

Современные материалы и МГУ

Москва - 2017

Гудилин Е.А.

МГУ имени М.В.Ломоносова





ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
МГУ
ПУТЬ В ТРИ ЧЕТВЕРТИ ВЕКА

Предыстория (1875-1929)
Ранний период (1929-1942)
Новый период (1942-1988)

-химия и технология Mo и W
-первые образцы отечественного Be
-переработка урановых руд
-химия РЭ
-первый отечественный Sc
-разделение Zr и Hf
- противоопухолевые препараты на основе комплексных соединений Pt
-высшие степени окисления

Новейший период (1988-наст. вр.)

-ВТСП, КМС
-наноматериалы
-биоматериалы
-кристаллохимический дизайн
-суперионные проводники, мембранны, топливные элементы
-тонкие пленки, MO CVD
-супрамолекулярные соединения и химия кластеров
-методы химической гомогенизации, гетерофазные реакции
-полупроводники

Материаловедческие миниреволюции

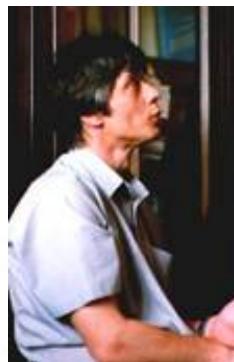
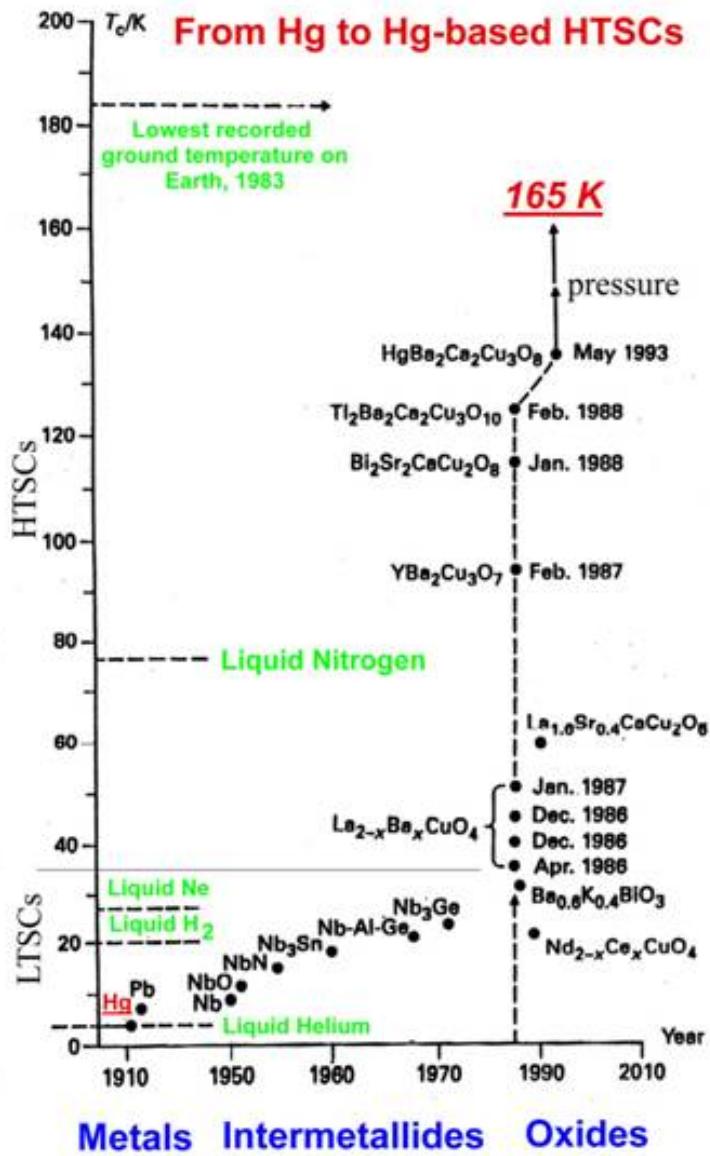


**ФНМ
ЛНМ х/ф
ИОНХ РАН**

- Реальная структура твердого тела – с 70х годов (В.А.Легасов, Н.Н.Олейников)
- Криохимическая технология – с 70х годов (К.Г.Хомяков,, О.А.Шляхтин)
- Магнетодиэлектрики (ферриты) – с 70х годов (С.Р.Ли, Е.А.Еремина, ..., ЛНМ)
- Синергетика воздействий – после 2005 года (В.К.Иванов, Б.Р.Чурагулов, ...)
- Процессы самоорганизации – после 2000 года (В.К.Иванов, ..., А.А.Елисеев)
- Образование материаловедов** – после 90х годов (+ www.nanometer.ru, НОР)
- Аналитика материалов** – всегда (ЦКП ФНМ МГУ)

- ВТСП (купраты)** – с 90х годов
 - расплавные технологии (Н.Н.Олейников, П.Е.Казин)*
 - тонкие пленки (А.Р.Кауль)*
- КМС (манганиты)** – с «нулевых» годов
 - структура, свойства, фазовые диаграммы (О.А.Шляхтин)*
 - тонкие пленки (А.Р.Кауль)*
- Фотоника** – с «нулевых» годов
 - опаловые структуры (С.О.Климонский)*
 - инвертированные опалы (К.С.Напольский)*
- Наноматериалы** – после 2005 года
 - слоистые двойные гидроксиды (А.В.Лукашин)*
 - мезопористые системы (А.А.Елисеев)*
 - углеродные наноматериалы (А.А.Елисеев)*
 - неорганические нанотрубки (А.В.Григорьева)*
 - аэрогели, ZnO, TiO₂, ZrO₂ (А.Н.Баранов, Б.Р.Чурагулов)*
- Биоматериалы** – после 2005 года
 - биокерамика (В.И.Путляев)*
 - диоксид церия (В.К.Иванов, ...)*
 - медицинская диагностика (А.Е.Гольдт, А.А.Семенова, Н.А.Браже)*
- Химические источники тока** – после 2010 года
 - катодные материалы (О.А.Брылев, О.А.Шляхтин, Д.М.Иткис)*
 - литий – воздушные аккумуляторы (Д.М.Иткис)*

Неорганическая кристаллохимия



Проф. Е.В.Антипов

Е.В.Антипов, С.Н.Путилин и др.:
Hg-БТСП
 $T_c \sim 4+130$ К



J.G.Bednorz, K.A.Muller
Nobel Prize 1987

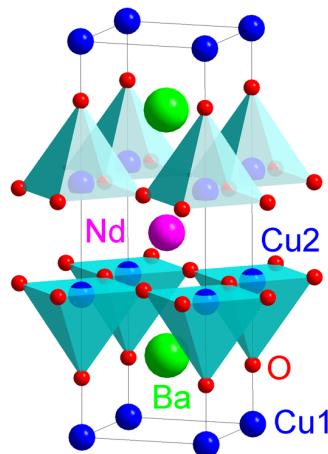
“химическая”



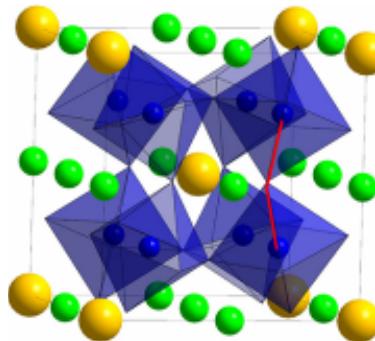
Kamerling Onnes:

Жидкий Не, “плохой металл” Hg
 $T_c \sim 4$ К

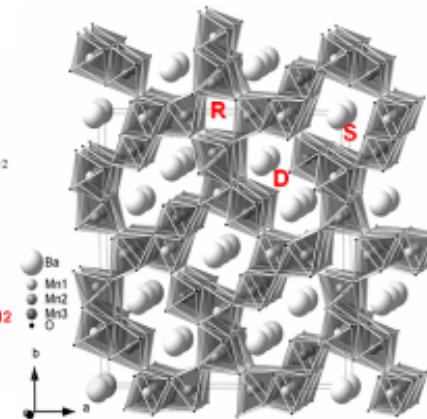
Сложные оксиды



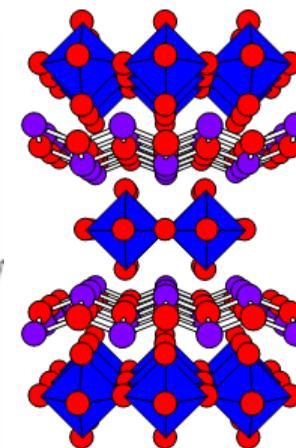
ВТСП купраты



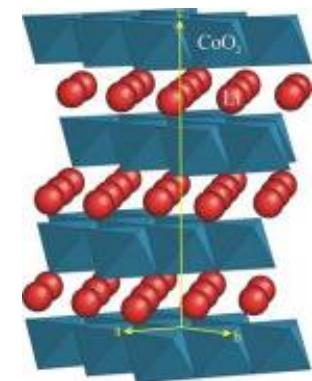
КМС-мanganиты



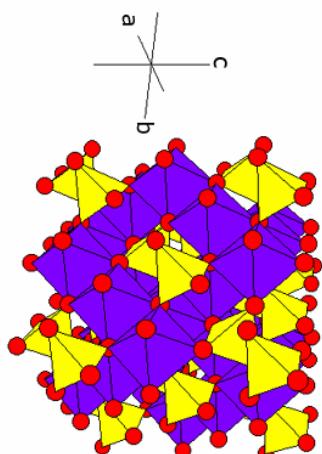
Каркасные мanganиты



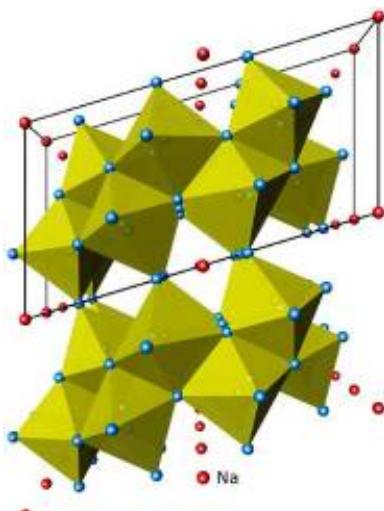
BiMeVOx



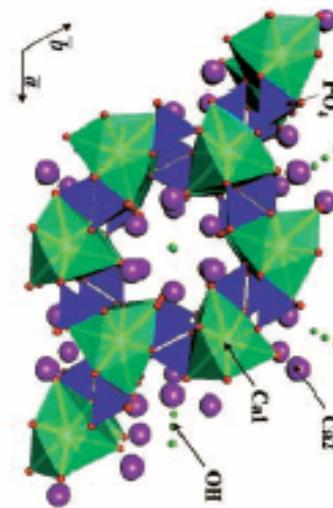
Кобальтиты



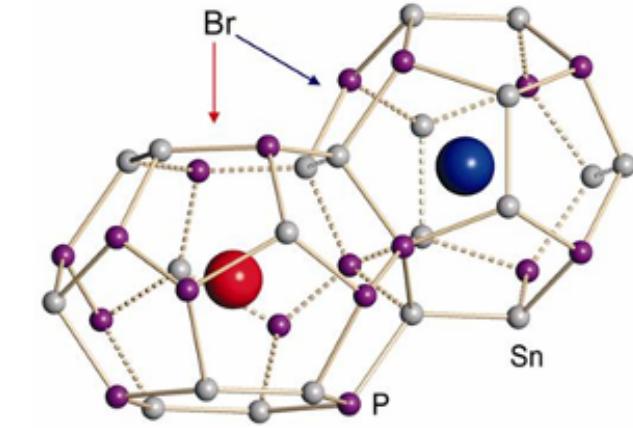
Ферраты



Титанаты, цирконаты



Фосфаты



Пнициды (супрамолек.)

-ВТСП, КМС, ферромагнетики, термоэлектрики

-суперионные проводники и мембранны

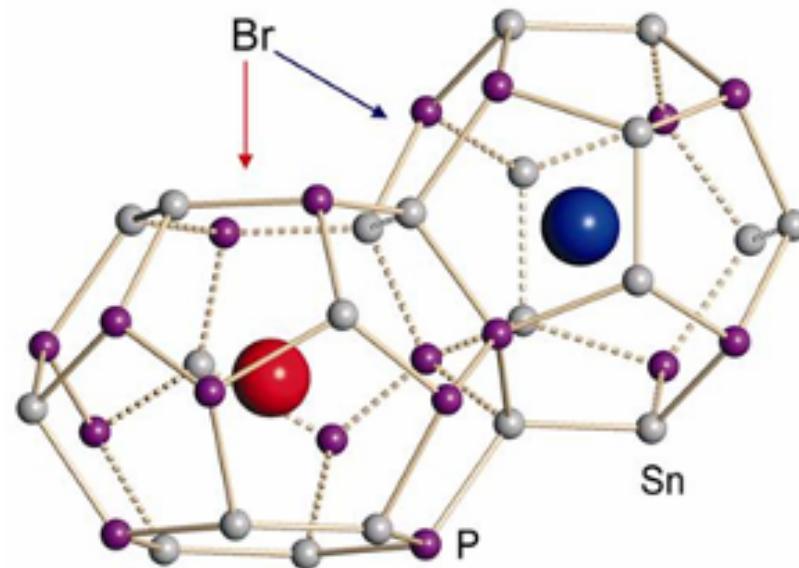
-фотокатализ, оптические материалы, биоматериалы

Направленный неорганический синтез

Супрамолекулярная химия – раздел, описывающий сложные образования, которые являются результатом ассоциации двух и более химических частиц, связанных вместе межмолекулярными силами. Супрамолекулярная химия – химия молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей

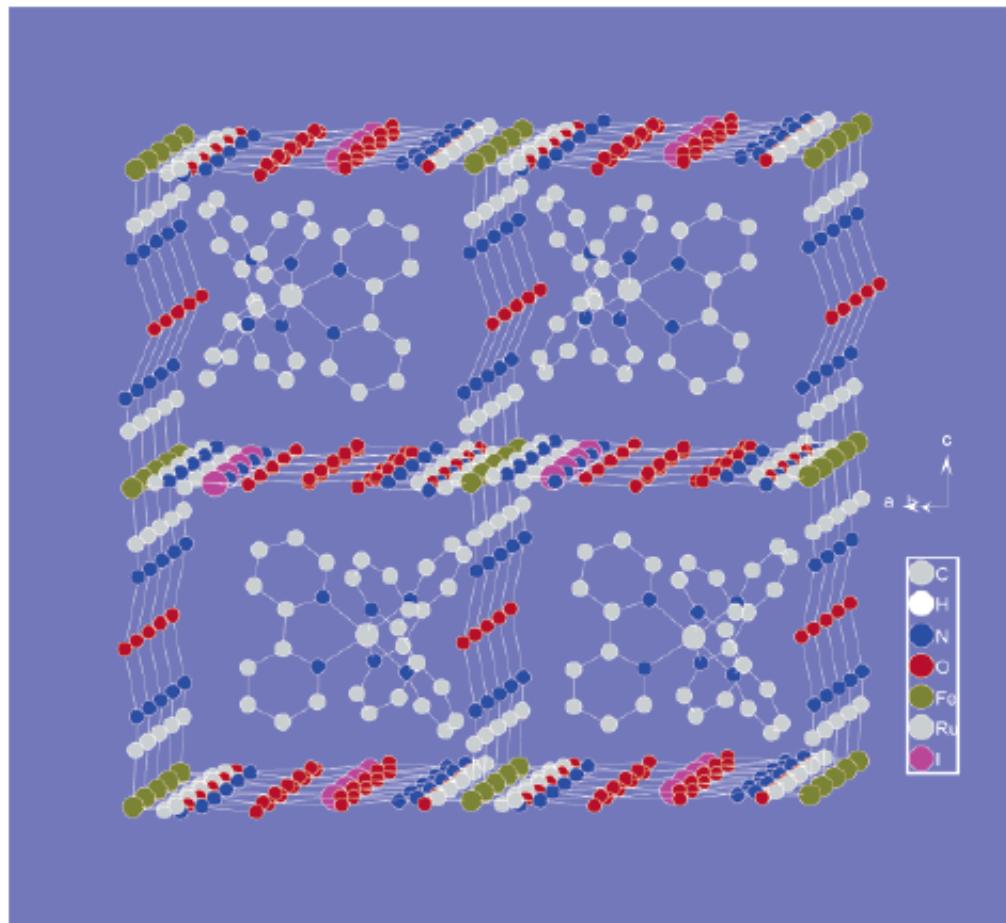
Новые области:

информационный перенос
распознавание
фиксация
самосборка
самоорганизация
репликация



Химия кластеров
Супрамолекулярные соединения
Термоэлектрические материалы

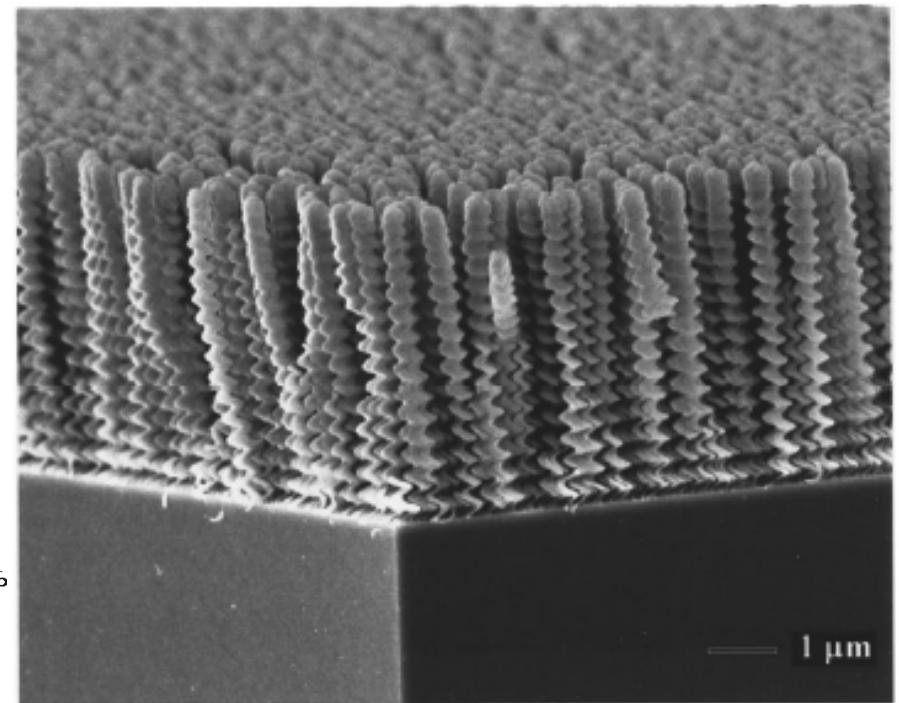
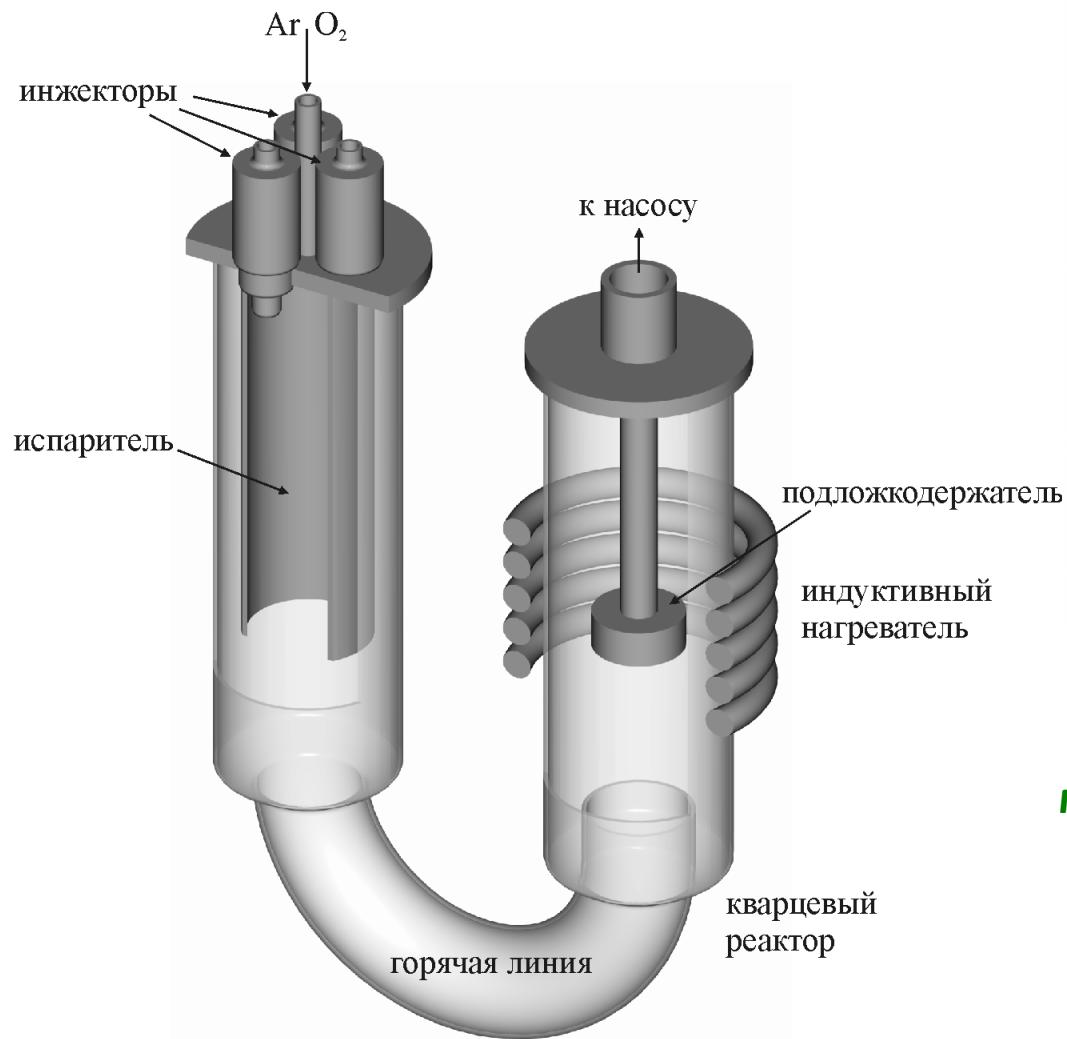
Ансамбли большой сложности



