

СОДЕРЖАНИЕ

О подготовке бакалавров на факультете наук о материалах МГУ.....	1
Сведения о защитах бакалаврских работ на ФНМ.....	2
Положение о защите квалификационных работ (квалификация – бакалавр материаловедения) на факультете наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.....	2
График проведения защит бакалаврских работ 2014 г.....	8
Состав Государственной Аттестационной Комиссии по направлению 020900 – «химия, физика и механика материалов» (квалификация – бакалавр материаловедения) в 2014 г.....	9
Расписание защит квалификационных работ.....	10
Аннотации квалификационных работ	14

О ПОДГОТОВКЕ БАКАЛАВРОВ НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ

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

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

В состав Государственной Аттестационной комиссии по защите квалификационных бакалаврских работ входят преподаватели ФНМ, химического и физического факультетов, Института механики МГУ, а также представители других высших учебных заведений и институтов Российской академии наук, специалисты в области химии, физики и механики материалов.

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

Ежегодно Государственная Аттестационная Комиссия отмечает общий высокий научный уровень представленных работ: разнообразие используемых подходов и методов исследования, широту затронутых проблем, эрудицию выпускников ФНМ, их высокую

квалификацию, сформировавшуюся благодаря специфике существующего на факультете учебного плана. Квалификационные работы в большинстве своем содержат значительный объем научных исследований. Комиссия отмечает большое число публикаций (статей и тезисов докладов международных конференций) у выпускников по теме дипломных работ.

В 2013 году Государственной Аттестационной Комиссией были отмечены работы Калякиной Алены Сергеевны, Ефремовой Марии Владимировны, Беловой Алины Игоревны, Мартыновой Натальи Александровны, Сарычевой Аси Сергеевны.

Диплом с отличием в 2013 году получили студентки Белова Алина Игоревна, Ефремова Мария Владимировна, Мартынова Наталья Александровна.

СВЕДЕНИЯ О ЗАЩИТАХ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ НА ФНМ

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Общее число студентов на 4 курсе	17	20	22	23	20	16	18	19
Число студентов, имеющих публикации	14	20	21	22	20	14	15	17
Общее число публикаций, из них статей	146 28	197 47	224 38	143 29	125 19	65 8	147 28	125 9
Число оценок «отлично»	11	13	18	19	17	13	16	
«хорошо»	4	7	2	3	3	3	2	
«удовлетв.»	1		1	1	0	0	0	
Число работ, отмеченных ГАК	3	3	5	4	4	4	5	
Число дипломов с отличием	8	6	6	7	5	1	3	

ПОЛОЖЕНИЕ О ЗАЩИТЕ КВАЛИФИКАЦИОННЫХ РАБОТ (КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) НА ФАКУЛЬТЕТЕ НАУК О МАТЕРИАЛАХ МГУ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА ПО НАПРАВЛЕНИЮ 020900 – «ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»

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

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

График проведения защит утверждается ректоратом МГУ не позднее, чем за 10 дней до начала работы ГАК.

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

Точное название работы и сведения о руководителях (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю ГАК за 5 месяцев до начала защит. Сведения о рецензенте (ФИО, ученая степень, должность, звание, место работы) должны быть представлены секретарю Государственной Аттестационной Комиссии в виде подписанного соответствующими лицами документа не

позднее, чем за 1 месяц до защиты. Краткую аннотацию работы, список опубликованных и принятых к печати работ студента (включая тезисы докладов на конференциях) в электронном виде необходимо представить секретарю ГАК не позднее, чем за 1 месяц до защиты.

В качестве рецензента работы должен выступать специалист по теме квалификационной работы из числа кандидатов или докторов наук, не имеющий с выпускником совместных публикаций и не работающий в том научном подразделении (лаборатории), где выполнялась работа. На заседании Административного совета обсуждаются и утверждаются точное название работы (не позднее, чем за 5 месяцев до начала защит дипломных работ) и кандидатура рецензента (не позднее, чем за 3 недели до начала защит дипломных работ). Административный совет ФНМ имеет право назначить другого рецензента.

Для допуска к защите квалификационной работы необходимо представить следующие материалы: не менее 2 переплетенных экземпляров квалификационной работы, отзывы руководителя и рецензента в письменной форме с обязательным указанием оценки в пятибалльной шкале (требования к отзывам руководителя и рецензента представлены в Приложении), 18 экземпляров иллюстративного материала, соответствующих презентации, а так же диск, который содержит в виде PDF-файлов следующие документы: текст квалификационной работы, презентацию, отзыв руководителя, отзыв рецензента, а также копии статей и тезисов. Материалы необходимо представить секретарю Государственной Аттестационной Комиссии не позже, чем за 3 дня до начала первого заседания по защите квалификационных работ. Студенты, не представившие все указанные документы, к защите квалификационной работы не допускаются.

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

Оценка квалификационной работы производится путем тайного голосования членов Комиссии с учетом оценок научного руководителя и рецензента, а также мнений членов комиссии, высказанных при обсуждении работы.

При отсутствии выпускника по уважительным причинам защита переносится на более поздний срок в период работы Комиссии. При неудовлетворительной оценке работа может быть вторично защищена при условии ее существенной переработки, достаточность которой оценивается экспертной группой ГАК.

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

Рекомендации по оформлению квалификационных работ

1. Название темы квалификационной работы должно быть сформулировано четко, кратко и конкретно, и отражать суть работы, выполненной выпускником. Следует избегать чрезмерно общей формулировки названия.

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

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

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

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

Ссылки на литературу должны содержать фамилии и инициалы авторов, название статьи, журнала, год, том, номер, страницы, номер DOI, если имеется, или интернет-ссылка для статей в журналах открытого доступа. Для книг – фамилии и инициалы авторов, название книги, город, издательство, год, страницы. Для тезисов докладов, представленных на конференциях, указываются фамилии и инициалы авторов, название доклада, название, год и место проведения конференции, страницы, интернет-ссылка на сборник тезисов, программу конференции или сайт конференции. Все ссылки печатаются на языке оригинала и нумеруются. Номера ссылок в тексте должны следовать строго по порядку упоминания и быть заключены в квадратные скобки.

Примеры оформления работ в списке литературы квалификационной работы и в списке публикаций студента в буклете для статей (в отечественных журналах, которые переводят на английский язык, в журналах открытого доступа, зарубежных журналах), заявок на выдачу патента и патентов, тезисов отечественных и зарубежных конференций:

1. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Многофазная керамика на основе порошков, синтезированных из пирофосфата натрия и растворимых солей кальция с использованием механической активации*// **Стекло и керамика**, 2012, № 8, С. 34-41
Safronova T.V., Secheiko P.A., Putlyayev V.I. *Multiphase ceramics based on powders synthesized from sodium pyrophosphate and soluble calcium salts using mechanical activation*// **Glass and Ceramics** (English translation of Steklo i Keramika), 2012, V. 69, № 7, P. 276-282, DOI: 10.1007/s10717-012-9462-9
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, т.4, №1, С. 1-4;
<http://nanojournal.ifmo.ru/wp-content/uploads/2013/02/NPCM2013-41P78.pdf>
3. Khasanova N.R., Drozhzhin O.A., Storozhilova D.A., Delmas C., Antipov E.V. *New form of Li_2FePO_4F as cathode material for Li-ion batteries*// **Chemistry of materials**, 2012, №24, p. 4271–4273, DOI: 10.1021/cm302724a
4. Сафронова Т.В., Сечейко П.А., Путляев В.И. *Способ получения канафита*// Заявка на выдачу патента РФ № 2012122235, 30.05.2012
5. Efremova M.V. *The functionalization of the surface of magnetite nanoparticles with enzyme: the effect of magnetic field*// **4th International Conference “Biomaterials and Nanobiomaterials: Recent Advances Safety-Toxicology and Ecology Issues”**, Final Program/Abstract Book, 5-12 May, 2013, Heraklion, Crete, Greece, P. 24,
<http://www.bionanotox.org/files/programme.pdf>
6. Захарченко Т.К. Исследование процессов роста и разложения пероксида лития на поверхности пористых металлических электродов литий-кислородного аккумулятора// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2013»**, [Электронный ресурс], М.: МАКС Пресс, 2013, С. 66,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_30_2340.htm

Список публикаций студента в буклете следует формировать следующим образом. Сначала перечислить статьи, затем патенты или заявки, затем тезисы докладов на конференциях. Работы следует располагать в порядке от более поздних к более ранним.

6. Иллюстративный материал (презентация) должен соответствовать работе, представленной на защиту, отражать ключевые моменты работы, включать логическую схему работы. Рекомендуемый объем иллюстративного материала - 10 страниц. Презентация должна содержать в качестве обязательных слайдов: 1) титульный с

указанием названия работы, фамилии имени отчества студента, выполнившего работу, фамилии имени отчества руководителя, места выполнения работы, год защиты; 2) постановочный слайд, включающий цель, задачи и объекты исследования; 3) слайд содержащий выводы; 4) слайд с благодарностями тем, кто помогал при подготовке квалификационной работы; 5) слайд, отражающий личный вклад студента в представляемую работу.

Приложения к положению о защитах

1. Форма предоставления данных о теме работы и руководителе

Тема работы студента 4 курса утверждена и согласована

Фамилия Имя Отчество студента	
Название работы на русском языке	
Название работы на английском языке	

"Согласовано"

(Степень, звание, должность руководителя)

(Подпись руководителя)

(Фамилия Имя Отчество руководителя)

(Адрес электронной почты)

Телефон (моб. и служ.)

2. Требования к оформлению тезисов

Правила оформления тезисов (Тема работы, Times New Roman, размер 16, выровнять по центру)

Пустая строка размер 8

Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14, курсив)

Пустая строка размер 8

Руководитель: (ученая степень, звание) д.х.н., (должность) проф. Фамилия И.О. (Times New Roman, размер 14 без отступа). Если руководителей несколько, то пишете вместо «Руководитель» - «Руководители».

Пустая строка (размер 12)

Документ, который следует представить секретарю ГАК, включает название работы, фамилию и инициалы соискателя, ученую степень, звание и должность руководителя, текст аннотации и список публикаций соискателя (сначала статьи, затем тезисы начиная от самых свежих). Размер бумаги – А4, Поля: Левое - 3 см; Правое – 1,5 см; Верхнее – 2 см; Нижнее – 1,5 см. Между абзацами расстояние такое же, как между строками в абзаце – 1 интервал, т.е. не должно быть добавленного дополнительно интервала ни сверху, ни с низу от абзаца. Текст должен быть выровнен как по левому, так и по правому краю.

Текст аннотации дипломной работы (Times New Roman, размер 12, отступ 1,25) должен содержать 5 абзацев.

1й абзац отражает научную область или направление науки (чаще всего материаловедения); актуальность работы; место представляемого в Вашей работе исследования среди исследований ведущихся в мире; нерешенную до сих другими и Вами задачу, без решения которой человечество или его некоторая часть, или отрасль товарного производства, образования и т.п. (указать какая) просто не смогут далее существовать.

Необходимо также отразить область возможного применения разрабатываемых материалов или подчеркнуть незыблемую фундаментальность работы, если применение не очевидно (есть на вашем курсе такая работа). В общем и целом, 1й абзац – это подготовка ко 2му абзацу, в котором должна быть сформулирована обоснованная в 1м абзаце цель, а также задачи работы.

В 3м абзаце должны быть представлены средства достижения цели: подходы методики, реакции.

В 4 абзацы – важнейшие результаты

В 5 абзаце – выводы или вывод, который провозглашает тот факт, что поставленная цель достигнута. Если в результате работы Вы достигли какой-то другой цели – измените цель во 2м абзаце.

Количество абзацев может быть увеличено, если освещение состояния вопроса (актуальность, нерешенная задача) этого потребует или если описание результатов потребует смыслового разделения.

Аннотация дипломной работы должна занимать 1 или 2 полных страницы вместе со списком нажитых за время обучения публикаций и иллюстрацией.

3. Требования к отзыву научного руководителя

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

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

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

4. Пример оформления отзыва руководителя

ОТЗЫВ

Научного руководителя студента 4 курса ФНМ МГУ

Петрова Петра Петровича,

выполнявшей квалификационную работу на соискание степени бакалавра по направлению 020300 - «химия, физика и механика материалов» на тему:

«Материал, который изменит будущее мира»

...

Считаю, что выполненная квалификационная работа заслуживает отличной оценки, а студент Петров Петр Петрович - присвоения степени бакалавра.

Степень, должность
кафедра неорганической химии Химического
факультета

МГУ им. М. В. Ломоносова, доцент

Иванов И.И.

18 июня 2013 г.

5. Требования к отзыву рецензента

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

В отзыве рецензента квалификационной работы должно быть отражено:

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

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

6. Образец согласия рецензента

Секретарю ГАК ФНМ МГУ

Я, Иванов Иван Иванович, согласен быть рецензентом работы на тему «Материал, который изменит будущее мира» студента 4 курса ФНМ МГУ Петрова Петра Петровича и сообщить свое мнение о работе в письменном отзыве и устном сообщении на защите квалификационной работы в период 18-20 июня 2013.

Д.х.н., профессор
Лаборатория Перспективных материалов
Ведущего института России

Иванов Иван Иванович
+7(987)6543210
+7(495)9390000
Ivanov1865@yandex.ru
ivanovii@lpm.vir.ru
16 мая 2013 года

7. Процедура проведения защит квалификационных работ студентами ФНМ

1. Слово **ПРЕДСЕДАТЕЛЮ** – зачитывает ФИО студента, название работы, ФИО руководителя и рецензента, в какой лаборатории (институте) выполнена работа.
2. Слово **секретарю** – продолжительность выполнения работы, публикации.
3. **ДОКЛАД СТУДЕНТА** – не более 10 минут.
4. **ВОПРОСЫ** – не более 10 минут.
5. Слово **РЕЦЕНЗЕНТА** – не более 5 минут.
6. **ОТВЕТЫ** студента на замечания рецензента.
7. Отзыв **РУКОВОДИТЕЛЯ** – не более 5 мин. В своем устном отзыве руководитель должен оценить только студента, его квалификацию, теоретические знания и практические навыки, объем проделанной работы. Руководителю следует воздержаться от высказываний о важности и актуальности научного направления, в рамках которого выполнена дипломная работа.
8. **ВЫСТУПЛЕНИЯ** присутствующих.
9. **ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОЕ СЛОВО ДИПЛОМНИКА.**

8. Процедура оценки квалификационных работ

После завершения всех защит текущего дня проводится оценка квалификационных работ, которая состоит из следующих этапов:

- члены ГАК проводят общее обсуждение, на котором не присутствуют научные руководители и рецензенты оцениваемых квалификационных работ;
- присутствующим членам ГАК выдаются бюллетени для тайного голосования;

- проводится процедура тайного голосования с последующим подсчетом баллов секретарем ГАК и его помощником;
- председатель ГАК или его заместитель объявляет результаты оценки квалификационных работ.

ГРАФИК ПРОВЕДЕНИЯ ЗАЩИТ БАКАЛАВРСКИХ РАБОТ 2014 г.

17 июня 2014, вторник

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

11.05 – 12.35 Защиты дипломных работ

12.35 – 13.05 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.05 – 14.05 Защиты дипломных работ

14.05 – 14.35 Обсуждение работ и голосование

14.35 – 15.05 Объявление результатов

18 июня 2014, среда

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.30 Обсуждение работ и голосование

14.30 – 15.00 Объявление результатов

19 июня 2014, четверг

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 14.00 Защиты дипломных работ

14.00 – 14.30 Обсуждение работ и голосование

14.30 – 15.00 Объявление результатов

20 июня 2014, пятница

11.00 – 12.30 Защиты дипломных работ

12.30 – 13.00 Перерыв (чаепитие членов ГАК, студентов)

13.00 – 13.30 Защиты дипломных работ

13.30 – 14.00 Обсуждение работ и голосование

14.00 – 14.30 Объявление результатов

14.30 – 15.00 Заключительное слово председателя ГАК и представителей администрации ФНМ.

