

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ В 3 СЕМЕСТРЕ

Тезисы докладов на научной студенческой конференции



**МГУ им. М.В. Ломоносова
ФАКУЛЬТЕТ НАУК О МАТЕРИАЛАХ**

**Москва
2012**

Введение

Научные конференции студентов на факультете наук о материалах (ФНМ) Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова – являются многолетней традицией. В соответствии с учебным планом (специальность 020900 - «химия, физика и механика материалов») студенты с первого курса выполняют исследовательские работы в действующих научных группах.

Необходимым качеством для ученого является умение кратко изложить суть своей работы, умение обосновать целесообразность исследования и ярко и убедительно представить полученные данные.

В настоящем сборнике представлены тезисы исследовательских работ студентов 2-го курса ФНМ, поступивших в МГУ в 2010 году. Тезисы отражают работы, являющиеся продолжением ранее, на 1 курсе, начатых исследований или работы, которые были выполнены в течение 3-го семестра.

Тезисы докладов и сами доклады студентов на конференции свидетельствуют о серьезном и ответственном отношении к данному пункту учебного плана как студентов, так и руководителей исследовательских работ студентов.

В состав комиссии, которая заслушивала доклады студентов 2 курса, входили: к.т.н., доц., с.н.с. Сафронова Т.В.; к.х.н., доц. Карпова Е.В.; к.ф.-м.н. Климонский С.О.; д.х.н., проф. Бабаев Е.В.; к.х.н. Еремина Е.А.; к.х.н. Васильев А.В.; к.х.н. Гольдт А.Е.

Комиссия оценивала работу студентов и их доклады по следующим критериям: оформление, содержание и своевременное представление тезисов; оформление и содержательность доклада, краткость и информативность ответов на вопросы.

Комиссия, заслушавшая доклады студентов, признает высокий уровень и актуальность представленных исследований.

Непосредственно после заседания до подсчета баллов и составления рейтинга комиссия отметила выступления Берекчияна Михаила, Езепова Ильи, Куимова Александра, Подголиной Дарьи, Чумаковой Валентины.

После подсчета баллов на первых позициях в списке группы оказались следующие студенты: Езепов Илья Сергеевич (99), Берекчиян Михаил Вартанович (98), Кошковаев Дмитрий Сергеевич (97).

Практически все студенты группы приняли активное участие в подготовке данного сборника тезисов. За оформление обложки огромная благодарность студентам Шекуновой Таисии, Кузнецову Сергею и Берекчияну Михаилу.

Сафронова Т.В.
Куратор 2 курса ФНМ,
к.т.н., доц., с.н.с.
Химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова

Влияние упорядоченности структуры на проницаемость мембран анодного оксида алюминия, полученных путем двухстадийного окисления

Берекчиян М.В.

Руководитель: асп. 2 г/о ФНМ Петухов Д.И.

Вследствие уменьшения запасов ресурсов в последние десятилетия исследования очистки и разделения газовых и жидкостных смесей становятся приоритетными. При этом наиболее перспективной технологией для реализации этих процессов является мембранная технология, которая уже используется повсеместно: для разделения газов, фильтрации частиц в жидкой среде и выведения вредных веществ в процессе гемодиализа. Следует отметить, что достаточно перспективным материалом для изготовления мембран является анодный оксид алюминия, обладающий уникальными свойствами: низкая извилистость пор, узкое распределение пор по размеру, возможность контролировать параметры структуры в зависимости от условий анодирования. Исследовано множество факторов, влияющих на структуру анодного оксида алюминия: напряжение и температура анодирования, состав электролита. В процессе роста оксидной пленки происходит упорядочение пор, в результате которого могут образовываться разветвленные и тупиковые поры, что может оказывать существенное влияние на проницаемость мембран.

В связи с этим целью данной работы было изучение влияния упорядоченности структуры, сформированной в процессе первого анодирования, на газопроницаемость мембран. Для этого было необходимо решить следующие задачи: синтез мембран анодного оксида алюминия с требуемой структурой, изучение их газопроницаемости и микроструктуры.

В рамках данной работы анодное окисление алюминия проводили в 0,3М растворе $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ при напряжении 40В и температуре 0°C. Мембраны синтезировали с различной длительностью первого анодирования: 0, 3, 6, 12, 24 и 48 часов. После проведения первого анодирования сформированный оксид удаляли в растворе, содержащем CrO_3 и H_3PO_4 . Затем структурированную поверхность металла окисляли еще раз. Длительность второго анодирования для всех образцов составляла 48 часов. После анодирования проводили удаление металлической подложки и барьерного слоя для того, чтобы сделать мембрану проницаемой. Структуру мембран охарактеризовали методом растровой электронной микроскопии. Газопроницаемость для всех образцов измеряли с использованием индивидуальных газов: H_2 , He , CH_4 , N_2 , O_2 , Ar и CO_2 .

Установили, что проницаемость мембраны обратно пропорциональна корню из молекулярной массы протекающего газа, что свидетельствует о реализации механизма диффузии Кнудсена. Кроме того, результаты измерения газопроницаемости мембран от длительности первого анодирования аппроксимируются функцией: $J = a + \frac{b}{t + c}$, где

$a = 18,1 \frac{\text{М}}{\text{атм} \cdot \text{ч}}$, $b = - 36,0 \frac{\text{М}}{\text{атм}}$, $c = 3,0$ ч. То есть при увеличении длительности первого анодирования проницаемость мембраны будет стремиться к значению, соответствующему проницаемости идеальной гексагонально упорядоченной сетки пор.

Таким образом, в рамках данной работы установили зависимость газопроницаемости мембран анодного оксида алюминия от продолжительности первого анодирования для случая мембран, полученных двухстадийным анодированием. Увеличение времени первого анодирования приводит к увеличению упорядоченности структуры, вследствие чего возрастает газопроницаемость полученных мембран.

Новые материалы на основе перовскитных кобальтатов(III,IV) РЗЭ, Y и кальция с переходом металл-диэлектрик

Бурунова Наталья Алексеевна

Руководитель: к.х.н., ведущий инженер Каменев А.А.

Соединения $R_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($R=PЗЭ$) обладают переходом диэлектрик-металл вблизи комнатных температур, что делает привлекательным их использование в качестве основы различных переключающих устройств и сенсоров. Также в виде пленок из них могут быть сформированы структуры, работающие в качестве болометров или тепловых сенсоров. Высокая чувствительность резистивного перехода к внешнему давлению открывает возможность их использования в качестве датчиков давления.

Работа посвящена синтезу соединений $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ в керамическом и тонкопленочном виде. При этом целью работы является синтез и изучение кобальтатов РЗЭ, обладающих переходом металл-диэлектрик вблизи комнатных температур. Основная цель состоит в синтезе керамических образцов и изучении их физико-химических свойств (магнитная восприимчивость, зависимость сопротивления от температуры), а так же синтез указанных соединений в виде тонких пленок.

Для достижения указанной цели использовали два метода синтеза образцов: для керамических — метод химической гомогенизации из растворов, а для пленок метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD). Фазовый состав контролировали методом рентгеновской дифракции, элементный состав — методом рентгено-локального спектрального микроанализа. С помощью электронной сканирующей микроскопии определена морфология поверхности пленок.

Для синтеза керамических образцов были использованы различные условия (температура, атмосфера, длительность отжига). Однако изменение условий не привело к получению однофазных образцов. В отличие от керамических образцов, благодаря эффекту эпитаксиальной стабилизации, удалось получить тонкие пленки следующих составов: $YCoO_3$, $Y_{0,9}Ca_{0,1}CoO_3$, $Y_{0,8}Ca_{0,2}CoO_3$ на подложках $LaAlO_3$.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что условия синтеза керамических образцов состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ нуждаются в дальнейшей оптимизации. В то же время методом MOCVD впервые удалось получить тонкие пленки состава $Y_{1-x}Ca_xCoO_{3+z}$ ($x=0$; 0,1; 0,2; 0,3) на подложках $LaAlO_3$.

Исследование локальной магнитной структуры BiFeO_3 методом зондовой мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{119}Sn

Воробьев А.А.