1. Комплементарность гостя и хозяина
2. Относительная слабость взаимодействия гость-хозяин
3. Возможность взаимной подстройки гость-хозяин
4. Изменение свойств гостя и хозяина при их подстройке
5. Синергизм свойств гостя и хозяина
6. Возможность направленного синтеза ансамбля



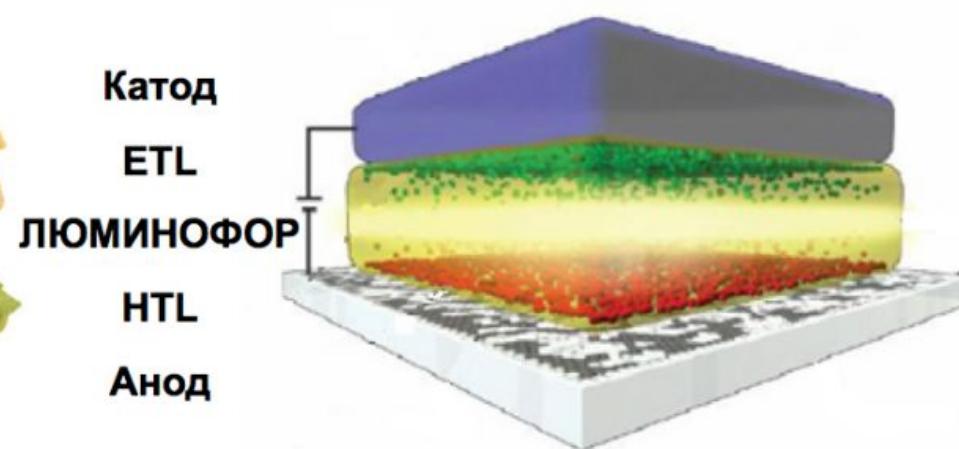
Химия координационных соединений



**Осаждение из паровой фазы
с использованием летучих
металлорганических соединений**

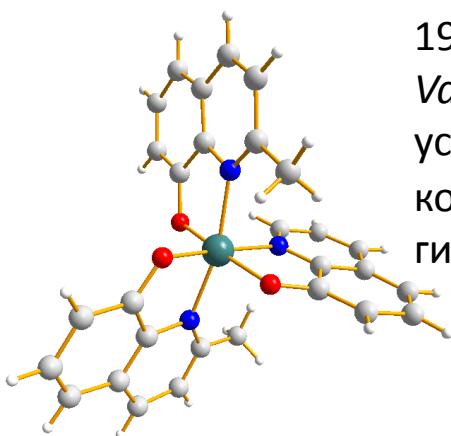
Строение органического светодиода

=3=

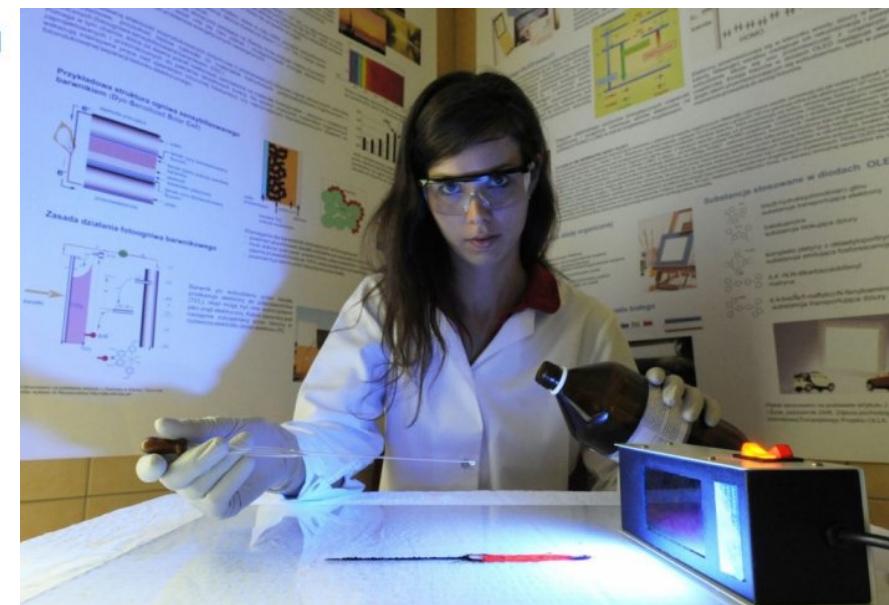


ETL – электронпроводящий слой

HTL – дыркопроводящий слой



1987 г. (C.W. Tang и S.A. VanSlyke) - многослойное устройство на основе комплекса алюминия с 8-гидроксихинолином (AlQ₃).

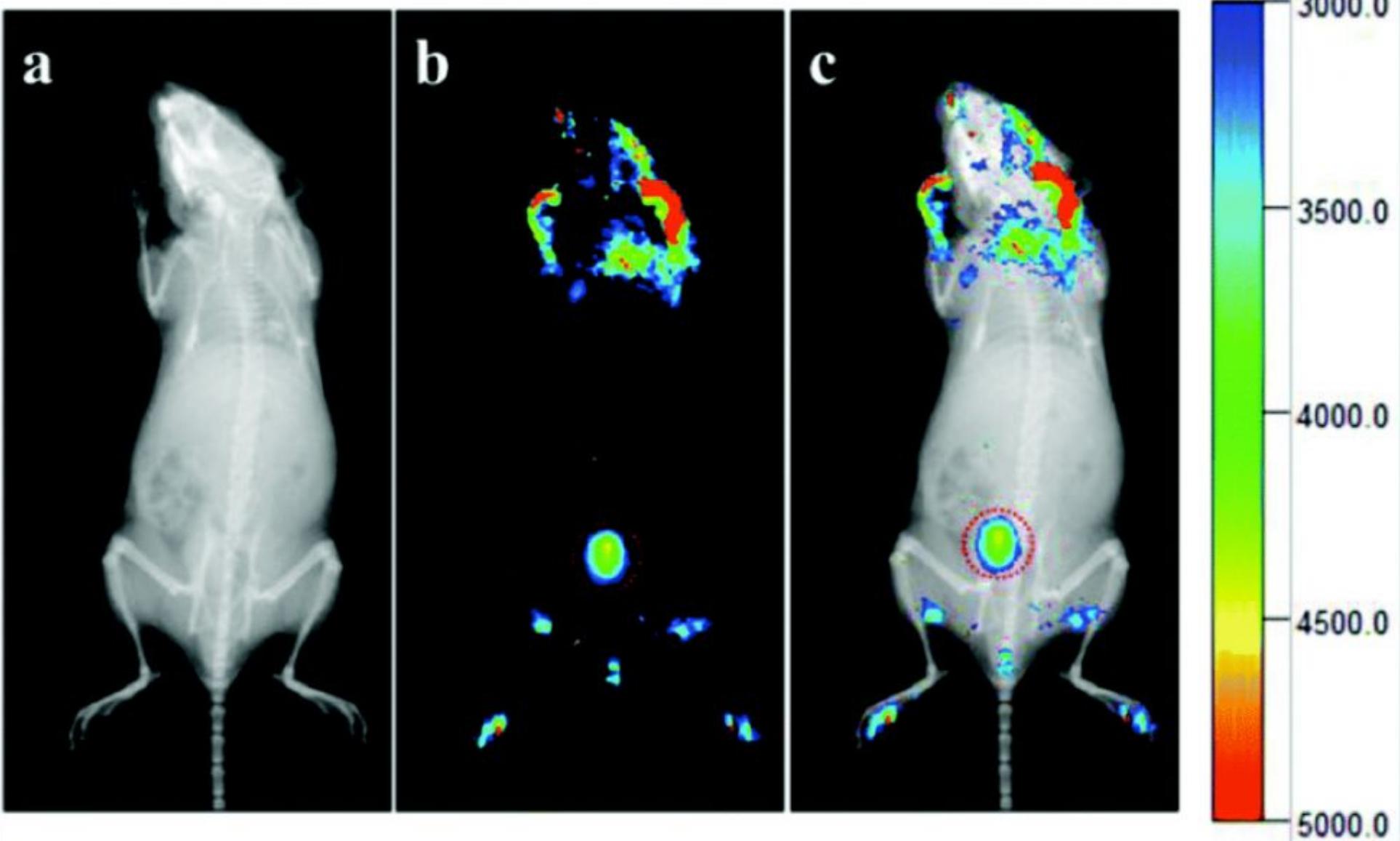


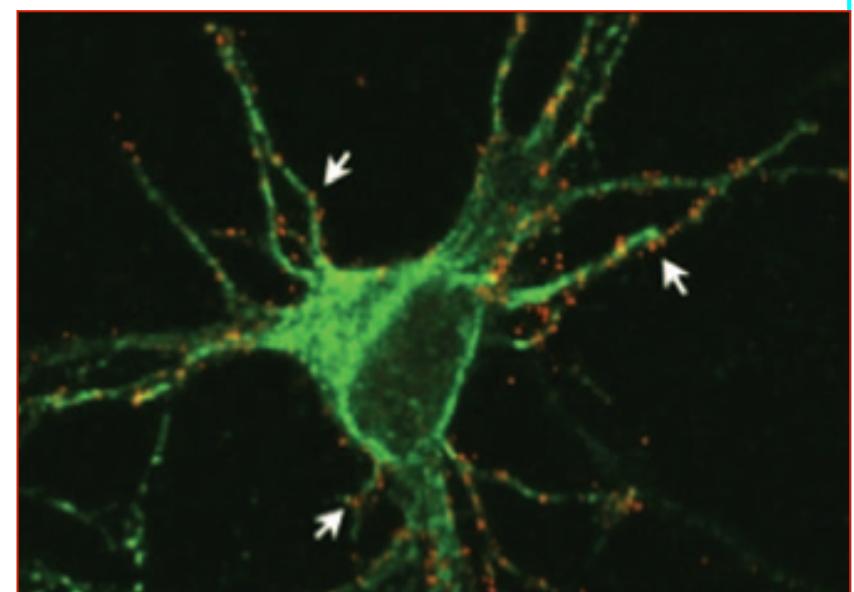
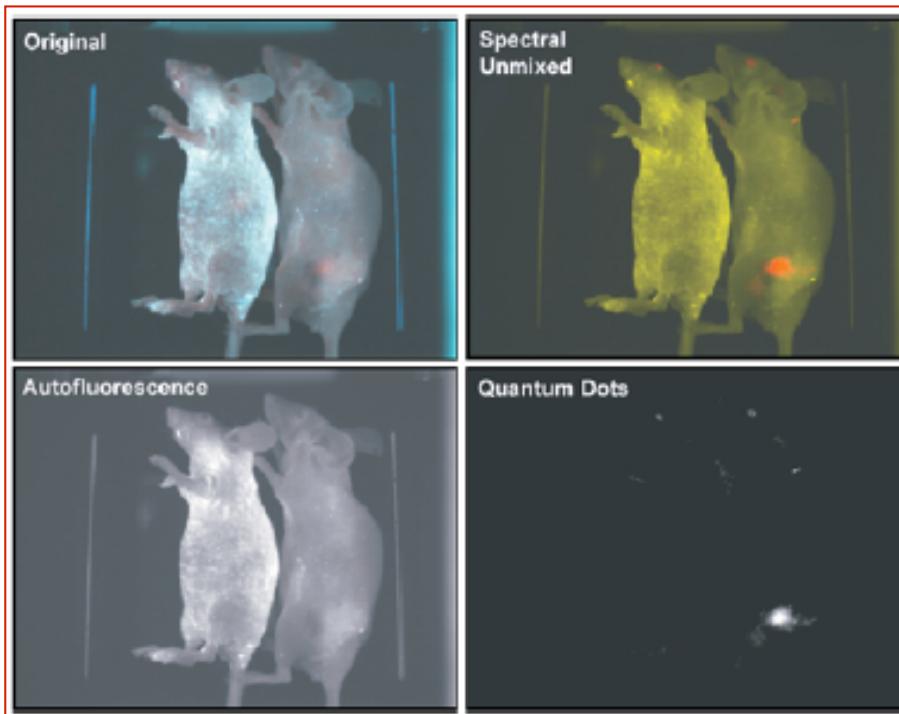
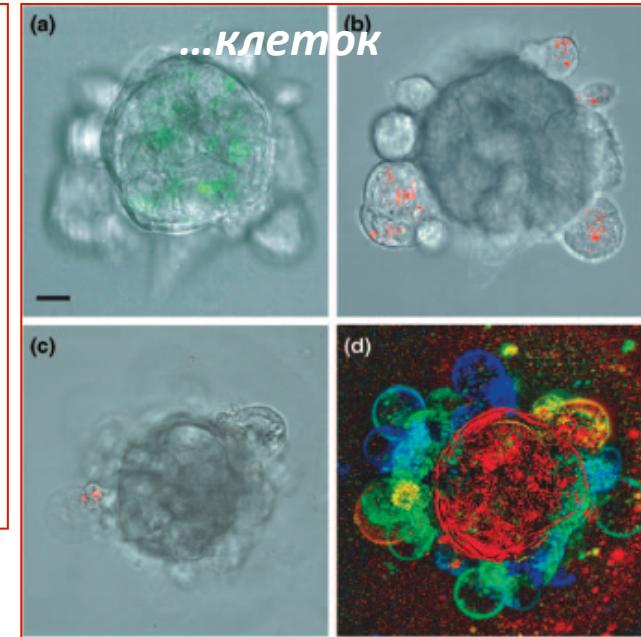
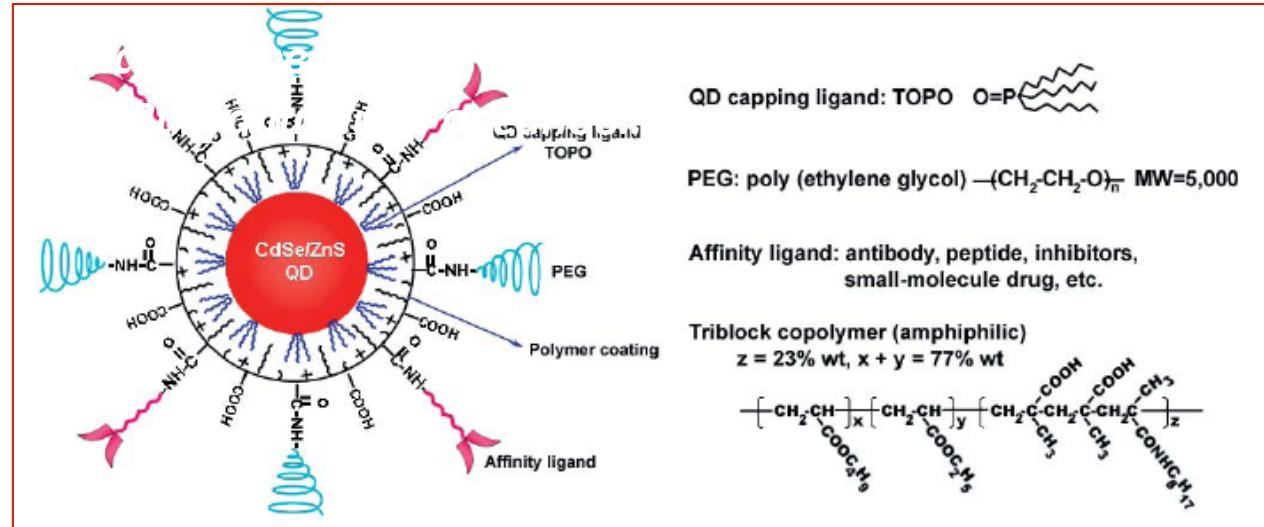
Биовизуализация

микроскоп

люм. микроскоп

наложение

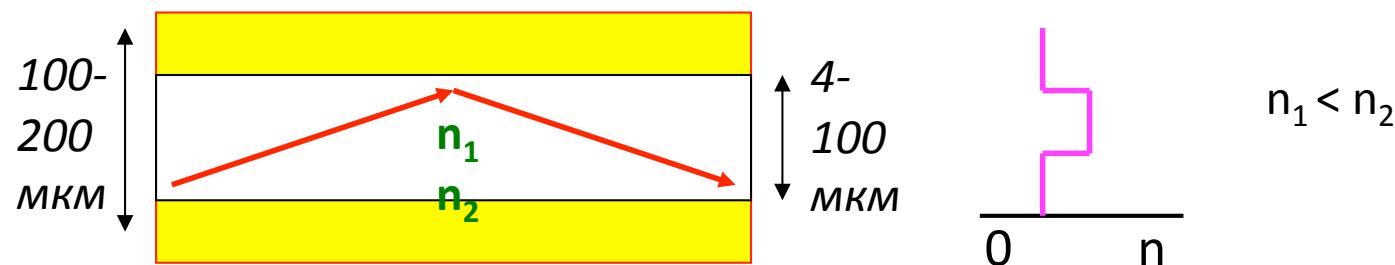




Оптические волокна

Состав: сердцевина- «проводник» фотонов и оболочка – отражатель фотонов (волокна на основе SiO_2 , потери до **0.2 дБ/км**, полоса пропускания до **100 ГГц/км**).

Применение: передача информации на большие расстояния (телефон, ТВ, Интернет), оптоэлектроника, передача световой энергии (лазерная техника, световоды).



Получение: химическое осаждение из газовой фазы внутри стеклянных трубок (капилляров), $\text{SiCl}_4 + \text{CF}_4 + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \dots$ ($1500\text{-}1700^\circ\text{C}$, 1 слой), $\text{SiCl}_4 + \text{GeCl}_4$ ($1500\text{-}1700^\circ\text{C}$, 2 слой), схлопывание ($\sim 2000^\circ\text{C}$), протяжка, прокатка (получение волокна), формирование из оптоволокна оптических кабелей.

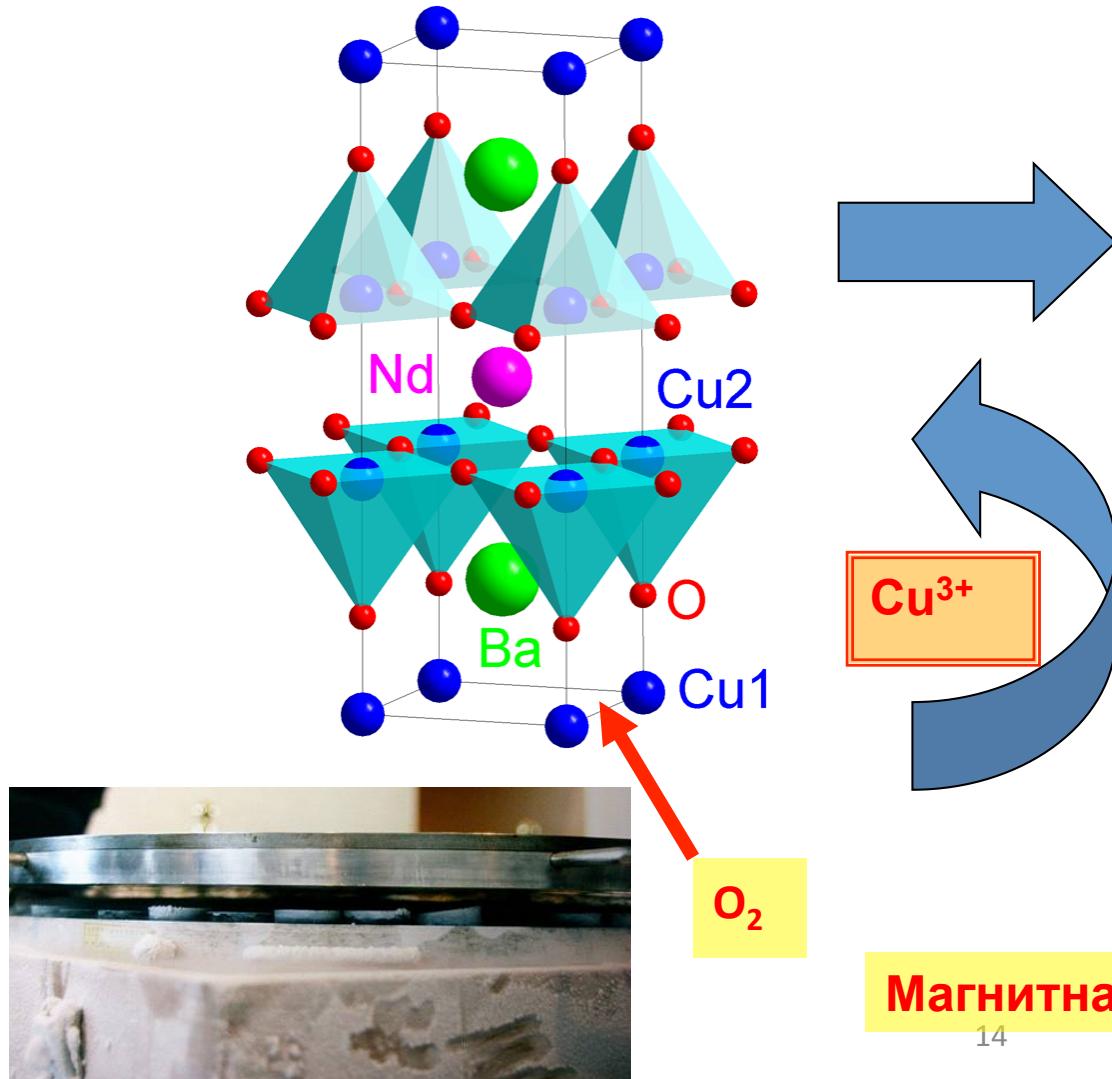
Диагностика неорганических материалов



Сенсорика

SnO_2 – химический сенсор

Неорганическое материаловедение



Магнитная левитация (ISTEC)