**СОСТАВ ГОСУДАРСТВЕННОЙ АТТЕСТАЦИОННОЙ КОМИССИИ
ПО НАПРАВЛЕНИЮ 020900 –
«ХИМИЯ, ФИЗИКА И МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ»
(КВАЛИФИКАЦИЯ – БАКАЛАВР МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ) в 2014 году**

1	Баринов Сергей Миронович – председатель	чл.-корр. РАН, доктор техн. наук, профессор, ИМЕТ РАН
2	Солнцев Константин Александрович	академик РАН, доктор хим. наук, профессор, и.о. декана ФНМ МГУ
3	Иевлев Валентин Михайлович	академик РАН, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, ФНМ МГУ
4	Мелихов Игорь Витальевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
5	Гудилин Евгений Алексеевич	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
6	Тананаев Иван Гундарович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ИФХЭ РАН
7	Лукашин Алексей Викторович	чл.-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, ФНМ МГУ
8	Левашов Евгений Александрович	академик РАЕН, доктор техн. наук, профессор, зав. кафедрой, МИСИС
9	Кауль Андрей Рафаилович	доктор хим. наук, профессор, зав. лабораторией, химический ф-т МГУ
10	Скипетров Евгений Павлович	доктор физ.-мат. наук, профессор, физический ф-т МГУ
11	Чурагулов Булат Рахметович	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
12	Колмаков Алексей Георгиевич	доктор техн. наук, зам. директора ИМЕТ РАН по научной работе
13	Кецко Валерий Александрович	доктор хим. наук, в.н.с. ИОНХ РАН
14	Васин Рудольф Алексеевич	доктор физ.-мат. наук, профессор, институт механики МГУ
15	Лисичкин Георгий Васильевич	доктор хим. наук, профессор, химический ф-т МГУ
16	Кнотько Александр Валерьевич	доктор хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
17	Иванов Владимир Константинович	доктор хим. наук, зам. директора по науке, ИОНХ РАН
18	Климонский Сергей Олегович	канд. физ.-мат. наук, доцент, ФНМ МГУ
19	Успенская Ирина Александровна	доктор хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
20	Шляхтин Олег Александрович	канд. хим. наук, в.н.с., химический ф-т МГУ
21	Путляев Валерий Иванович	канд. хим. наук, доцент, химический ф-т МГУ
22	Брылев Олег Александрович	канд. хим. наук, доцент, ФНМ МГУ
23	Сафронова Татьяна Викторовна – секретарь	канд. техн. наук, с.н.с., доцент, химический ф-т МГУ

Расписание защит 17 июня 2014 г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Шлёнская Наталья Николаевна	Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия и гетероструктур CdSe/CdS на их основе	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	к.х.н., доц. Васильев Роман Борисович	к.х.н., в.н.с. Баранов Андрей Николаевич МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
2	Чумакова Валентина Тарасовна	Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия, содержащих Mn, Co, Sb	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	к.х.н., доц. Спиридонов Феликс Максович	к.х.н., в.н.с., Зимина Галина Владимировна, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, кафедра технологии редких и рассеянных элементов,
3	Кошкодаев Дмитрий Сергеевич	Влияние кристаллографической ориентации алюминия на упорядочение пор в анодных оксидных пленках	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., в.н.с. Напольский Кирилл Сергеевич; м.н.с. Росляков Илья Владимирович	к.х.н., н.с. Бледнов Андрей Викторович, ЗАО "СуперОкс"
4	Кузнецов Сергей Сергеевич	Гибридные материалы на основе порфиринов для обнаружения паров нитроароматических соединений	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	к.х.н., инж. Белоусов Юрий Александрович, к.х.н., доц. Дроздов Андрей Анатольевич	к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
5	Берекчиян Михаил Вартанович	Газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия, обладающих иерархической пористой структурой	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., м.н.с. Петухов Дмитрий Игоревич	д.х.н., проф., зав. лаб. Ямпольский Юрий Павлович, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, лаборатория мембранного газоразделения

Расписание защит 18 июня 2014г

№	студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Бурунова Наталья Алексеевна	Керамические и тонкопленочные мультиферроики $\text{Lu}(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{O}_4$: синтез, структура, кислородная нестехиометрия и свойства	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., м.н.с. Маркелова Мария Николаевна	к.х.н., в.н.с. Малахо Артем Петрович, Институт Новых Углеродных Материалов и Технологий (ИНУМиТ)
2	Шароваров Дмитрий Игоревич	Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., н.с. Макаревич Артем Михайлович	к.х.н., н.с. Дорофеев Сергей Геннадиевич, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов
3	Мешков Михаил Николаевич	Квантово-химическое моделирование комплексов редкоземельных элементов с экстрагентами ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой и трибутилфосфатом	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., м.н.с. Цымбаренко Дмитрий Михайлович	к.х.н., инж., Белоусов Юрий Александрович, МГУ, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов химического факультета
4	Подвысоцкий Александр Сергеевич	Расчетное исследование термодинамических и кинетических характеристик перегруппировок Стоуна-Вэйлза в функционализированных нанотрубках	МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория термохимии	д.ф.м.н., в.н.с. Иоффе Илья Нафтольевич	к.х.н., доц., Сенявин Владимир Маркович, МГУ, химический факультет, кафедра физической химии, лаборатория молекулярной спектроскопии
5	Галицкий Владимир Алексеевич	Получение и исследование кальций-фосфатных частиц, содержащих супероксиддисмутазу, для применения в офтальмологии	МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория постгеномной химии	к.х.н., в.н.с. Кост Ольга Алексеевна	к.х.н., с.н.с. Белова Алла Борисовна, МГУ, химический факультет, кафедра химической энзимологии, лаборатория мицеллярной энзимологии

Расписание защит 19 июня 2014 г

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Горбунов Даниил Валерьевич	Создание композитных катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., в.н.с. Шляхтин Олег Александрович, асп. Куриленко Константин Александрович	кхн, доц. Корсаков Игорь Евгеньевич, МГУ, Химический факультет, лаборатория химии координационных соединений
2	Тебеньков Павел Владимирович	Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	к.х.н., доц. Брылев Олег Александрович	к.х.н., с.н.с., Лысков Николай Викторович, Институт проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), лаборатория ионики твердого тела
3	Куимов Александр Николаевич	Получение Hf-содержащих оксидных тонкопленочных покрытий из растворов карбоксилатов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии координационных соединений	к.х.н., м.н.с. Харченко Андрей Васильевич	к.х.н., ст. преподаватель Федорова Анна Александровна МГУ, химический факультет, лаборатория направленного неорганического синтеза
4	Зув Дмитрий Михайлович	Синтез наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ стеклокерамическим и гидротермально-микроволновым методами	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	д.х.н., проф. Казин Павел Евгеньевич; к.х.н., н.с. Кушнир Сергей Евгеньевич	к.х.н., н.с. Гольдт Анастасия Евгеньевна, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов
5	Паньшина Дарья Дмитриевна	Химическая модификация поверхности силикатного волокна на основе природного базальта с различной подшихтовкой	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения	д.х.н., доц., в.н.с. Кнотько Александр Валерьевич	к.х.н., с.н.с. Гутников Сергей Иванович, МГУ, химический факультет, кафедра химической технологии и новых материалов

Расписание защит 20 июня 2014 г

№	Студент	Название работы	Место выполнения работы	Руководитель	Рецензент
1	Подголина Дарья Константиновна	Синтез нанокристаллических ферритов NiFe_2O_4 для газовых сенсоров	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., доц., Еремина Елена Алимовна, МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория неорганического материаловедения
2	Марчевский Андрей Викторович	Синтез нанокompозитов $\text{SnO}_2(\text{Au})$ для газовых сенсоров	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии, лаборатория химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов	д.х.н., проф. Румянцева Марина Николаевна	к.х.н., асс. Семёнова Анна Александровна, ФНМ МГУ
3	Езепов Илья Сергеевич	Синтез и исследование материалов на основе оксидов 3d-металлов для катодов щелочных твердотельных топливных элементов	МГУ, химический факультет, кафедра неорганической химии лаборатория неорганической кристаллохимии	к.х.н., доц. Истомин Сергей Яковлевич	к.х.н., доц. Чаркин Дмитрий Олегович, МГУ, кафедра неорганической химии, лаборатория направленного неорганического синтеза
4	Шекунова Таисия Олеговна	Синтез, структура и термические превращения фосфатов церия (III) и (IV)	Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Лаборатория методов получения и диагностики наноматериалов	д.х.н., доц., зав.лаб. Иванов Владимир Константинович	К.х.н., с.н.с. Рюмин Михаил Александрович, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, лаборатория термического анализа и калориметрии

Рост коллоидных квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия и гетероструктур CdSe/CdS на их основе

Шлёнская Н.Н.

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

После открытия графена интерес к полупроводниковым наночастицам с квазидвумерной (2D) морфологией резко возрос. Среди важных свойств можно выделить узкие полосы поглощения и люминесценции, высокую подвижность носителей заряда, квантование носителей заряда в одном направлении. Благодаря этим особенностям квазидвумерные наночастицы могут найти свое применение в различных оптоэлектронных устройствах, ячейках солнечных батарей, сенсорах и т.д. Однако, несмотря на большой интерес к 2D наночастицам, методики их синтеза не являются отработанными.

Помимо однофазных наночастиц важную роль играют гетероструктуры на их основе. В первую очередь они позволяют модифицировать зонную структуру исходных наночастиц путем наращивания оболочки из другого материала. Одними из самых популярных материалов для получения полупроводниковых наночастиц и наногетероструктур являются халькогениды кадмия, представляющие собой прямозонные полупроводниковые соединения, способные люминесцировать. На данный момент в литературе встречается очень мало работ, посвященных синтезу гетероструктур на основе 2D наночастиц.

Поэтому целью данной работы было исследование роста квазидвумерных наночастиц CdSe, а также разработка методики синтеза гетероструктур CdSe/CdS типа сэндвича на основе полученных наночастиц.

Квазидвумерные наночастицы CdSe получали методом коллоидного синтеза в атмосфере аргона с присутствием стабилизатора (олеиновая кислота). В качестве

прекурсоров были взяты ацетат кадмия и триоктилфосфин селенид (TOPSe), а растворителем выступал 1-октадецен. Температура роста варьировалась в пределах 200-260 °С, время роста составляло 15-30 минут.

Формирование квазидвумерной морфологии наночастиц промотировалось присутствием в системе ацетата кадмия.

Гетероструктуры на основе 2D частиц CdSe были получены методом послойного низкотемпературного наращивания оболочки. Слой серы появлялся при выдержке в метанольном

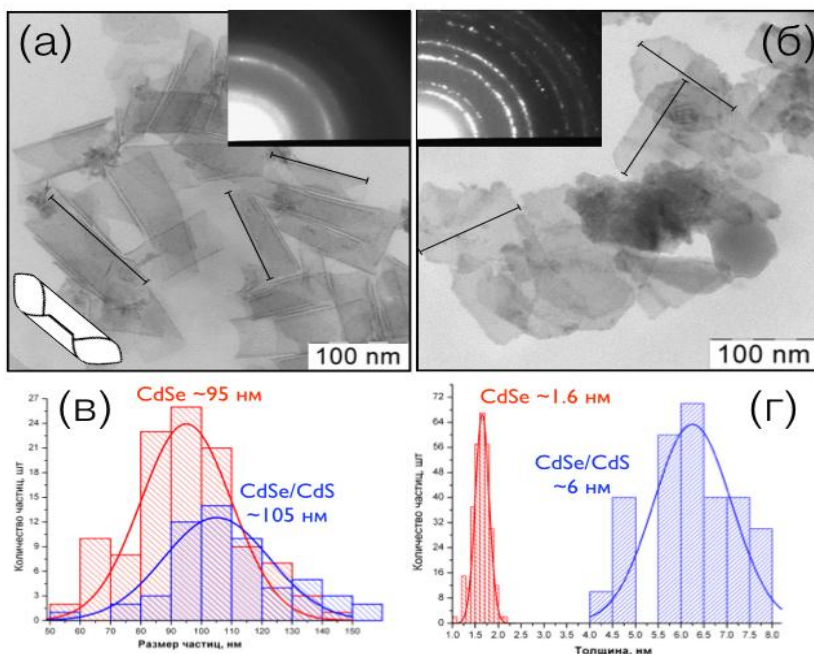


Рис. 1: (а), (б) – микрофотография ПЭМ снятая с 2D CdSe и гетероструктур CdSe/CdS соответственно, а также их электронная дифракция; (в), (г) – статистическая оценка размера и толщины образцов соответственно

растворе Na₂S, а слой кадмия при выдержке в растворе ацетата кадмия. В ходе

эксперимента на исходные наночастицы было осаждено 5 монослоев сульфида кадмия, что в данном контексте означает 5 атомных слоев S - Cd.

Все образцы были исследованы методом ПЭМ, электронной дифракции, рентгеновской дифракции, а также оптической спектроскопии поглощения и люминесценции. На рис. 1 представлены результаты наращивания оболочки CdS на наночастицы CdSe. Можно заметить, что исходные наночастицы имеют толщину 1.6 нм, и поэтому сворачиваются в трубки, как показано на схематической вставке (рис. 1(а)). Однако, в результате последовательного наращивания 5 монослоев CdS толщина частиц значительно увеличивается (рис.1(г)), что мешает им находиться в свернутом состоянии. Также, сравнив электронные дифракции обоих образцов, можно заметить значительное увеличение степени кристалличности для гетероструктур. Это объясняется по большей части увеличением толщины частиц.

Таким образом в ходе данной работы были успешно получены стабильные коллоидные 2D наночастицы CdSe с латеральным размером порядка 100 нм и толщиной ~ 1.6 нм. Также в рамках данной дипломной работы была разработана методика низкотемпературного послойного роста оболочки из сульфида кадмия на поверхности квазидвумерных наночастиц селенида кадмия. После постадийного наращивания 5 монослоев CdS полученные гетероструктуры не изменили своих латеральных размеров, зато толщина частиц увеличилась до ~ 6 нм. Изменения в зонной структуре гетеросистем хорошо прослеживаются с помощью метода оптической спектроскопии поглощения (см. рис. 2), который показал сдвиг полос поглощения в сторону меньших энергий, а также постепенное уменьшение оптической плотности, что свидетельствует о падении силы осциллятора наночастиц (квази-тип II гетероструктуры). Также в спектрах поглощения с ростом оболочки появляется пик объемного поглощения CdS в области ~ 5эВ.

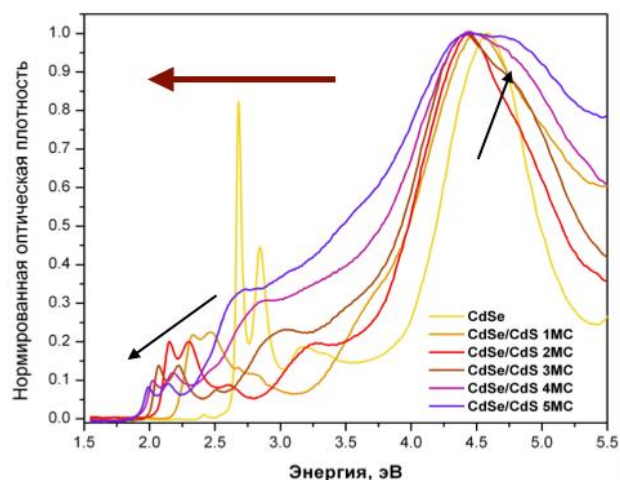


Рис. 2: Эволюция оптической спектроскопии поглощения исходных наночастиц с постом

Публикации студентки:

1. Соколик М.С., Шлёнская Н.Н., Козловский В.Ф., Васильев Р.Б., Гаськов А.М. Синтез и оптические свойства квазидвумерных наночастиц CdS_xSe_{1-x} // Журнал неорганической химии, 2014, принята в печать
2. Шлёнская Н.Н. Коллоидный рост квазидвумерных наночастиц халькогенидов кадмия и гетероструктур CdSe/CdS на их основе // Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2014», Москва, 2014
3. Шлёнская Н.Н. Влияние стабилизатора на формирование и рост квазидвумерных наночастиц SnS_2 // Сборник тезисов докладов Менделеевского конкурса студентов-химиков, 2013, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Materialy_XXIII_Mend_konferentsii.doc
4. Шлёнская Н.Н. Имобилизация и свойства квазидвумерных наночастиц дисульфида молибдена // Сборник тезисов зимней конференции студентов 3 курса ФНМ МГУ, Москва, 2013, с.53, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014
5. Шлёнская Н.Н. Синтез и исследование наноллистов SnS_2 в коллоидном растворе // Сборник тезисов конференции «Ломоносов-2012», Москва, 2012, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf

Синтез и исследование ионных проводников на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия, содержащих Mn, Co, Sb

Чумакова В.Т.

Руководитель: к.х.н., доц. Спиридонов Ф.М.

В настоящее время в качестве твердых электролитов для применения в аккумуляторных и сенсорных материалах интерес представляют двойные фосфаты двух близких структурных типов: NASICON и β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. В их структурах катионы M^+ перемещаются по частично заселенным позициям в каналах трехмерного каркаса $(\text{M}^{n+}_2(\text{ЭO}_4^{m-})_3)^{2n-3m}_\infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$), образованного октаэдрами $\text{M}'\text{O}_6$ и тетраэдрами ЭO_4 , при этом ионная проводимость существенно зависит как от геометрического соотношения сечения каналов в структуре с радиусом катиона, так и от электроотрицательности элементов, входящих в состав, а также от степени заселенности позиций M^+ -катионов. Соединения этих типов склонны к полиморфизму, причем наибольшие значения проводимости отмечаются у высокотемпературных модификаций. Один из подходов к улучшению функциональных свойств исследуемых фаз заключается в частичном изо- или гетеровалентном замещении в катионной и/или анионной части, чтобы влиять на перечисленные выше факторы, а также чтобы по возможности стабилизировать высокотемпературные модификации при комнатной температуре.

Цели работы: 1) получение твердых растворов составов: серия «А» - $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $n = 2-4$; $x=0,2-1$); $y = 3 + x*(3-n)$), серия «В» - $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Sb}_x^{+5}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Sc}, \text{Sb}$, $x=0,5; 1; 1,5$), серия «С» - $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{+3}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0,5, 1$)), серия «D» - $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 2) синтез однофазных образцов, 3) отработка метода изготовления плотной керамики на основе однофазных образцов, 4) получение керамики и исследование её электрофизических свойств, 5) поиск зависимостей строения и исследуемых свойств от выбранных вариантов замещения и его степени.

Объекты исследования получали твердофазным методом ($\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_{2-x}\text{Sb}_x^{+3}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{+3}(\text{PO}_4)_3$) и методом «self-combustion» ($\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$). Стехиометрические смеси реагентов перетирали под слоем ацетона, затем высушивали на воздухе. В случае метода «self-combustion» реактивы Li_2CO_3 , Sc_2O_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворили в избытке конц. HNO_3 , затем добавили трехкратный избыток лимонной кислоты относительно Sc (Cr) в качестве комплексообразователя и топлива. К полученному раствору прибавляли раствор $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и нагревали на магнитной мешалке до воспламенения реакционной смеси с испарением оставшейся жидкости и образования промежуточного продукта в виде порошка. Отжиг всех образцов проводили на воздухе.