Руководитель: к.х.н., доц. Соболев А.В.

Феррит BiFeO_3 , обладающий ромбодрической структурой типа перовскита, относится к так называемым мультиферроикам, то есть сложным соединениям, совмещающим в себе спонтанную электрическую поляризацию ($P \neq 0$ при $T < T_C$) и магнитное упорядочение ($M \neq 0$ при $T < T_N$). Рассматриваемый феррит имеет высокие значения критических температур $T_C = 653$ К и $T_N = 1118$ К, при этом электрическая поляризация не зависит от магнитной в подрешетке Fe^{3+} (мультиферроики первого типа), а обусловлена наличием у катионов Bi^{3+} стереохимически-активной неподеленной электронной пары. Несмотря на довольно большое количество выполненных к настоящему времени работ, в том числе и с применением резонансных ядерных методов ЯМР и мессбауэровской спектроскопии (МС), остаются нерешенными вопросы, связанные с особенностями магнитной и электрической подсистемами в BiFeO_3 . В частности, до сих пор до конца не ясны причины присутствия в МС и ЯМР спектрах ядер ^{57}Fe нескольких магнитных компонент, при этом, согласно нейтронографическим данным все катионы Fe^{3+} занимают в данном оксиде эквивалентные кристаллографические и магнитные позиции. Является ли данный результат следствием взаимодействия упорядоченных электрической и магнитной подсистем в структуре BiFeO_3 ?

Для получения новой информации по этим вопросам в настоящей работе предлагается применить мессбауэровскую спектроскопию на ядрах зондовых атомов ^{119}Sn , введенных в микроколичествах (≈ 1 ат. % по отношению к атомам железа) в структуру BiFeO_3 . Новизна и оригинальность данного подхода состоит в том, что наблюдаемая в мессбауэровском спектре диамагнитных атомов олова сверхтонкая магнитная структура полностью (в отличие от случая парамагнитных атомов ^{57}Fe) связана с магнитным окружением атомов ^{119}Sn в исследуемом соединении. Таким образом, применение в качестве “сторонних наблюдателей” зондовых атомов ^{119}Sn может позволить получить новые сведения об электронной структуре и магнитном упорядочении катионов Fe^{3+} в феррите BiFeO_3 .

Для приготовления образцов $\text{BiFe}_{0.99}^{119}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$ была выбрана методика, состоящая из двух основных этапов. На первом этапе готовили образцы Fe_2O_3 , допированные ^{119}Sn (1 ат. %). Для этого из водного кислого раствора солей соосаждали гидроксиды Fe(III) и $^{119}\text{Sn(IV)}$. Далее равномерную смесь гидроксидов прокаливали на воздухе до образования $\text{Fe}_{1.98}^{119}\text{S}_{0.02}\text{O}_3$. Мессбауэровские спектры ядер ^{119}Sn полученного оксида железа показали наличие единственного зеемановского секстета, свидетельствующего о вхождении и равномерном распределении зондовых атомов олова в структуре гематита. Сверхтонкие параметры секстета соответствуют ранее полученным данным для допированных атомами ^{119}Sn образцов Fe_2O_3 . Второй этап синтеза будет состоять в отработке условий синтеза конечной фазы $\text{BiFe}_{0.99}^{119}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_3$. Предполагается использовать твердофазный синтез при термообработке смеси оксидов $\text{Fe}_{1.98}^{119}\text{S}_{0.02}\text{O}_3$ и Bi_2O_3 . Сложность данной методики состоит в выборе интервала температур и времени отжига для предотвращения образования примесных фаз $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$.

Получение и изучение свойств керамических материалов на основе модифицированного трикальциевого фосфата

Галицкий В.А.

Руководители: к.х.н., доц. Путляев В.И., асп. 1 г/о Евдокимов П.В.

Одной из проблем современного органического материаловедения является синтез и исследование свойств биологически активных материалов. Важным предметом изучения являются материалы, способные заменять или регенерировать поврежденную костную ткань, представляющую собой сложный биоккомпозит на основе как органических, так и неорганических соединений. Один из подходов, реализованный в наших исследованиях, является так называемый регенерационный метод. Суть его заключается в том, что внедренный материал способен с одной стороны восполнять утраченные функции костной ткани, а с другой быть источником всех необходимых микроэлементов и стимулировать ее рост.

Керамические материалы на основе трикальциевого фосфата (ТКФ) в некоторых случаях обладают недостаточными механическими характеристиками для лечения костных дефектов, поэтому одним из способов увеличения прочностных характеристик является добавление «жидкой фазы» в виде расплава. В качестве такой системы была предложена фазовая диаграмма $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ из-за более низкой температуры плавления ($\sim 1350^\circ\text{C}$) пирофосфата кальция ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$), а значит, что температура эвтектики будет находиться еще ниже по температуре, чем температура плавления пирофосфата кальция (ПФК), таким образом можно получать керамические образцы с наличием расплава в ходе спекания. Литературные данные относительно температуры эвтектики для данной системы сильно расходятся между собой, поэтому было проведено исследование фазовой диаграммы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. С другой стороны растворимость керамических материалов, которые используются в настоящее время, также является недостаточной, одним из способов повышения растворимости ТКФ является его химическое модифицирование. Для этого была использована система ТКФ и двойного фосфата натрия-кальция с общей формулой $\text{Ca}_{(3-x)}\text{Na}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($x=0\div 1$) со структурой β -ТКФ (при $x<0.15$) и $\beta\text{-CaNaPO}_4$ (ренанит) (при $x=1$) в качестве компонентов керамики или многофазных композитов.

Исследование полученных образцов проводилось в трех основных направлениях: исследование фазового состава полученных веществ (рентгенофазовый анализ), исследование микроструктуры полученных керамических образцов (растровая электронная микроскопия) и дальнейшее изучение растворения в модельных средах (рН-, рСа-ионометрия). Для исследования фазовой диаграммы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{ - Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ был использован метод дифференцированного термического анализа (ДТА).

В ходе исследования фазовой диаграммы $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{ - Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ возникли проблемы с взаимодействием полученных образцов с деталями прибора, которые предлагаются для стандартной модификации при съемке ДТА, для решения данной проблемы была предложена модифицированная схема исследования с использованием системы «тигель в тигле» для предотвращения повреждения оборудования. Данные, полученные в результате проведения исследования по растворению образцов, удовлетворяют требованиям, необходимых для применения в качестве материалов для биологического использования. Таким образом, материалы на основе системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-NaCaPO}_4$ можно предложить для использования при лечении поврежденной костной ткани.

Криохимический синтез гексаферритов W-типа на основе феррита стронция.

Горбунов Д.В.

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

Разработка материалов с контролируемыми функциональными свойствами является одной из основных задач современного материаловедения. При этом уделяется много внимания получению и изучению магнитных частиц. Такие материалы перспективны для использования в науке и технике, например, для создания высокоэффективных постоянных магнитов и устройств хранения информации с высокой плотностью записи.

Гексаферриты обычно используются как достаточно недорогие и химически стабильные магнитные материалы, поэтому они получили широкое распространение. Однако в большом семействе гексагональных ферритов есть малоисследованные фазы, синтез и изучение свойств которых могло бы привести к созданию новых магнитных материалов. В рамках этой работы исследовалась возможность образования твердых растворов на основе гексаферрита стронция W-типа в системе $\text{SrO-NiO-CoO-Fe}_2\text{O}_3$, а также применимость метода криохимической гомогенизации для синтеза гексаферритов этого структурного типа.

Для этого криохимическим методом синтезирован ряд прекурсоров ферритов состава $\text{SrNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$). Термическое разложение и последующую термообработку образцов проводили на воздухе при температурах 1000-1200°C.

Интенсивное формирование W-фазы наблюдается для всех образцов уже при 1000°C, однако однофазные образцы были получены лишь при 1100-1200°C. Основной примесной фазой является гексагональный феррит M-типа. При увеличении температуры синтеза наблюдается систематическое изменение параметров гексагональной ячейки W-ферритов: параметр a увеличивается, а параметр c уменьшается, что, по-видимому, является результатом кристаллографического упорядочения решётки гексаферрита.