Методы химической гомогенизации

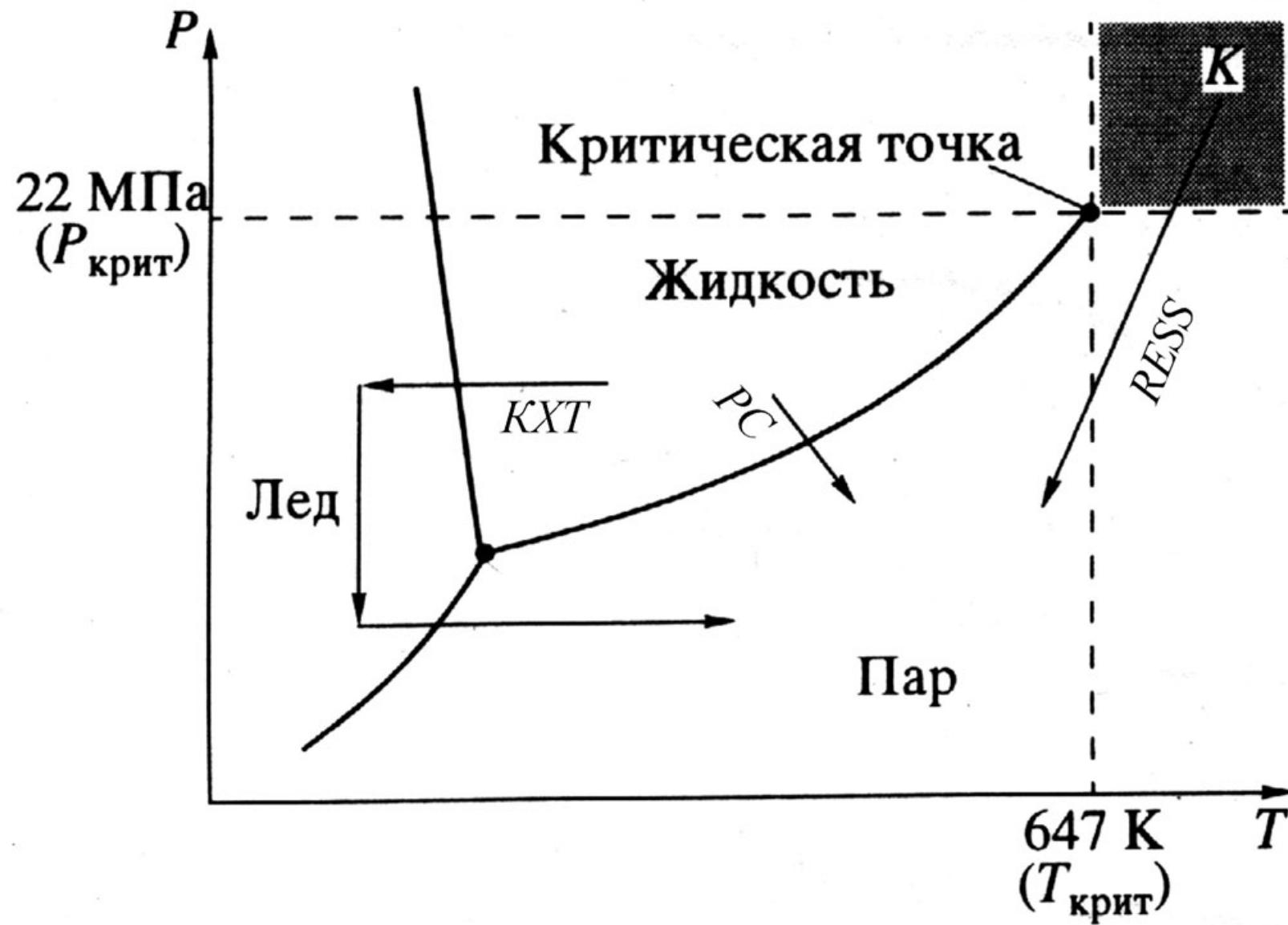
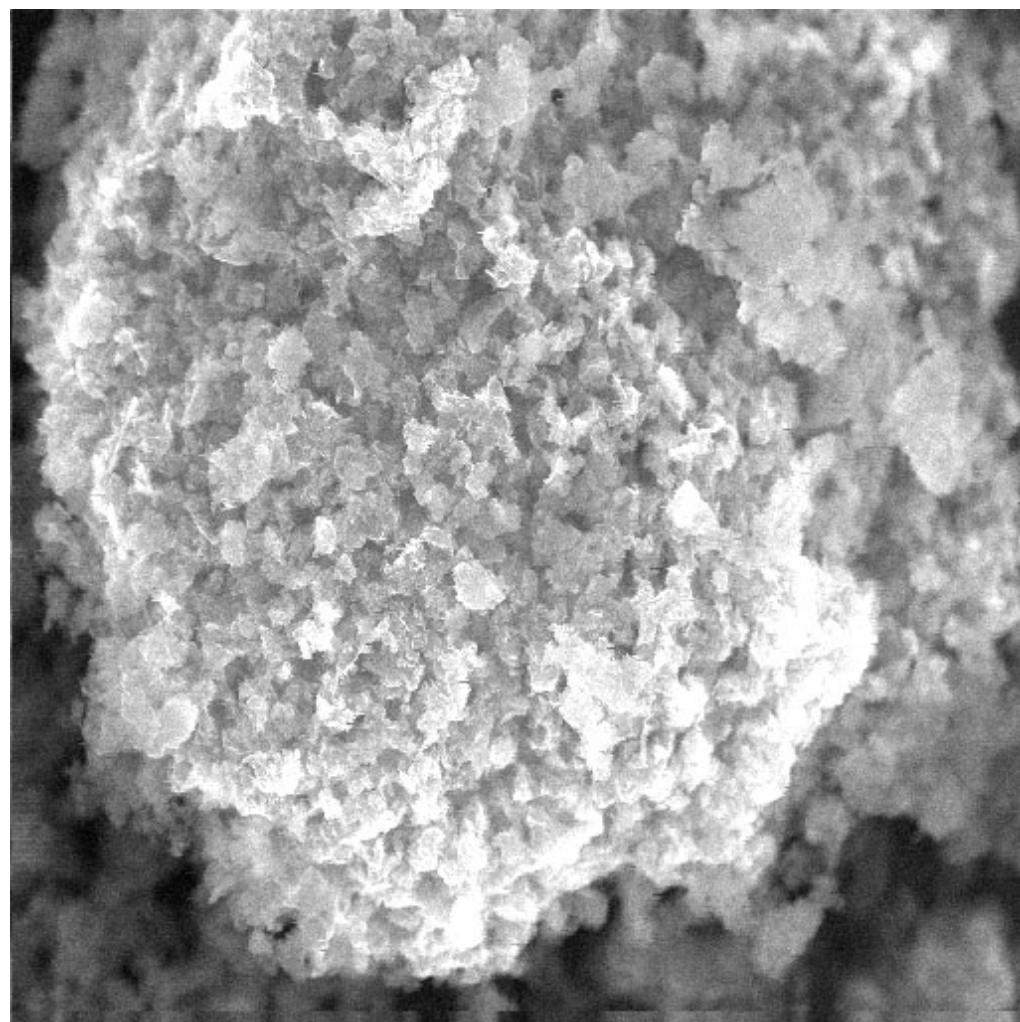
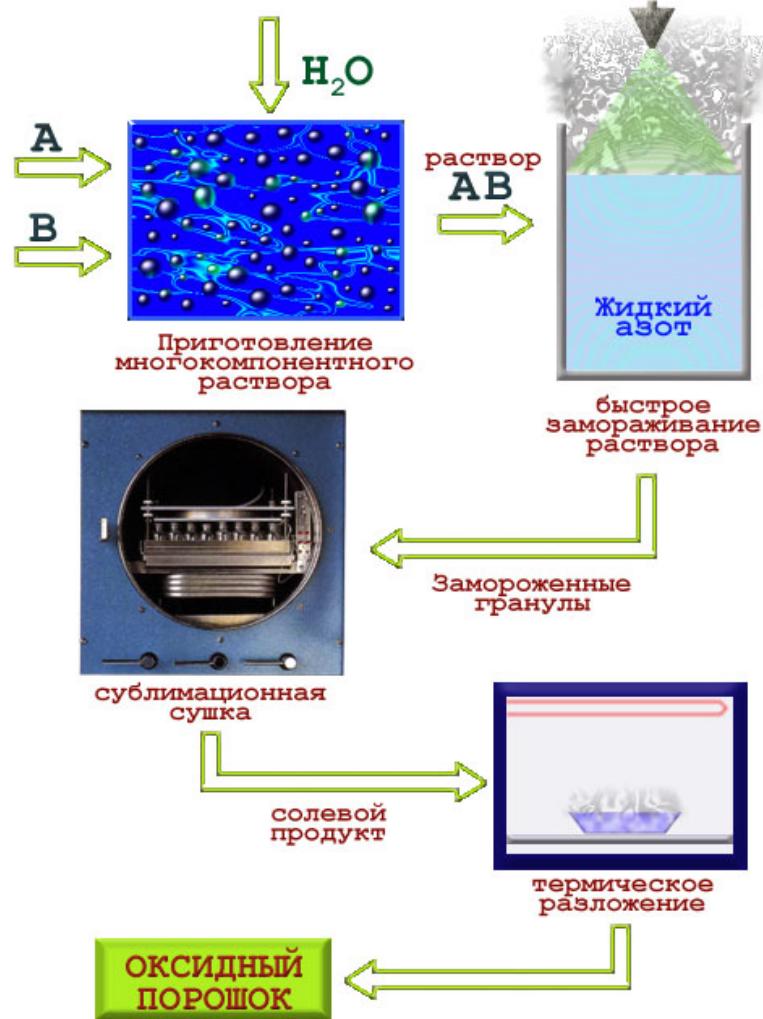
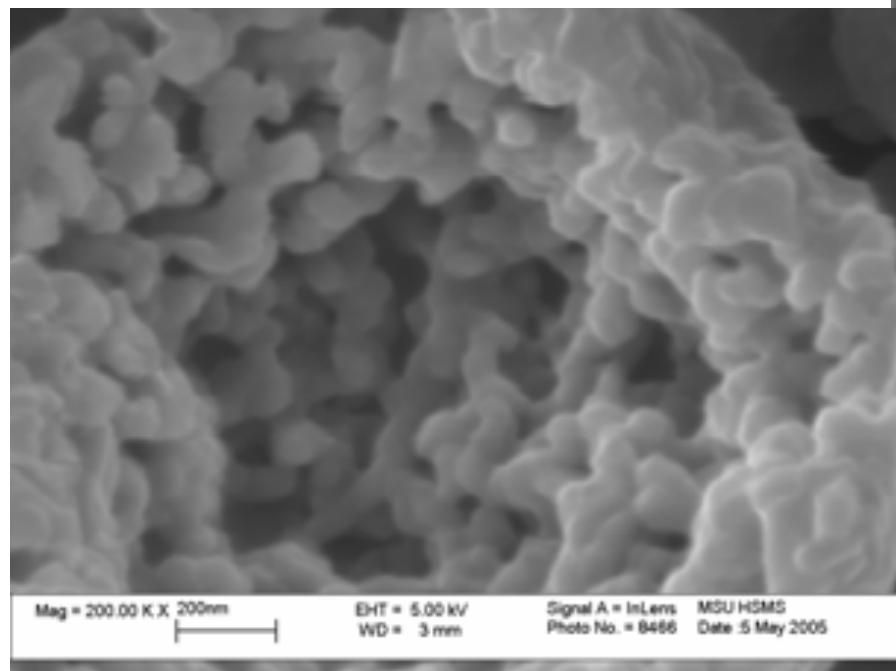
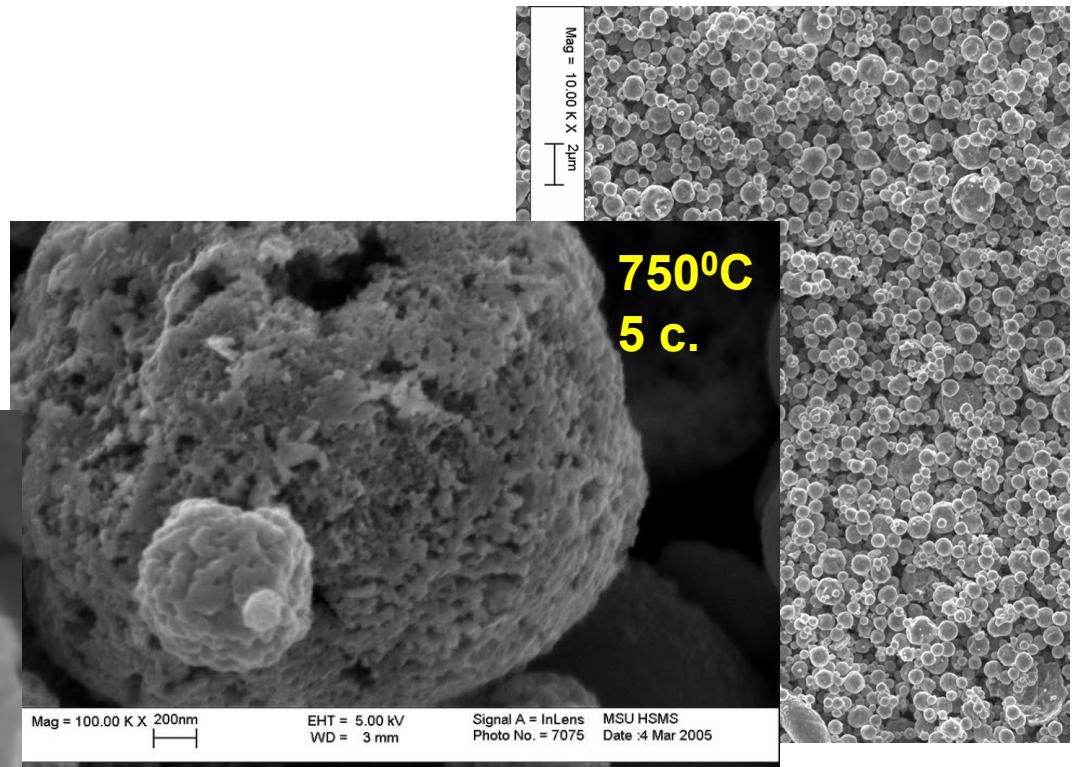
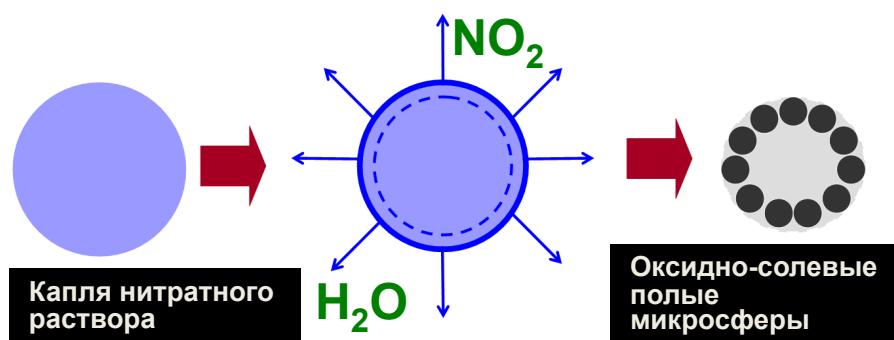


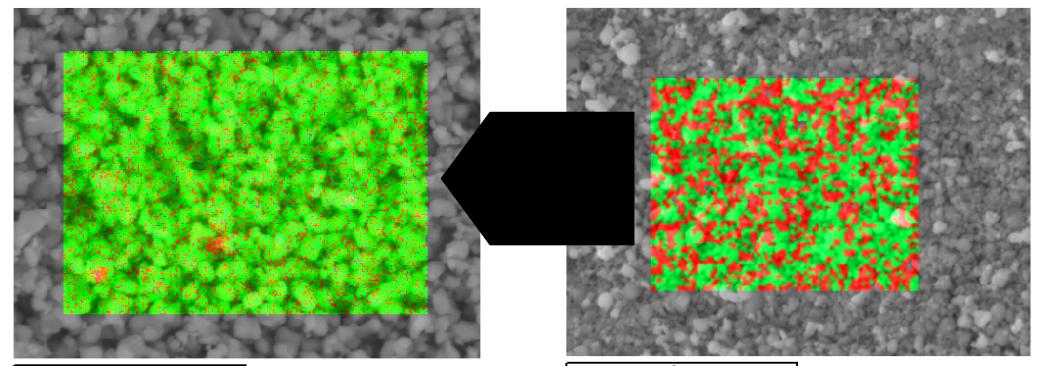
СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



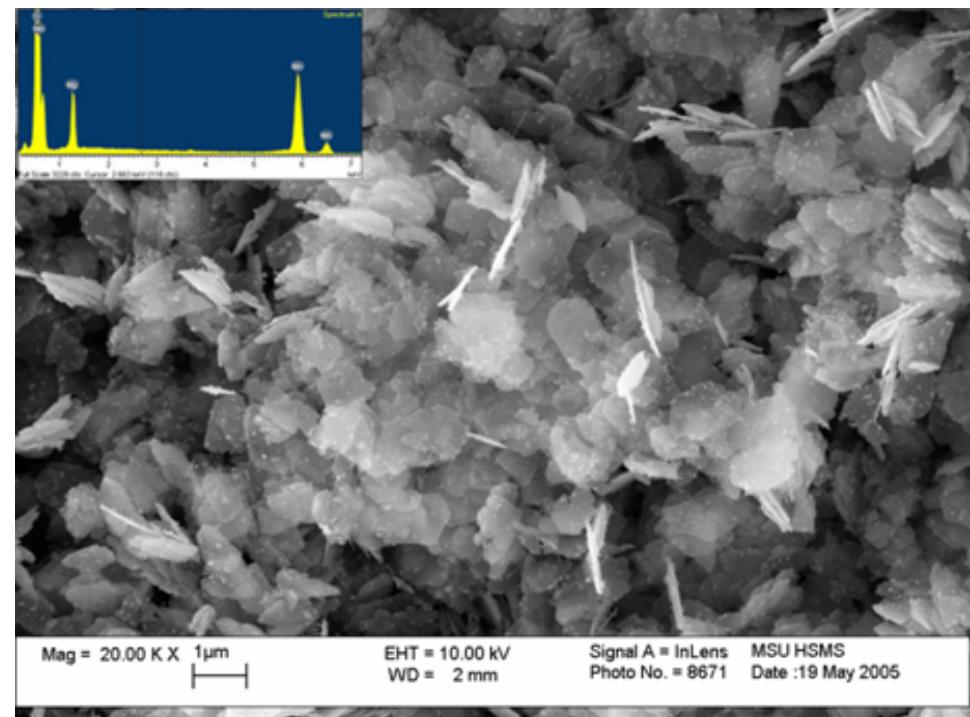
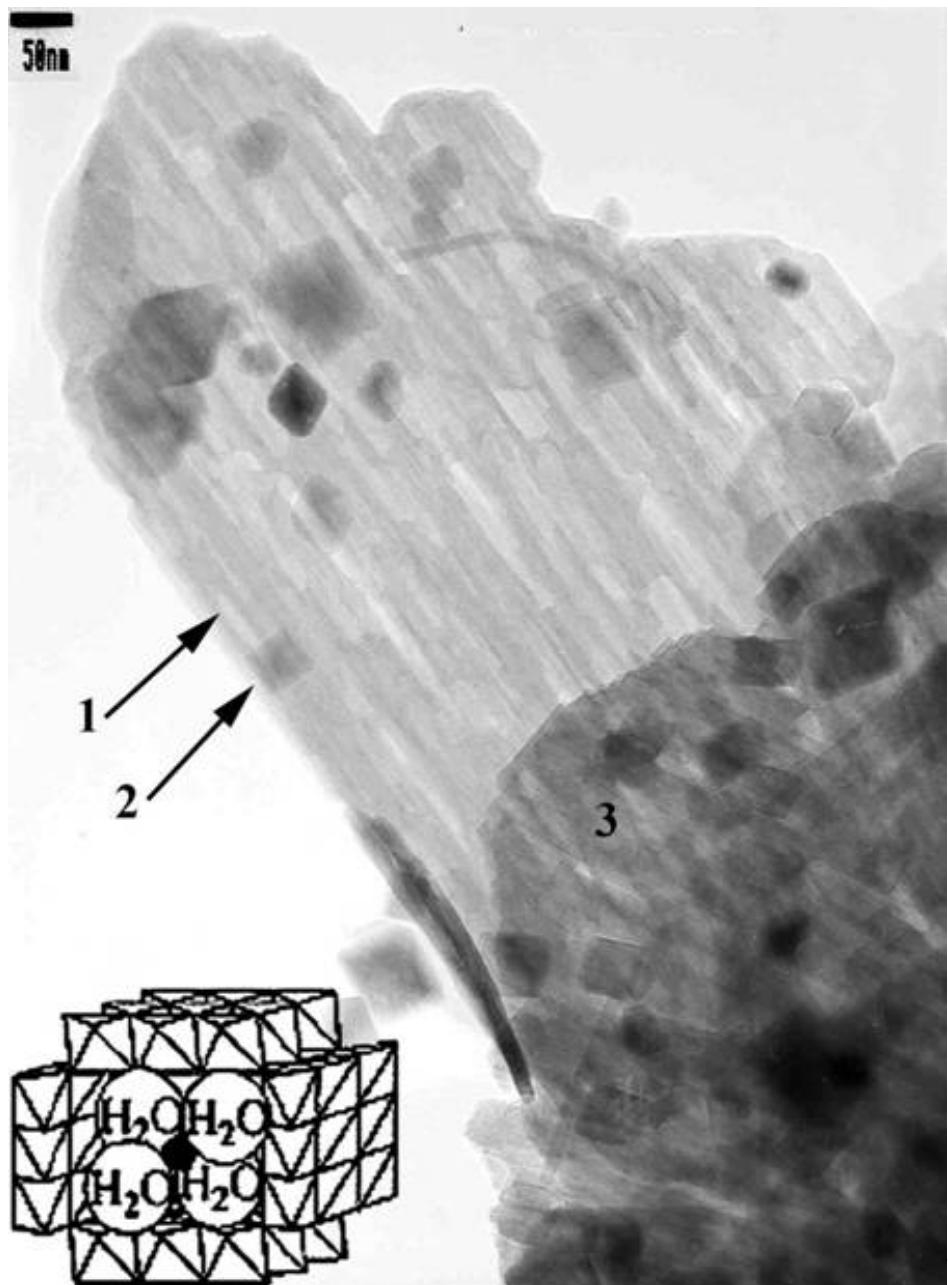
Пиролиз аэрозолей