Образцы серии «А» $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$; $n=2-3$; $x=0,2$) после отжига 600°C были однофазными и соответствовали целевой фазе типа β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Из образцов серии «В» ни один не оказался пригоден для дальнейших исследований. Однофазные образцы серии «С» $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{+3}(\text{PO}_4)_3$ со структурой типа β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ были получены при температуре отжига 1200°C . Образцы серии «D» $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, полученные при температурах отжига 850°C и 1000°C , соответственно, были однофазными и соответствовали типу β - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Однофазными и пригодными для измерения функциональных свойств были образцы серии «А» 1- $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, 2- $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, 3- $\text{Li}_{3,2}\text{Cr}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, серии «С» 4- $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, серии «D» 5- $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$, 6- $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$. Керамические образцы с плотностью 92-95% от рентгенографической были получены методом холодного прессования с последующим отжигом при температуре синтеза, в случаях (5) и (6) в качестве органического связующего использовали поливиниловый спирт. Проводимость при комнатной температуре образцов составила 10^{-7} (1), $2*10^{-7}$ (2), $3,6*10^{-7}$ (3) и $1,7*10^{-7}$

См/см (4), что на 2 порядка выше исходных фаз. На примере $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ была выявлена линейная зависимость удельной проводимости от обратной температуры, в случае $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ наблюдается излом, связанный с полиморфным переходом в высокотемпературную модификацию. Керамику на основе двойного фосфата лития-хрома отжигали при 1200 °С. При повышении температуры отжига керамики наблюдается изменение вида годографов импеданса за счет устранения лимитирующей стадии переноса заряда на границах кристаллитов.

Исследование фазовых превращений на примере $\text{Li}_3\text{Sc}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ проводили методом ДТА в диапазоне температур 20-900°С со скоростью нагревания и охлаждения 20°/мин. На графике ДТА при 700°С наблюдается эндотермический эффект без изменения массы, предположительно он связан с переходом в высокотемпературную модификацию. При охлаждении экзотермический эффект, соответствующий обратному переходу, фиксируется при более низкой температуре (690°С), что характерно для проводников такого типа.

Публикации студентки:

1. Чумакова В.Т. Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **X Российская конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов"**, 2013, с. 328, http://files.imetran.ru/2013/Sbornik_MolUch2013.pdf
2. Чумакова В.Т. Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **XIII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2013, с. 28, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
3. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И., Комиссарова Л.Н. Новые твердые растворы на основе двойных фосфатов лития-хрома и лития-скандия// **III Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии**, 2013, с. 136, http://www.igic.ras.ru/docs/council_young_scientists/tezisi_small.pdf
4. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И. Синтез и исследование твёрдых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013, с. 262, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/structure_31_2346.htm
5. Чумакова В.Т. Синтез и исследование твердых растворов замещения на основе сложных фосфатов лития-хрома и лития-скандия составов $\text{Li}_{3-2x}\text{Cr}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Sc}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_x\text{Sb}^{\text{V-x}}_2(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ // **Тезисы докладов на научной студенческой конференции Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре ФНМ МГУ**, 2013, с. 46, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
6. Чумакова В.Т. Исследование возможности получения новых сложных фосфатов $\text{Li}_3\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{\text{n+}}_x(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{Li}_{3-2x}\text{M}^{\text{III}}_{2-x}\text{Sb}_x^{\text{V}}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Sb}$) типа NASICON// **Тезисы докладов на научной студенческой конференции Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре, ФНМ МГУ**, 2012, с. 23, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
7. Чумакова В.Т., Соловьёв О.И. Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, с.262, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/structure_31_1938.htm
8. Чумакова В.Т. Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON// **Тезисы докладов на научной студенческой конференции Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре, ФНМ МГУ**, 2012, с. 20, <http://www.fnm.msu.ru/main.php?topic=5>

Влияние кристаллографической ориентации алюминия на упорядочение пор в анодных оксидных пленках

Кошкодаев Д.С.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Напольский К.С.; м.н.с. Росляков И.В.

Пленки анодного оксида алюминия (АОА), получаемые электрохимическим окислением металлического алюминия в разбавленных растворах кислот, являются одним из ярких примеров самоорганизующихся структур, имеющих важное практическое значение в современной науке и технике. Идеальную структуру данного материала можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно подложке и образующих плотнейшую гексагональную сетку в плоскости пленки. Однако подобное самоупорядочение пористой структуры наблюдается лишь в узком интервале условий эксперимента – при напряжениях 40 В и более 120 В при использовании в качестве электролита 0,3 М щавелевой кислоты, и при 25 В в 0,3 М серной кислоте. Природа данного явления до сих пор не ясна, равно как неизвестны до конца движущая сила и механизм процесса упорядочения, что может быть связано с одновременным влиянием многих факторов на рост оксидной пленки, а также с отсутствием подходящих методов исследования процесса упорядочения на количественном уровне.

Целью настоящей работы являлся анализ дефектности структуры оксидных пленок, формируемых анодированием монокристаллов алюминия при различных напряжениях, и нахождение причин упорядочения каналов в узком интервале условий эксперимента.

В качестве исходного материала в настоящей работе был использован монокристаллический алюминий высокой чистоты с ориентациями (111), (110), (100) и разориентировкой не более 2°. В случае "мягкого" анодирования (25, 40 В) при получении оксидных пленок использовалась методика двухстадийного окисления, а в случае "жесткого" анодирования (120 – 140 В) – одностадийного окисления.

На первом этапе проводился количественный анализ дефектности пористых пленок, выращенных на подложках с ориентацией (111), с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). При обработке данных РЭМ использованы методики цветовой кодировки, подсчета числа соседей и анализа параметра локального упорядочения (ψ). Независимо от напряжения анодирования распределения по числу соседей оказываются близки к нормальному с максимумом в районе шести соседей, что свидетельствует о гексагональном мотиве упаковки каналов в плоскости пленки. При этом доля пор в гексагональном окружении в случае упорядоченных структур (при напряжениях анодирования 25, 40, 120 – 140 В), составляет более 70 %, тогда как в случае неупорядоченной структуры доля пор с шестью соседями не превышает 50 %. Среднее значение $\langle\psi\rangle \approx 0,4 - 0,8$ для упорядоченных структур, а в случае неупорядоченных структур значение $\langle\psi\rangle$ близко к нулю, что соответствует случайному расположению пор.

На втором этапе для исследования дефектности оксидных пленок был использован метод малоугловой дифракции синхротронного (рентгеновского) излучения. Следует отметить, что данный метод позволяет количественно охарактеризовать позиционный, ориентационный и продольный порядок в структуре пористых пленок. Установлено, что корреляционная длина структуры АОА вдоль направления роста пор (мера продольного порядка) растет с увеличением напряжения анодирования независимо от кристаллографической ориентации подложки.

При оценке мозаичности (меры ориентационного порядка) было показано, что выделенное направление рядов пор в плоскости пленки присутствует только для структур АОА, выращенных на подложках с ориентациями (110) и (111). При этом наименьшая мозаичность структуры наблюдается для пористых пленок, полученных на Al (111).

Полученные данные противоречат результатам работы [1], что, по всей видимости, связано с локальностью метода РЭМ, использованного авторами. Отметим, что малоугловая дифракция позволяет получать усредненную информацию о структуре изучаемых объектов с гораздо большей площади – порядка квадратного миллиметра. Ориентация рядов пор в случае (111) совпадает с направлением [110] в ГЦК ячейке алюминия, что согласуется с результатами работы [2].

Позиционный порядок (упорядочение каналов в плоскости пленки) распространяется на 7 – 10 периодов структуры (D_{int}) для АОА, полученных при 25, 40 В, и далее уменьшается с ростом напряжения до 1 – 4 D_{int} в случае "жесткого" анодирования.

Список литературы:

1. С.К.У. Ng and А.Н.У. Ngan, *Precise control of nano-honeycomb ordering over anodic aluminum oxide of square centimeter areas* // Chem. Mater., 2011, **23**, с. 5264.
2. Kirill S. Napolskii et al., *Origin of long-range orientational pore ordering in anodic films on aluminium* // J. Mater. Chem., 2012, **22**, с. 11922 - 11926.

Публикации студента:

1. Sergey E. Kushnir, Dmitry S. Koshkodaev, Pavel E. Kazin et al., *Rapid Formation of a Monolayer of Oriented Hard-Magnetic Strontium Hexaferrite Nanoparticles on a Solid Substrate* // **Adv. Eng. Mater.**, 2014, том 16, №1, с. 1527 – 1533, DOI: 10.1002/adem.201300448
2. Д.С. Кошкодаев, И.В. Росляков, К.С. Напольский, *Влияние кристаллографической ориентации алюминия на упорядочение пор в анодных оксидных пленках* // **XLVIII Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния**, 2014, с. 110. <http://lns.pnpi.spb.ru/media/fks2014/FKS-2014.pdf>
3. Кошкодаев Д.С., Росляков И.В., *Особенности морфологии границ раздела металл/оксид в пористых пленках, полученных анодным окислением алюминия в различных условиях* // **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013»**, 2013, с. 79. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
4. Кошкодаев Д.С., Росляков И.В., *Исследование упорядоченности пористой структуры анодного оксида алюминия* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2013, с. 23. http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215/PROP_FILE_files_1/Sbornik+tezisov+6+semestr+2013+june.pdf
5. Кошкодаев Д.С., Росляков И.В., *Влияние морфологии границы раздела металл/оксид на упорядоченность пористых структур анодного оксида алюминия* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2013, с. 23. http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014/PROP_FILE_files_1/Naucn+rab+5+semestr+FNM+2013+final.pdf
6. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Получение планарных ориентированных структур наночастиц гексаферрита стронция из магнитной жидкости* // **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012»**, 2012, с. 67. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
7. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Синтез наночастиц гексаферрита стронция и магнитных жидкостей на их основе* // **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, 2012, с. 59. http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
8. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Получение пластинчатых частиц гексаферрита стронция и упорядоченных структур на их основе* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2012, с. 11. http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf

9. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Стеклокерамический синтез пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция и магнитных эпоксидов на их основе* // **Научная студенческая конференция ФНМ**, 2012, с. 13.
<http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Binder1.pdf>
10. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С. и др., *Линейный дихроизм в коллоидных растворах на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция* // **XLVI Школа ФГБУ «ПНЦ» по физике конденсированного состояния**, 2012, с. 104.
<http://lms.pnpi.spb.ru/media/fks2012/FKS-2012.pdf>
11. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С. и др., *Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитозависимыми оптическими свойствами* // **XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения»**, 2011, с. 31.
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
12. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., *Планарные структуры наночастиц гексаферрита на твердых поверхностях* // **XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии**, 2011, с. 399, http://sci.isuct.ru/images/stories/conf/mendeleev2011/abstracts_2_ru.pdf
13. Кошкодаев Д.С., Кушнир С.Е., *Синтез наночастиц гексаферрита стронция различной морфологии методом кристаллизации стекла в системе SrO-B₂O₃-Fe₂O₃* // **XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011»**, 2011, с. 64.
http://Lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
14. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С. и др., *Коллоидные растворы на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающие магнитозависимыми оптическими свойствами* // **VI конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2011»**, 2011, с. 16.
http://www.phyche.ac.ru/wp-content/uploads/IPCE_RAS-2011.pdf

Гибридные материалы на основе порфиринов для обнаружения паров нитроароматических соединений

Кузнецов С.С.

Руководители: к.х.н., инж. Белоусов Ю.А., к.х.н., доц. Дроздов А.А.

В настоящее время терроризм является серьезной проблемой, и для обеспечения безопасности в потенциальных мишенях терактов (например, в аэропортах или метро) используются хромато-масс-спектрометры, обнаруживающие пары взрывчатых веществ в воздухе. Такие приборы, однако, обладают крайне высокой стоимостью, большими размерами и высоким энергопотреблением. Недорогой и компактной альтернативой таким приборам могут стать люминесцентные сенсорные системы. В 2006 году группой Tao, Li, Zhu было показано тушение люминесценции тетрафенилпорфина (H₂TPP) – соединения из класса порфиринов – в присутствии таких нитроароматических соединений, как нитробензол, динитротолуол, тринитротолуол.

Ранее мы исследовали тушение люминесценции в растворе тетрафенилпорфина и его комплексов с цинком и кадмием в зависимости от концентраций добавленных в раствор нитроароматических соединений, и впервые показали селективность такого определения. Следующей целью стало создание материалов на основе порфиринов, демонстрирующих сенсорный отклик в присутствии паров нитроароматических соединений.

В качестве носителя был выбран оксид кремния, т.к. он обладает рядом достоинств: нерастворим в воде и растворителях, не имеет собственного поглощения в УФ-области,

для него хорошо известны методики иммобилизации, возможно получение носителя с развитой поверхностью или упорядоченной мезопористой структурой.

На первом этапе получали тетрафенилпорфин (H_2TPP), тетра(пара-гидроксифенил)порфин (H_2ThPP) и тетра(пара-карбоксифенил)порфин (H_2TcPP) по реакции Ротемунда, затем получали тетрафенилпорфинаты цинка ($ZnTPP$) и кадмия ($CdTPP$), из ацетилацетонатов соответствующих металлов. Структуру подтвердили методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и электронной спектроскопии поглощения (ЭСП). Для $ZnTPP$ и $CdTPP$ число полос в спектре поглощения в видимой области уменьшается до двух (для H_2TPP их четыре), что соответствует литературным данным.

Для получения гибридных материалов (схематично изображенных на рис. 1а и 1б) мы сначала пользовались золь-гель методом: к H_2ThPP присоединяли легко гидролизующие кремнийсодержащие "якорные" группы, проводя реакцию между ним и изоцианопропилтриэтоксисиланом, а затем гидролизовали их совместно с тетраэтоксисиланом (ТЕОС), а также по упрощенной методике (гидролиз ТЕОС в присутствии в растворе молекул H_2TPP) - рис.1б.

Кроме того, мы разработали и применили новый подход, состоящий из следующих стадий: получение алифатически замещенного порфирина: 4,4',4'',4'''-(порфин-5,10,15,20-ил)тетра(N-октадецилбензамид) (стадия 1), предобработка стеклянных пластинок – модификация их поверхности ковалентно привитыми алифатическими ($C_{16}H_{33}$ -) "хвостами" (стадия 2), соединение продуктов стадий 1 и 2 в единый материал за счет гидрофобных взаимодействий (рис. 1в).

Для изучения сенсорных свойств порошки материалов и стеклянные пластинки с нанесенным липофильным порфирином исследовали методом люминесцентной спектроскопии до и после экспозиции в насыщенном паре модельного нитроароматического соединения – нитробензола. После экспозиции наблюдается тушение. Твердые образцы исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и ИК-спектроскопии. Произведено сравнение ИК-спектров со спектрами чистого диоксида кремния, полученного без порфирина, а так же с ИК-спектрами из литературы. Для стеклянных пластинок с иммобилизованными алифатическими группами производилось измерение краевого угла смачивания в зависимости от времени реакции: обнаружено, что дальнейшее увеличение времени обработки только загрязняет материал, не увеличивая дальше краевой угол.

Полученные гибридные материалы демонстрируют сенсорный отклик в отношении нитроароматических соединений. Впервые показано, что материал, приготовленный по упрощенной методике гидролиза ТЕОС в присутствии молекул H_2TPP (без ковалентных связей SiO_2 – порфирин), проявляет сенсорные свойства (87% тушения за 30 минут), как и гибридный материал с ковалентными связями (83% за 30 минут). Полученные новым разработанным нами методом пластинки с гидрофобно-связанным порфирином также демонстрируют сенсорный отклик (54%).

Публикации студента:

1. Белоусов Ю.А., Уточникова В.В., Кузнецов С.С., Андреев М.Н., Долженко В.Д., Дроздов А.А. "Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства

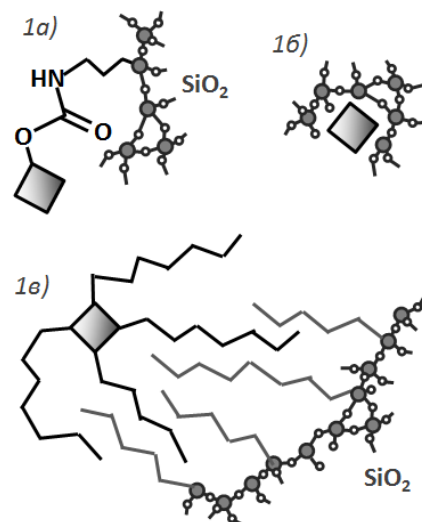


Рис. 1. Использованные методы получения гибридных материалов: классический метод (а), нековалентный (б), липофильный (в).

- новых ацилпиразолонов РЗЭ”, **Координационная химия**, 2014, №9 (принято в печать).
- Семененко Д.А., Белова А.И., Захарченко Т.К., Езепов И.С., Кузнецов С.С., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. “*Электродные материалы для литий-воздушных аккумуляторов*”, **Наноструктурные материалы – 2010**, Киев, 19-22 октября 2010, с. 28, http://www1.nas.gov.ua/conferences/nano2010/program/Documents/Programm_Nano_20100927.pdf
 - Белова А.И., Кузнецов С.С., Семененко Д.А. «*Разработка электрокаталитических положительных электродов для литий-воздушных источников тока*», **ХII Международная конференция «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах**», 1-6 октября 2012, №61, <http://www.li-conf.kuban.ru/docs.html>
 - Кузнецов С.С. “*Получение электрокатализаторов для литий-воздушных аккумуляторов на основе оксидов и макроциклических комплексов переходных металлов*”, **зимняя студенческая конференция ФНМ МГУ (2 курс) – Москва**, 26 января 2012, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
 - Кузнецов С.С. “*Тетрафенилпорфин и его комплекс с цинком как химический сенсор на нитроароматические соединения*”, **летняя студенческая конференция ФНМ МГУ (2 курс) – Москва**, июнь 2012, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
 - Kuznetsov S. “*Silicon dioxide surface modification with tetraphenylporphine for nitrated aromatics detection*”, **летняя студенческая конференция ФНМ МГУ (3 курс) – Москва**, 28 июня 2013, с. 35, http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215/PROP_FILE_files_1/Sbornik+tezisov+6+semestr+2013+june.pdf

Газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия, обладающих иерархической пористой структурой

Берекчиян М.В.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Петухов Д.И.

