижское шоссе: на 48 км поворот направо на Звенигород. В Звенигороде по мосту пересечь Москва-реку, на первом перекрестке направо и далее проездом через Шихово, Луцино и Гигирево.

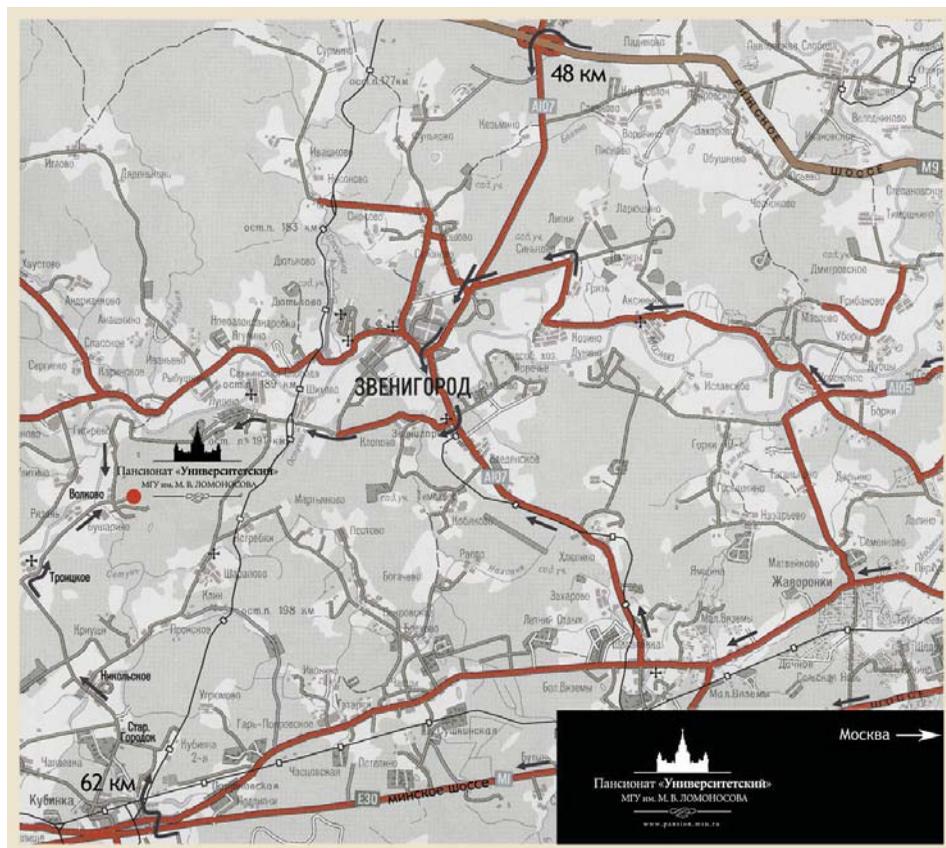
Рублево-Успенское шоссе: на 20 км поворот направо на Николину Гору, затем по указателям до Звенигорода. Далее до дер. Волково проездом через Шихово, Луцино и Гигирево.

Можайское шоссе: проездом через Одинцово до поста ГАИ в Малых Вязьмах. Затем направо на Звенигород. После ж/д станции Звенигород первый поворот налево, далее 19 км прямо до дер. Волково.

Проезд на общественном транспорте

От Белорусского вокзала до ж/д станции Звенигород. Далее на автобусе №24 до дер. Волково. Затем от кафе "Чайхана" пешком по указателю "Университетский".

СХЕМА ПРОЕЗДА В ПАНСИОНАТ «УНИВЕРСИТЕТСКИЙ»



РАСПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОПОЕЗДОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ МОСКВА — ЗВЕНИГОРОД*

Москва Смоленская	Звенигород	В пути	Режим движения	Станция отправления	Станция прибытия
04:47	06:07	1 ч 20 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
06:17	07:37	1 ч 20 м	ежедневно	Лобня	Звенигород
07:23	08:36	1 ч 13 м	ежедневно	Дубна	Звенигород
08:35	09:48	1 ч 13 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
09:36	10:55	1 ч 19 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
10:40	12:01	1 ч 21 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
12:00	13:21	1 ч 21 м	по выходным	Москва Смоленская	Звенигород
13:14	14:33	1 ч 19 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
14:35	15:56	1 ч 21 м	по рабочим	Лобня	Звенигород
14:35	15:56	1 ч 21 м	по выходным	Икша	Звенигород
16:11	17:31	1 ч 20 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
17:34	18:49	1 ч 15 м	ежедневно	Красный Строитель	Звенигород
18:29	19:49	1 ч 20 м	ежедневно	Икша	Звенигород
19:10	20:10	1 ч	по рабочим	Москва Смоленская	Звенигород
20:16	21:37	1 ч 21 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
21:31	22:51	1 ч 20 м	ежедневно	Москва Смоленская	Звенигород
22:45	00:07	1 ч 22 м	ежедневно	Икша	Звенигород