-быстрый синтез
-отсутствие загрязнений



Гидротермальный синтез



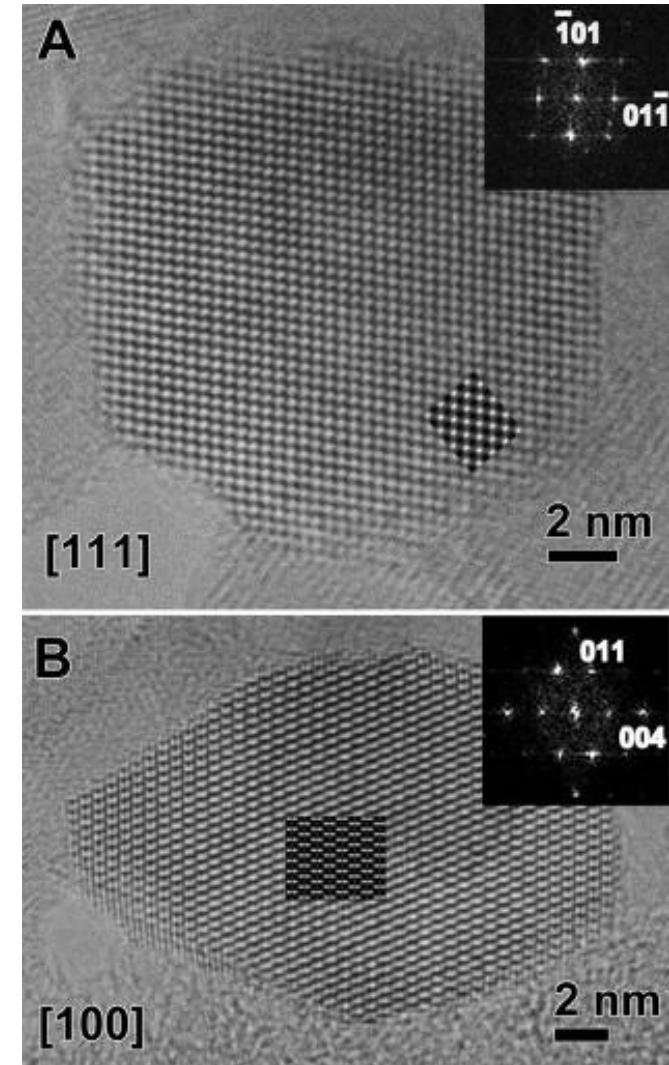
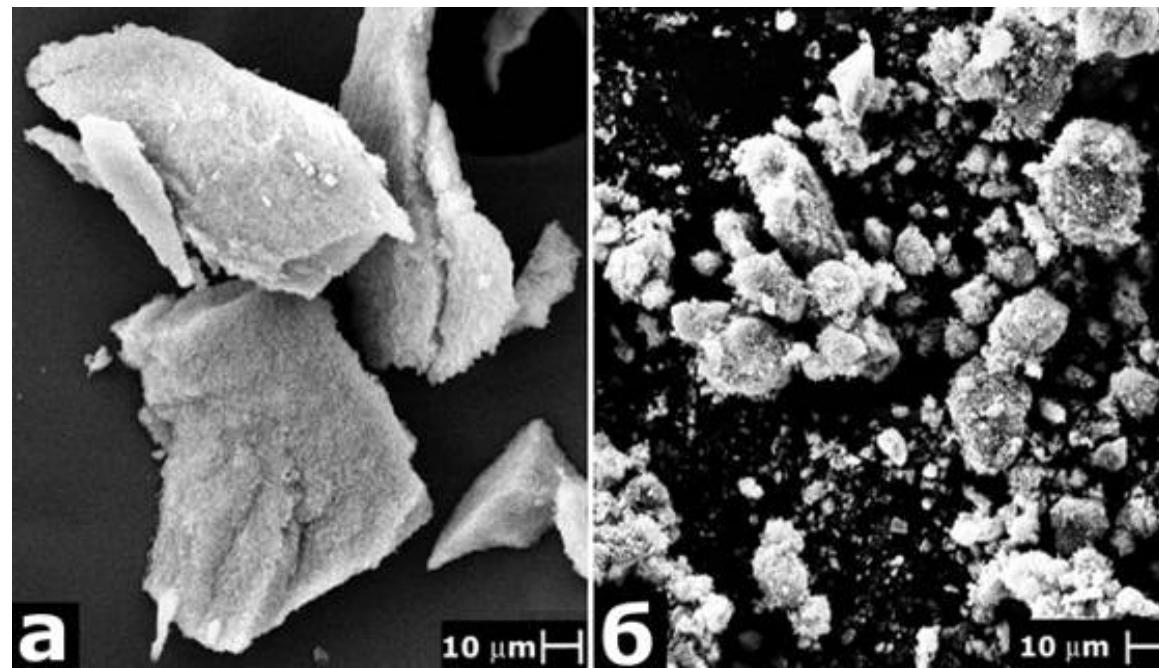
Тодорокит $Mg_xMnO_2 \cdot yH_2O$



Аэрогели
плотность ~ 0.03 - 0.3 г/см³,
до 99% пор

Сверхкритическая сушка

Изоляция
Матрица
Фильтры



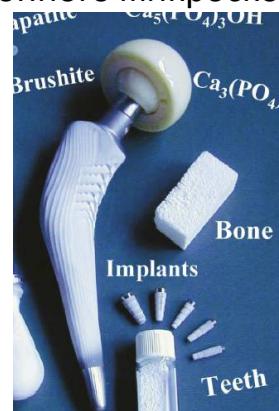
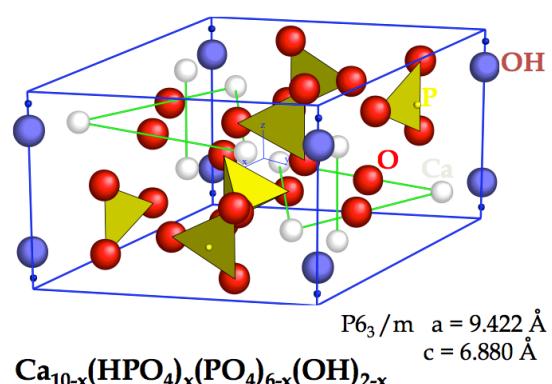


Доц., к.х.н.
В.И.Путляев и др.

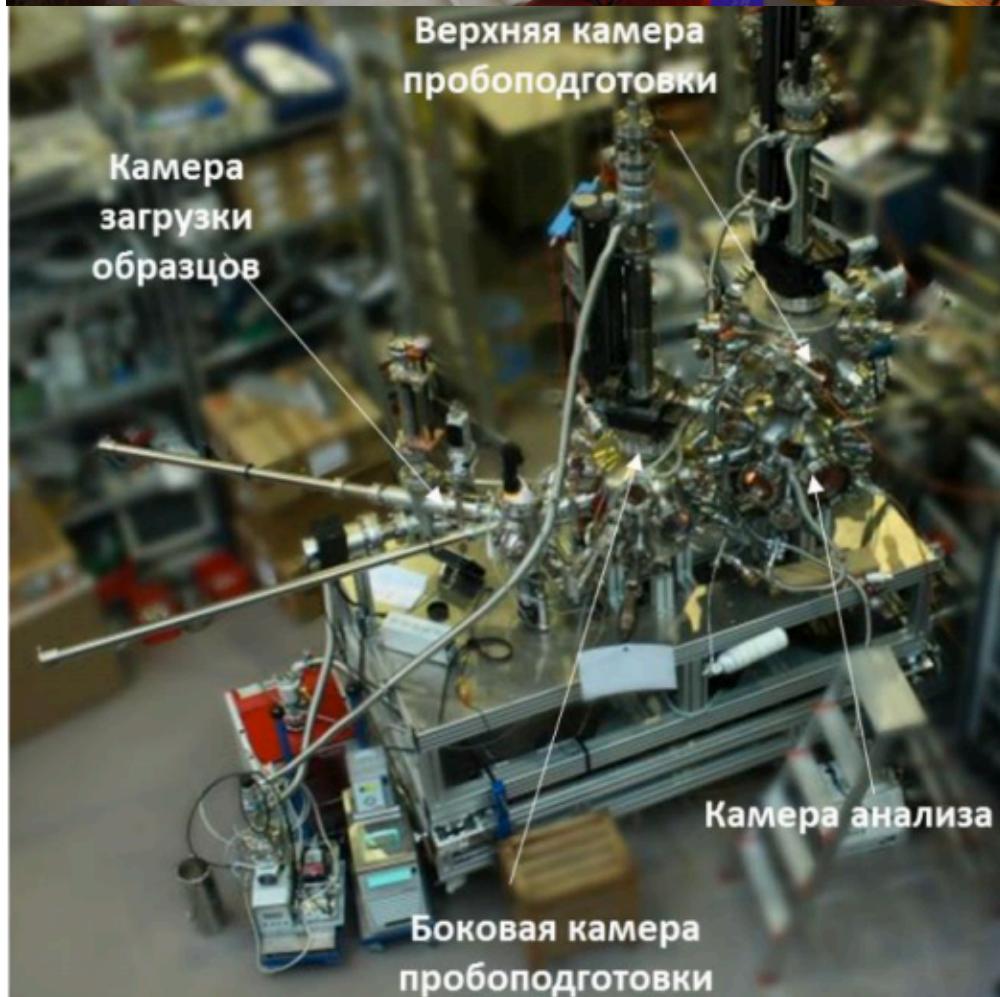
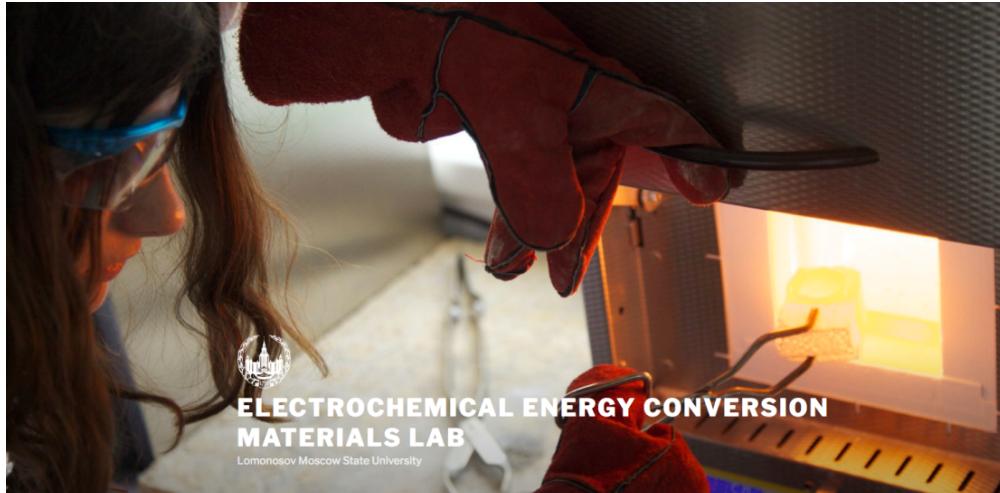


Биоматериалы

- **Биоматериалы:** неорганическая химия оксидов и фосфатов ($(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, полифосфаты кальция),
- материаловедение керамики, цемента, стекла, композитов для биомедицинских применений,
- разработка новых методов синтеза и модифицирования неорганических порошковых материалов, высокотехнологичного дизайна и механики компактных неорганических композиционных материалов биомедицинского применения,
- оценка медико-биологических свойств аллопластических биоматериалов,
- формирование остеокондуктивной биокерамики на основе смешанных ортофосфатов типа $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) с ренанитоподобной структурой методами 3D-печати
- Модификация армирующих наполнителей в композитах строительного назначения: формирование контактной зоны неорганических композиционных конструкционных материалов с использованием направленной модификации приповерхностного слоя армирующей фазы (базальтовые, кварцевые, асbestовые, волластонитовые и др. волокна),
- Исследование материалов методами **электронной микроскопии**: исследование как материалов, полученных в рамках собственных проектов группы, так и материалов ЛНМ, кафедр МГУ, ФНМ, сторонних подразделений и организаций, методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (Libra 200 (Carl Zeiss) и JEM-2000FXII (JEOL), растрового электронного микроскопа LEO Supra 50VP).



Лаборатория Электрохимических Материалов



Staff & PostDocs



Dr. Danill Itkis

senior research scientist
d.itkis@fmlab.ru



Dr. Elmar Kataev

junior research scientist
e.kataev@fmlab.ru



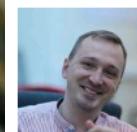
Dr. Lada Yashina

leading research scientist
yashina@inorg.chem.msu.ru



Dr. Olesya Kapitanova

junior research scientist
o.kapitanova@fmlab.ru



Dr. Victor Krivchenko

senior research scientist
victi81@mail.ru

PhD students



Alina Belova

a.belova@fmlab.ru
Research: Advanced in situ tools for electrochemical interfaces, Oxygen redox in aprotic media



Anna Kozmenkova

a.kozmenkova@fmlab.ru
Research: Lithium-ion battery materials, Oxygen redox in aprotic media



Artem Sergeev

a.sergeev@fmlab.ru
Research: Oxygen redox in aprotic media



Tatiana Zakharchenko

t.zakharchenko@fmlab.ru
Research: Oxygen redox in aprotic media



Victor Vizgalov

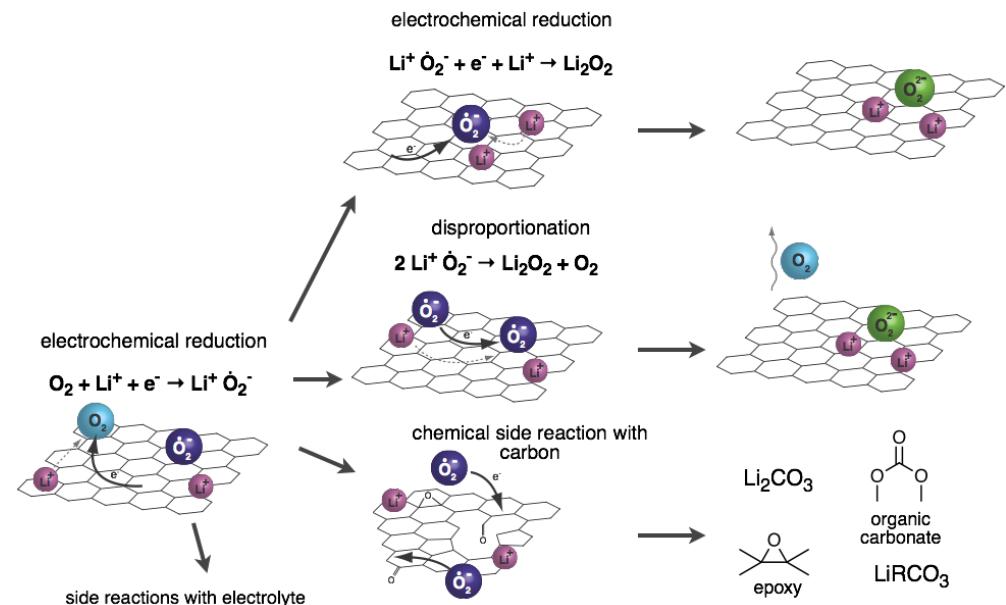
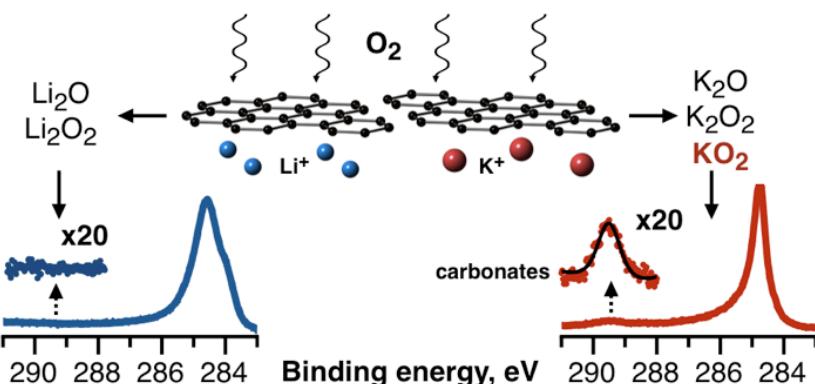
vvizgalov@fmlab.ru
Research: Solid lithium-ion conductors

Электрохимическая энергетика

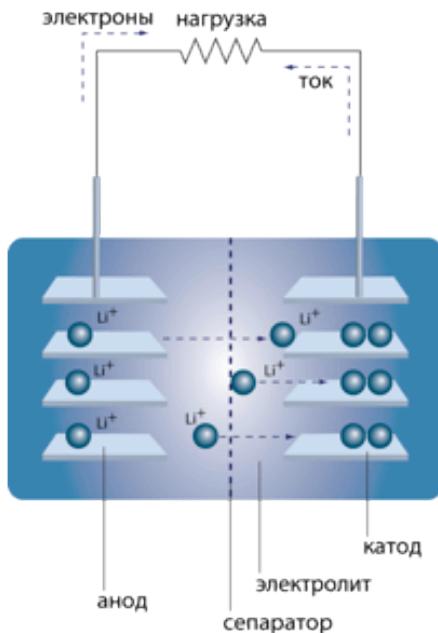


С.н.с., к.х.н.
Д.М.Иткис и др.

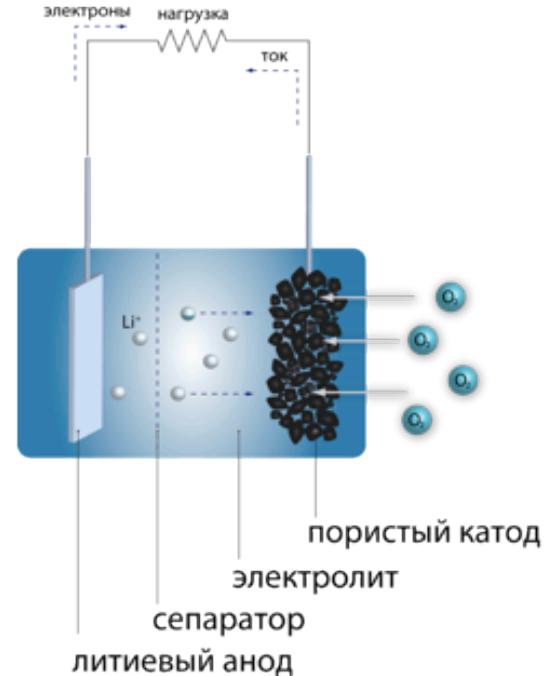
- проблемы создания перезаряжаемых литий-воздушных аккумуляторов,
- разработка высокоемких электродных материалов для интеркаляции лития,
- разработка новых твердых литий-проводящих электролитов,
- развитие методов инструментального анализа материалов и механизмов процессов в электрохимических источниках тока (в том числе *in situ*) при использовании современных подходов в электрохимии, электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, синхротронного излучения,
- многомасштабное компьютерное моделирование процессов в электрохимических источниках тока.