Как известно, попутный нефтяной газ содержит значительную долю углеводородов с длиной цепи C_3 и больше, которые конденсируются при относительно низких давлениях. Поэтому прежде чем подать такой газ в трубопроводную систему, необходимо понизить его точку росы, удалив конденсирующиеся компоненты. Для решения этой проблемы может быть применён принцип капиллярной конденсации газа в порах мембраны. Согласно уравнению Томпсона-Кельвина, в пористых средах давление конденсации газа снижается относительно давления конденсации на плоской поверхности. При этом сконденсированный газ блокирует поры для остальных компонентов газовой смеси, что позволяет проводить её фракционирование. Процесс течения конденсирующихся газов был изучен на примере стёкол Vycor. Однако для проведения фракционирования углеводородов более перспективными выглядят мембраны анодного оксида алюминия, обладающие целым рядом уникальных свойств: возможность контроля параметров структуры, низкая извилистость пор и их узкое распределение по размеру и, значит, возможность контролировать давление начала конденсации.

В связи с этим целью данной работы было изучение возможности разделения постоянных и конденсирующихся газов с использованием явления капиллярной конденсации в мембранах анодного оксида алюминия.

В рамках данной работы мембраны синтезировали окислением металлического алюминия в 0,3М растворе $H_2C_2O_4$ при температуре 1–2°C и различных напряжениях.

После анодирования проводили удаление металлической подложки и химическое травление барьерного слоя с электрохимическим детектированием момента открытия пор. Мембраны с иерархической пористой структурой синтезировали плавным понижением напряжения в процессе анодирования. Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Газопроницаемость образцов измерена по постоянным (He, Ar, CO₂) и конденсирующимся (i-C₄H₁₀) газам.

Установили, что газопроницаемость постоянных газов в случае мембран, полученных при относительно низких напряжениях (20В и 40В), не зависит от приложенного давления и обратно пропорциональна корню из молекулярной массы газа, то есть реализуется механизм диффузии Кнудсена. В то же время, газопроницаемость мембран, синтезированных при высоких напряжениях (выше 80В), линейно зависит от приложенного давления, то есть оказывается существенным вклад поверхностной диффузии и вязкого потока: $F = a + b \cdot P_m$, где P_m – среднее давление. По результатам измерения постоянных газов проведена оценка вкладов каждого из механизмов диффузии. По результатам исследования газопроницаемости конденсирующихся газов установлено, что процесс капиллярной конденсации приводит к значительному (в 2 – 4 раза) увеличению проницаемости мембраны по сравнению со значением проницаемости мембраны в условиях отсутствия конденсата в порах. Кроме того, из давления начала конденсации проведена оценка диаметра пор и показано её хорошее согласие с результатами, полученными методом РЭМ.

Таким образом, в рамках данной работы исследована газопроницаемость мембран анодного оксида алюминия с различной пористой структурой. Установлена зависимость газопроницаемости от приложенного давления для конденсирующихся и постоянных газов. Определено давление начала конденсации изобутана для мембран с различным диаметром пор и показано, что механизм капиллярной конденсации приводит к существенному увеличению проницаемости мембран.

Публикации студента:

1. Petukhov D.I., Napolskii K.S., Berekchiyan M.V., Lebedev A.G., Eliseev A.A. *Comparative Study of Structure and Permeability of Porous Oxide Films on Aluminum Obtained by Single- and Two-Step Anodization*//**ACS Applied Materials & Interfaces**, 2013, 5 (16), 7819 – 7824, <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am401585q>
2. Берекчиян М.В. Влияние ионов щелочных металлов на каталитические свойства системы Au/TiO₂//Тезисы докладов на XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2011 году, с. 16, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
3. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2012 году, с. 18, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
4. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на XXII Менделеевском конкурсе студентов-химиков в 2012 году, с. 45, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
5. Берекчиян М.В. Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления//Тезисы докладов на VI Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев 2012» в 2012 году, с. 147, http://mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_neorganicheskaya_himiya.pdf

6. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на XII конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики» в 2012 году, Сборник тезисов, с. 6
7. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления*//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 3,
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
8. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2012 году, с. 7, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
9. Берекчиян М.В., Петухов Д.И., Никитин Н.В. *Квантовомеханическое описание упорядочения структуры мембран анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2013 году, с. 15,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
10. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на научной студенческой конференции в 2013 году, с. 6 – 8, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
11. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Контролируемое удаление барьерного слоя пленок анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 году, с. 9 – 12, http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215.html
12. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Получение мембран анодного оксида алюминия с воспроизводимой проницаемостью*// Тезисы докладов на XXIV Менделеевской конференции молодых ученых в 2014 году, с. 9, <http://www.chemeco.ru/mendeleev/>
13. Берекчиян М.В., Петухов Д.И. *Исследование механизмов газопереноса в мембранах анодного оксида алюминия*//Тезисы докладов на XXI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» в 2014 году

Керамические и тонкопленочные мультиферроики Lu(Fe_{1-x}Mn_x)₂O₄: синтез, структура, кислородная нестехиометрия и свойства

Бурунова Н.А.

Руководитель: к.х.н., м.н.с. Маркелова М.Н.

В последние десятилетия мировое сообщество уделяет большое внимание разработке и исследованию материалов, сочетающих в себе несколько функциональных свойств. Первостепенная роль отводится магнитоэлектрическим материалам (*мультиферроикам*), сочетающих в себе одновременно два типа упорядочения – магнитное и сегнетоэлектрическое, между которыми существует эффект взаимовлияния (магнитоэлектрический эффект). К числу таких материалов относится гексагональный феррит лютеция LuFe₂O_{4+δ}.

LuFe₂O_{4+δ} термодинамически устойчив лишь в узком интервале парциальных давлений кислорода pO₂, значения которых в данной работе задавали при помощи фазовых смесей (геттеров) системы Lu-Fe-O, которые представляют собой невариантные фазовые ансамбли с фиксированным pO₂ при заданной температуре. С использованием различных геттеров получены однофазные керамические образцы Lu(Fe_{1-x}Mn_x)₂O_{4+δ}, где x = 0; 0,05; 0,15; 0,25; 0,5 (добавление марганца может способствовать снижению диэлектрических потерь в LuFe₂O_{4+δ}). Подтверждение состава синтезированных образцов

и определение индекса δ проводили методами окислительно-восстановительного и комплексонометрического титрования. Показано, что увеличение содержания марганца главным образом сказывается на параметре c элементарной ячейки. Проведено измерение магнитных характеристик образцов (петли гистерезиса, магнитный момент, магнетокалорический эффект).

Одним из подходов к изучению природы спинового упорядочения позволяющим выявить роль электрон-фононного взаимодействия, является исследование электрических и магнитных свойств образцов с изотопным замещением кислорода. Поэтому в работе впервые предпринята попытка изотопного замещения кислорода в керамических образцах $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, что само по себе является уникальной задачей, т.к. такого рода замещения проводят традиционно в окислительных условиях при $p\text{O}_2=1$ атм, тогда как фаза $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ устойчива лишь в очень узком диапазоне низких значений $p\text{O}_2$. Для проведения изотопного обмена прекурсорная таблетка с содержанием $\text{Lu/Fe}=1/2$ предварительно подвергалась изотопному обмену (^{16}O) на (^{18}O) , затем восстанавливалась с геттером Fe/FeO , и окончательно окислялась с изотоп-замещенным геттером $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$. На каждом этапе получения фазы $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ проводилось исследование образцов методами РФА и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). По сдвигам отдельных полос в спектрах КР показано наличие изотопных различий в образцах. Измерение действительной части магнитной восприимчивости показало, что в результате замещения (^{16}O) на (^{18}O) происходит повышение ферромагнитного перехода на 2,5К.

Для синтеза тонкопленочных образцов был выбран метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Синтез тонких пленок проводился в два этапа: на первом этапе происходило осаждение пленок с соотношением $\text{Fe:Lu} = 2:1$ при температуре 600°C . В ходе второго этапа, полученные пленки отжигали при $T=800-1000^\circ\text{C}$ в условиях термодинамической стабильности $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$, $p\text{O}_2$ задавали при помощи фазовых смесей (геттеров) системы Lu-Fe-O (Fe/FeO , $\text{FeO/Fe}_3\text{O}_4$, $\text{Lu}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LuFe}_2\text{O}_4$). Получены тонкие пленки состава $\text{LuFe}_2\text{O}_{4+\delta}$ на подложках $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ (111), TiN/STO (111), что было установлено методом рентгенофазового анализа (2θ - Ω и ϕ - сканирования). В высокотемпературном отжиге происходит процесс твердофазной эпитаксии и образование ориентированной гексагональной фазы LuFe_2O_4 на поверхности подложек с кубической симметрией (111). Была показана невозможность синтеза фазы на подслое из ориентированной платины (которая должна выступать в качестве электрода тонкопленочных конденсаторов) из-за образования интерметаллидов на основе Fe-Pt . Поэтому для проводящего ориентированного подслоя была выбрана подложка с нанесенным эпитаксиальным слоем нитрида титана.

Так же в ходе данной работы было показано, что наиболее структурно упорядоченные тонкие пленки получают при отжиге в ампулах с повышенным общим давлением, которое создавалось при помощи инертного газа (Ar). Это может быть связано с наличием градиента температуры в ходе отжига, что приводит к образованию конвекционных потоков, улучшающих массоперенос. При этом удалось синтезировать образцы, на рентгенограмме которых присутствуют пики серии (00L) вплоть до (00 24), что свидетельствует о хорошем качестве тонких пленок.

Публикации студентки:

1. Burunova N.A., Markelova M.N., Plokhikh A.V., Babushkina N.A., Taldenkov A.N., Kaul A.R. *Ceramic and thin film hexagonal multiferroics $\text{LuFe}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$: synthesis, oxygen nonstoichiometry and properties* // **18th International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18**, June 9th-13th, 2014 – Saint –Petersburg
2. Burunova N.A., Gamzatov A.G., Aliev A.M., Batdalov A.B., Mukhuchev A.A., Markelova M.N., Kaul A.R. *Magnetocaloric properties of $\text{LuFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{4-d}$* // **V International Conference for Young Scientists LOW TEMPERATURE PHYSICS (ICYS-LTP-2014)**, June 2th–

- 6th, 2014 - Kharkiv, Ukraine.
3. Бурунова Н.А. *Керамические и тонкопленочные мультиферроики $Lu(Fe_{1-x}Mn_x)_2O_4$: синтез, структура, кислородная нестехиометрия и свойства* // **Материалы XXI международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва 7-11 апреля 2014 года
 4. Бурунова Н.А. *Синтез и исследование тонкопленочных мультиферроиков на основе $LuFe_2O_4$* // **Материалы XX международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва 8 — 13 апреля 2013 года
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
 5. Бурунова Н.А. *Новые материалы на основе перовскитных кобальтатов(III,IV) РЗЭ, Y и кальция с переходом металл-диэлектрик* // **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Звенигород, Россия, 2012, 9-11 ноября, с. 9
 6. Бурунова Н.А. *Роль лимонной кислоты в пиролизе аэрозолей* // **Материалы VIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»**, г. Москва, 11 — 15 апреля 2011 года
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf

Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия

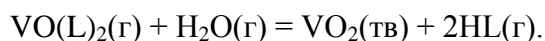
Шароваров Д.И.

Руководитель: к.х.н., н.с. Макаревич А.М.

Среди множества оксидных материалов, обладающих переходом металл-диэлектрик (МД), диоксид ванадия занимает особое место. Он обладает рядом особенностей: МД-переход происходит вблизи комнатной температуры ($T_c = 68^\circ\text{C}$ для объемных образцов) и практически мгновенно (< 1 пс), при этом сопровождается огромным изменением проводимости (в $\sim 10^5$ раз для монокристаллов). Как известно, МД-переход в диоксиде ванадия — это фазовый переход первого рода. Выше T_c — металл с тетрагональной симметрией решетки (стр. тип MoO_2), ниже T_c — полупроводник с моноклинной симметрией решетки (стр. тип рутил). Электронному переходу в диоксиде ванадия сопутствует изменение оптической прозрачности в ИК диапазоне, который может быть вызван не только температурным воздействием, но и влиянием электрического поля и лазерного излучения. Набор этих уникальных качеств делает диоксид ванадия перспективным ключевым компонентом целого ряда новых миниатюрных устройств — электронных переключателей, термических, оптических сенсоров, устройств памяти. Наибольший интерес у исследователей вызывает диоксид ванадия в виде тонких эпитаксиальных пленок толщиной 50-300 нм, так как по своим физическим характеристикам они приближаются к монокристаллическим образцам, а по механическим свойствам превосходят их. Способность ванадия проявлять различные степени окисления создает трудности в получении однофазных пленок стехиометрического состава.

Целью данной работы является получение эпитаксиальных пленок диоксида ванадия, исследование зависимости их свойств от условий осаждения и материала подложки.

В нашей лаборатории был предложен химический подход получения пленок VO_2 , суть которого заключается в использовании в качестве прекурсоров координационных соединений ванадия(IV) и паров воды. В результате пирогидролитического разложения превращение молекул комплекса в диоксид ванадия можно проводить в неокислительной среде путем отщепления молекул протонированного лиганда (HL):



Такая схема процесса обеспечивает сохранение степени окисления ванадия(IV), уменьшает загрязнение углеродом и позволяет проводить осаждение пленок при низких температурах (<400°C). В качестве прекурсора для получения тонких пленок диоксида ванадия был выбран гексафторацетилацетонат ванадила общего состава $\text{VO}(\text{hfa})_2$ ($\text{Hhfa} = \text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$), обладающего высоким давлением пара и низкой гидролитической устойчивостью.

К настоящему времени с использованием предложенного подхода методом химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) проведены успешные серии экспериментов по получению тонких пленок VO_2 на монокристаллических подложках из r-сапфира в зависимости от соотношения исходных компонентов (гексафторацетилацетонат ванадила - вода) и температуры осаждения (400-700°C). Изучено влияние дополнительного отжига в инертной атмосфере на состав и свойства пленок. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что полученные тонкие пленки VO_2 обладают ярко выраженной текстурой (100) (рис. 1). Измерение зависимости их сопротивления от температуры 4-зондовым методом показало высокие физические характеристики: изменение сопротивления в более чем 10^4 раз при ширине гистерезиса 3° (рис. 2).

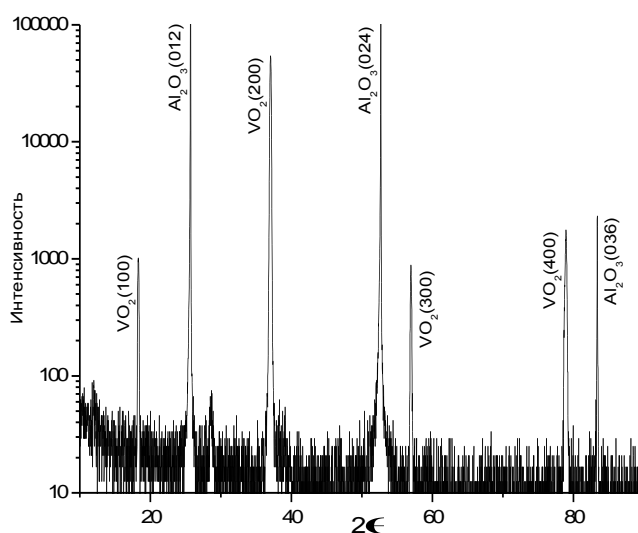


Рис.1. Рентгенограмма пленки $\text{VO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$, полученной при 400°C с отжигом с при 600°C.

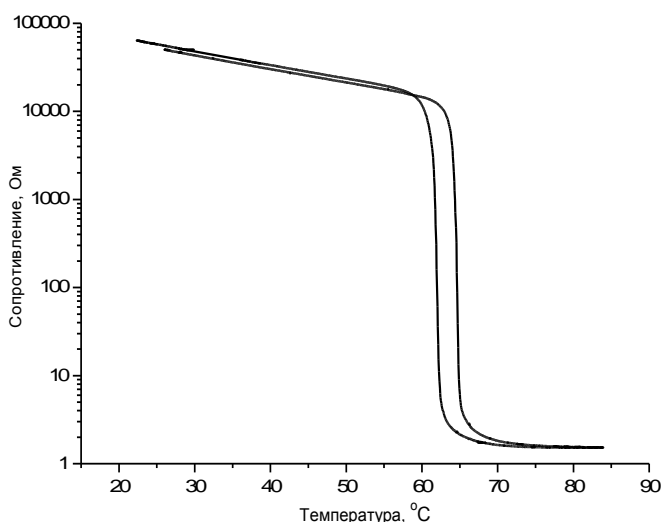


Рис.2. Зависимость сопротивления от температуры пленки $(100)\text{VO}_2/\text{r-Al}_2\text{O}_3$, полученной при 400°C с отжигом при 600°C.