* Информация с сайта <http://www.tutu.ru>

РАСПИСАНИЕ ЭЛЕКТРОПОЕЗДОВ ПО НАПРАВЛЕНИЮ ЗВЕНИГОРОД —МОСКВА

Звенигород	Москва Смоленская	В пути	Режим движения	Станция прибытия
04:54	06:16	1 ч 22 м	по рабочим	Щербинка
04:54	06:16	1 ч 22 м	по выходным	Москва Смоленская
05:24	06:50	1 ч 26 м	ежедневно	Москва Смоленская
06:32	07:49	1 ч 17 м	по выходным	Москва Смоленская
06:32	07:49	1 ч 17 м	по рабочим	Подольск
07:00	08:00	1 ч	по рабочим	Москва Смоленская
07:54	09:12	1 ч 18 м	ежедневно	Савелово
08:51	10:13	1 ч 22 м	ежедневно	Лобня
10:11	11:25	1 ч 14 м	ежедневно	Москва Смоленская
11:17	12:33	1 ч 16 м	ежедневно	Москва Смоленская
12:35	13:55	1 ч 20 м	по выходным	Москва Смоленская
13:48	15:10	1 ч 22 м	ежедневно	Красный Строитель
15:03	16:18	1 ч 15 м	ежедневно	Москва Смоленская
16:20	17:40	1 ч 20 м	ежедневно	Икша
17:47	19:02	1 ч 15 м	ежедневно	Икша
19:05	20:20	1 ч 15 м	ежедневно	Москва Смоленская
20:18	21:33	1 ч 15 м	ежедневно	Москва Смоленская
21:57	23:12	1 ч 15 м	ежедневно	Москва Смоленская

АВТОРСКИЙ ИНДЕКС

Авдонцева М.С.	4	Казин А.П.	26
Адаменков А. А.	1	Казин П.Е.	36, 49, 65, 73
Акбашев А.Р.	2	Калякина А.С.	25
Алешин Г.Ю.	3	Капитанова О.О.	53
Антипов Е.В.	61	Карпова Е.В.	19
		Карякин А.А.	31
Бабынина А.	5	Кирсанова М. А.	30
Балахонов С.В.	6	Климашина Е.С.	17
Бердоносов П.С.	15	Кнотько А.В.	62
Борисова А.В.	31	Козьменкова А.А.	33
Булдаков Д.А.	7	Колесник И.В.	8, 12, 21
		Комкова М.А.	31
Васильев А.В.	16, 71	Королёв В.В.	68
Васильев Р.Б.	51, 55	Корнейчук С.А.	32
Варечкина Е.Н.	67	Котова О.В.	48, 66
Вербицкий Н.И.	69	Кочемировский В.А.	54, 64
Визгалов В.А.	71	Кривовичев С.В.	4, 13, 22, 43, 74
Вишнякова В.В.	70	Кривошапкин П.В.	44
Волкова М.О.	36	Кривошапкина Е. Ф.	34, 44
Вольхов А.А.	72	Крутяков Ю.А.	42
Вячеславов А.С.	69	Кузнецов А.В.	38
		Кузьмина Н. П.	10, 25, 66
Гавриков А.В.	19	Кукуева Е.В.	35
Гаврилов А.И.	36	Кулова Т.Л.	33
Гаршев А.В.	60, 62	Кушнир А.Е.	37
Гиль Д. О	20	Кушнир С.Е.	36
Гольдт А.Е.	50		
Гонгальский М.Б.	28	Лебедев В.А.	14
Гордеева К.С.	21	Лисичкин Г.В.	42
Горожанкин Д. Ф.	56	Лукацкая М.Р.	39
Гришина Д.А.	41	Лукашин А.В.	12, 21, 29
Гудилин Е.А.	33, 50		
Гутенева В.С.	22	Макаревич А.М.	27, 57
		Маркелова М.Н.	37
Долгих В.А.	15	Мартынова Н.А.	40
Дудкин Б. Н.	34	Матвеева М.А.	60
		Меледин А.А.	62
Егорова Б.В.	15	Мишина Е. Д.	56
Елисеев А.А.	7, 12, 16, 21, 29, 53, 56, 69	Мойзых М.Е.	41
Елисеева С.В.	48	Морозов И.В.	18
Ефремова М.В.	14		
		Напольский К.С.	39, 53, 56
Житова Е.С.	74	Нелюбина Ю.В.	66
		Низамов Т.Р.	42
Захаров М.А.	19		
Золотарев А.А.	4, 22, 74	Оленин А.Ю.	42
Зыкин М.А.	49, 73		
		Панин Р.В.	61
Ирхина А.А	23	Пахомова А.С	43
Ибрагимов С.А	27,68	Петухов Д.И.	7, 8, 21
Иваньшина О.Ю.	24	Петухов И. А.	45
Ипатов Е. У.	34	Петраков А. П.	34
Иткис Д.М.	33	Перминова И.В.	50
		Перовский И.А.	44
		Плахова Т.В.	46