Литий - Ионные Источники



Литий - Воздушные Источники



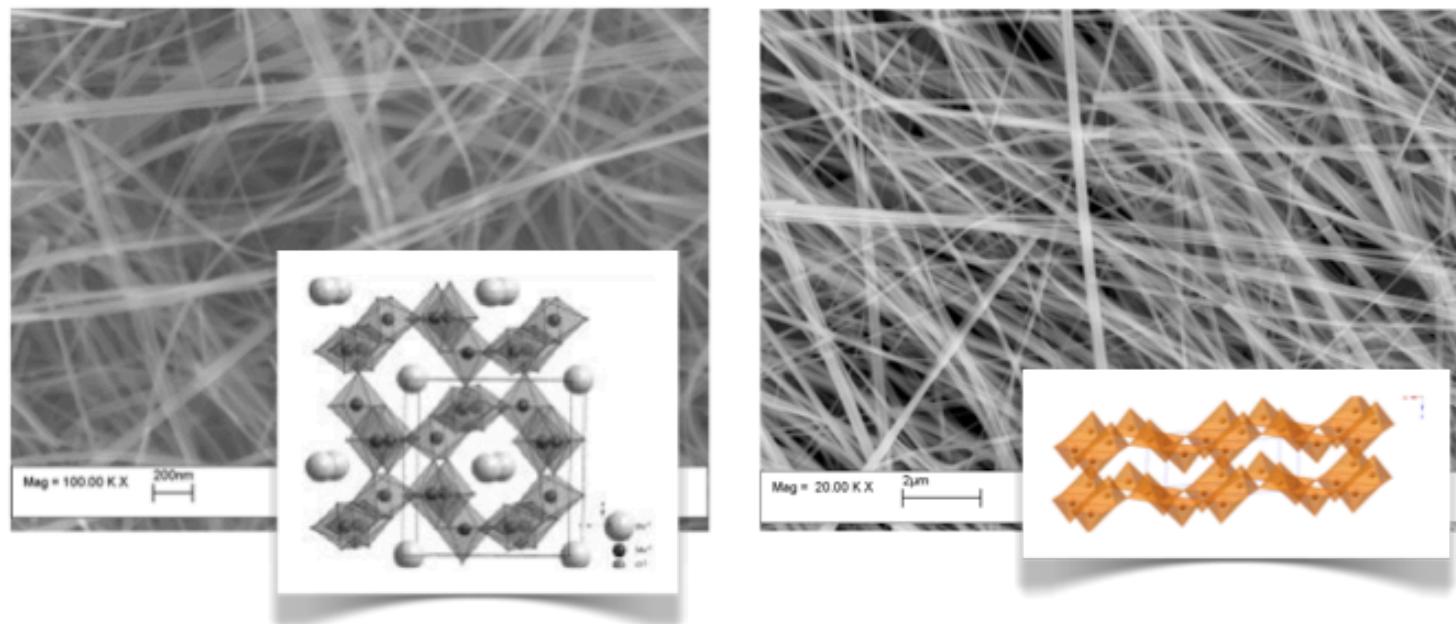
Преимущества

- Высокое напряжение
- Высокая удельная энергия
- Высокие удельный ток и мощность
- Широкий диапазон рабочих условий
- Стабильность при циклировании
- Удельная энергия выше в 5-20 раз
- Кислород неисчерпаемый и бесплатный
- Низкий вес источника
- Огромная ёмкость источника

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗТОРОВ

α -MnO₂

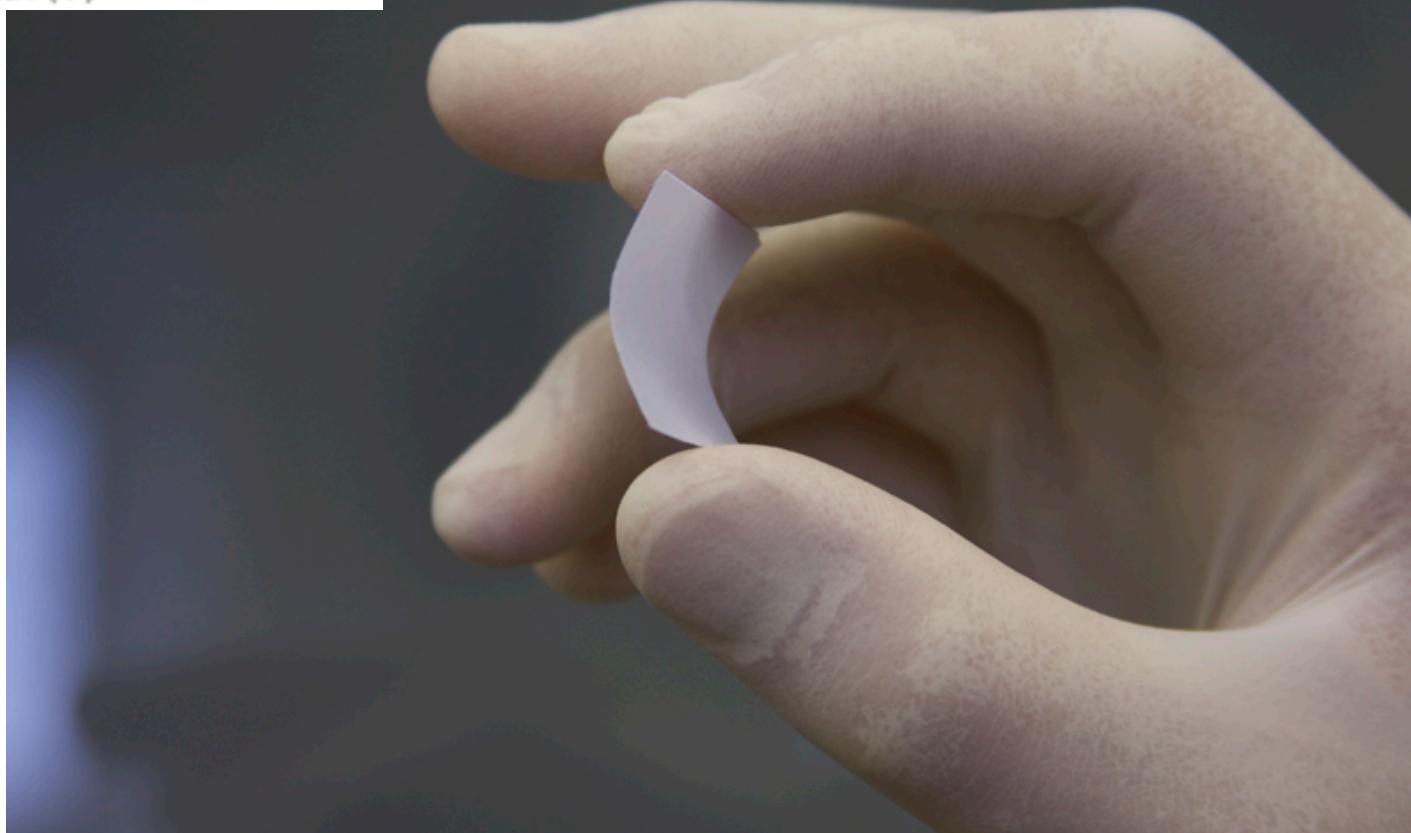
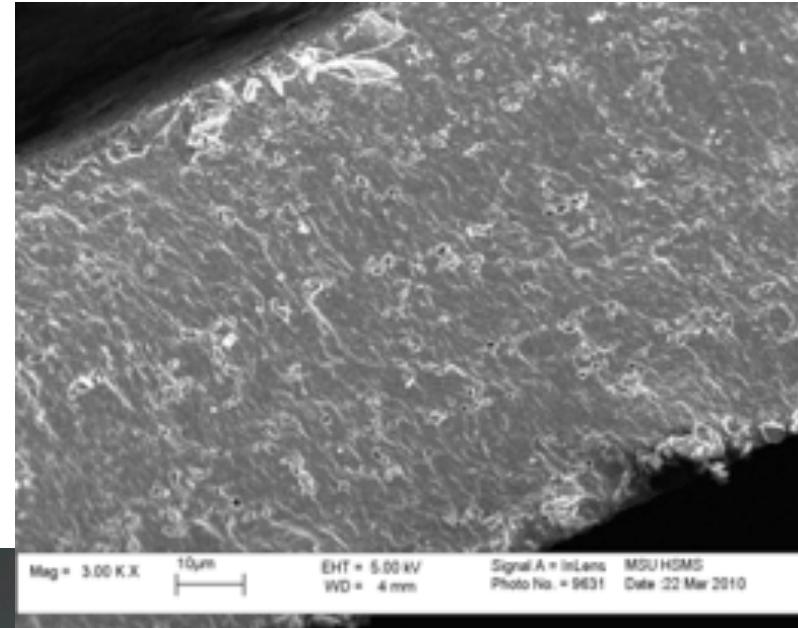
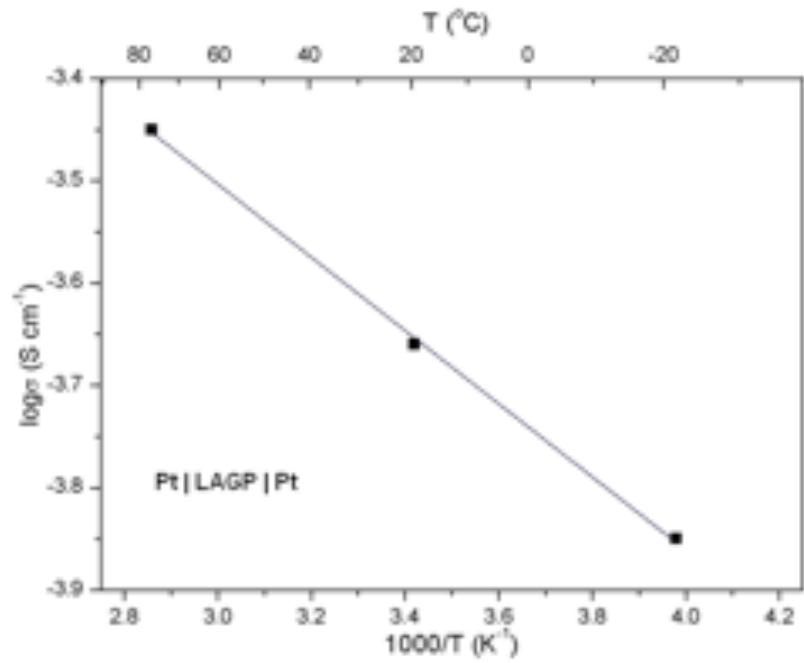
H_xV₂O₅



KMnO₄+NH₄Cl, 180 C, 48ч

KMnO₄+K₂S₂O₈, 95C, 20 мин

V₂O₅ nH₂O, 200 C, 24ч

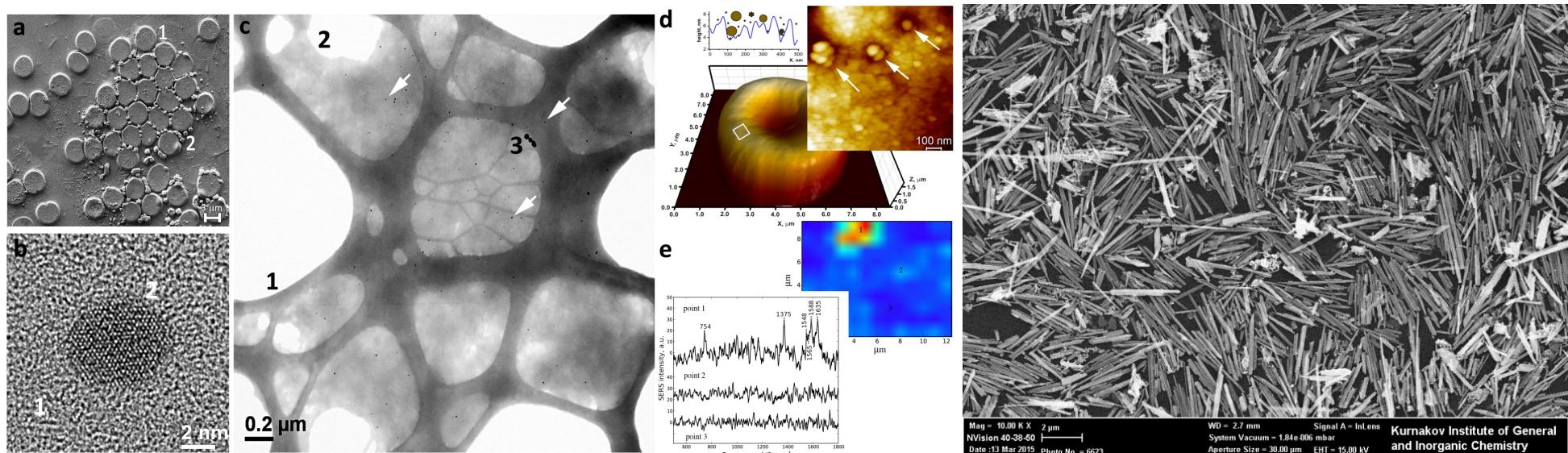


Функциональные материалы



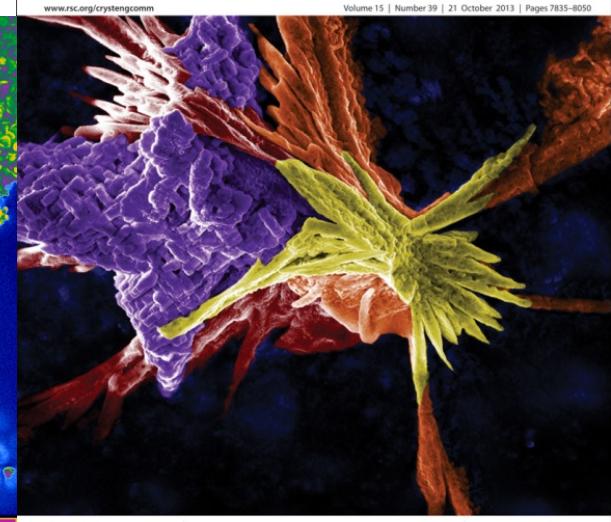
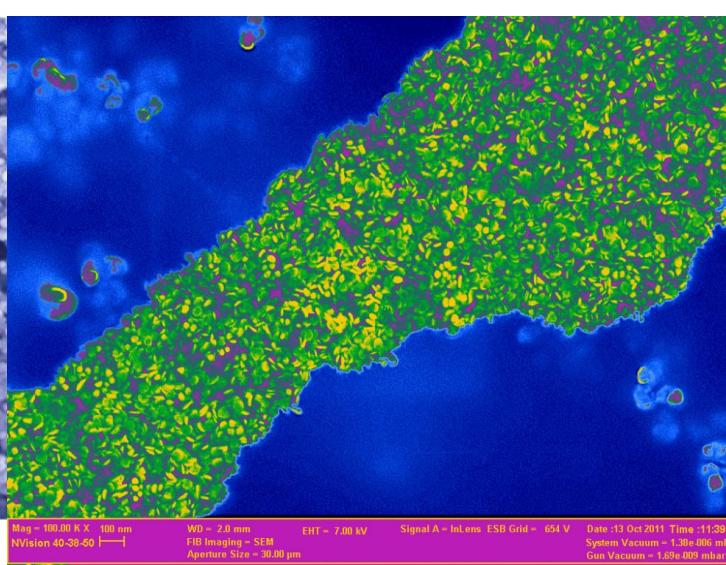
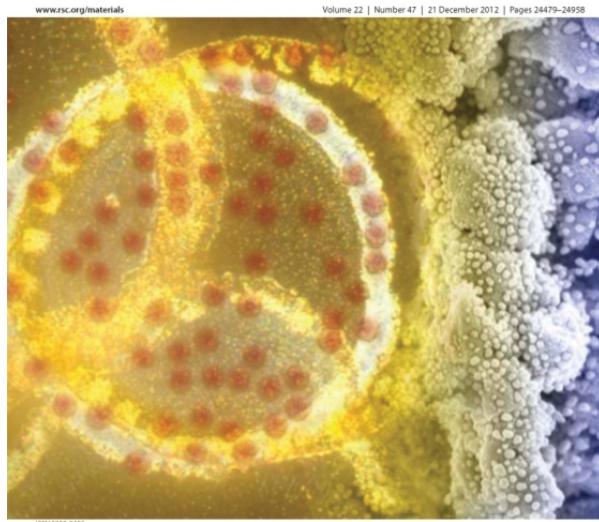
Член – корр.,
д.х.н. Е.А.Гудилин и др.

- получение композитных наноматериалов для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния,
- развитие подходов ГКР в диагностике биологических и других практически - важных объектов,
- синтез неорганических нанотрубок и нанокомпозитов на их основе,
- развитие методов получения планарныхnanoструктур,
- оптимизация методов «мягкой химии» получения наноструктурированных наноматериалов (магнитных, полупроводниковых, металлических).



Наночастицы благородных металлов

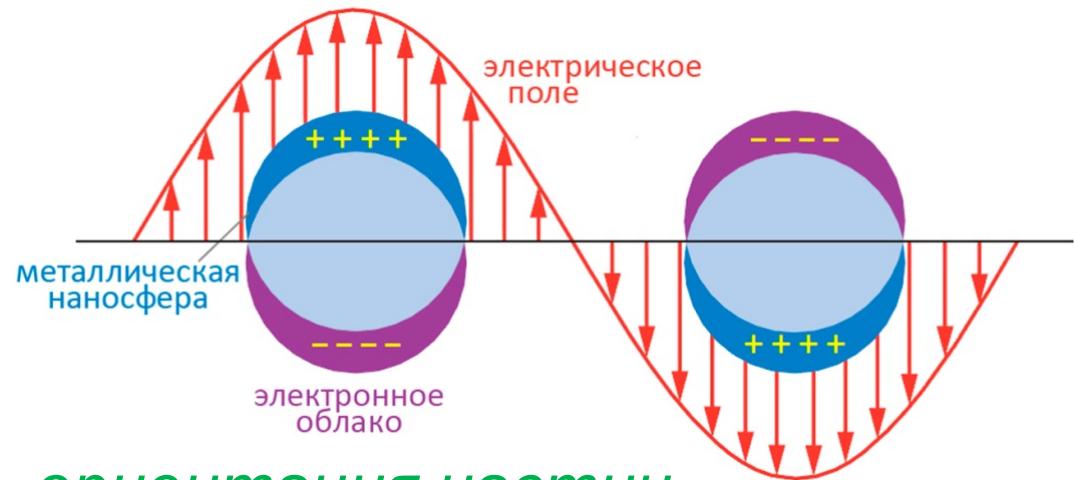
Journal of
Materials Chemistry



CrystEngComm

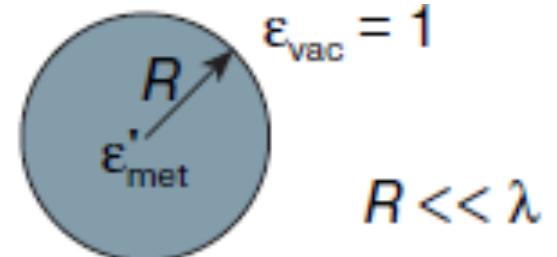
- десятки способов контролируемого восстановления
- легкость получения ультрадисперсных систем заданной концентрации и с контролируемой морфологией дисперсной фазы
- низкая токсичность и цитотоксичность наночастиц
- надежная модификация поверхности (тиолы, амины)
- широкий диапазон структурно – чувствительных свойств
- разработке активных элементов для современных методов спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния при определении нМ концентраций анализаторов по «молекулярным отпечаткам пальцев»

Локальные плазмы



ориентация частиц

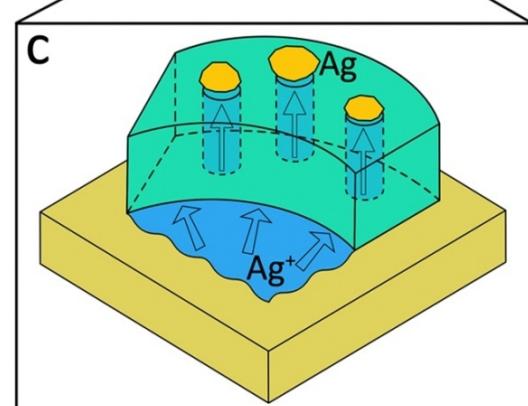
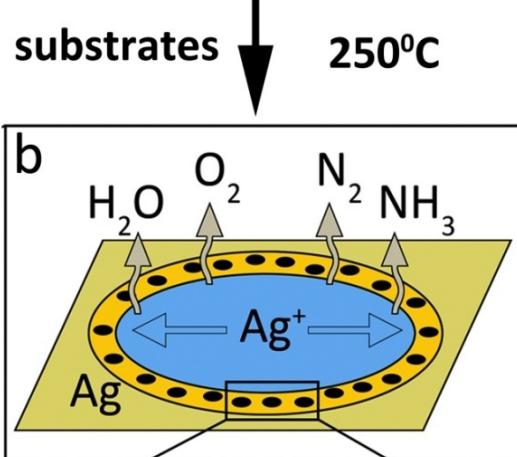
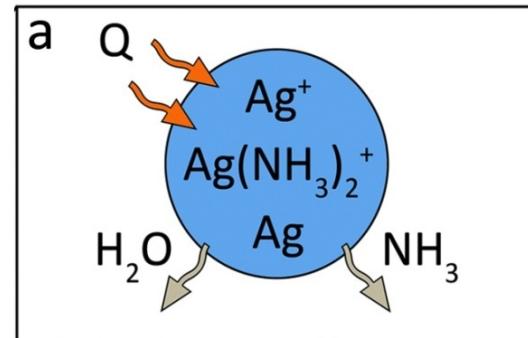
a



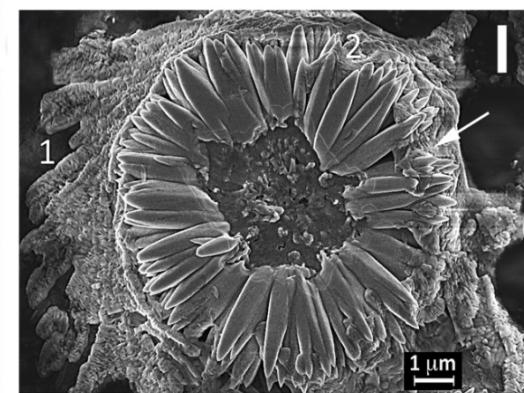
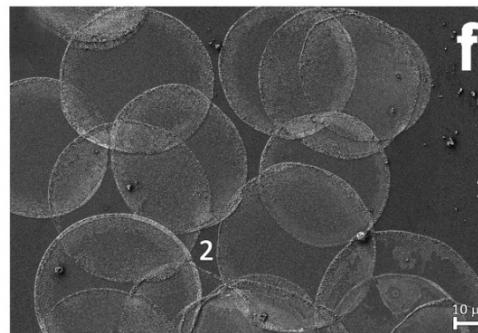
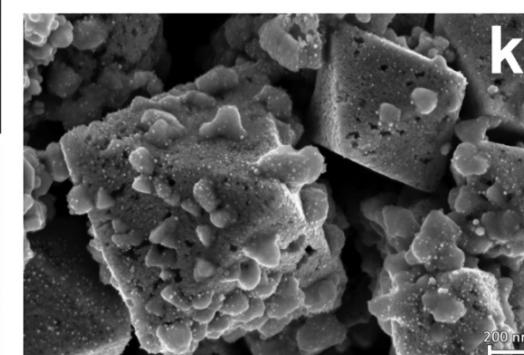
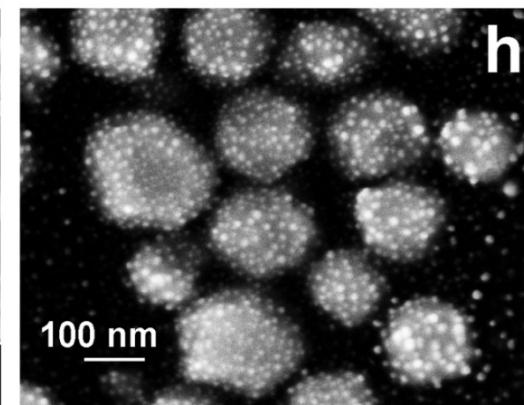
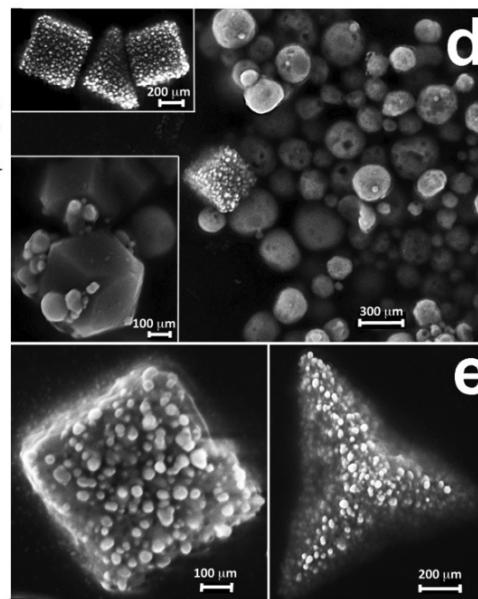
локальный метод
(10 – 15 нм)