Впервые показано, что образование W-гексаферритов возможно во всей исследованной области составов $\text{SrNi}_x\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($x=0.2 - 1$). Достаточно высокая температура синтеза этих фаз, наблюдавшаяся в наших экспериментах, оставляет актуальной задачу поиска альтернативных методов синтеза W-гексаферритов.

Пластифицированные фторполимерные мембраны, как электролиты для литий-воздушных источников тока

Езенов И.С.

Руководитель: аспирант 2 г.о. Семененко Д.А.

В современном мире все больше электронных устройств становятся мобильными, что создает большую потребность в технологиях запасания электроэнергии. Наиболее перспективным вторичным источником тока является литий-воздушный аккумулятор, теоретическая емкость которого в десятки раз превосходит аналогичное значение для повсеместно распространенных литий-ионных аккумуляторов. Конструкция литий-воздушного источника тока предполагает металлический литий в качестве анода и электролит способный защитить его от воздействия с атмосферными газами. Однако на сегодняшний день не существует материала способного полностью удовлетворить всем требованиям к электролиту.

Целью настоящей работы стало получение тонких мембран на основе фторполимеров для их последующего использования в литий-воздушном аккумуляторе. Было решено пластифицировать полимерную матрицу аморфным оксидом титана для увеличения подвижности цепей и подавления кристалличности. Основными задачами стали получение мембран с различным содержанием оксидной фазы и изучение свойств полученных образцов.

В качестве полимерной основы был выбран сополимер политетрафторэтилена и поливинилиденфторида (Ф42), так как он плохо кристаллизуется, гидрофобен и при этом содержит в своей структуре дипольные фрагменты, способствующие транспорту ионов лития. Для получения пленки рассчитанное количество Ф42 растворяли в N-метилпиrolлидоне вместе с литиевой солью (LiTFSI). После полного растворения (2ч, 80°C) добавляли изопропоксид титана, который при гидролизе следами воды и атмосферной влагой превращался в аморфный оксид титана. Затем раствор выливали на полипропиленовую поверхность и помещали в сушильный шкаф до полного удаления растворителя.

В ходе работы были получены прозрачные, гибкие пленки с различным соотношением Ф42:LiTFSI:TiO₂. Было показано, что при содержании керамической фазы более 15%, образование пленок не происходит, из-за растрескивания при сушке. С помощью рентгенофазового анализа было установлено что пленки обладают малой кристалличностью. Ионную проводимость полученных мембран определяли с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, при этом наивысшее полученное значение составило порядка 0.5 мСм/см.

Была отработана методика получения пленок толщиной порядка 50 мкм с хорошими механическими свойствами. Кроме этого литиевая проводимость таких мембран не уступает проводимости коммерческих электролитов. Было показано что фторполимерные мембраны являются перспективными материалами для литий-воздушных аккумуляторов.

Синтез интерметаллида $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Bi}$ ($x = 0; 0.05; 0.1$)

Журуков В.И.

Руководители: студ. 5 курса Верченко В.Ю.; д.х.н., проф. Шевельков А.В.

В условиях сокращения запасов ископаемого топлива и роста мирового потребления энергии появляется необходимость создания альтернативных источников энергии. В настоящее время наблюдается повышенная востребованность термоэлектриков – материалов для производства энергии из тепла и/или охлаждения с помощью электрического тока [1].

Перспективными термоэлектриками для высоких температур являются половинные сплавы Гейслера, имеющие гранцентрированную кубическую структуру типа MgAgAs . Рассмотрим сплавы Гейслера р-типа с формулой MCoSb , где $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ или Hf . Понижение теплопроводности путём частичного замещения в этих соединениях достигается за счёт чередования ионов с разной массой и эффектов растяжения кристаллического поля. Несмотря на это, теплопроводность большинства половинных сплавов Гейслера высока (выше $4 \text{ В}/(\text{м}\cdot\text{К})$). Частичное замещение элементов в тройном сплаве открывает широкие возможности для изменения электронных и структурных свойств половинных сплавов Гейслера. Так, существует возможность замещения Co на другой d-металл, а также Sb на Sn или другой подходящий р-металл [2]. Таким образом, существует путь контролирования электронных свойств интерметаллида путём варьирования числа валентных электронов (частичное замещение Co на соседний элемент и создание в соединении носителей заряда – дырок или электронов), а также возможность дополнительного понижения теплопроводности за счёт введения в сплав тяжёлых элементов, таких как Bi или Hf [3].

Из литературных данных [3] известно, что существует твёрдый раствор $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Bi}$. Однако в работе [3] показано, что использованная методика синтеза не позволяет получать однофазные образцы. Таким образом, можно сформулировать следующие цели работы: 1) оптимизировать методику синтеза ZrCoBi с целью получения однофазного образца; 2) проверить существование твёрдого раствора $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Bi}$, определить максимальное содержание железа в твёрдом растворе и охарактеризовать его кристаллическую структуру.

В данной работе были применены различные методики синтеза интерметаллида ZrCoBi и твёрдого раствора $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Bi}$ ($x = 0.05; 0.1$): твердофазный синтез с использованием различных температурных режимов, синтез в расплаве KCl и выращивание кристаллов в матрице Bi .

Показано, что оптимизировать методику синтеза до получения однофазного образца не представляется возможным. Также было показано, что Fe не замещает Co в интерметаллиде ZrCoBi в заметных количествах.

1. А.В. Шевельков. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов // Успехи химии, т. 77 (1), 2008, с. 3-21.
2. X. Yan, G. Joshi, W. Lin, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J. Simonson, S. Poon, T. Tritt, G. Chen, Z. Ren. Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-type Half-Heuslers // Nano Lett., 2010.
3. V. Ponnambalam, B. Zhang, T. Tritt, S. Poon. Thermoelectric Properties of Half-Heusler Bismuthides $\text{ZrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Bi}$ ($x = 0.0$ to 0.1) // J. Electr. Mat., v. 36, № 7, 2007, p. 732-735.

Синтез структурированных материалов и магнитных композитов на основе наночастиц гексаферрита стронция.

Зуев Д.М.

Руководитель: аспирант 3 г/о Кушнир С.Е.

Материалы на основе гексаферритов М-типа ($MFe_{12}O_{19}$, где $M = Sr, Ba, Pb$) используют в качестве постоянных магнитов. Частицы гексаферрита обладают уникальным набором свойств: пластинчатая форма, одна ось легкого намагничивания и высокая магнитокристаллическая анизотропия, которые приводят к сонаправленности магнитного момента с кристаллографической осью c частицы. Поэтому, магнитные композитные частицы на их основе перспективны для применения в адресной доставке лекарств, гипертермии, иммуноанализе и магниторезонансной томографии.

Цель работы: синтез композитов и композитных частиц на основе наночастиц гексаферрита стронция. Одной из задач было исследовать влияние зародышеобразующих добавок на кристаллизацию частиц гексаферрита стронция.

Частицы гексаферрита стронция получали стеклокерамическим методом синтеза с использованием стекол состава $14SrO-6Fe_2O_3-12B_2O_3$ (G) и с соответствующими добавками TiO_2 (GT), Cr_2O_3 (GC) ($\omega = 0,1$ вес. %). Коллоидные растворы $SrFe_{12}O_{19}$ (КРГС) получали путём обработки стеклокерамики в разбавленной уксусной кислоте ($\omega \approx 10\%$). Порошки наночастиц $SrFe_{12}O_{19}$ получали упариванием коллоидных растворов. Часть полученного слабокислого коллоида переводили в слабощелочной коллоид с добавлением лимонной кислоты для стабилизации. Композитные магнитотвёрдые наночастицы с оболочкой из SiO_2 были получены гидролизом тетраэтоксисиликата в кислой (агрегированные частицы) и щёлочной (неагрегированные частицы) среде. Полимеризацией пиррола в КРГС были синтезированы композитные частицы $SrFe_{12}O_{19}$ /полипиррол.