Плешаков Е.А.	47	Усович О.В.	65
Плешков Д.Н.	48	Уточникова В.В.	10, 25, 66
Погосова М.А.	49		
Поляков А.Ю.	50	Филиппов Я.Ю.	17
Попело А.В.	51	Фролов Д.Д.	18
Путляев В.И.	17, 32, 35, 38	Фёдорова А.А.	18
Пушкарь Е.Р.	52		
		Харин А.Ю.	28
Росляков И.В.	53	Харламова М.В.	29
Романчук А.Ю.	53	Харченко А.В.	27
		Хасанова Н.Р.	61
Садовская Е.М.	18	Цирлина Г. А.	56
Саматов И.Г.	55	Цымбаренко Д.М.	66
Саполетова Н.А.	56		
Сафонов С.В.	54	Чеботаева Г.С.	8, 12
Сафронова Т.В.	32, 35, 38	Челпанов В.И.	60
Семененко Д.А.	33	Чендев В.Ю.	9
Силич К.А.	59	Челига А. А.	10
Сиротина А.П.	24	Чепиков В.Н.	11
Скундин А.М.	33	Черник А. А.	12
Соркина Т.А.	50	Чернятьева А.П.,	13
Смирнов Е.А.	60	Чурагулов Б.Р.	6, 14
Спиридонова Д.В.	13		
Стафеева В.С.	61	Шевельков А. В.	30
Судьин В.В.	62	Шехирев М.А.	38
		Ширяев М.А.	58
Тимошенко В.Ю.	28		
Третьяков Ю.Д.	29, 33, 36, 56, 65	Щукин А.Е.	57
Трошин А.В.	63		
Трусов Л.А.	36, 65	Яковенчук В.Н.	22
Тумкин И.И..	64	Яшина Л.В.	29, 74

ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА им. М.В.ЛОМОНОСОВА

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Вас интересуют нанотехнологии и наноматериалы, у Вас есть желание решать нестандартные задачи, освоить сложные фундаментальные дисциплины и заниматься новым интересным направлением. Мы приглашаем Вас использовать образовательные ресурсы Факультета наук о материалах МГУ для продолжения образования в области наук о материалах.

ФНМ, существующий с 1991 года под патронажем Ректора МГУ – это уникальный факультет Московского университета, в основе которого лежит принцип междисциплинарности, наиболее полно отвечающий современным тенденциям развития естественно-научного образования. ФНМ проводит подготовку материаловедов-исследователей с фундаментальным образованием. На сегодняшний день ФНМ является одним из активных российских научных центров, занимающихся исследованиями в области наноматериалов и нанотехнологий. С 2007 г. исследования в этой области определены Президентом РФ как "Приоритетные направления развития науки, технологий и техники РФ".

Перед факультетом наук о материалах стоит сложная задача по отбору наиболее подготовленных лиц, желающих обучаться или работать не просто в области химии, или физики, или математики и механики, а способных освоить "сплав" этих наук. Научная работа составляет важнейшую часть учебного плана и является одним из приоритетов при подготовке материаловедов-исследователей. На Факультете наук о материалах проводятся передовые междисциплинарные исследования, направленные на получение новых классов функциональных материалов: наноматериалы, биоматериалы, керамика, полупроводники, сверхпроводники и др.

Мы приглашаем Вас поступать в магистратуру, аспирантуру и докторантуру Факультета наук о материалах.

Магистратура ФНМ: число бюджетных мест 25. Специализация в области химии, физики и механики материалов.

Аспирантура ФНМ: число бюджетных мест 12. Возможность выполнения диссертации в области химии, физики, а также механики материалов.

Всю дополнительную информацию Вы можете получить на официальном сайте ФНМ www.fnm.msu.ru, (разделы: Аспирантура и Абитуриентам).

По вопросам поступления в магистратуру обращайтесь к ответственному секретарю приемной комиссии ФНМ Васильеву Роману Борисовичу, тел (495)9395471, e-mail: romvas@inorg.chem.msu.ru. По вопросам поступления в аспирантуру и докторантуру обращайтесь к заведующей аспирантурой и докторантурой ФНМ Шаталовой Татьяне Борисовне, тел. (495)9393974, e-mail: shatalova@inorg.chem.msu.ru.

Координаты ФНМ: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские Горы, МГУ, Лабораторный корпус Б, Приемная комиссия, ком.237, тел. (495) 939-50-74 (во время приема документов), Учебная часть, ком. 214, тел. (495) 939-45-51.

Желаем успехов и ждем Вас на нашем факультете!

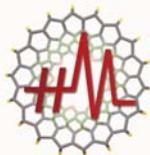


V Всероссийская олимпиада по нанотехнологиям

для школьников
студентов
аспирантов
молодых учёных

**Регистрация на официальном
Интернет-сайте Олимпиады**

www.nanometer.ru



Нанометр
Нанотехнологическое
Сообщество
www.nanometer.ru