IA	IIA	IIIA	IVA	VVA	V VIA	VIIIA
H	Be					He
Li	Mg	III B	IVB	V B	VIB	VII B
Na		VIII				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re
						Os
						Ir
						Pt
						Au
						Hg
						Tl
						Pb
						Bi
						Po
						At
						Rn

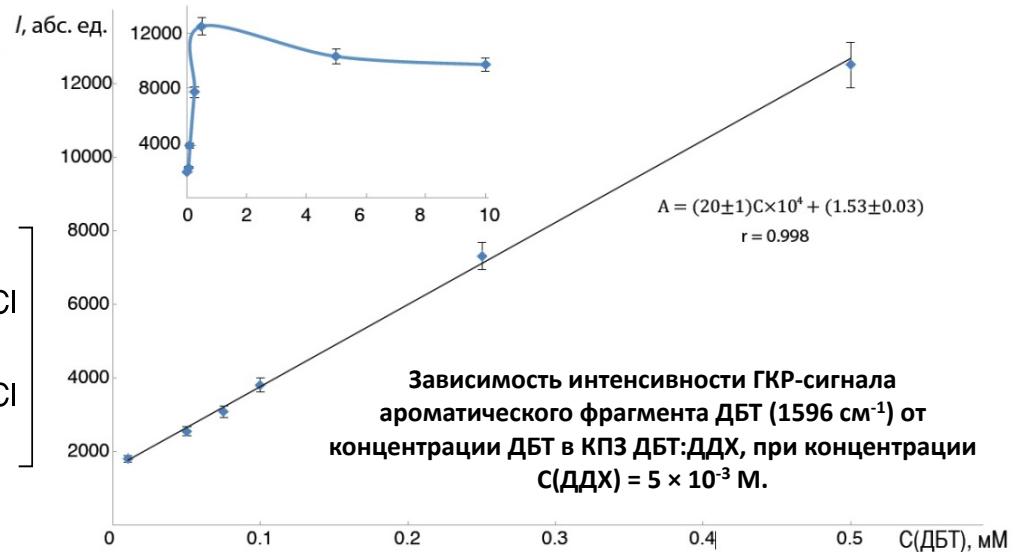
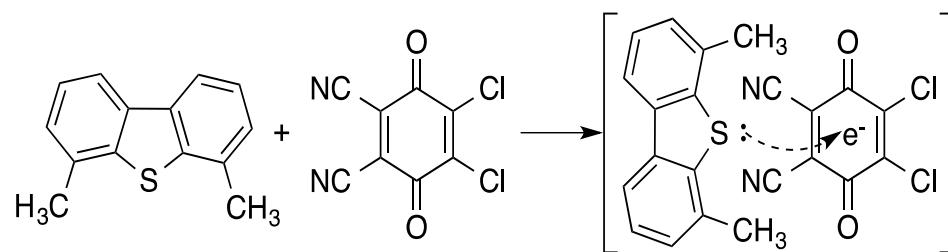
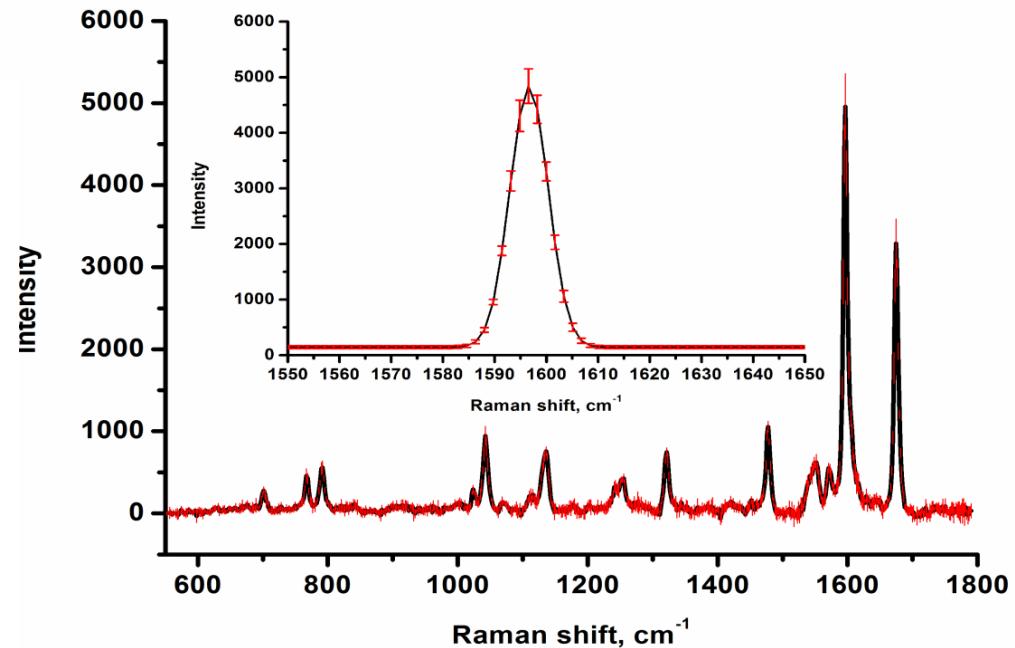
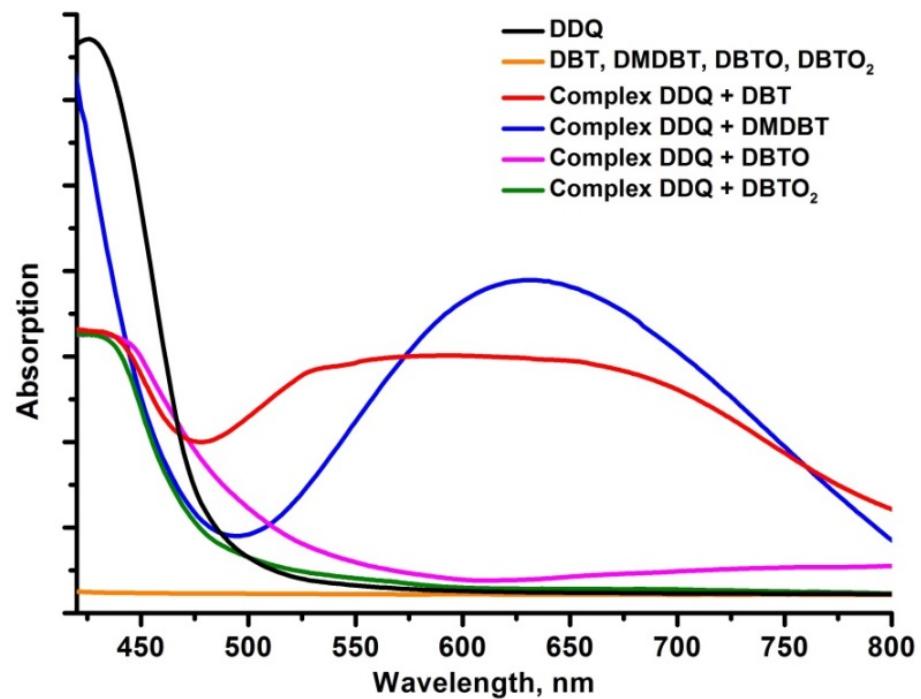
USSR (UltraSonic Silver Rain)



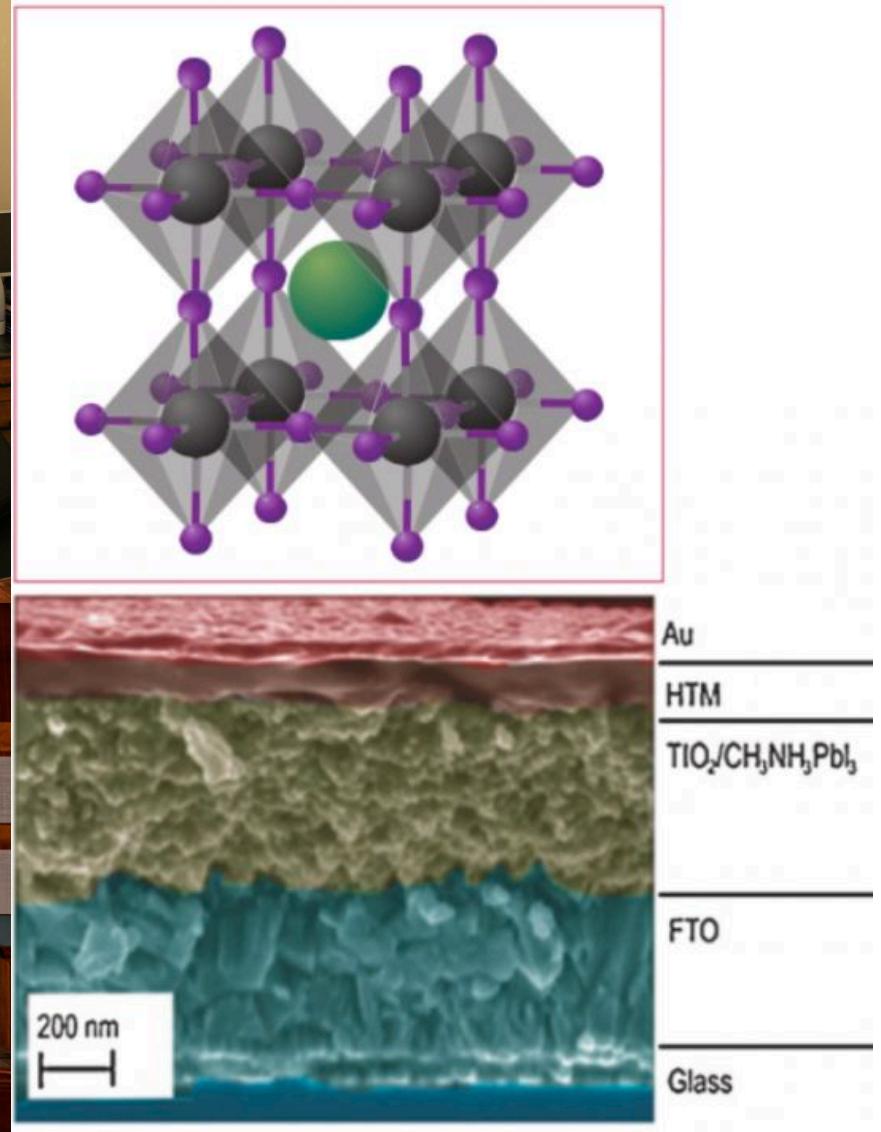
substrates
250°C



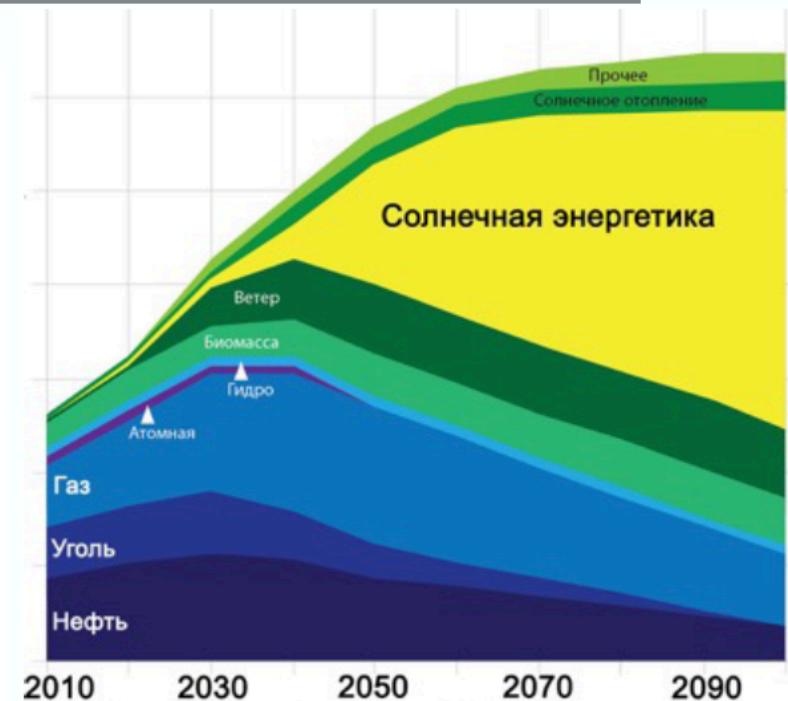
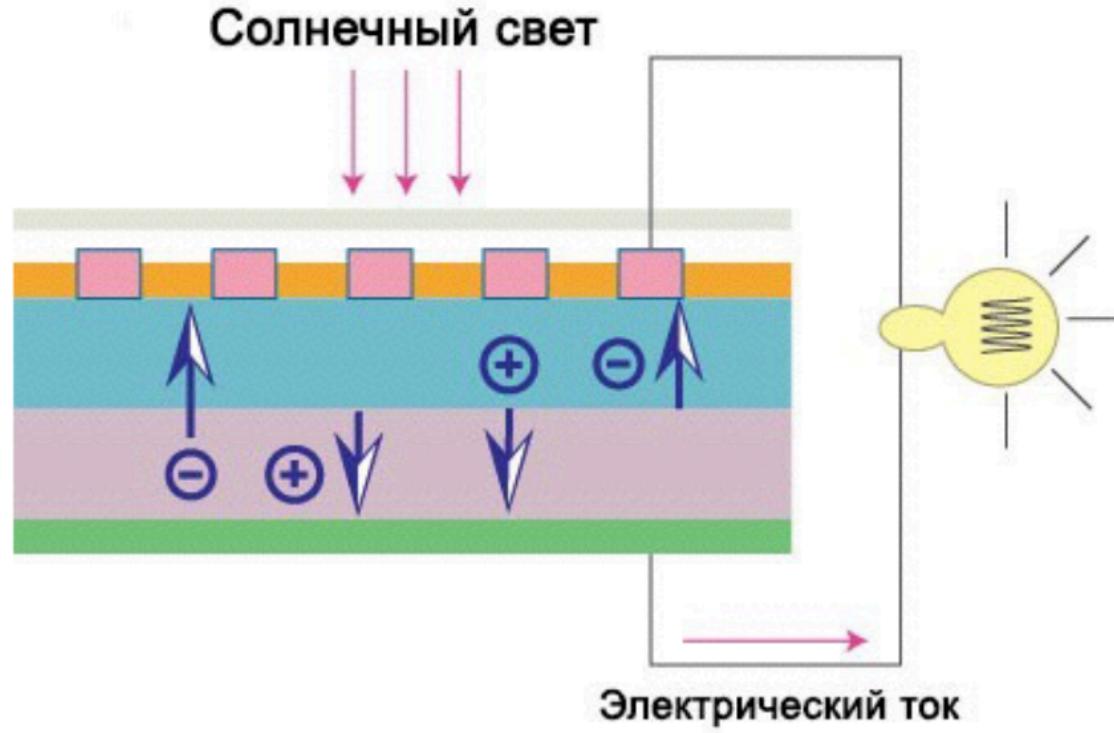
ГКР и комплексы с переносом заряда



Молодежная лаборатория Новых Материалов для Солнечной Энергетики



Солнце - самый перспективный источник безопасной энергии



Прогноз энергетического
баланса до 2100 года

Солнечная батарея позволяет
переводить энергию света в
электричество



История развития перовскитных ячеек

1991 год

Михаэль Гретцель создал сенсибилизированные красителем солнечные ячейки (ячейки Гретцеля)



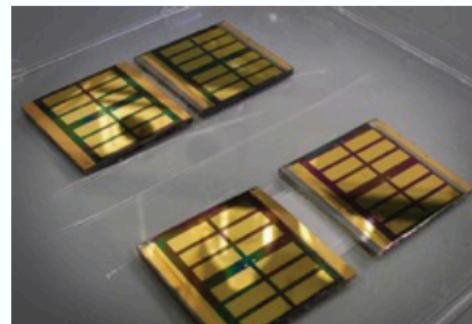
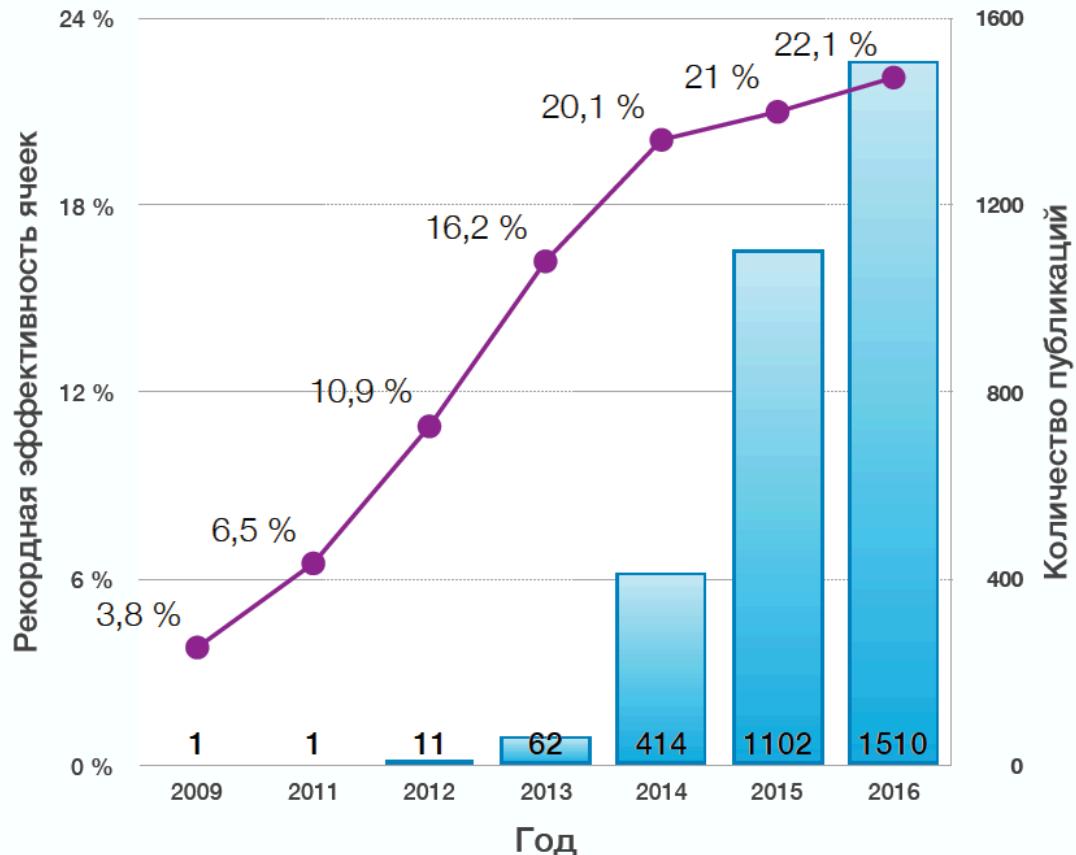
2009 год

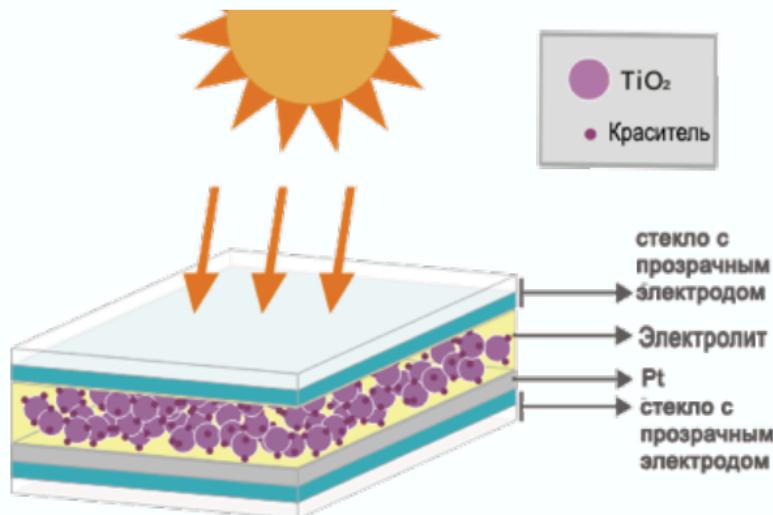
Японский ученый Тсутому Миисака заменил органический краситель на перовскит в ячейке Гретцеля



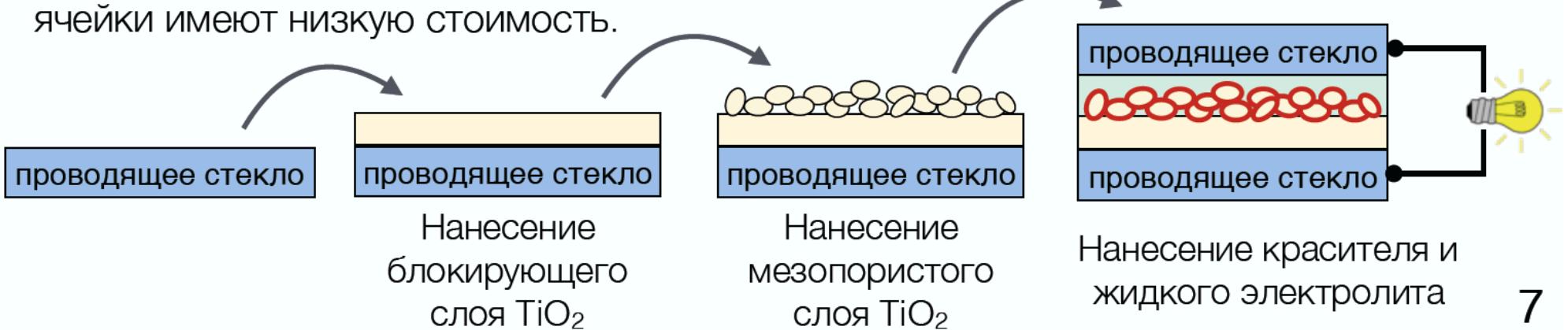
2016 год

Перовскитные солнечные ячейки с рекордной эффективностью 22,1%





Ячейки Гретцеля состоят из электрон-проводящего материала (TiO_2), органического красителя и дырочно-проводящего жидкого электролита. Все компоненты ячейки имеют низкую стоимость.