Установлено, что использование зародышеобразующих добавок приводит к уменьшению объёма образующихся частиц. Средний диаметр (D) частиц $SrFe_{12}O_{19}$, полученных при температуре отжига $680^\circ C$ из стекла G, составляет 71 нм (относительное стандартное отклонение 40%). При использовании добавок D практически не меняется, но при этом уменьшается ширина распределения: в случае GT $D = 67$ нм (30%); GC $D = 69$ нм (26%). В то же время, средняя толщина (h) частицы уменьшается: для G $h = 20$ нм, GT $h = 13$ нм, GC $h = 14$ нм. При отжиге $840^\circ C$ в составах с добавками диаметр частиц становится меньше: G $D = 270$ нм (53%), GT $D = 173$ нм (40%), GC $D = 152$ нм (48%). Т.е. введение добавок приводит к замедлению процесса рекристаллизации частиц гексаферрита в стеклокерамике.

По данным ПЭМ выяснено, что в результате синтеза композитных частиц образуется частицы типа ядро/оболочка. Коэрцитивная сила частиц $SrFe_{12}O_{19}$ /полипиррол достигала 3,9 кЭ, намагничённость насыщения – 8,6 э.м.е./г. Частицы $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2$ характеризуются сравнительно высокой остаточной намагничённостью (M_r) $10,5 \pm 0,5$ э.м.е./г. Частицы $SrFe_{12}O_{19}/SiO_2$ при этом образуют метастабильный коллоид, который проявляет магнитооптические свойства.

Композит на основе частиц гексаферрита получали в магнитном поле (1,8 кЭ) тремя способами. В первом случае проводили выпаривание коллоидного раствора, содержащего пластинчатые частицы гексаферрита стронция и олигомеры стирола ($M_r/M_s = 0,65 \pm 0,05$). Во втором случае – при охлаждении коллоидного раствора с желатином ($M_r/M_s = 0,70 \pm 0,04$). В третьем случае фиксировали выделенные частицы при высыхании раствора защитного прозрачного лака и ацетона ($M_r/M_s = 0,68 \pm 0,06$).

Получение пластинчатых частиц гексаферрита стронция и упорядоченных структур на их основе

Кошкодаев Д.С.

Руководитель: асп. 3 г/о Кушнир С.Е.

Гексаферриты М-типа являются магнитотвердыми, обладают сильной одноосной магнитокристаллической анизотропией, что делает их перспективными материалами для создания элементов микроволновых устройств, магнитных жидкостей (МЖ) и ориентированных структур. У коллоидных растворов на основе пластинчатых наночастиц гексаферрита стронция в магнитном поле наблюдается явление линейного дихроизма. Основное влияние на величину этого эффекта оказывает анизотропия формы наночастиц, а именно отношение диаметра частицы к её толщине.

Целью данной работы являлось получение наночастиц гексаферрита стронция методом кристаллизации стекла в системе $\text{SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с наибольшим отношением диаметра к толщине, магнитных жидкостей и упорядоченных структур на их основе.

В ходе работы получили рентгеноаморфные образцы стекол различного номинального состава $(m \cdot n + 1)\text{SrO-6Fe}_2\text{O}_3\text{-nB}_2\text{O}_3$ ($n = 8; 12; 16; 24$, $m = 1; 1,5; 2$). Путем варьирования температуры отжига синтезировали образцы стеклокерамики, содержащие гексаферрит стронция. В определённых случаях при выделении наночастиц гексаферрита из стеклокерамики путем растворения немагнитных фаз происходило образование МЖ.

Образование стабильных МЖ происходило для составов $n = 8$ ($m = 1; 1,5$); $n = 12$ ($m = 1$), отожженных при температуре 650°C с выдержкой 2 часа. В случае других составов стекол МЖ не образуются. Дзета потенциал полученных МЖ равен 60 и 65 мВ для $n = 12$ ($m = 1$) и $n = 8$ ($m = 1,5$) соответственно, что говорит об их хорошей стабильности. Для этих МЖ наблюдается ярко-выраженный эффект линейного дихроизма. В случае, когда магнитное поле перпендикулярно лучу света, то пропускание света раствором в 8 раз больше (при длине волны 400 нм, кювета 1 см), чем в случае его параллельной ориентации. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что в этих МЖ частицы гексаферрита представляют собой тонкие пластины со средней толщиной от 7 до 9 нм и диаметром не более 120 нм. Отношение диаметра к толщине составило 7, 12 и 16 для $n = 8$ ($m = 1,5$), $n = 8$ ($m = 1$) и $n = 12$ ($m = 1$) соответственно. Магнитные свойства таких частиц практически не отличаются: коэрцитивная сила равна $3,0 \pm 0,1$ кЭ, а намагниченность насыщения – $48,0 \pm 0,5$ э.м.е./г.

Для получения ориентированных структур из наночастиц гексаферрита стронция стеклянную подложку помещали в МЖ на время от 1 секунды до 30 минут. Полученные структуры охарактеризовали методами растровой электронной микроскопии, магнитометрии, УФ-вид. спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Эффективная толщина получившегося слоя частиц, рассчитанная из спектра поглощения, практически не изменяется при выдержке дольше 5 минут и составляет около 2 нм, что во всех случаях меньше средней толщины используемых частиц вследствие того, что частицы не плотно прилегают друг к другу. Прямоугольность петли гистерезиса полученных структур достигает 0,7, что указывает на образование с-ориентированных слоёв. Коэрцитивная сила образца, выдержанного 5 мин. без внешнего магнитного поля в ультразвуковой ванне, измеренная перпендикулярно подложке равна $2,5 \pm 0,1$ кЭ.

Было обнаружено, что при отжиге стекла состава $n = 24$ ($m = 1$) при $700 - 750^\circ\text{C}$ образуются упорядоченные пористые макроструктуры из частиц гексаферрита стронция, которые разрушаются при более высоких температурах. По данным электронной микроскопии остов макроструктуры представляет собой сростки из частиц гексаферрита, которые образуют параллельные поры направленные от поверхности вглубь материала. Поперечный размер пор составляет 300 ± 50 нм. Намагниченность насыщения таких частиц составила 45 - 50 э.м.е./г.

Получение электрокатализаторов для литий-воздушных аккумуляторов на основе оксидов и макроциклических комплексов переходных металлов

Кузнецов С.С.

Руководитель: аспирант 2 г/о Семененко Д.А.

Литий-воздушный аккумулятор (ЛВА) – перспективный вторичный химический источник тока. Преимуществами такого аккумулятора являются высочайшая теоретическая удельная ёмкость (в 5-10 раз больше по сравнению с традиционными литий-ионными аккумуляторами) и экологическая безопасность. Это позволяет использовать его как элемент питания в устройствах с высоким энергопотреблением, например, в электромобилях.

Принцип работы ЛВА основан на обратимой реакции образования пероксида лития при окислении металлического лития на аноде и восстановлении кислорода на катоде. Однако на практике эта реакция проходит лишь частично. Кроме того, процесс оказывается не полностью обратимым, в связи с чем удельная емкость аккумулятора значительно уменьшается при циклировании. Для обеспечения высокой удельной емкости в составе катода должен присутствовать электрокатализатор – материал, который способствует протеканию реакции восстановления кислорода и, желательно, обладает значительной литиевой и электронной проводимостью, что повысит эффективность и обратимость потенциалообразующей реакции. По литературным данным, ключевой стадией процесса является образование супероксид-аниона на поверхности катода. На основании литературных данных, подходящими катализаторами этого процесса являются оксиды переходных металлов, связывающие молекулярный кислород на поверхности в кислородных вакансиях, а также макроциклические комплексы переходных металлов, координирующие молекулярный кислород, как, например, гемоглобин. Целью данной работы является синтез и исследование таких материалов.

С учетом литературных данных для исследования были выбраны следующие объекты: оксид марганца (IV) в двух модификациях (α - MnO_2 и δ - MnO_2), оксид железа (II, III) и комплексы кобальта (II) с порфиновым ядром. Для диоксида марганца из описанных в литературе методов синтеза был выбран гидротермальный метод. Для получения Fe_3O_4 был выбран метод щелочного осаждения. Тетрафенилпорфин был получен методом Ротемунда, основанным на конденсации пиррола с альдегидом. Для анализа полученных соединений были использованы методы рентгенофазового анализа (РФА), масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, низкотемпературной адсорбции азота, растровой электронной микроскопии, ЯМР-спектроскопии.