В результате проделанной работы исследована зависимость свойств тонких пленок диоксида ванадия от соотношения исходных прекурсоров, условий осаждения и материала подложки. Так же получены эпитаксиальные пленки VO₂ с высокими физическими характеристиками.

Публикации студента:

1. Шароваров Д.И. *Синтез разнолигандных комплексов бис-дипивалоилметанатов магния и кальция изметаллов* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 3 семестре**, с.23, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Шароваров Д.И. *Получение тонких пленок сверхпроводников состава $Y_{1-x}Ca_xBa_{2-y}La_yCu_3O_7$ методом МОСVD* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 4 семестре**, с.24, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Шароваров Д.И. *Получение тонких пленок сверхпроводников состава $Nd_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_7$ методом МОСVD* // **Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 5 семестре**, с.49.
4. Шароваров Д.И. *Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия* // «Менделеев 2014» тезисы докладов, с.134.
5. Шароваров Д.И. *Химическое газофазное осаждение и свойства тонких пленок диоксида ванадия* // «Ломоносов 2014» тезисы докладов, с.123.

Квантово-химическое моделирование комплексов редкоземельных элементов с экстрагентами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и трибутилфосфатом

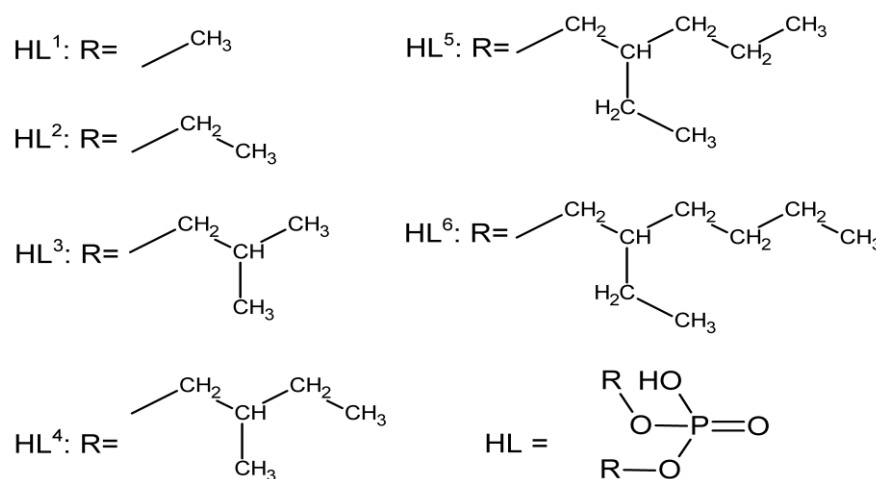
Мешков М.Н.

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

В настоящее время жидкостная экстракция — наиболее развитая и широко применяемая технология разделения редкоземельных элементов (РЗЭ). В качестве органических экстрагентов наиболее часто используют сложные эфиры ортофосфорной кислоты: ди-(2-этилгексил)фосфорную кислоту (HL⁶), трибутилфосфат (Q⁴) и их аналоги. Однако состав и строение комплексов РЗЭ с этими экстрагентами до сих пор остаются практически не изучены, поскольку их не удается выделить в кристаллическом виде для проведения рентгеноструктурного анализа, а теоретическое моделирование осложнено большим числом атомов в молекулах таких комплексов и особенностями присутствующих ионов РЗЭ.

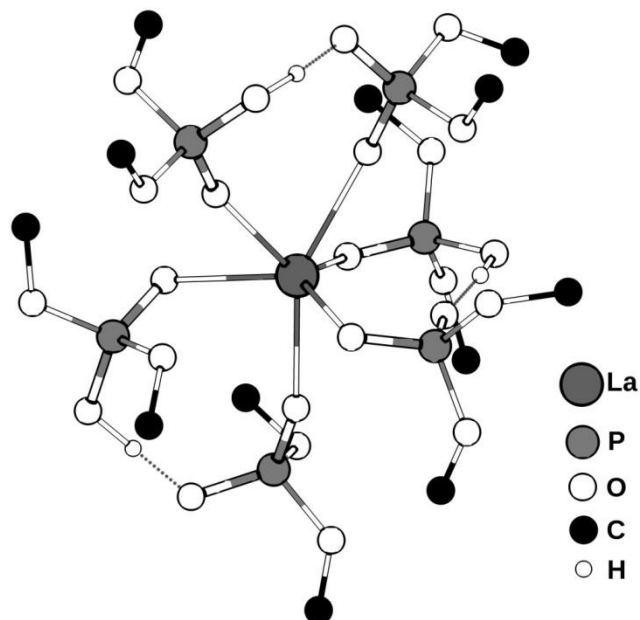
В последние годы появились методы, упрощающие моделирование соединений РЗЭ: методы, использующие эффективные остовные потенциалы (ЕСР), включающие f-электроны; полуэмпирические методы, использующие подход Sparkle. В данной работе предложено использовать оба этих подхода.

Цель работы — разработка методики квантово-химического моделирования координационных соединений РЗЭ с экстрагентами для определения их строения, относительной устойчивости по ряду РЗЭ и оценки термодинамических параметров реакции экстракции. В качестве объектов исследования выбраны комплексы La, Gd, Lu и Y с ди-алкил фосфорными кислотами (HL¹-HL⁶), триметил- и трибутилфосфатом (Q¹ и Q⁴ соответственно).



Обозначения ди-алкил фосфорных кислот HL

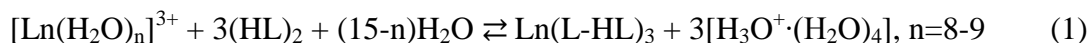
Моделирование ди-алкил фосфорных кислот HL показало, что они существуют в форме димеров (HL)₂. Димеры образуются за счет двух межмолекулярных водородных связей. Рассчитанная величина ΔH димеризации HL⁶ (-96.7кДж/моль) точно совпадает с литературными экспериментальными данными (-96.5кДж/моль).



Строение комплекса La(L¹-HL¹)₃

Полуэмпирическим методом PM6 с использованием подхода Sparkle рассчитано строение комплексов Ln(L-HL)₃ (Ln = La, Gd, Lu, Y; L= L¹-L⁶). Установлено, что уменьшение ионного радиуса Ln и увеличение длины цепи в ряду L¹-L⁶ не приводят к изменению строения комплексов. В комплексах Ln(L-HL)₃ ион Ln³⁺ находится в тригонально-призматическом окружении. Пары фрагментов L⁻ и HL, связанные попарно одной сохранившейся водородной связью, играют роль бидентатных лигандов. Симбатное уменьшение среднего расстояния Ln-O с 2.52Å для La до 2.23Å для Lu с ионным радиусом Ln³⁺ указывает на отсутствие значимых стерических затруднений для Lu и Y.

Моделирование комплексов Ln(L¹-HL¹)₃ (Ln = La, Gd, Lu, Y) было также проведено с применением метода DFT-ЕСР с использованием функционала B3LYP. Строение молекул Ln(L¹-HL¹)₃, полученных методами DFT-ЕСР и PM6-Sparkle, близки и хорошо соответствуют литературным данным для структур фосфатов соответствующих РЗЭ. На основании литературных данных и результатов моделирования предложена следующая форма записи реакции экстракции:



Для оценки термодинамических параметров реакции (1) методом DFT-ЕСР выполнены предварительные расчеты геометрии и энергии ионов $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ с $n = 6 \dots 11$. Установлено, что наиболее энергетически выгодными являются ионы с $n = 9$ для La, Gd, и с $n = 8$ для Lu, Y.

Таким образом, в работе разработана методика квантово-химического моделирования комплексов РЗЭ с экстрагентами, основанная на совместном применении полуэмпирического подхода PM6-Sparkle для расчета строения молекул с разветвленными органическими заместителями и метода DFT-ЕСР для оценки термодинамических параметров реакций экстракции. Разработанный подход впервые позволил установить строение комплексов La, Gd, Lu, Y с ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой $\text{Ln}(\text{L}^6-\text{HL}^6)_3$.

Автор выражает благодарность персоналу научно-исследовательского вычислительного центра МГУ за доступ к суперкомпьютеру СКИФ-МГУ «Чебышёв», на вычислительных ресурсах которого в рамках проекта №245 «Суперкомпьютерное моделирование координационных соединений» были проведены расчеты методом DFT.

Публикации студента:

1. Мешков М.Н., *Квантово-химическое моделирование комплексов редкоземельных элементов с экстрагентами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и трибутилфосфатом*// **XXI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Москва, Россия, 2014, 7-11 апреля
2. Мешков М.Н., *Квантово-химическое моделирование комплексов редкоземельных элементов с экстрагентами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и трибутилфосфатом*// «Тезисы докладов на научной студенческой конференции», <http://www.fnm.msu.ru>, январь 2014, Москва
3. Мешков М.Н., *Развитие подходов к квантово-химическому моделированию координационных соединений с функциональными свойствами*// «Тезисы докладов на научной студенческой конференции», июнь 2013, Москва, <http://www.fnm.msu.ru>
4. Мешков М.Н., *Развитие подходов к квантово-химическому моделированию координационных соединений с функциональными свойствами*// **XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Москва, Россия, 2013, 8-12 апреля, с.98
5. Мешков М.Н., *Смешанно-металлические координационные соединения на основе гексафторацетилацетонатов меди*// «Тезисы докладов на научной студенческой конференции», январь 2013, Москва, <http://www.fnm.msu.ru>
6. Мешков М.Н., *Смешанно-металлические координационные соединения на основе гексафторацетилацетонатов меди*// **XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики»**, Звенигород, Россия, 2012, 9-11 ноября, с.38
7. Мешков М.Н., *Синтез и исследование координационных полимеров на основе β-дикетонатов меди*// «Тезисы докладов на научной студенческой конференции», <http://www.fnm.msu.ru>, июнь 2012, Москва
8. Мешков М.Н., *Синтез и исследование координационных полимеров на основе β-дикетонатов меди*// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», Москва, Россия, 2012, 9-13 апреля, с.83
9. Мешков М.Н., *Синтез и исследование координационных полимеров на основе β-дикетонатов меди*// «Тезисы докладов на научной студенческой конференции», <http://www.fnm.msu.ru>, январь 2012, Москва

http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf

10. Мешков М.Н., Синтез и исследование новых β -дикетонатов одновалентной меди с кислород- и азот-донорными лигандами // XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов», секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», апрель 2011, Москва

Расчетное исследование термодинамических и кинетических характеристик перегруппировок Стоуна-Вейлза в функционализированных нанотрубках.

Подвысоцкий А.С.

Руководитель: д.ф.м.н., в.н.с, Иоффе И.Н.

В настоящее время углеродные нанотрубки являются весьма перспективным материалом ввиду их уникальных свойств (высокая механическая прочность при малой плотности материала, высокие плотности пропускаемого тока и т.д.). Диапазон областей применения нанотрубок крайне обширен, простираясь от добавок-модификаторов прочности конструкционных материалов до создания средств доставки лекарств.

Важной особенностью нанотрубок является формирование в них дефектов структуры, нарушающих идеальную одномерную периодичность. Эти дефекты могут возникать в процессе роста, очистки или под действием напряжений. Одним из типичных дефектов является перегруппировка Стоуна-Вейлза, состоящая в повороте на $\sim 90^\circ$ одной из С-С связей. В результате перегруппировки пиреновый фрагмент, в центре которого лежала поворачиваемая связь, преобразуется в систему из двух семичленных и двух пятичленных циклов. Подобные дефекты влияют не только на прочность нанотрубки, но и на электронные свойства, часто в сторону понижения ширины запрещенной зоны, а также отличаются по своей реакционной способности от обычных углеродных сайтов. Таким образом, внедрение дефектов может рассматриваться как интересный способ модификации свойств углеродных нанотрубок.

Недавно в молекулах хлорированных производных фуллеренов было обнаружено протекание перегруппировок Стоуна-Вейлза при умеренно высоких температурах. Квантово-химические исследования показали, что механизм этих процессов связан с внешнесферным переносом атомов хлора, который способствует перестройке углеродного скелета, стабилизируя промежуточные структуры. В связи с этим, представляет интерес исследование возможности осуществления перегруппировок Стоуна-Вэйлза в родственных фуллеренам нанотрубках с помощью сходных химических подходов, не требующих экстремальных температурных или механохимических условий.

Таким образом, целью настоящей работы является квантово-химическое исследование термодинамических характеристик и активационных барьеров для перегруппировок Стоуна-Вейлза в галогенированных нанотрубках. На примере ахиральной (5,5) нанотрубки типа «кресло» будут рассмотрены эти характеристики. Расчеты будут проводиться с помощью метода функционала плотности с использованием программного пакета ПРИРОДА.

Полученные нами данные хорошо согласуются с литературными. Как и ожидалось, самые невыгодные углеродные сайты для присоединения атомов галогенов находятся на поворачиваемой связи, а самыми выигрышными по энергии оказались углеродные сайты, находящиеся на пятиугольниках.

Наши исследования показали, что дефект Стоуна-Вейлза может образовываться при функционализации нанотрубок галогенами.

Получение и исследование кальций-фосфатных частиц, содержащих супероксиддисмутазу, для применения в офтальмологии

Галицкий В.А.

Руководитель: к.х.н., в.н.с. Кост О.А.

Многие глазные заболевания сопровождаются патологическими процессами во внутренних структурах глаза. Распространенным методом безоперационного лечения таких заболеваний является капельное введение (инстилляций) растворов лекарственных средств. Однако только 5-10% лекарственного средства попадает через барьер роговицы к внутренним тканям глаза. Это создает необходимость вынужденного повышения концентрации препаратов в растворе, что, в свою очередь, повышает риски побочных эффектов. Существуют и другие методы - введение препаратов непосредственно внутрь глаза (инъекции, имплантанты), однако они небезопасны как в физическом, так и в психологическом плане, а имплантанты еще и весьма затратны. Перспективным в этом плане является использование микро- и нанопереносчиков, позволяющих доставлять лекарство к внутренним тканям глаза через барьер роговицы. Предложенные в настоящее время полимерные частицы часто дороги, некоторые из них токсичны, а их получение достаточно сложно. Их альтернативой могут служить кальций-фосфатные микро- и наночастицы (CaPh-частицы). Они просты в получении, биосовместимы, так как по своему составу близки к гидроксипатиту - основному компоненту костей и зубов человека. В настоящее время продемонстрировано более эффективное снижение внутриглазного давления под действием низкомолекулярных лекарственных препаратов, включенных в CaPh-частицы, по сравнению с их водным раствором.

Целью данной работы стало получение и характеристика CaPh-частиц, содержащих высокомолекулярный терапевтический агент - супероксиддисмутазу-I (СОД-I). Реакция, катализируемая СОД-I, заключается в дисмутации радикалов кислорода в кислород и перекись водорода. Благодаря этому данный фермент эффективен при терапии различных состояний, сопровождающихся окислительным стрессом. В частности, протекание воспалительных процессов сопровождается мощным выбросом кислородных радикалов и истощением природных антиоксидантов. Были поставлены следующие задачи: определение влияния концентрации прекурсоров и покрывающего агента на характеристики частиц, изучение морфологии частиц, стабильности частиц при хранении в растворе, высушивании, концентрировании, определение влияния внедрения СОД-I на характеристики частиц, оценка эффективности внедрения СОД-I, кинетика вымывания её из частиц, а также исследование эффективности полученного препарата в экспериментах *in vivo* на модели воспалительного заболевания глаз - увеите.

Для получения кальций-фосфатных частиц использована модифицированная нашей лабораторией методика, предложенная Стивом Беллом в 2004 году. Она заключается в смешивании эквимольных растворов гидрофосфата калия и цитрата натрия с последующим добавлением хлорида кальция при интенсивном ультразвуковом перемешивании. СОД-I внедрялась в частицы на стадии получения. В рамках работы использованы следующие методы: метод динамического светорассеяния, определение ζ -потенциала, методы электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ). Активность СОД-I определяли по ингибированию самопроизвольного окисления кверцетина. При проведении экспериментов *in vivo* эффективность действия препаратов оценивали по ряду клинических признаков и биохимических показателей в рамках сотрудничества с Институтом глазных болезней им. Гельмгольца.

Во время выполнения дипломной работы подобраны оптимальные концентрации прекурсоров и покрывающего агента для получения кальций-фосфатных частиц (12,5 мм гидрофосфата натрия и хлорида кальция, 0,5% целлюлозы), изучено распределение частиц по размеру (110 ± 15 нм), определен ζ -потенциал (-16 ± 3 мВ). Исследована морфология частиц. Показано наличие аморфной и кристаллической фазы (по данным ПЭМ). Хранение частиц в растворе в течение 3 месяцев при температуре $+4^\circ\text{C}$ не влияет на размер и ζ -потенциал. Получены CaPh-частицы с высоким содержанием СОД-I (60%). Показано, что внедрение СОД-I увеличивает размер частиц до 230 нм, понижает модуль ζ -потенциала до -4 мВ. Кинетика вымывания показала, что однократное промывание 0,1M NaCl приводит к тому, что около 50% фермента выходит из частиц за полчаса, после чего система приходит в состояние равновесия. Последующие промывания приводят к тому, что весь фермент выходит из CaPh-частиц за 4 ступени. Показано сохранение активности СОД-I в составе частиц при хранении (в течение 1 недели) при $+4^\circ\text{C}$, высушивании, концентрировании до 15 раз. Эксперименты *in vivo* продемонстрировали, что СОД в составе CaPh-частиц оказывает более выраженное действие на снижение клинических проявлений воспаления глаз, что выражается, в частности, в уменьшении отека век и уменьшении количества спаек внутри тканей глаза в острый период увеита по сравнению с водным раствором СОД-I. Получены также CaPh-частицы, содержащие одновременно высокомолекулярную СОД-I и низкомолекулярный ингибитор ангиотензин-превращающего фермента, лизиноприл. Показано, что степень вымывания лизиноприла из частиц, содержащих СОД-I, выше, чем у частиц без СОД-I.