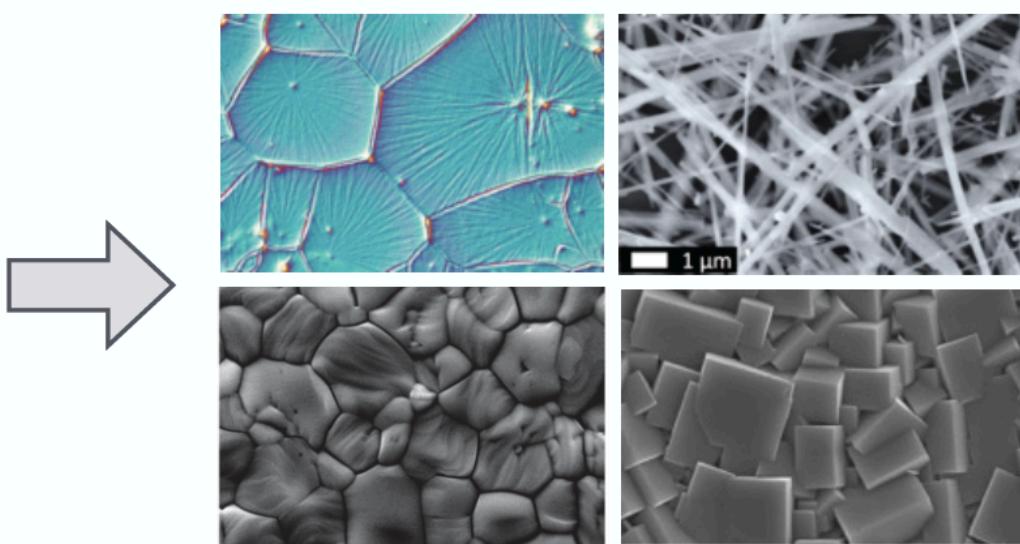
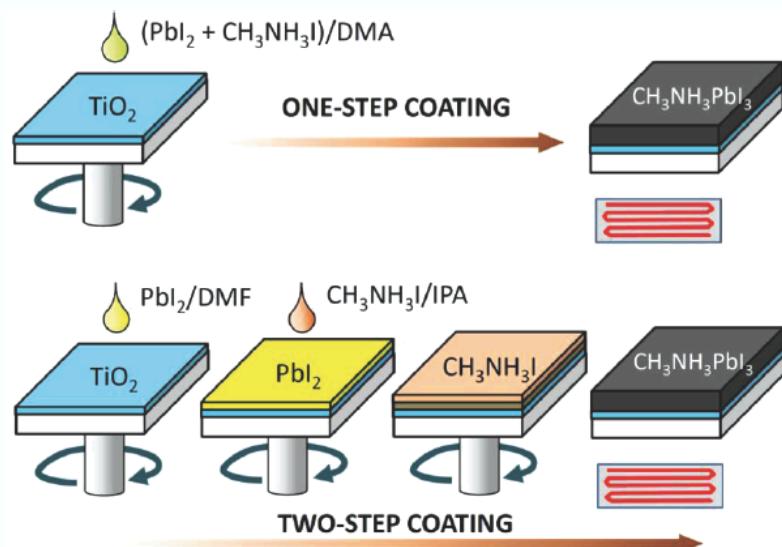
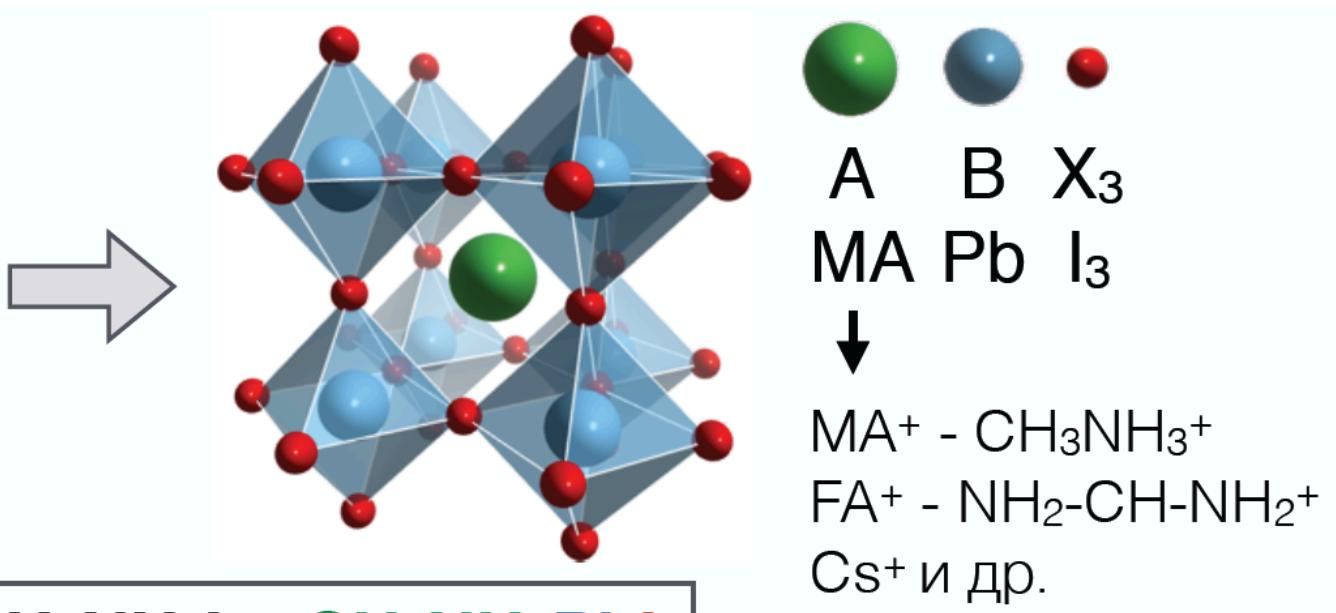


Михаэль Гретцель держит в руках панель из сенсибилизованных красителем ячеек



Ячейки Гретцеля установлены на всех окнах в университете Лозанны (Швейцария)

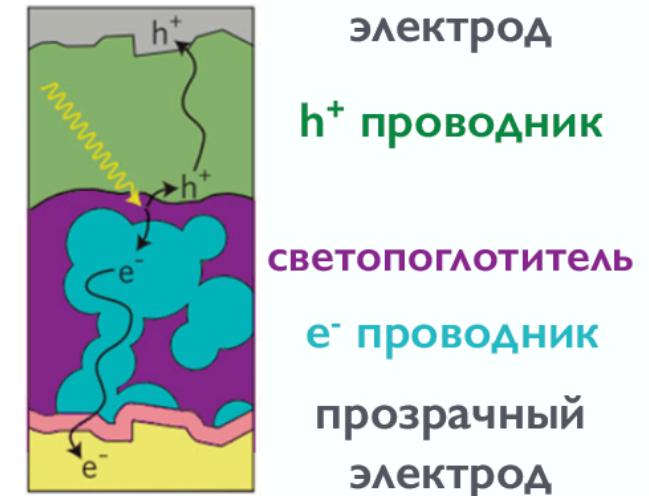
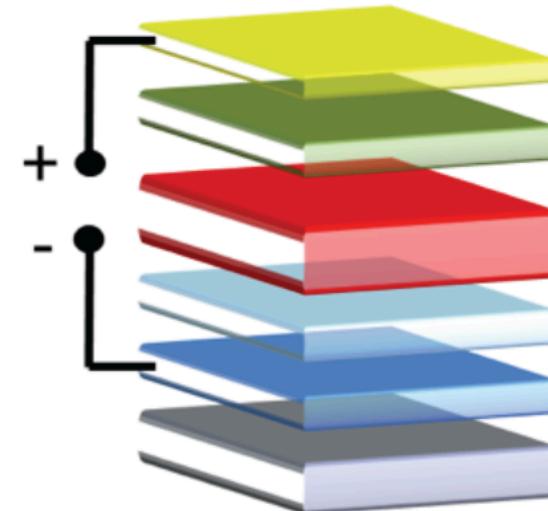
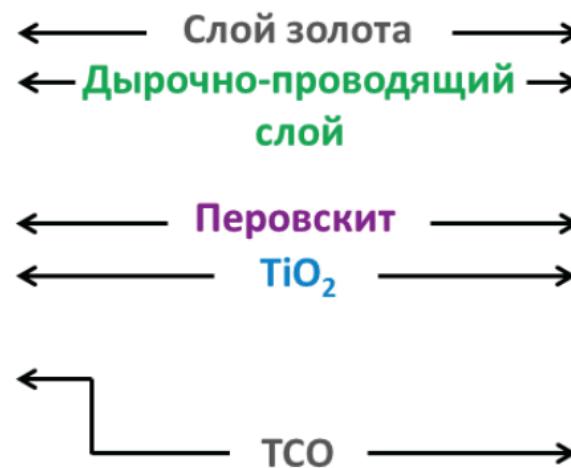
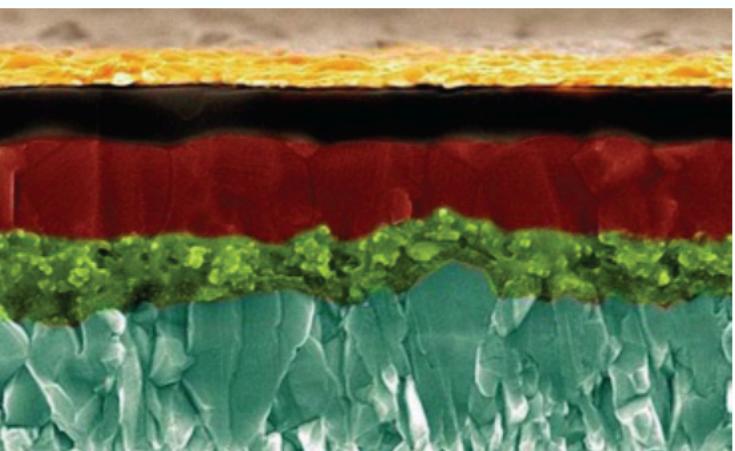
Перовскит - это соединение с общей формулой ABX_3 и характерной кристаллической структурой



h^+ проводник - материал, преимущественно проводящий по дыркам

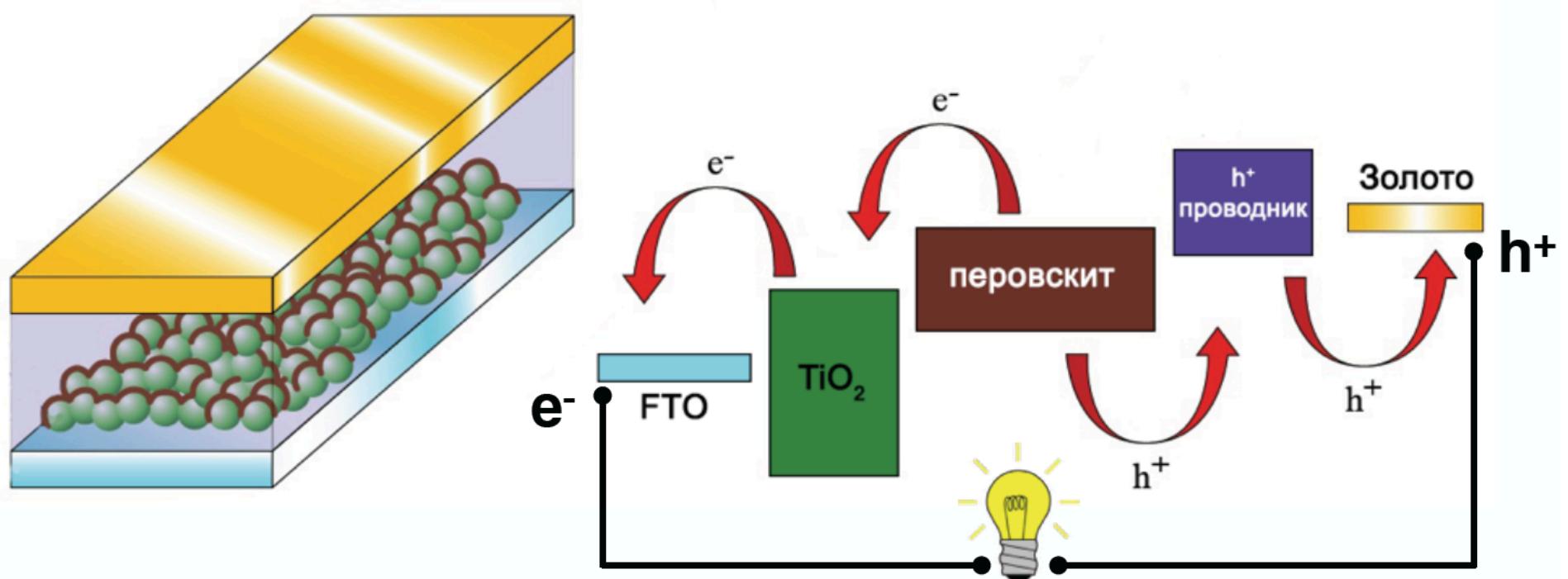
e^- проводник - материал, проводящий по электронам

светопоглотитель - материал, в котором генерируются пары электрон-дырка при поглощении света



Есть два основных типа носителей заряда - **электроны (e^-)** и **дырки (h^+)**

Каждый полупроводниковый материал обладает определенной энергией краев зон. В ячейках важно их взаимное расположение



Электронам выгодно “спускаться” по шкале энергии - то есть понижать свою энергию. Дыркам наоборот выгодно “подниматься”

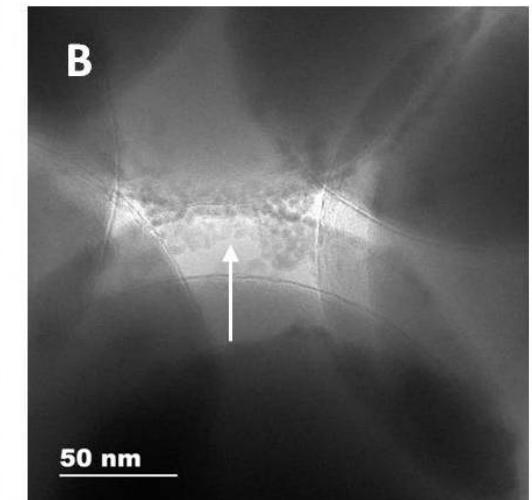
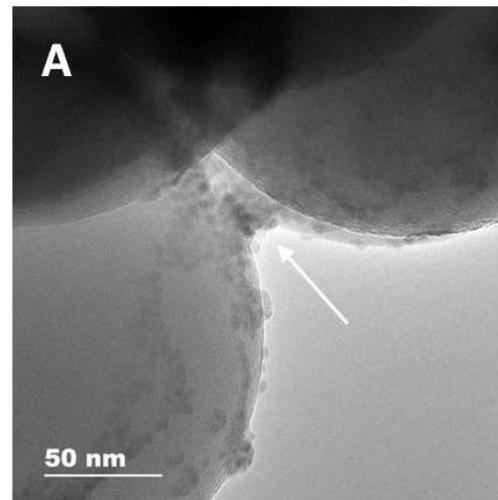
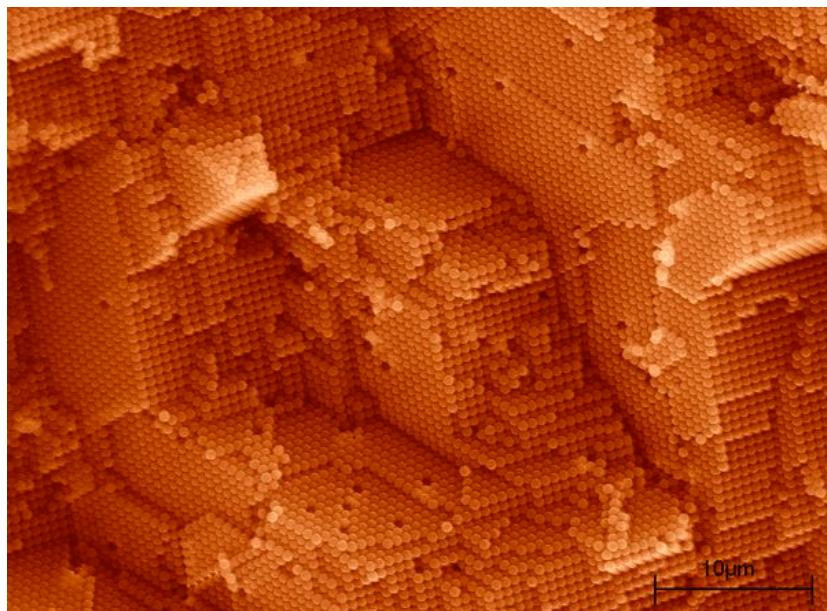


Фотоннокристаллические структуры



Доц., к.ф.-м.н.
С.О.Климонский

- получение монодисперсных суспензий микросфер диоксида кремния и полистирола,
- разработка методов осаждения фотоннокристаллических пленок,
- получение фотоннокристаллических структур с периодически расположенными центрами люминесценции, синтез матриц с инвертированной опаловой структурой,
- исследование и моделирование оптических свойств фотонных кристаллов.



Квантовые точки CdSe, внедренные в структуру синтетического опала (TEM)

Функциональные наноматериалы



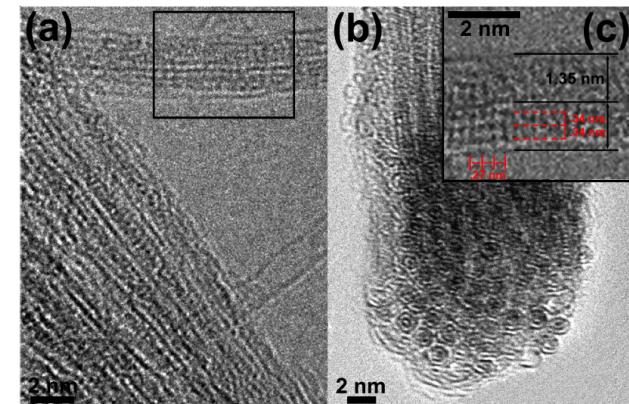
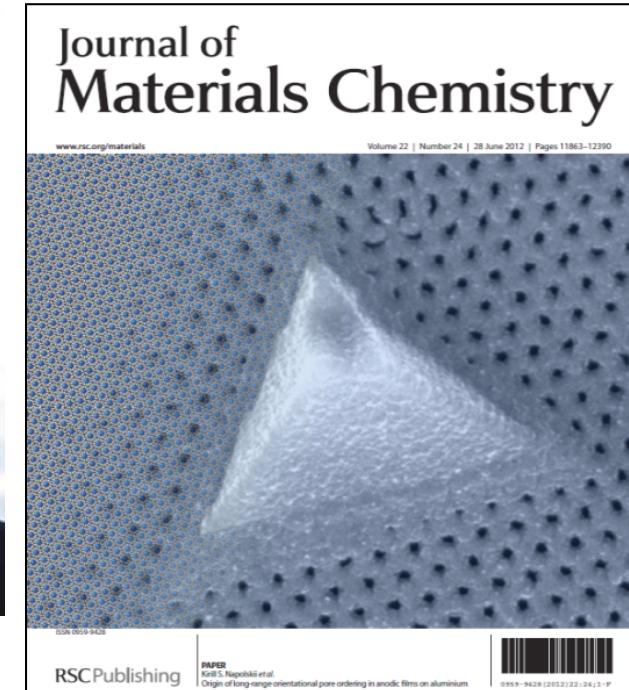
Член – корр.,
д.х.н. А.В.Лукашин