В ходе работы были получены образцы α - MnO_2 , δ - MnO_2 , Fe_3O_4 , методом РФА доказана их однофазность. Методом масс-спектрометрии показано, что кристаллы MnO_2 , образующиеся в ходе восстановления KMnO_4 , содержат в своей структуре ионы калия, стабилизирующие метастабильные α - и δ -модификации. Была изучена зависимость содержания ионов калия и морфологии кристаллов α - MnO_2 от pH синтеза. Были разработаны экспрессные методики синтеза как α - MnO_2 , так и δ - MnO_2 . Доказана аутентичность и индивидуальность полученного тетрафенилпорфина.

В ходе работы изучена зависимость морфологии и структуры оксидов от условий и методов синтеза и подобраны оптимальные условия, позволяющие получать материалы с требуемым составом и морфологией. Установлено, что в структуре α - MnO_2 и δ - MnO_2 содержатся ионы калия, которые могут препятствовать транспорту лития внутри структуры. Сформулированы дальнейшие задачи, основные из которых – координирование катиона кобальта (II) полученным тетрафенилпорфином и электрохимическое исследование всех полученных материалов.

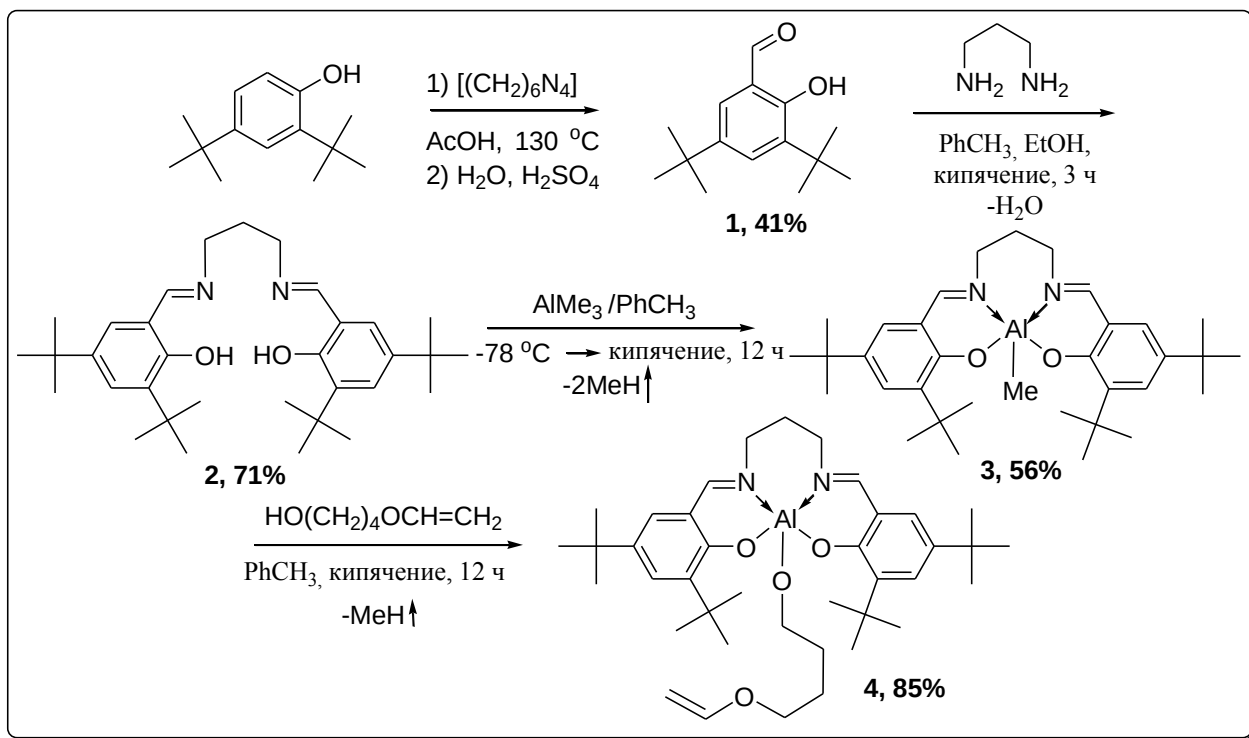
Комплексы алюминия на основе иминофенолов: синтез, структура

Куимов А.Н.

Руководитель: к.х.н., н.сотр. Зайцев К.В.

Биоразлагаемые и биосовместимые синтетические полимеры на основе алифатических сложных эфиров в последнее время находят широкое практическое применение. Основным методом синтеза полиэфиров является реакция полимеризации, протекающая с раскрытием цикла (ring-opening polymerization, ROP). В качестве катализаторов этого процесса могут выступать комплексы алюминия. Введение к атому алюминия остатка непердельного спирта позволит получать полимеры, содержащие эти остатки на конце полимерной цепи. Подобные соединения являются **макромономерами** и могут быть далее использованы для синтеза различных биоразлагаемых материалов. Поэтому весьма перспективным представляется разработка новых подходов к получению биоразлагаемых и биосовместимых материалов с улучшенными характеристиками.

Задача данного исследования состояла в проведении синтеза новых функционализированных остатком непердельного спирта комплексов алюминия на основе саленовых лигандов.



В ходе настоящего исследования были получены замещенный салициловый альдегид (**1**), соответствующий саленовый лиганд (**2**) и комплексы алюминия на его основе: метильное производное (**3**) и комплекс, модифицированный непердельным спиртом (**4**). Строение соединений подтверждено методами спектроскопии ЯМР 1H , ^{13}C , и ^{27}Al . В дальнейшей работе планируется использовать комплекс **4** в качестве катализатора полимеризации *D,L*-лактида и ϵ -капролактона.

Таким образом, получен новый комплекс алюминия – перспективный катализатор полимеризации циклических сложных эфиров.

Исследование физико-химических свойств нанокристаллического диоксида церия, формирующегося при осаждении из растворов солей Ce(III) и Ce(IV)

Марчевский А.В.

Руководитель: д.х.н., в.н.с. Иванов В.К.

Нанокристаллический диоксид церия находит широкое применение вследствие своих уникальных физико-химических свойств. Диоксид церия входит в состав катализаторов (в т.ч. трёхмаршрутных), сенсоров, биомедицинских препаратов и т.д. Для CeO_2 , как и для многих других наноматериалов, характерна зависимость его физико-химических и биологических свойств от способа получения, в том числе и от выбора прекурсора.

В связи с этим в рамках данной работы была поставлена цель выяснить, как влияет химический состав прекурсора на физико-химические свойства нанокристаллического диоксида церия, получаемого методом быстрого осаждения. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) синтез нанокристаллического CeO_2 методом быстрого осаждения из растворов, содержащих $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ в различном мольном соотношении;
- 2) анализ физико-химических характеристик полученных образцов.

В ходе работы было получено пять образцов CeO_2 из растворов, содержащих $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ в мольных соотношениях 1:0, 3:1, 1:1, 1:3 и 0:1 при общей концентрации солей церия 0,02 М. Образцы были проанализированы методами РФА, ПЭМ, низкотемпературной адсорбции азота, КР спектроскопии, EXAFS и XANES.

Показано, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе наблюдается линейное увеличение параметра элементарной ячейки CeO_2 при одновременном уменьшении размеров ОКР. Данные КР спектроскопии подтверждают выводы, сделанные на основе РФА (наблюдается смещение пика, соответствующего колебаниям фрагмента Ce-O₈, в область меньших энергий), кроме того, можно говорить об увеличении негомогенных напряжений решётки при увеличении исходного содержания Ce(IV). Из данных EXAFS установлено, что при увеличении содержания Ce(IV) в исходном растворе увеличивается длина связи Ce – O, что согласуется с данными РФА и КР спектроскопии. ПЭМ и низкотемпературная адсорбция азота различий между образцами не выявили, что преимущественно связано с высокой степенью агрегированности наночастиц CeO_2 . XANES не выявил различий в эффективной валентности церия, содержащегося в образцах.

Дополнительные исследования позволили установить, что при повторном синтезе, а также с течением времени характеристики образцов не менялись.