Таким образом, получены и охарактеризованы CaPh-частицы, содержащие высокомолекулярную супероксиддисмутазу-I, которые можно рекомендовать для дальнейших исследований с целью последующего использования при лечении воспалительного заболевания глаз - увеита.

Публикации студента:

1. Евдокимов П.В., Путляев В.И., Гаршев А.В., Мерзлов Д.А., Галицкий В.А. *Materials based on double calcium phosphates and alkaline metals $\text{Ca}_3\text{-xM}_2\text{x}(\text{PO}_4)_2$ ($M=\text{Na},\text{K}$) for biomedical applications*// **4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State**, Bordeaux, France, 2012
2. Путляев В.И., Евдокимов П.В., Гаршев А.В., Шаталова Т.Б., Мерзлов Д.А., Галицкий В.А., Чурагулов Б.Р. *Study of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaNaPO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - CaKPO_4 phase diagrams by different techniques of thermal analysis*// **Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis**, Lyon, France, 2012
3. Галицкий В.А., Евдокимов П.В. *Получение и изучение свойств керамических материалов на основе модифицированного трикальцевого фосфата*// **XXII Менделеевская конференция молодых ученых**, Санкт-Петербург, 2012, с.54.

Создание композитных катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$.

Горбунов Д.В.

Руководители: к.х.н., в.н.с. Шляхтин О.А., асп. Куриленко К.А.

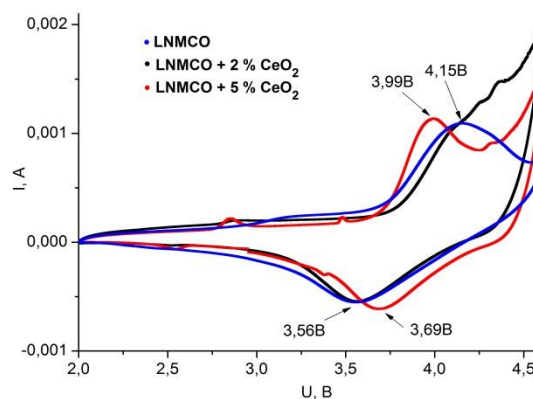
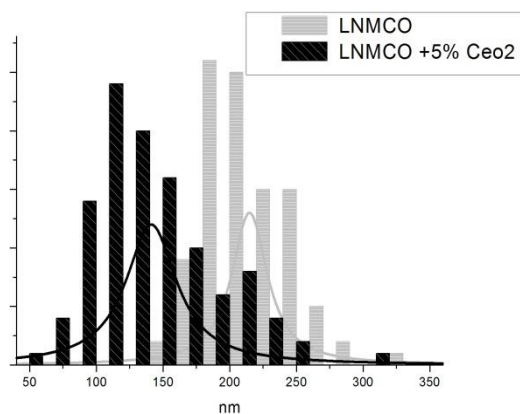
В связи с повышенным интересом к литий-ионным аккумуляторам одной из актуальных задач современного материаловедения является модификация катодных материалов для улучшения их электрохимических свойств. Одним из путей улучшения свойств катодного материала является уменьшение размера кристаллитов. При синтезе керамических материалов твёрдофазным методом для уменьшения размера зерна часто

используются инертные добавки, однако при синтезе катодных материалов этот приём до сих пор не применялся. Отсутствовала информация и о химической устойчивости различных соединений в контакте с катодными материалами. В связи с этим основной задачей данной работы являлся поиск соединений, которые можно было бы использовать в качестве инертных добавок, ограничивающих рост зерна катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ при их синтезе.

На основе литературных данных выбраны, а затем исследованы в качестве потенциальных добавок La_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Al_2O_3 , SrF_2 , MgO , Li_2SnO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiAlO_2 , LiNbO_3 , Ag , TiO_2 . Для проверки инертности соответствующей добавки по отношению к катодному материалу смесь подвергалась термообработке при 900°C в течение 6 часов. Продукты реакции исследовались с помощью рентгенофазового анализа. Далее изучались результаты введения инертных добавок с использованием различных методов синтеза.

По характеру взаимодействия с исходным материалом предполагаемые добавки можно разделить на три группы: 1) прореагировавшие с образованием примесных фаз - SrF_2 , LiAlO_2 , Li_2SnO_3 , ZrO_2 , MgO , Al_2O_3 , LiNbO_3 ; 2) прореагировавшие с образованием соединений, изоструктурных $\text{LiMeO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 3) не проявившие явных признаков взаимодействия с катодным материалом - CeO_2 , Ag .

Введение 2-5% CeO_2 приводит к уменьшению среднего размера частиц катодного



материала, а также к увеличению обратимости процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития в структуру $\text{Li}_{1.3}\text{Co}_{0.23}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.53}\text{O}_2$, что отражается на циклической вольтамперограмме как уменьшение смещения пиков катодной области относительно анодной. В результате выполнения работы обнаружены новые инертные добавки для катодных материалов на основе LiMeO_2 и предложен эффективный способ их введения на промежуточных стадиях синтеза, основанный на совместном осаждении соответствующих гидроксидов.

Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$

Тебеньков П.В.

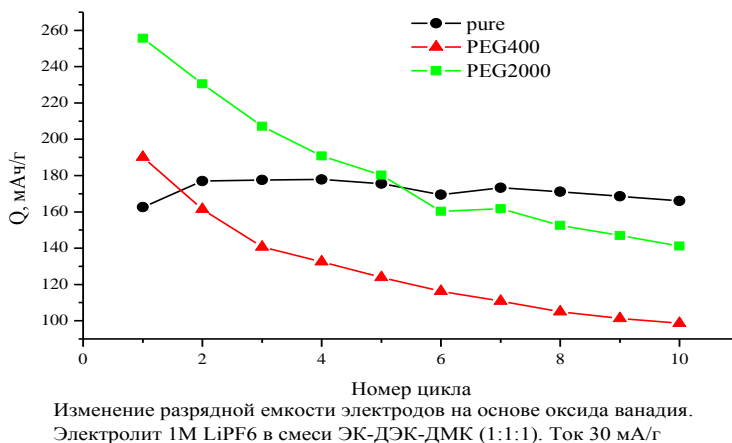
Руководитель: к.х.н., доц. Брылев О.А.

Особое место среди катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов занимают литий-ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, структура которых устойчива в широком интервале концентраций лития. Данные материалы могут быть получены твердофазным методом, а также с использованием методов «мягкой» химии.

Известно, что размер частиц непосредственно влияет на электрохимические характеристики катодных материалов, а использование криохимического синтеза позволяет получить катодные материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками. До настоящего времени для получения литий-ванадиевых бронз этот метод практически не использовался. Поэтому целью данной работы является синтез литий-ванадиевых бронз состава $Li_{1+x}V_3O_8$ с использованием криохимического метода. Также, при синтезе в качестве модификаторов использовали полиэтиленгликоль (ПЭГ) с различной молекулярной массой, $CuCl_2$ и $ZnCl_2$. Хлориды меди и цинка были добавлены в готовые образцы литий-ванадиевых бронз с использованием метода криопротитки.

Прекурсоры $Li_{1+x}V_3O_8$ были получены из водных растворов содержащих $LiNO_3$ и NH_4VO_3 при pH 3,4 и 8. Массовое содержание модификаторов варьировалось от 2 до 10%. Растворы были диспергированы в жидкий азот и подвергнуты сублимационной сушке. Термообработка материалов была проведена при 450-550°C (время выдержки 10ч). Полученные материалы были исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, термического анализа, гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии.

По данным РФА, образцы, полученные без добавления модификаторов, были однофазными при pH 8. В эти образцы были добавлены модификаторы :ПЭГ, $ZnCl_2$, $CuCl_2$. По данным растровой электронной микроскопии, с увеличением pH размер частиц уменьшается. При введении полиэтиленгликоля в качестве темплата наименьший размер частиц наблюдается при содержании 2% ПЭГ(2000г/моль) ($\approx 450nm*200nm$ для образца, полученного при pH8 и отжиге при 550°C). В случае добавления $ZnCl_2$ и $CuCl_2$ размер частиц увеличивается по сравнению с исходным материалом ($\approx 700nm*250nm$ и $\approx 4\mu m*900nm$ для образцов, полученных при pH8, без $ZnCl_2$ и добавлении 10% $ZnCl_2$, соответственно).



Исследования методом гальваностатического циклирования показали, что при добавлении полиэтиленгликоля увеличивается начальная разрядная емкость (258 мАч/г для образца с 2% ПЭГ(2000г/моль) и 163 мАч/г для образца без ПЭГ (ток C/10)), но ухудшается стабильность материала при циклировании (148 мАч/г для образца 2% ПЭГ(2000г/моль) и 165 мАч/г для образца без ПЭГ после 10 циклов (ток C/10)). Добавление хлоридов в исходные бронзы не дало положительных результатов на электрохимические характеристики образца. Это, по-видимому, связано с различной морфологией полученных материалов.

Криохимическим методом были получены образцы литий-ванадиевых бронз состава $Li_{1+x}V_3O_8$. Оценено влияние различных добавок при синтезе на электрохимические характеристики материала. Добавление ПЭГ(2000г/моль) дало

наиболее положительные результаты на начальную разрядную емкость материала, но стабильность такого материала при циклировании уменьшилась.

Публикации студента:

1. Тебеньков П.В. *Криохимический синтез катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$ для литий-ионных аккумуляторов* // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 3 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции, г. Москва 2012 г., С.19, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Тебеньков П.В. *Влияние полиэтиленгликоля на свойства катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$* // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 4 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2012 г., С.22 http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
3. Тебеньков П.В. *Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$* // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 5 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2013 г., С.45 http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
4. Тебеньков П.В. *Влияние модификаторов на свойства катодных материалов на основе $Li_{1+x}V_3O_8$* // Научно-исследовательская работа студентов ФНМ МГУ в 6 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции, г.Москва 2013 г., С.57 http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215/PROP_FILE_files_1/Sbornik+tezisov+6+semestr+2013+june.pdf

Получение Hf-содержащих оксидных тонкопленочных покрытий из растворов карбоксилатов

Куимов А. Н.

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

Оксидные тонкопленочные покрытия HfO_2 и $La_2Hf_2O_7$ являются перспективными материалами для применения в электрических, оптических и каталитических приложениях. Одним из многообещающих методов их получения считают метод химического нанесения из растворов прекурсоров. Последние должны соответствовать ряду требований и могут содержать помимо металла удаляемые в результате отжига элементы, такие как С, Н, N, О. Карбоксилаты гафния удовлетворяют этим требованиям, кроме того, их растворы в карбоновых кислотах стабильны при высоких концентрациях и обладают способностью к хорошему смачиванию как оксидных, так и металлических поверхностей. В литературе описаны карбоксилаты циркония, а также получение тонких плёнок ZrO_2 и $La_2Zr_2O_7$ из них. Состав карбоксилатов может быть разнообразным, возможно образование полиоксометаллатных комплексов. Для таких соединений циркония показано, что образование из них оксидной фазы протекает при сравнительно низкой температуре, что делает такие соединения перспективными прекурсорами для получения оксидных пленок. При этом в литературе имеется недостаточно информации по полиоксометаллатам гафния. Учитывая это, изучение карбоксилатов гафния остается актуальной прикладной и фундаментальной задачей.

Целью данной работы было получение тонких оксидных плёнок из растворов карбоксилатов гафния. Перед нами стояли следующие задачи: поиск и синтез прекурсоров для получения карбоксилатов, синтез карбоксилатов различными методами, исследование их состава, химических свойств и термической устойчивости, а также осаждение пленок карбоксилатов на металлическую подложку и исследование образования оксидов при отжиге.

В работе выбраны два подхода к синтезу карбоксилатов. Первый способ заключался во взаимодействии ацетилацетоната гафния с карбоновыми кислотами, а во втором способе – оксохлорида гафния.

Во всех случаях были получены карбоксилаты с общей формулой $\text{HfO}_x(\text{OH})_y(\text{RCOO})_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где x , y , z , n зависят от условий синтеза: соотношения реагентов, pH, растворителя. Полученные соединения исследованы методами элементного, термического анализа и ИК-спектроскопии.

В качестве наиболее подходящего прекурсора оксидных пленок нами выбран раствор пропионатного комплекса гафния в пропионовой кислоте. Методом РФА подтверждено образование фаз HfO_2 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Было показано, что пленки $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ на текстурированной металлической подложке из сплава Ni-W приобретают ее текстуру, которую затем способны транслировать к слою $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Данный эффект может быть использован в технологии высокотемпературных сверхпроводящих лент второго поколения.

Публикации студента:

1. Харченко А.В., Чепиков В.Н., Щукин А.Е., Куимов А.Н., Григорьев А.Н. *Диэлектрические тонкие пленки $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и HfO_2 : получение из раствора, свойства и применение в составе сверхпроводящих лент второго поколения*// **IV Конференция по общей и неорганической химии**, М., 2014
2. Куимов А. *Solution-deposited biaxially textured lanthanum zirconate and lanthanum hafnate films as buffer layers for 2G HTS wire*// **Научно-исследовательская работа студентов в 6 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции**, М., 2013, С. 40-41,
http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215/PROP_FILE_files_1/Sbornik+tezisov+6+semestr+2013+june.pdf
3. Куимов А.Н. *Синтез и структура селеновых комплексов алюминия, перспективных катализаторов полимеризации циклических сложных эфиров*// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции**, М., 2013, С. 28-29,
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014/PROP_FILE_files_1/Nauchn+rab+5+semestr+FNM+2013+final.pdf
4. Куимов А.Н. *Синтез и структура комплексов алюминия на основе иминофенолов, перспективных катализаторов полимеризации циклических сложных эфиров*// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре. Тезисы докладов на студенческой научной конференции**, М., 2012, С. 15-16,
http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479/PROP_FILE_files_1/Binder1.pdf
5. Куимов А.Н. *Комплексы алюминия на основе иминофенолов: синтез, структура*// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре. Тезисы докладов на научной студенческой конференции**, М., 2012, С. 13,
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf

Синтез наночастиц $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ стеклокерамическим и гидротермально-микроволновым методами

Зуев Д.М.

Научные руководители: д.х.н., проф. Казин П.Е.; к.х.н., н.с. Кушнир С.Е.

Гексагональный феррит стронция ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) – это ферромагнитный материал со структурой типа магнетоплюмбита. Материалы на основе $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ перспективны в детекторах магнитного поля, плёнках с высокой плотностью записи информации,

микроволновых устройствах, биомедицинских приложениях благодаря высоким значениям намагниченности насыщения, коэрцитивной силы, хорошей химической стабильности, а также низкой стоимости исходных веществ. Коллоидные растворы наночастиц гексаферрита обладают магнитооптическими свойствами, а именно проявляют сильный эффект линейного дихроизма даже в малом приложенном магнитном поле благодаря ориентации частиц в растворе. Однако существует проблема получения и стабилизации коллоидов с высокими магнитооптическими характеристиками. Решение этой задачи связано с оптимизацией параметров наночастиц: морфологии, магнитных характеристик (спонтанная намагниченность и коэрцитивная сила), химического состава. Для этого необходимо широкое варьирование условий синтеза.

Наша цель была определить взаимосвязь: состав и условия синтеза неагрегированных наночастиц гексаферрита стронция – морфология наночастиц – магнитные и оптические свойства коллоидных растворов на их основе, что необходимо для оптимизации магнитооптических свойств таких растворов.

Наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получали стеклокерамическим методом синтеза с использованием стекол состава $14\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{B}_2\text{O}_3$ (G) и с соответствующими добавками TiO_2 (GT), Cr_2O_3 (GC) ($\omega = 1$ вес. %). Коллоидные растворы на $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ получали путём обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте ($\omega = 10\%$) и дистиллированной воде. Также наночастицы $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ синтезировали гидротермально-микроволновым методом, используя щелочные растворы нитратов стронция и железа (III). При этом варьировали условия синтеза: концентрацию нитратов, время выдержки (от 30 до 120 минут) и температуру обработки (от 190 до 230 °C). Порошки наночастиц получали упариванием коллоидного раствора.

При увеличении температуры отжига от 630 до 680 °C и времени выдержки от 0 до 480 минут, пластинчатые наночастицы, полученные стеклокерамическим методом синтеза, имеют тенденцию к росту от 25 до 80 нм, увеличению коэрцитивной силы от 0,5 до 3,9 кЭ и намагниченности насыщения от 20 до 70 э.м.е./г. Модификация состава стекла добавками TiO_2 и Cr_2O_3 приводит к уменьшению диаметра выделенных частиц. Помимо этого, при использовании Cr_2O_3 наблюдается увеличение коэрцитивной силы наночастиц до 4,7 кЭ. Свойства наночастиц, синтезированных гидротермально-микроволновым методом, при увеличении температуры и времени синтеза изменяются в следующих интервалах: H_c от 0,4 до 2,0 кЭ, M_s от 10 до 60 э.м.е./г. Для них по данным ПЭМ характерно бимодальное распределение по среднему диаметру частиц в субмикронном диапазоне. Данные электронной дифракции показывают, что наночастицы являются монокристаллическими и имеют гексагональную структуру. На основе синтезированных наночастиц гексаферрита стронция получены коллоидные растворы, которые проявляют эффект линейного дихроизма. Их концентрация составляет порядка 10^{-2} вес. %, ζ -потенциал лежит в интервале 25 - 60 мВ. Отношение оптических плотностей ($R = A_{\perp}/A_{\parallel}$) при перпендикулярной (A_{\perp}) и параллельной (A_{\parallel}) ориентации электрической компоненты падающего поляризованного света и приложенного магнитного поля ($H = 170$ Э) на длине волны 550 нм составляет 1,5 для образцов, полученных при температуре 630 °C; 2,7 в случае образца полученного отжигом при 680 °C с выдержкой 100 минут; и достигает наибольшего значения равного 4,0 для коллоидного раствора наночастиц, синтезированных гидротермально-микроволновым методом при температуре 190 °C с выдержкой 30 минут.