Доц., к.х.н.
А.А.Елисеев



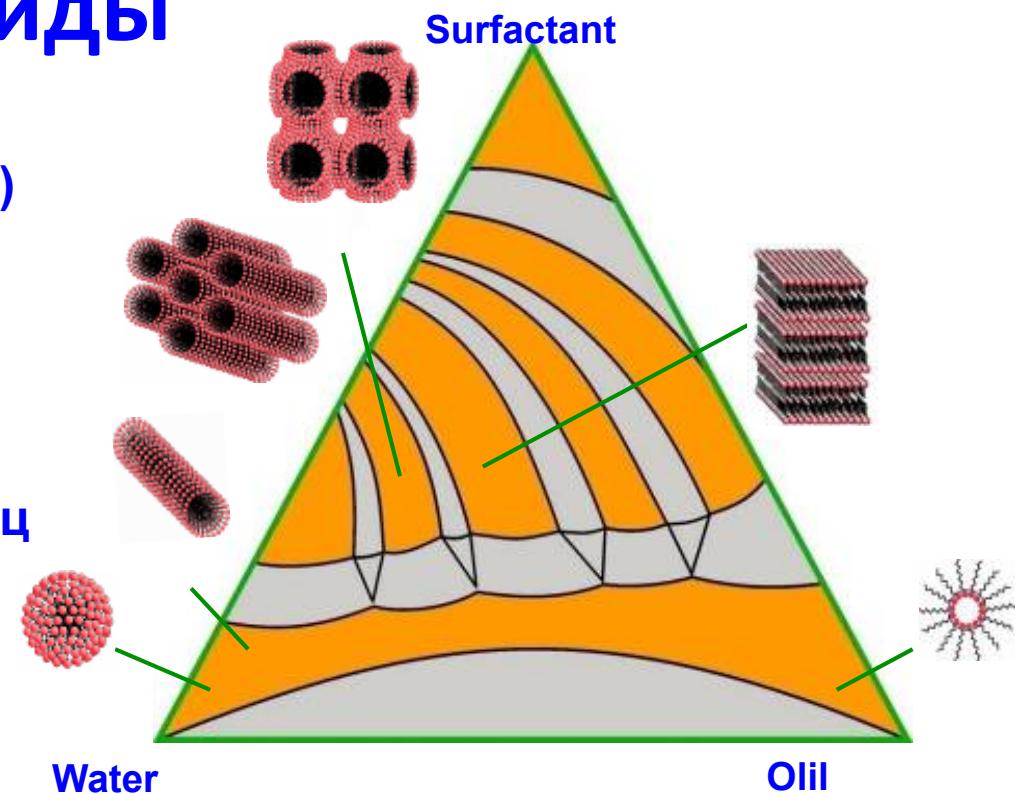
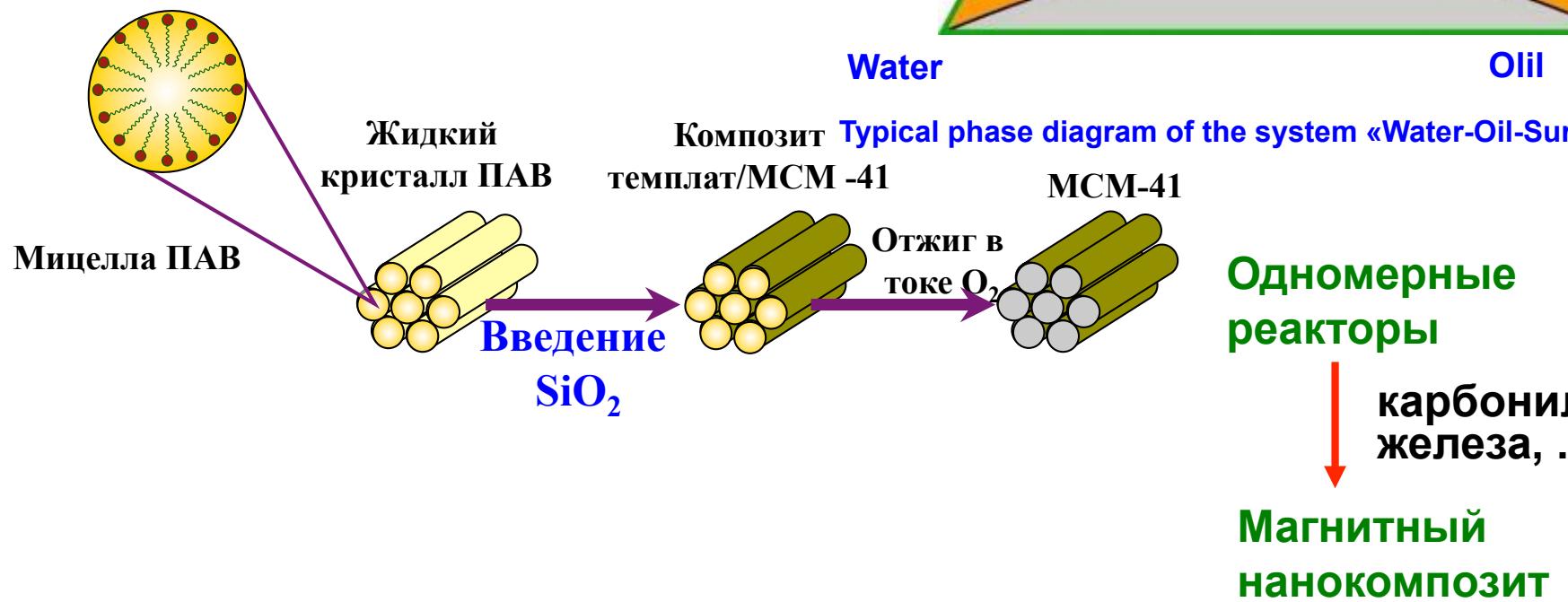
В.н.с., к.х.н.
К.С.Напольский



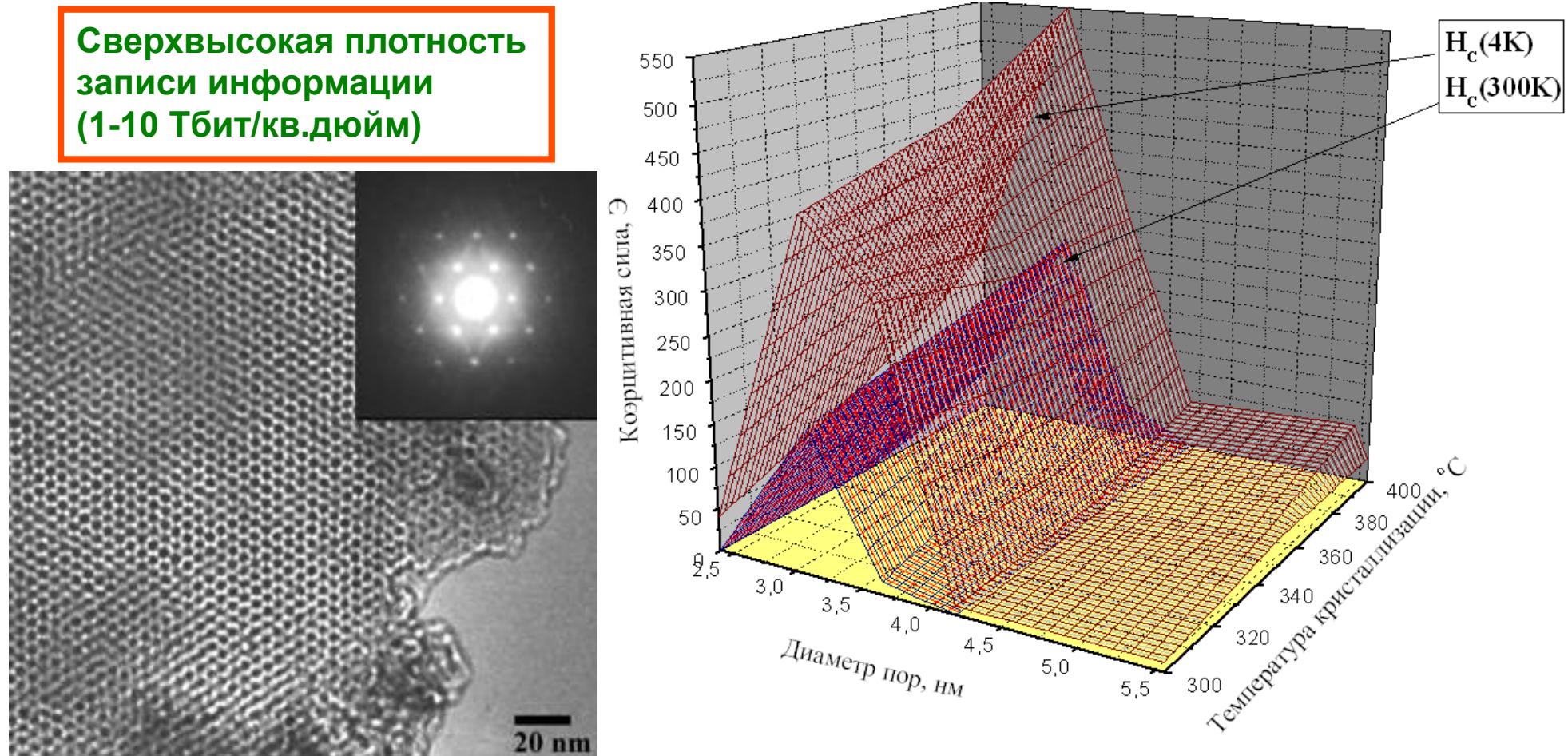
- разработка неорганических и гибридных мембран для фракционирования газообразных и жидких сред,
- получение одномерных наноструктур на основе нанонитей и углеродных нанотрубок для элементов наноэлектроники,
- разработка планарных газовых сенсоров,
- синтез высокоэффективных катализаторов,
- создание фотонных кристаллов,
- фундаментальные исследования процессов самоорганизации,
- развитие новых методов аттестации пространственно-упорядоченных наноматериалов.

Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц



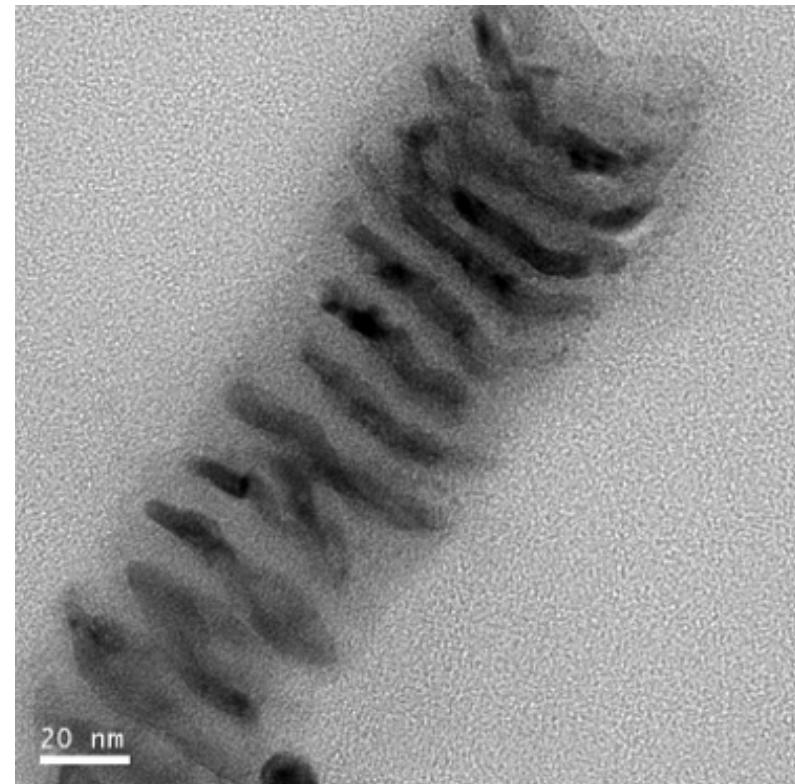
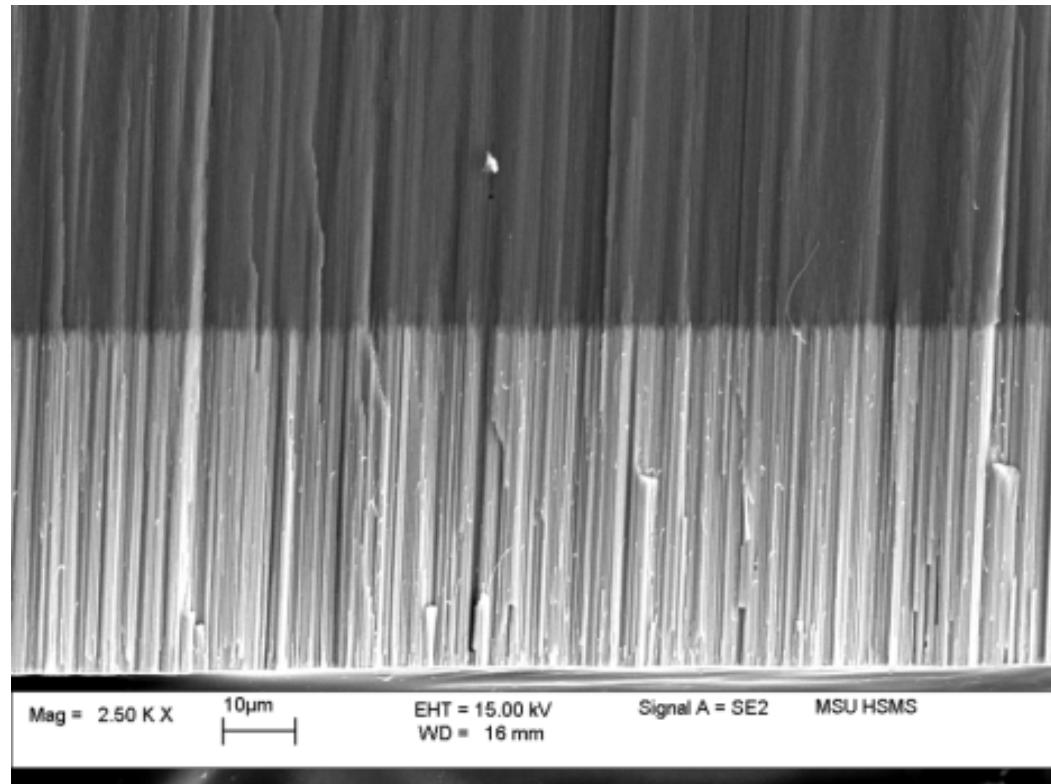
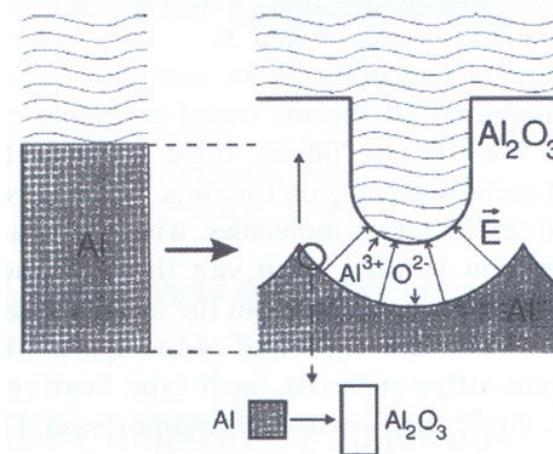
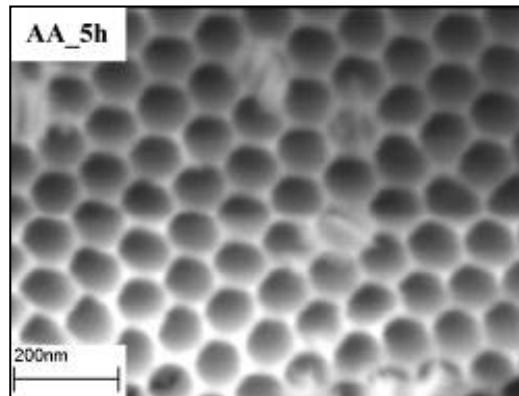
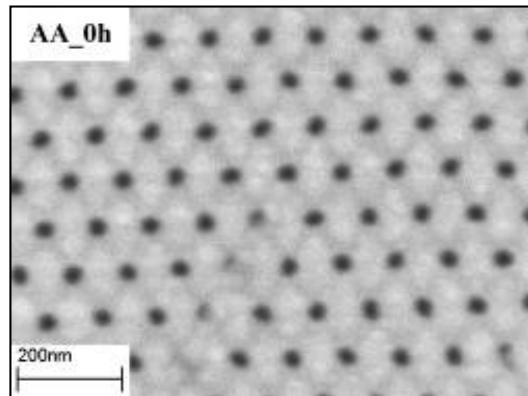
Магнитные нанокомпозиты $\text{SiO}_2\text{-Fe}$



Нанопроволока
Fe в
мезо-
пористом
 SiO_2

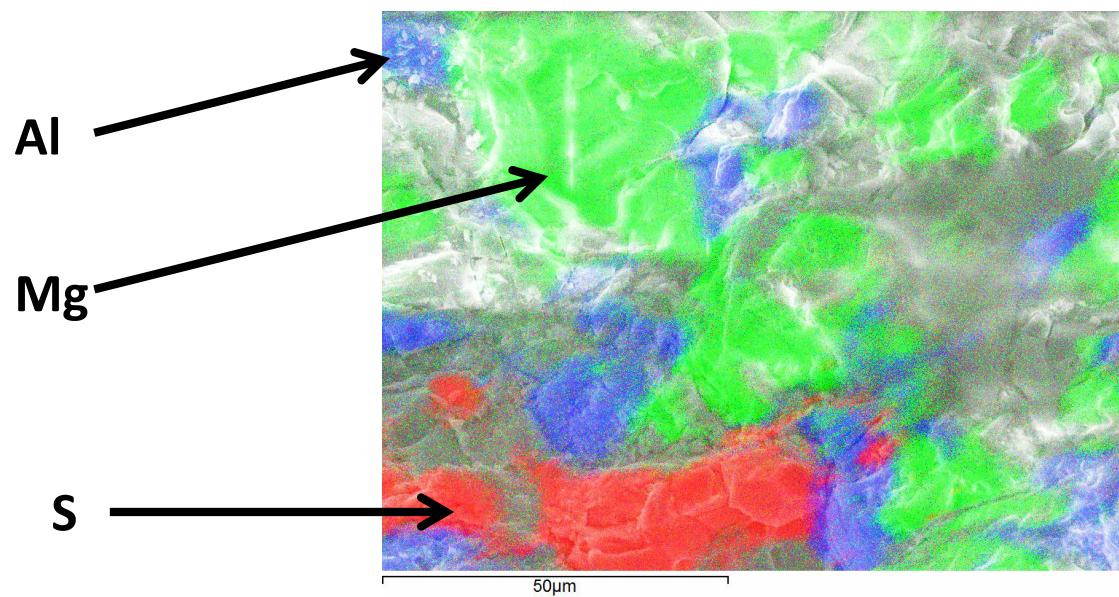
$T_{\text{крист}}$, °C	$T_{\text{блок}}$, K	Анизотропия	Коэрцитивная сила, Э		Намагн.-насыщ., 300K, э.м.е./г
			4K	300K	
350	260	32	464	201	0,53
375	>300	>40	536	222	0,61
400	280	35	532	185	0,76

Нанокомпозиты



Чебаркульский метеорит

- в его исследовании принимали участие сотрудники ФНМ

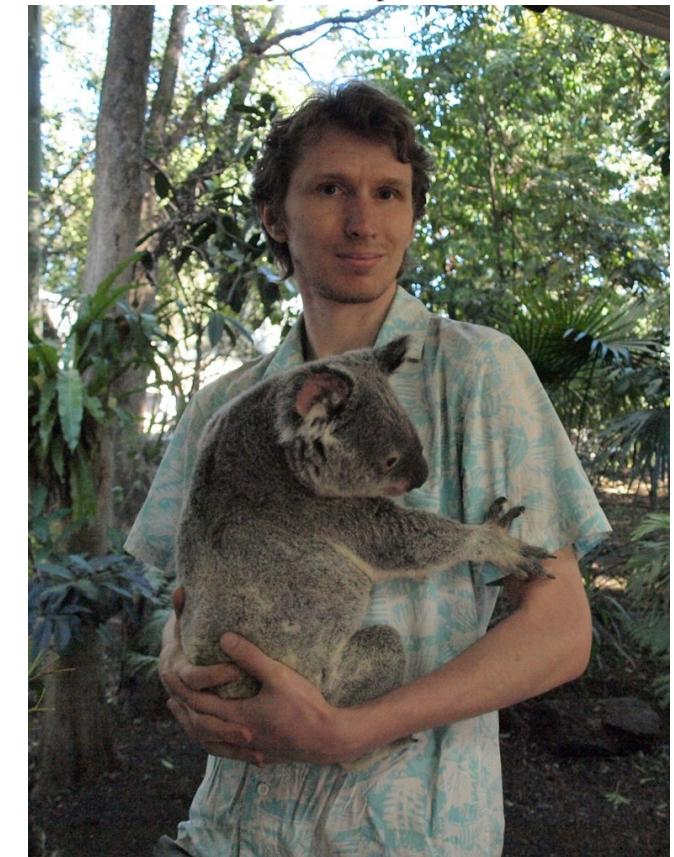


(импакт-фактор в 2016 г. – 38.9)

Layered memristive and memcapacitive switches for printable electronics

Alexander A. Bessonov^{1*}, Marina N. Kirikova¹, Dmitrii I. Petukhov^{1,2}, Mark Allen³, Tapani Ryhänen³ and Marc J. A. Bailey¹

Впервые получены структуры со свойствами гибкого мемристора из материала на основе слоистого дисульфида молибдена и слоистого дисульфида вольфрама (мемристор — это особое устройство с эффектом памяти, способное хранить информацию о приложенном напряжении и протекающем через него токе, изменяя электрическое сопротивление).



Научные направления

(кафедра неорганической химии)

- Новые методы синтеза функциональных материалов, био- и наноматериалов, развитие методов анализа материалов
- Биокерамика, остеопластические биоматериалы, реакционно-связанные материалы на основе фосфатов кальция, методы 3D прототипирования, нано- и биоматериалы на основе РЗЭ
- Широкозонные полупроводники, квантовые точки и структуры, фотоннокристаллические структуры
- Углеродные и неорганические нанотрубки,nanoэлектроника
- Новые материалы для электрохимической энергетики
- Биосенсорные системы
- Пористые керамические мембранны, термокатализитические сенсоры
- Полупроводниковые сенсоры
- Неорганические клатраты, термоэлектрические материалы
- Новые комплексные соединения, люминесцентные материалы
- Новые материалы для солнечной энергетики

Материалы подготовлены:

- В.И. Путляев, Т.В. Сафонова, П.В. Евдокимов, Е.С. Климашина, Я.Ю Филиппов, А.В. Кнотько, А.В. Гаршев
- Е.А.Гудилин, А.А.Семенова, М.О.Володина, А.Б.Тарасов, А.Ю.Поляков, Н.П.Шленская
- Н.А.Браже, Г.В.Максимов
- Д.М.Иткис, А.В.Чертович
- А.В.Лукашин, А.А.Елисеев, К.С.Напольский
- В.К.Иванов, А.Е.Баранчиков
- Р.Б.Васильев
- С.О.Климонский
- *Факультет наук о материалах, лаборатория неорганического материаловедения химического факультета МГУ*
- *Биологический факультет МГУ*
- *Физический факультет МГУ*
- *ИМЕТ РАН*
- *ИОНХ РАН*



НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!



<http://enanos.nanometer.ru>