Таким образом, в настоящей работе предложен простой и воспроизводимый способ регулирования размера частиц и параметра кристаллической ячейки нанокристаллического CeO_2 . Установлено, что варьирование состава прекурсоров позволяет получать образцы CeO_2 , характеризующиеся различной длиной связи Ce – O.

Синтез и исследование координационных полимеров на основе β -дикетонатов меди

Мешков М.Н.

Руководитель: аспирант Цымбаренко Д.М.

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является исследование координационных полимеров. Интерес к ним обусловлен наличием магнитных свойств (при наличии металлов с неспаренными электронами), анизотропной проводимости (для металлов с переменной степенью окисления), высоко селективными каталитическими свойствами. Слоистые и каркасные координационные полимеры также являются перспективными материалами для хранения газов и разделения оптических изомеров.

Целью данной работы является разработка смешанно-металлических и смешанно-валентных координационных полимеров состава $\text{Cu(II)M(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$ (где $\text{M(I)} - \text{Na, K, Cu(I)}$; $\text{L} - 1,10\text{-фенантролин (phen), 4,4'-бипиридил (4,4'-bipy)}$; $\beta\text{-dik} - \text{гексафторацетилацетонат-анион (hfa), ацетилацетонат-анион (acac)}$), обладающих выше перечисленными функциональными свойствами. Задачи данного этапа работы: изучение возможности образования полимеров состава $\text{Cu(II)K(hfa)}_3\text{L}_Q$, синтез соединения меди(I), достаточно устойчивого для использования в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$.

Для проведения исследований были проведены синтезы исходных соединений. Синтез Khfa по реакции $\text{t-BuOK} + \text{Hhfa} = \text{Khfa} + \text{t-BuOH}$ в гексане. Результат РФА совпадает с теоретической рентгенограммой для известной структуры Khfa . Синтез соединения $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по реакции $\text{Cu(OAc)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hhfa} = \text{Cu(hfa)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{HOAc}$ в этаноле. Продукт был осушен до Cu(hfa)_2 сублимацией в вакууме. Взаимодействием растворов Cu(hfa)_2 и phen в абс. бензоле был получен $\text{Cu(hfa)}_2(\text{phen})$. Проведены эксперименты по взаимодействию Cu(hfa)_2 с K(hfa) и мостиковым лигандом 4,4'-bipy в изопропиловом спирте с разным соотношением $\text{Cu(hfa)}_2:\text{K(hfa)}:4,4'\text{-bipy} = 1:1:1; 1:1:2; 2:2:1$. В ходе каждой реакции выпадал одинаковый светло-зеленый мелкокристаллический осадок. Путем взаимодействия растворов CuCl , Khfa и phen в абсолютированном ацетонитриле с использованием Шленк-техники было получено соединение состава Cu(hfa)(phen) .

Методами порошковой рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии продукт реакций Cu(hfa)_2 с K(hfa) и 4,4'-bipy был идентифицирован как соединение состава $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$. Порошковая рентгенограмма данного соединения была проиндексирована в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=7,8885(4)\text{\AA}$; $c=38,0092(7)\text{\AA}$; $V=2365,25(28)\text{\AA}^3$; $Z=4$; $F_{30}=43,6$. Методом Монте-Карло для жестких фрагментов Cu(hfa)_2 и 4,4'-bipy в программном пакете FOX была построена модель структуры. Теоретическая рентгенограмма полученной структуры близка к экспериментальной рентгенограмме соединения. Выполняется квантово-химическая оптимизация структуры (Dmol³, функционал PBE) кристалла $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$. Полученное соединение Cu(hfa)(phen) обладает достаточной устойчивостью, что позволит использовать его в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$. Также данное соединение является летучим и при достаточном нагревании разлагается с образованием металлической меди.

В ходе проведенной работы было показано, что в реакции Cu(hfa)_2 с K(hfa) и 4,4'-bipy преимущественно идет образование соединения $\text{Cu(hfa)}_2(4,4'\text{-bipy})$, атомы K в состав структуры не входят. Было получено достаточно устойчивое соединение меди(I), которое, после решения проблем с очисткой, будет пригодно для использования в синтезах полимеров состава $\text{Cu(II)Cu(I)(}\beta\text{-dik)}_3\text{L}_Q$.

Изучение технологических параметров на механические свойства и микроструктуру непрерывных базальтовых волокон

Паньшина Д.Д.

Руководитель: аспирант Ефимов А.А.

Одной из актуальных задач материаловедения является получение высококачественного непрерывного базальтового волокна (НБВ), обладающего высокими физико-механическими свойствами. Изделия на основе базальтовых волокон - материал XXI века, они обладают характеристиками, по многим показателям превышающими параметры стеклянных волокон. Наиболее практически значимыми характеристиками НБВ являются прочностные свойства. Поэтому первоочередной задачей ученых является исследование НБВ, поиск оптимальных условий получения и отработка методов повышения характеристик материала.

Цель нашей работы – исследование влияния технологических параметров на прочность волокон. Задачи, стоящие перед нами – измерение прочности волокон, вытянутых при различных температурах и скоростях вытягивания, исследование влияния обработки поверхности волокон плавиковой кислотой на их механические свойства, изучение микроструктуры НБВ.

Объектом изучения были НБВ, полученные с помощью лабораторной установки при различных условиях. Для изучения влияния технологических параметров получения волокна на его прочность нами были выбраны следующие скорости вытягивания волокон: 288, 432 и 576 м/мин. Мы варьировали и температура намотки, которая составляла 1270, 1320 и 1380 °С. Следующим этапом работы было изучение влияния химического воздействия на прочность базальтовых волокон. Перед обработкой все филаменты были отожжены при 200 °С в течение 2 часов для снятия внутренних напряжений и промыты ацетоном для очистки поверхности волокна. Далее материал был выдержан в растворах плавиковой кислоты с концентрациями 1, 1.5 и 2% в течение 2 минут. После химической обработки филаменты были оставлены в дистиллированной воде на 24 часа для удаления следов кислоты и подвергнуты термической обработке в сушильном шкафу при 80 °С в течение 3 часов. На последней стадии работы мы измеряли изменение массы образцов после обработки, исследовали микроструктуру протравленных образцов с помощью РЭМ, изучали их прочностные характеристики.

Проведенные исследования показали, что повышение скорости намотки и температуры расплава приводят к повышению прочности волокон. Химическая обработка приводит к удалению поверхностного дефектного слоя и способствует повышению прочности материала. Оптимальными концентрациями кислоты при данном времени воздействия являются 1.5 и 2%. После обработки волокон растворами кислоты указанных концентраций их прочность возросла на 35% и составила около 3000 МПа. При травлении волокон плавиковой кислотой с концентрацией 1% происходит уменьшение прочности, свидетельствующее о неполном удалении дефектного слоя.

Таким образом, был изучен целый ряд факторов, влияющих на механические свойства изучаемых волокон. В результате исследования мы показали, что изменение таких параметров получения, как температура расплава, скорость вытягивания, а также концентрация плавиковой кислоты при химическом воздействии могут существенно повлиять на прочность материала.

Парожидкостные равновесия в системах вода – 18-краун-6 и бутанол (1, 2, изо) – 18-краун-6

Подвысоцкий А.С.

Руководители: к.х.н., доц. Успенская И.А.; м.н.с., Коваленко Н.А.

Одним из способов повышения эффективности процесса экстракции является связывание интересующих веществ в комплексы с последующим переводом их в другую фазу. С точки зрения количественного разделения ионов щелочных и щелочноземельных металлов наиболее перспективными комплексообразователями являются краун-эфиры. Проведение предварительной оценки оптимальных условий осуществления экстракционных процессов предполагает наличие информации о температурно-концентрационных зависимостях коэффициентов активности компонентов изучаемой системы. Возможный способ решения этой проблемы – построение термодинамических моделей реальных многокомпонентных растворов с помощью параметров, рассчитанных для систем меньшей размерности. Анализ литературных источников показал, что информация о свойствах водных и спиртовых растворов краун-эфиров ограничена и противоречива.