Таким образом, определена взаимосвязь функциональных параметров, оптимизированы условия синтеза, получены стабильные коллоидные растворы и показано, что гидротермально-микроволновой метод позволяет получать наночастицы с большей анизотропией формы и большим магнитооптическим откликом, в то время как стеклокерамический метод – наночастицы с большей коэрцитивной силой и большей намагниченностью насыщения.

Публикации студента:

1. Kushnir S.E., Koshkodaev D.S., Kazin P.E., Zuev D.M., Zaytsev D.D. and Martin Jansen, *Rapid Formation of a Monolayer of Oriented Hard-Magnetic Strontium Hexaferrite Nanoparticles on a Solid Substrate*// *Advanced Engineering Materials*, 20 JAN 2014, DOI:10.1002/adem.201300448
2. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез магнитополимерных частиц на основе гексаферрита стронция*// XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2011», 2011, С. 53.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf
3. Кушнир С.Е., Кошкодаев Д.С., Зуев Д.М., Гаврилов А.И., Казин П.Е., Третьяков Ю.Д., *Синтез коллоидных растворов на основе пластинчатых частиц гексаферрита стронция, обладающих магнитозависящими оптическими свойствами*// XI конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011, С. 31, http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
4. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез текстурированных материалов и магнитных композитных частиц на основе гексаферрита стронция*// XI Конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы, их исследование и модификация при помощи синхротронного излучения», 2011, С. 16.
http://www.inorg.chem.msu.ru/thesis_2011.pdf
5. Kushnir S.E., Koshkodaev D.S., Zuev D.M., Gavrilov A.I., Kazin P.E., Tretyakov Y.D., *Self-organization of hard-magnetic SrFe₁₂O₁₉ plate-like particles in colloidal dispersions and on solid surfaces*// *Moscow International Symposium on Magnetism*, August 21-25, 2011, P. 240-241, <http://mism2011.magn.ru/media/files/book.pdf>
6. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез композитов на основе магнитотвердых наночастиц SrFe₁₂O₁₉*// XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2012», 2012, С. 53.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
7. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез магнитотвёрдых наночастиц гексаферрита стронция из стекла состава 14SrO*6Fe₂O₃*12B₂O₃*// XII конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: наноматериалы и материалы для энергетики», 2012, С. 20.
8. Зуев Д.М., Кушнир С.Е., *Синтез и исследование магнитотвёрдых наночастиц SrFe₁₂O₁₉ и коллоидных растворов на их основе*// XX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2013», 2013, С. 59.
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2013/2340/SectionNanomaterials_2013.pdf
9. Kushnir S.E., Zaitsev D.D., Kazin P.E. and Zuev D.M., *Research glass-ceramic synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles and colloidal solutions based on them*// V Euro-Asian Symposium “Trends in MAGnetism”: Nanomagnetism. EASTMAG–2013, P. 77.
http://eastmag.wl.dvfu.ru/Book_%20of_%20Abstracts_%20EASTMAG.pdf

Химическая модификация поверхности силикатных стекловолокон на основе природного базальта с различной подшихтовкой

Паньшина Д.Д.

Руководитель: д.х.н., доц., в.н.с. Кнотько А.В.

Одной из актуальных задач материаловедения является получение высококачественного базальтового волокна (БВ), обладающего высокими механическими

свойствами. Изделия на основе БВ - материал XXI века, который используется в теплоизоляции, звукоизоляции, а также в современных строительных композитах. Наиболее практически значимыми характеристиками БВ являются высокие значения модуля упругости, твердость, износостойкость. Основным ограничением БВ является низкая коррозионная стойкость в агрессивной химической среде. Поэтому повышение устойчивости БВ к химической деградации является перспективным направлением. Одним из путей повышения такой устойчивости является химическая модификация приповерхностного слоя волокна (например, при окислении). При этом для волокон с направленно измененным составом шихты (введением компонентов, отсутствующих в составе исходного базальта – P_2O_5 , ZrO_2 и др.) процессы, протекающие при такой модификации, не исследованы.

Целью настоящей работы является исследование диффузионных процессов, протекающих в стекловолокне на основе природного базальта с элементарным составом, модифицированным введением оксида фосфора и их влияние на поведение волокна в цементном растворе. Задачи, стоящие при выполнении работы – определение условий окисления волокон разного состава, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) поверхности волокон и по сечению волокна, рентгенофазовый анализ (РФА), гидrolитическая обработка волокон, исследование влияния проведенной обработки на формирование гидросиликатных новообразований.

Объектом изучения были базальтовые волокна, полученные с помощью лабораторной установки при различных условиях. Для изучения условий окисления нами были выбраны БВ, содержащие 2, 4, 6 мас. % оксида фосфора, (образцы Р2, Р4, Р6), волокно, легированное ZrO_2 , обезжелезенное волокно и волокно, полученное из базальта Сильцевского месторождения. Все выбранные филаменты были подвергнуты термической обработке в течение часа при 500 °С, 600 °С и 700 °С, а также ионообменной обработке в насыщенном растворе $LiNO_3$. Для обработанных образцов волокна были измерены рН воды с помещенными в нее волокнами. Методом РСМА был определен элементный состав волокон и распределение элементов по сечению волокна. Также были проведено исследование влияния гидrolитической обработки на формирование гидросиликатных новообразований. Изменение состояния железа в рассматриваемых образцах проводили с помощью Мессбауэровской спектроскопии.

Проведенные исследования показали, что повышение кислотности, наблюдающееся в рассматриваемом волокне из базальта Сильцевского месторождения, по сравнению с ранее исследованными волокнами приводит к снижению селективности диффузионных потоков при окислительной термообработке без образования новых фаз (что, очевидно, вызвано в различии использованного базальтового сырья), понижая повышение основности приповерхностных слоев волокна, подшихтовка же с введением P_2O_5 еще более снижает их основность, а подшихтовка ZrO_2 снижает диффузионную подвижность катионов в стекле. Это приводит к заметному ослаблению (по сравнению с ранее рассмотренными случаями) эффекта повышения при окислении равновесного с волокном рН водного раствора.

Публикации студентки:

1. Паньшина Д.Д., *Изучение влияния технологических параметров на механические свойства и микроструктуру непрерывных базальтовых волокон*// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2012 году**, с. 17, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
2. Паньшина Д.Д., *Изучение взаимодействия тетракальций фосфата с полимерами*// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2012 году**, с. 19, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html

3. Паньшина Д.Д., *Нековалентная иммобилизация фермента на наночастицах магнетита*//Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 году, с. 36, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
4. Паньшина Д.Д., *Production of non-covalent complexes of α -chymotrypsin and magnetite nanoparticles*//Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 году, с.47, http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215.html
5. Паньшина Д.Д., *Химическая модификация поверхности силикатных волокон на основе природного базальта с различной подшихтовкой*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2014»**, секция «Фундаментальное материаловедение и наноматериалы», 7-11.04.2014, Москва, электронное издание

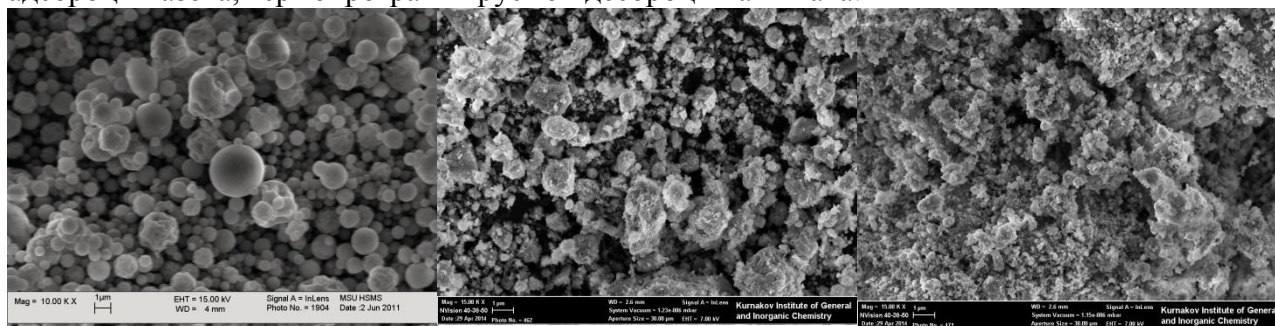
Синтез нанокристаллических ферритов NiFe_2O_4 для газовых сенсоров

Подголина Д.К.

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

Ферриты являются хорошо изученной группой материалов, которые в основном применяются в электромагнитных устройствах. В последнее время нанокристаллические ферриты со структурой шпинели привлекают внимание как материалы для газовых сенсоров резистивного типа. Основным преимуществом ферритов по сравнению с традиционными сенсорными материалами на основе полупроводниковых оксидов металлов является возможность регулировать их зонную структуру и природу активных центров на поверхности, изменяя катионный состав. Варьирование соотношения железа и никеля в NiFe_2O_4 приводит, с одной стороны, к изменению доли кислотных центров различной силы (сильные, средние, слабые) и, с другой стороны, к изменению типа проводимости материала. Оба эти фактора, в свою очередь, оказывают влияние на характер взаимодействия NiFe_2O_4 с газами различной природы.

Работа посвящена синтезу нанокристаллических ферритов NiFe_2O_4 с различным соотношением Ni/Fe методами пиролиза аэрозоля и соосаждения, исследованию их состава, микроструктуры, кислотных и сенсорных свойств по отношению к газам различной природы. Получены порошки нанокомпозитов на основе NiFe_2O_4 с соотношением Ni/Fe от 0.2 до 0.7. Исследование состава и структуры полученных порошков проведено методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (рис1), рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, термопрограммируемой десорбции аммиака.



а) б) в)
Рис.1. Микрофотографии образца с отношением Ni/Fe =0.5 , сделанные с помощью сканирующей электронной микроскопии при различных условиях синтеза и отжига: а) метод пиролиза, отжиг 800 °С, б) метод соосаждения, отжиг 600 °С, в) метод соосаждения, отжиг 800 °С

Установлено, что полученные образцы содержат фазу NiFe_2O_4 со структурой шпинели, с размерами кристаллитов 5 - 25 нм и величиной удельной поверхности до $20 \text{ м}^2/\text{г}$. Методом термопрограммируемой десорбции аммиака установлено, что количество слабых кислотных центров уменьшается, а количество кислотных центров средней силы, напротив, растёт с увеличением доли железа в образцах.

Исследования сенсорных свойств материалов в присутствии NH_3 и H_2S проведены *in situ* методом измерения электропроводности на постоянном токе. Все измерения проводили при постоянной температуре сенсоров, изменявшейся в диапазоне $50 \text{ }^\circ\text{C}$ – $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Величину сенсорного сигнала S определяли из значений сопротивления на воздухе R_{air} и в присутствии детектируемого газа R_{gas} : $S = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$

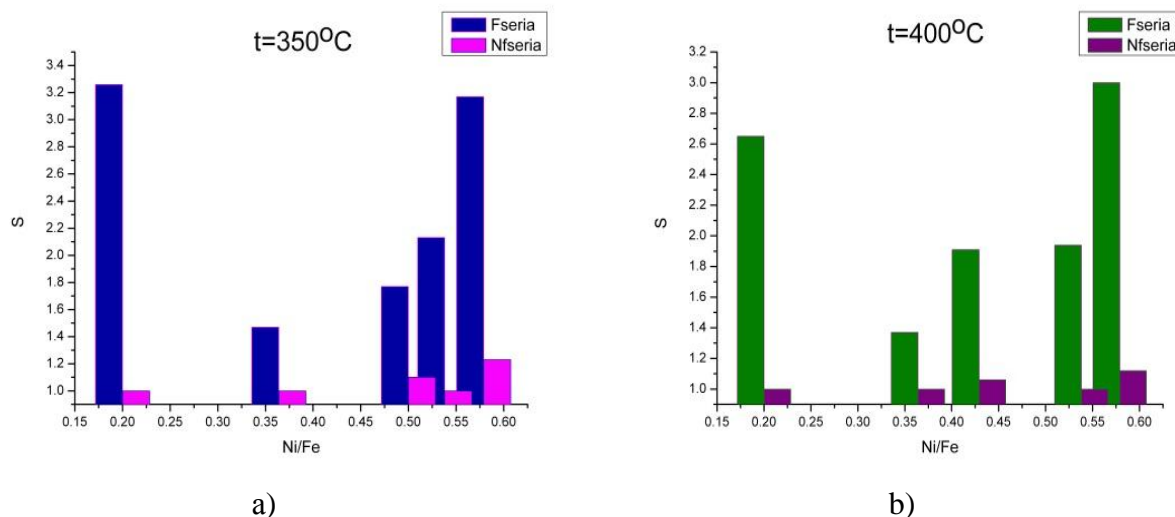


Рис.2. Сравнение сенсорного сигнала образцов, полученных различными способами при различных температурах: а) $350 \text{ }^\circ\text{C}$, б) $400 \text{ }^\circ\text{C}$

Максимальный отклик при всех концентрациях детектируемых газов наблюдается в температурном интервале $250\text{-}350^\circ\text{C}$. Характер и величина сенсорного отклика определяются фазовым составом синтезированных порошков: для образцов, содержащих единственную фазу шпинели NiFe_2O_4 , величина сенсорного сигнала минимальна. Увеличение отклонения соотношения Ni/Fe от 0.5 приводит к росту сенсорного сигнала. При этом образцы, содержащие вторую фазу Fe_2O_3 , демонстрируют отклик, характерный для полупроводников *n*-типа проводимости, а содержащие избыточный оксид никеля – отклик, характерный для полупроводников *p*-типа проводимости. (рис.2)

Публикации студентки:

1. Подголина Д.К. Синтез ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ для газовых сенсоров// **Материалы XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных**, [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2012., с 99
2. Подголина Д.К. Синтез ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ для газовых сенсоров// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2011 г.**, стр. 18, http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
3. Подголина Д.К. Кислотно-основные свойства ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ для газовых сенсоров// **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2011 г.**, стр. 21-22, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
4. Подголина Д.К. Сенсорные свойства ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ // **Тезисы докладов на студенческой научной конференции в 2013 г.**, стр. 41-43, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html

Синтез нанокompозитов SnO₂(Au) для газовых сенсоров

Марчевский А.В.

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

Нанокристаллические широкозонные полупроводниковые оксиды, такие как SnO₂, ZnO и In₂O₃, получили большое распространение в качестве чувствительных элементов полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Электропроводность оксидных полупроводников чрезвычайно чувствительна к составу поверхности, который обратимо меняется в результате реакций хемосорбированного кислорода и компонентов газовой смеси. Однако для них характерна низкая селективность, которая не позволяет выделить вклад данного типа молекул в газовой фазе в суммарный электрический сигнал.

Одним из путей повышения селективности полупроводниковых оксидов является модификация их поверхности наночастицами благородных металлов. Использование Au позволяет повысить селективность определения таких газов, как, например, CO, H₂ благодаря тому, что золото может выступать в качестве катализатора протекающих на поверхности реакций. Интерес к использованию наночастиц Au также обусловлен тем, что для них характерно явление поверхностного плазмонного резонанса, проявляющегося в оптическом диапазоне.

В связи с этим объектом изучения в данной работе стали газовые сенсоры на основе нанокompозитов SnO₂(Au). В целях повышения электропроводности диоксида олова были также получены образцы SnO₂, легированного 1% Sb.

Для получения требуемых нанокompозитов были использованы метод анионной адсорбции и метод адсорбции золя. В первом случае происходит адсорбция аниона [AuCl₄]⁻ и производных от него на поверхность SnO₂ с последующим восстановлением Au⁺³ до Au⁰. Во втором случае предварительно был синтезирован водный золь золота, стабилизированный цитрат-анионом, с контролируемым размером частиц. С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии было получено распределение частиц золя по размерам, размеры частиц лежали в пределах от 12 до 20 нм со средним значением 14 нм (рис. 1).

Полученные образцы нанокompозитов охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа и оптической спектроскопии. Для исследованных образцов максимум поглощения, обусловленный эффектом поверхностного плазмонного резонанса на наночастицах Au, наблюдается вблизи 530 нм.

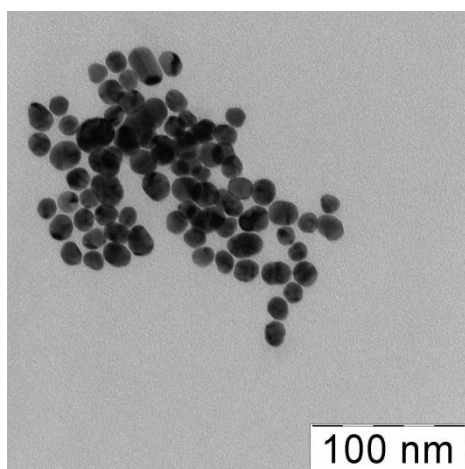


Рис. 1. Микрофотография частиц Au в полученном золе.