В литературе описано большое количество методов исследования равновесия жидкость – пар. Среди них чаще всего используются следующие разновидности: эбулиоскопия, статический метод, метод струи инертного газа и изопиестический метод. Нами был выбран метод прямого определения давления пара над раствором (статический метод), отличающийся универсальностью и относительно небольшим временем проведения эксперимента.

Целью настоящей работы является получение экспериментальных данных по парожидкостным равновесиям в системах вода – 18-краун-6 и бутанол (1, 2, изо-) – 18-краун-6 с последующим расчетом зависимости энергии Гиббса растворов от температуры и состава.

Для достижения поставленной цели была создана специальная установка для измерения давления пара. Она содержит следующие элементы: вакуумный (молекулярный) насос, блок дегазации растворителей, измерительную ячейку, датчик давления (Setra 730) с блоком отображения. Дегазация проводится методом кипячения растворителя под вакуумом. Дегазированный растворитель перемещается в измерительную ячейку посредством перегонки. Количество компонента определяется по изменению массы измерительной ячейки. Давление пара определяется в диапазоне 1 – 200 мм рт. ст. в температурном интервале 10 – 50 °С с точностью 0,5 %.

На первом этапе проводился монтаж и запуск экспериментальной установки. На втором этапе была опробована методика измерения на широко изученных тестовых системах: воде и водном растворе хлорида натрия при температуре 25 °С. Отклонение полученных результатов от литературных данных не превышает заявленную ранее ошибку прибора, что свидетельствует о готовности установки к работе с реальными интересующими нас растворами. Третьим этапом будет измерение давления пара в системах: вода – 18-краун-6 и бутанол(-1,-2,-изо) – 18-краун-6.

«Синтез ферритов состава $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ для газовых сенсоров»

Подголина Д.К.

Руководители: д.х.н, доц., Румянцева М.Н., асп. Казин А.П.

Ферриты являются хорошо изученной группой материалов, которые в основном применяются в электромагнитных устройствах. Ферриты имеют преимущества использования в резистивных газовых сенсорах по сравнению с традиционными сенсорными материалами на основе полупроводниковых оксидов металлов. Основным преимуществом является возможность регулировать их зонную структуру и природу активных центров на поверхности, изменяя катионный состав. Изменение соотношения железа и никеля в ферритах приводит к увеличению количества и изменению природы кислотных и основных центров на поверхности, что влияет на проводимость образцов при экспозиции в газовой смеси. В свою очередь, увеличение проводимости является преимуществом для практического применения материала в качестве резистивных газовых сенсоров.

Данная работа посвящена детальному анализу влияния физико-химических свойств ферритов $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$, где ($x= 0.5; 0.6 ;0.8 ; 0.9 ; 1; 1.05; 1.1$), полученных методом пиролиза аэрозоля, на их сенсорные свойства.

Исследование выполняли методами рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФ), сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота. Провели исследование сенсорных свойств ферритов по отношению к NH_3 методом измерения электропроводности при различных температурах и концентрациях аммиака.

В ходе работы синтезировали нанокристаллические порошки ферритов $\text{Ni}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$, ($x=0.5;0.6;0.8;1;1.05;1.1$) с размерами сферических агломератов 500-800 нм, размерами кристаллитов фазы со структурой шпинели 3-17 нм и величиной удельной поверхности порядка 20 м²/г. Были получены данные по сенсорной активности для исследуемых образцов.

В ходе проведенных исследований по изменению сенсорного сигнала установили, что наибольшее отклонение от стехиометрии по железу, как в положительную, так и в отрицательную сторону, приводит к увеличению сенсорного сигнала относительно стехиометричного образца. Наибольший сенсорный сигнал наблюдается при температурах в диапазоне 250-350°C для образцов с наибольшим отклонением от стехиометрического состава. При более высоких температурах величина сенсорного сигнала уменьшается, что предположительно объясняется кинетическими факторами.

Криохимический синтез катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ для литий-ионных аккумуляторов

Тебеньков П.В.

Руководитель: кхн, доц. Брылев О.А.

Литиевые аккумуляторы широко используются в портативных электронных устройствах (сотовые телефоны, видеокамеры, ноутбуки). Это связано с их высокой удельной энергией, практической емкостью и большим сроком эксплуатации. Электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. Особое место среди катодных материалов занимают литий-ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$, 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 практически не использовался. Поэтому целью данной работы является синтез литий - ванадиевых бронз состава $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ с использованием криохимического метода. Также проводится варьирование условий проведения синтеза для нахождения тех, при которых получают наиболее мелкодисперсные частицы исследуемого вещества.

Для приготовления прекурсоров к криохимическому синтезу варьировали pH исходного раствора (3,4,8), а также массовое содержание темплата (полиэтиленгликоля). Термическая обработка материалов проведена при 450°C, 500°C, 550°C. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифрактометрии, растровой электронной микроскопии, а также методом термического анализа.

По данным РФА наиболее однофазные образцы были получены при pH8 (параметры решетки для образца, полученного при pH8, отжиге 550°C и добавлении 2% ПЭГ: $a=6.702(3)\text{\AA}$, $b=3.600(5)\text{\AA}$, $c=11.989(7)\text{\AA}$, $\beta=107.78(5)$, $V=275.4(4)\text{\AA}^3$). По данным растровой электронной микроскопии можно сделать вывод, что с увеличением pH размер частиц уменьшается. При введении полиэтиленгликоля в качестве темплата наименьший размер частиц наблюдается при содержании ПЭГ(2000г/моль) 2% ($\approx 450\text{нм} \times 200\text{нм}$ для образца, полученного при pH8 и отжиге 550°C).

Таким образом, были синтезированы литий - ванадиевые бронзы состава $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ с использованием криохимического метода и найдены оптимальные условия для достижения поставленной цели.

Исследование возможности стабилизации различных степеней окисления Mn, Co, Ni в структурах сложных фосфатов типа NASICON

Чумакова В.Т.

Руководители: д.х.н., проф. Комиссарова Л.Н., асп. 3 г/о Соловьёв О.И.

Среди твёрдых электролитов особый интерес представляют соединения со структурой NASICON, состоящей из октаэдров $\text{M}'\text{O}_6$ и тетраэдров ЭO_4 , известные как эффективные проводники по однозарядным катионам M'^+ . Они перемещаются по частично заселённым позициям трехмерного каркаса $(\text{M}'^{n+}_2(\text{ЭO}_4^{m-})_3)^{2n-3m} \infty$ ($n = 2-5$, $m = 2-4$). Электрофизические свойства исследуемых фаз можно улучшить частичным изо- и/или гетеровалентным замещением в катионной и/или анионной части.

Целью настоящей работы было: исследование возможности получения твёрдых растворов состава $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, и плотной керамики на основе однофазных образцов указанного состава, а также исследовать их электрофизические свойства.

Объекты исследования $(\text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_3, \text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_3, \text{Li}_{3+x}\text{Cr}_{2-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_3, (x=0,2))$ были получены твердофазным методом. В качестве исходных реактивов использовали $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiO . Исходные реагенты перетирали под слоем ацетона, высушивали на воздухе при температуре 50-60°C, затем проводили термообработку в фарфоровых тиглях на воздухе в два этапа: при температурах 500 и 600°C. Из однофазного образца $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$, отожжённого при 500°C, была получена керамика методом холодного прессования с последующим отжигом при 500°C.

При температуре отжига 500°C практически все полученные образцы неоднофазны, но в некоторых из них уже присутствует целевая фаза, изоструктурная двойному фосфату $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$. Образцы составов $\text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Mn}_{0,2}(\text{PO}_4)_3, \text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Co}_{0,2}(\text{PO}_4)_3, \text{Li}_3\text{Cr}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{2,8}\text{Cr}_{1,8}\text{Ni}_{0,2}(\text{PO}_4)_3$ однофазны. При температуре отжига 600°C практически все образцы однофазны. Рентгенограммы этих образцов и $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ аналогичны. Плотность полученной керамики составляет 95% от рентгенографической. По данным спектроскопии импеданса её проводимость при комнатной температуре составляет $\sim 10^{-7}$ См/см, и этот образец нельзя отнести к перспективным катионным проводникам.

Таким образом, была достигнута большая часть поставленных целей: 1) синтезированы однофазные образцы состава $\text{Li}_y\text{Cr}_{2-x}\text{M}^{n+}_x(\text{PO}_4)_3$, где $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, со структурой NASICON, 2) отработан метод изготовления плотной керамики на основе полученного однофазного образца. В дальнейшем планируется изучение электрофизических свойств керамики, полученной на основе всех однофазных образцов, возможности получения исследуемых образцов другими методами (золь-гель и «self-combustion») и степени замещения $(\text{M}')^{3+}$ катионов на различные катионы.

Синтез разнолигандных комплексов бис- дипивалоилметанатов магния и кальция из металлов

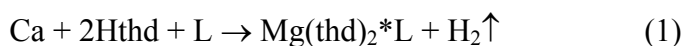
Шароваров Д. И.

Руководитель: с.н.с. ОИВТ РАН, к.х.н. Самойленков С.В.

Метод химического осаждения из паровой фазы (MOCVD) используется для получения тонких пленок неорганических соединений. В методе MOCVD находят применение летучие бета-дикетонаты металлов, в частности комплексы щелочно-земельных элементов (ЩЗЭ). Синтез комплексов ЩЗЭ проводится по обменной реакции и обычно включает в себя несколько стадий.

В рамках уже проведенной работы нами установлено, что разнолигандные комплексы магния могут быть получены по простой одностадийной методике. Целью настоящей работы являлось выяснение особенностей синтеза аналогичных комплексов с кальцием исходя из металлического кальция.

Синтез можно описать уравнением реакции:



В качестве нейтральных лигандов L использовали этиленгликоль (EG), диглим (DG) и тераметилэтилендиамин (TMEDA). Синтез проводили следующим образом. В колбу помещали металлический кальций и заливали его растворителем (тетрагидрофуран или гексан). Отмеряли нужное количество нейтрального лиганда и смешивали его со стехиометрическим количеством дипивалоилметана и затем приливали в колбу. После, эту смесь оставляли на несколько суток, до тех пор, пока не перестанет выделяться водород, затем отфильтровали раствор от металлического кальция и сушили на воздухе в чашках Петри в течение нескольких суток. Для некоторых синтезов использовали сублимационную сушку и отгонку растворителя на роторном испарителе.

По полученным результатам С, Н, N анализа этих результатов мы сделали вывод о том, что комплекс с этиленгликолем по реакции (1) не синтезируется, с диглимом и водой разнолигандный комплекс получается в обычных условиях (при сушке на воздухе), а с тетраметилэтилендиамином стабильные результаты получили только при сушке продукта на роторном испарителе, в отсутствии длительного контакта с воздухом. При сублимации комплекса $\text{Ca}(\text{thd})_2 \cdot \text{TMEDA}$ наблюдалось отщепление нейтрального лиганда, т.к. по результатам элементного анализа в продукте не обнаружено азота.

В результате проделанной работы были синтезированы разнолигандные комплексы кальция с диглимом, водой и тертметилэтилендиамином, что подтверждается С, Н, N анализом.

Исследование токсичности золей CeO_2 , стабилизированных цитратом аммония

Шекунова Т.О.

Руководитель: к.х.н., н.с. Иванова О.С.

Диоксид церия и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях. В последнее десятилетие диоксид церия привлекает внимание исследователей в качестве эффективного антиоксиданта. Одной из важнейших проблем, возникающих при разработке новых типов наноматериалов, является их потенциальная токсичность, при этом надежные методы прогнозирования токсичности материала в нанодисперсном состоянии практически отсутствуют.

В связи с этим целью нашей работы явилось изучение токсичности золей CeO_2 , стабилизированных цитратом аммония. Были поставлены следующие задачи: 1) синтезировать золи диоксида церия, стабилизированные цитратом аммония, с различной концентрацией; 2) исследовать полученные золи различными физико-химическими методами; 3) изучить токсичность золей диоксида церия с различной концентрацией.

Золи диоксида церия были синтезированы осаждением водным раствором аммиака (3М) из смешанных растворов нитрата церия (III) и лимонной кислоты при различных концентрациях (0.025 и 0.1М), и мольном соотношении исходных реагентов 1:1. Полученные золи были проанализированы методами УФ-видимой спектроскопии, РФА, ПЭМ и динамического светорассеяния (ДСР).

С помощью метода УФ-видимой спектроскопии регистрировали полосу поглощения CeO_2 . ШЗЗ для диоксида церия составляет ~ 3.5-3.6 эВ, что свидетельствует о малом размере частиц. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) образцов CeO_2 , синтезированных при осаждении золей различной концентрации (0.025 и 0.1М), составили 2.2 и 3.3 нм, что хорошо согласуется с данными ПЭМ (2.6 и 3.1 нм). По результатам ДСР видно, что размеры частиц составляют 4.9 и 3.0 нм. Кроме того, с течением времени (3 мес.) диаметр частиц увеличивается (58.0 и 3.6 нм), что может быть связано с их небольшой агрегацией.

Токсичность золей анализировали с помощью люминесцентного теста, основанного на ингибировании люминесценции бактерий *Vibrio fischeri*. Было показано, что интенсивность люминесценции биосенсора в растворе NaCl (2%) через 20 мин. после начала измерений составляет не более 60-70% от начального значения, что обусловлено естественным ингибированием ферментативной активности бактерий. Согласно полученным результатам при контакте бактерий с золями диоксида церия различной концентрации не происходит дополнительного снижения их ферментативной активности. Также нами была изучена токсичность стабилизатора (цитрат аммония). Было показано, что цитрат-ионы в растворе являются токсичными ($\text{EC}_{50} \sim 0.2\text{М}$) по отношению к бактериям *Vibrio fischeri*.

Таким образом, по результатам проделанной работы можно сделать вывод о нетоксичности золей диоксида церия, стабилизированных цитратом аммония.

Синтез наноллистов SnS₂ в коллоидном растворе

Шлёнская Н.Н.

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

В настоящее время материалам на основе двумерных систем уделяется большое внимание, ввиду их уникальных оптоэлектронных свойств и возможности применения в различных областях науки и техники (ячейки солнечных батарей, катализаторы, магнитные материалы, плазмонные наночастицы, литий-ионные батарейки и т.д.). Также двумерные полупроводниковые материалы представляют интерес в фундаментальном изучении квантово-размерных свойств, которые могут привести к новым открытиям. Самым известным примером в области двумерных структур является графен.

Полупроводниковые коллоидные частицы с двумерной морфологией до настоящего времени получены прямым синтезом не были. Целью данной работы является получение двумерных частиц на основе дисульфида олова, а также изучение их оптических свойств. SnS₂ относится к классу слоистых соединений, что предполагает возможность синтеза наночастиц с двумерной морфологией толщиной в один или несколько молекулярных слоев.

Синтез проводили в высококипящем некоординирующем растворителе (1-октадецен) исходя из олеата олова и серы. Олеат олова был получен из безводного ацетата олова (IV) и олеиновой кислоты путем нагревания с отгонкой уксусной кислоты. Сера растворяли в 1-октадецене и инжигировали в нагретый до температуры 240°C раствор. Образцы были изучены методом электронной и рентгеновской дифракции, оптической спектроскопии и ПЭМ.

Для оптимизации методики синтеза SnS₂ в ходе работы было систематически изучено влияние различных стабилизаторов, в качестве которых выступали додециламин(ДДА), метилстеариламин(МСА), нонаметилсилиламин(НМСА) и гексаметилсилиламин(ГМСА). В результате было установлено, что наилучшим стабилизатором является НМСА, благодаря которому образуются наиболее закристаллизованные частицы. Остальные образцы с добавлением ДДА, МСА и ГМСА очень медленно формируются и слабо закристаллизованы. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы SnS₂ представляют листы с характерными размерами ~200-500 нм и толщиной меньше 3 нм. Была рассчитана величина энергии запрещенной зоны SnS₂ по данным спектроскопии поглощения для образца с использованием ГМСА, и она оказалась равна 2.0 эВ, что соответствует литературным данным для объемных кристаллов дисульфида олова.