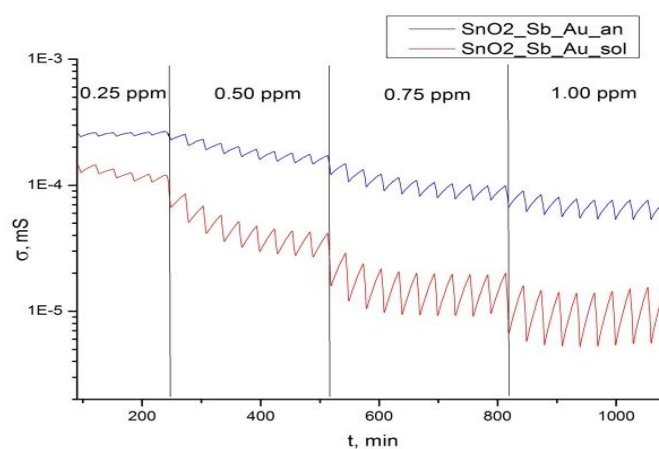


Рис. 2. Изменение проводимости при периодическом запуске в систему NO₂ различных концентраций для образцов SnO₂/Sb(Au)-an и SnO₂/Sb(Au)-sol

Установлено, что в случае образцов, синтезированных методом анионной адсорбции при $\text{pH} = 6$, содержание золота в $\text{SnO}_2/\text{Sb}(\text{Au})$ составляет 0.1%, что существенно меньше концентрации золота в $\text{SnO}_2(\text{Au})$ (0.9%). В связи с этим адсорбция $[\text{AuCl}_4]^-$ на поверхность SnO_2/Sb была проведена при $\text{pH} \ll 6$, что позволило добиться более полной адсорбции (1.0%).

Исследование газовой чувствительности нанокмполитов проводили по отношению к NO_2 при комнатной температуре в условиях подсветки маломощным светодиодом ($\lambda = 532 \text{ нм}$). Было выяснено, что введение золота в нанокмполит позволяет получить материал, обладающий высокой сенсорной чувствительностью к NO_2 при комнатной температуре, в том числе в диапазоне высоких концентраций (свыше 0.5 ppm) (рис. 2).

Публикаций студента:

1. Щербаков А.Б., Жолобак Н.М., Иванов В.К., Иванова О.С., Марчевский А.В., Баранчиков А.Е., Спивак Н.Я., Третьяков Ю.Д., *Синтез и антиоксидантная активность биосовместимых водных зольей нанокристаллического диоксида церия, стабилизированных мальтодекстрином*// **Журн. неорган. химии**, 2012, т. 57, №11, С. 1499-1507 <http://www.maikonline.com/maik/showArticle.do?auid=VAN7MXV7S5>
2. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, получаемого из смешанных растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*// **VI Всероссийская конференция «Менделеев-2012»**, 2012, С. 256 http://mendeleev-spbu.org/Mendeleev2012_neorganicheskaya_himiya.pdf
3. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Исследование физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*// **Третья Всероссийская молодёжная конференция «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, 2012, С. 398 http://func.imetran.ru/files/abstracts_2012.pdf
4. Марчевский А.В., *Физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из смешанных растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*// **Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2012 http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
5. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Исследование физико-химических свойств нанокристаллического CeO_2 , формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*// **IV Всероссийская конференция по химической технологии**, 2012, С. 105-107 <http://www.ctras.ru/book2.pdf>
6. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Исследование физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV)*// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре**, 2012, С. 14 http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
7. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Синтез водных зольей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных цитрат-ионом и мальтодекстрином*// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре**, 2012, С. 17 http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
8. Марчевский А.В., Иванов В.К., *Синтез водных зольей $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$, стабилизированных мальтодекстрином*// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре**, 2013, с. 31-32 http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
9. Марчевский А.В., *Синтез нанокмполитов $\text{SnO}_2(\text{Au})$ для газовых сенсоров*// **Международная молодёжная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов»**, 2014

Синтез и исследование материалов на основе 3d-металлов для катодов щелочных твердотельных топливных элементов

Езенов И.С.

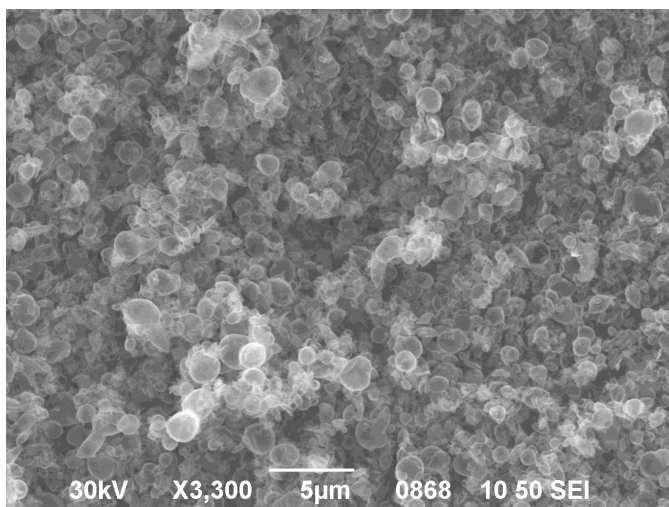
Руководитель: к.х.н., доц. Истомина С.Я.

Среди всех технологий топливных элементов особый интерес представляют щелочные топливные элементы (ЩТЭ), так как только в таких системах возможно использование катализаторов, не содержащих металлов платиновой группы, при низких температурах, что приводит к уменьшению стоимости, увеличению эффективности и удобству использования. Отдельно стоит сказать про активно развивающиеся в последнее время ЩТЭ с полимерной мембраной, так как использование ион-обменной мембраны снимает ряд проблем, сопряжённых с жидким щелочным электролитом (карбонизация, сложность конструкции).

Тем не менее в ЩТЭ возникает ряд проблем, основная из которых – медленная катодная реакция восстановления кислорода. В связи с этим появляется необходимость более направленного синтеза катализаторов с высокой активностью. Для этого необходимо выявить набор характеристик материала, которые бы определяли его каталитическую активность. Один из них – электронная конфигурация катиона переходного металла. Так, активность максимальна при 4 и 7 электронах на d-орбитали атома переходного металла, что соответствует единственному электрону на e_g -орбитали. Тем не менее электронная структура, очевидно, не единственный параметр, от которого зависит активность. В настоящей работе поставлена задача изучить влияние кристаллической структуры на каталитическую активность одного и того же иона переходного металла (Mn^{3+} , электронная конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$).

В качестве объектов исследования выбраны следующие соединения Mn^{3+} : $Na_x MnO_2 \cdot n H_2O$, $x \sim 1$ (интеркалированные ионы Na^+ в туннели в структуре MnO_2 , структура сильно зависит от количества ионов Na^+ и гидратированной воды), Mn_2O_3 (орторомбический α - Mn_2O_3), γ - $MnOOH$ (структура гематита). Выбор этих фаз обусловлен тем, что все эти соединения возможно получить в высокодисперсной форме. Кроме этого, измерение каталитической активности производится в щёлочи, поэтому важным критерием при выборе объектов исследования являлась устойчивость в сильнощелочных средах.

Ход работы отвечает поставленным задачам: синтез соединений в высокодисперсной форме, подтверждение однофазности, изготовление пасты сажа/катализатор для электрохимических измерений, определение каталитической активности, сопоставление данных о структуре соединения с полученными данными об активности. В случае выявления взаимосвязи структура – каталитическая активность, появится возможность более направленно исследовать новые системы, претендующие на замену современных катодов щелочных топливных элементов.



Изображение высокодисперсного Mn_2O_3 , полученного по разработанной одностадийной методике

В ходе работы были оптимизированы методики получения $MnOOH$ и Mn_2O_3 . Так же был разработан не описанный в литературе метод синтеза высокодисперсного Mn_2O_3 в одну стадию, заключающийся в пиролизе раствора ацетата марганца в атмосфере кислорода. Такой подход позволил получить оксид марганца (III) в высокодисперсной форме, так как из синтеза была исключена стадия высокотемпературного отжига.

Публикации студента:

1. Езепов И.С. *Пластифицированные полимерные материалы как электролиты для литий-воздушных аккумуляторов*// **Научно-исследовательская работа студентов в 6 семестре**, 2013, с.24,
http://www.nanometer.ru/2013/09/15/material_science_division_334215/PROP_FILE_files_1/Sbornik+tezisev+6+semestr+2013+june.pdf
2. Езепов И.С. *Пластифицированные полимерные мембраны как электролиты для литий-воздушных химических источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре**, 2013, с.16,
http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014/PROP_FILE_files_1/Naucn+rab+5+semestr+FNM+2013+final.pdf
3. Визгалов В.А., Езепов И.С., Захарченко Т.К., Плешаков Е.А., Семененко Д.А. *Стеклокерамические твердые электролиты на основе структуры NASICON для литий-воздушных батарей*// **Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, Краснодар, 2012
4. Езепов И.С., Захарченко Т.К., Визгалов В.А., Плешаков Е.А., Семененко Д.А. *Литий-проводящие полимер-керамические материалы для литий-воздушных аккумуляторов*// **Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, Краснодар, 2012
5. Езепов И.С. *Литий-проводящие полимер-керамические материалы для литий-воздушных источников тока*//**Тезисы докладов на XXII Менделеевском конкурсе студентов-химиков**, 2012 году с.60, http://www.chemeco.ru/netcat_files/File/Thesis.pdf
6. Т.К. Захарченко, И.С. Езепов, В.А. Визгалов, Д.А. Семененко *Наноструктурированные композиционные материалы для электролитов литий-металлических аккумуляторов*// **Материалы XII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»**, Краснодар, 2012
7. Езепов И.С. *Литий-проводящие фторполимерные материалы как перспективные электролиты для литиевых химических источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре** 2012, с.11
http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479/PROP_FILE_files_1/Binder1.pdf
8. Езепов И.С. *Литий-проводящие полимер-керамические материалы для литий-воздушных источников тока*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2012»**, 2012, с. 44
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf
9. Езепов И.С. *Пластифицированные фторполимерные мембраны, как электролиты для литий-воздушных источников тока*// **Научно-исследовательская работа студентов в 3 семестре**, 2012, с.8,
http://www.fnm.msu.ru/documents/8/Sbornik_2_kurs_3_semestr_2012_final.pdf
10. Езепов И.С. *Природные полимеры как электролиты для нового поколения Аккумуляторов*// **Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2011»**, 2011, с. 45,
http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/243/243.pdf

Синтез, структура и термические превращения фосфатов церия (III) и (IV)

Шекунова Т.О.

Руководитель: д.х.н., зав. лаб. Иванов В.К.

Высокодисперсные материалы на основе фосфатов РЗЭ перспективны для использования в качестве ионных проводников (протон-проводящих материалов), а также в составе катализаторов, ионообменных мембран и т.д. Наименее изученными из ряда фосфатов РЗЭ остаются соединения церия. В частности, несмотря на то, что давно известным фактом является образование гелей при смешении фосфорнокислых церийсодержащих растворов с водой, информация о структуре этих гелей, а также о закономерностях их кристаллизации полностью отсутствует.

Целью настоящей работы является характеристика структуры церийсодержащих фосфорнокислых гелей, а также установление закономерностей их кристаллизации в ходе гидротермальной обработки.

Синтез исходных церийсодержащих фосфорнокислых гелей включал в себя растворение высокодисперсного диоксида церия в избытке горячей концентрированной ортофосфорной кислоты с последующим добавлением в полученный раствор определенного количества дистиллированной воды. Для удаления избытка ортофосфорной кислоты свежеполученные гели очищали диализом относительно дистиллированной воды. Исследование процесса кристаллизации было проведено в условиях гидротермально-микроволновой обработки (ГТМВ) исходных и очищенных гелей при различных температурах (120–220 °С) в течение 10–120 мин. Анализ образцов проводили методами термического и рентгенофазового анализа; растровой и просвечивающей электронной микроскопии; ИК, УФ/вид, ^{31}P -ЯМР спектроскопии, а также рентгеновской спектроскопии поглощения и импедансной спектроскопии.

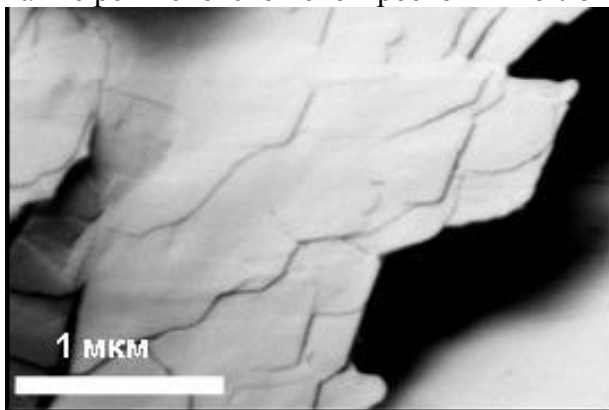


Рис. 1. Пластинчатые частицы фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$

10–120 мин происходит формирование фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ с пластинчатой микроморфологией. В слабокислых и нейтральных средах ГТМВ обработка приводит также к образованию $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (структура рабдофана) с игольчатой микроморфологией.

Показано, что фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ обладает анизотропией проводимости. Согласно рентгеновской спектроскопии поглощения фаза $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ включает в себя церий преимущественно в степени окисления +4. Термическое разложение фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ происходит в несколько стадий. До температуры ~400 °С происходит последовательное удаление молекул воды, а при более высоких температурах регистрируется образование триполифосфата церия ($\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$) и

Рентгеновская дифракция исходных и очищенных гелей показала наличие во всех случаях выраженного уширенного пика в области $7,5^\circ(2\theta)$, что может свидетельствовать о существовании в них упорядоченной структуры с характеристическим расстоянием ~1,2 нм.

Установлено, что фазовый состав продуктов ГТМВ обработки гелей в существенной степени зависит от содержания в реакционной смеси H_3PO_4 . В кислых средах в диапазоне температур 155–220 °С и продолжительности синтеза

монацита. При этом $\text{Ce}(\text{PO}_3)_3$ формируется, по-видимому, через стадию образования пирофосфата церия.

Таким образом, в работе осуществлен синтез фаз состава $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ и $\text{CePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ методом кристаллизации аморфных церийсодержащих фосфорнокислых гелей в гидротермальных условиях. Установлена стадийность термического разложения фазы $\text{Ce}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$.

Публикации студентки:

1. Шекунова Т.О., Гиль Д.О., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Синтез, биологическая и фотокаталитическая активность золь диоксида церия, стабилизированных цитрат-ионом*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 83-89, <http://nanojournal.ifmo.ru/articles/volume4/4-1/chemistry/paper09/>
2. Гиль Д.О., Долгополова Е.А., Шекунова Т.О., Садовников А.А., Иванова О.С., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. *Фотопротекторные свойства твердых растворов на основе диоксида церия*// **Наносистемы: физика, химия, математика**, 2013, том 4, № 1, С. 78-82, <http://nanojournal.ifmo.ru/articles/volume4/4-1/chemistry/paper08/>
3. Иванова О.С., Шекунова Т.О., Иванов В.К., Щербаков А.Б. и др. *Одностадийный синтез коллоидных растворов диоксида церия для биомедицинского применения*// **Докл. акад. наук**, 2011, том 437, № 5, С. 638–641// Ivanova O.S., Shekunova T.O., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B., Popov A.L., Davydova G.A., Selezneva I.I., Kopitsa G.P., and Academician Tret'yakov Yu.D. *One-stage synthesis of ceria colloid solutions for biomedical use*// **Doklady Chemistry** (English translation of Doklady Akademii Nauk), 2011, V. 437, Part 2, P. 103-106, DOI: 10.1134/S0012500811040070
4. Шекунова Т.О., Баранчиков А.Е., Иванов В.К. *Кристаллизация и термическое поведение фазы $\text{Ce}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$* // **Всероссийская с международным участием конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии»**, тезисы докладов, Томск, 21 – 23 ноября 2013 г., С. 261, http://conf.tsu.ru/?do=info&conference_id=895
5. Шекунова Т.О. *Изучение биологической активности стабильных водных золь CeO_2 с использованием бактерий *Escherichia coli**// **Научно-исследовательская работа студентов в 5 семестре**, тезисы докладов на студенческой научной конференции, Москва 26 января 2013 г., С.51, http://www.nanometer.ru/2013/02/12/conference_329014.html
6. Shekunova T., Ivanova S., Baranchikov A., Ivanov V., Shcherbakov A. *Synthesis of stable aqueous ceria sols and study of their toxicity*// **2-nd International Conference «Nanomaterials: Application and Properties – 2012»**, 17-22 September 2012, Alushta, V.1, № 2. 02NNBM15, <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2012/schedConf/presentations?searchInitial=S&track>
7. Шекунова Т.О. *Изучение биологической активности стабильных водных золь CeO_2 с использованием бактерий *Escherichia coli**// **Научно-исследовательская работа студентов в 4 семестре**, тезисы докладов на студенческой научной конференции, Москва 25 июня 2012 г., С.25, http://www.nanometer.ru/2012/07/11/tezisi_273479.html
8. Шекунова Т.О. Иванова О.С., Баранчиков А.Е. *Синтез стабильных золь CeO_2 , стабилизированных цитратом аммония, для биомедицинских приложений*// **III Всероссийская молодежная конференция с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»**, тезисы докладов, Москва 29 мая – 1 июня 2012 г., С.627, http://func.imetran.ru/files/program_2012.pdf
9. Шекунова Т.О. *Синтез стабильных водных золь диоксида церия и анализ их токсичности*// **XIX Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ - 2012»**, тезисы докладов, Москва 9-13 апреля 2012 г., С.131, http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2012/1931/Nanomaterials_all.pdf