

# Современные проблемы неорганической химии и фундаментального материаловедения



Москва - 2017





# 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 РЗЭ
- 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, мембраны, топливные элементы
- тонкие пленки, МО 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](http://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, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> (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)*

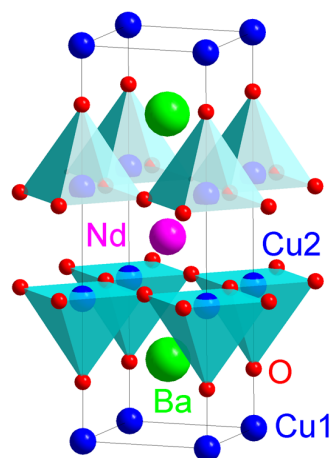
## Химические источники тока – после 2010 года

*катодные материалы (О.А.Брылев, О.А.Шляхтин, Д.М.Иткус)*

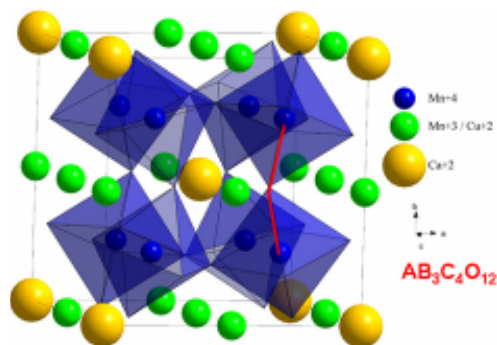
*литий – воздушные аккумуляторы (Д.М.Иткус)*



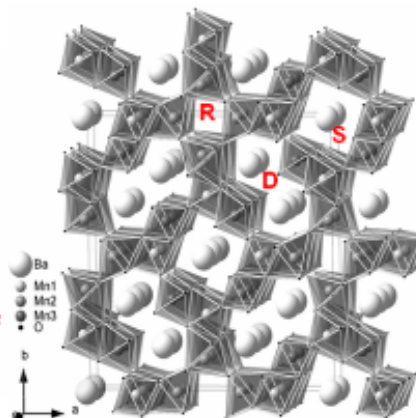
# Сложные оксиды



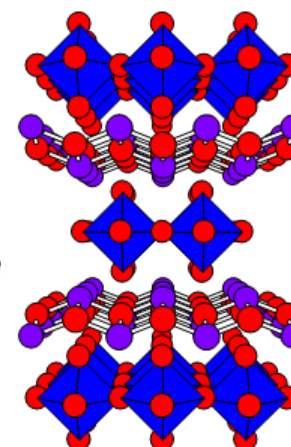
ВТСП купраты



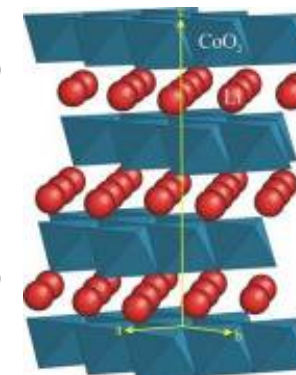
КМС-манганиты



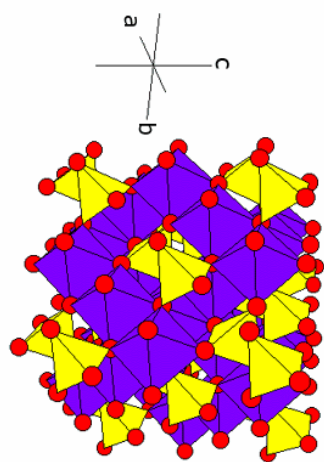
Каркасные манганиты



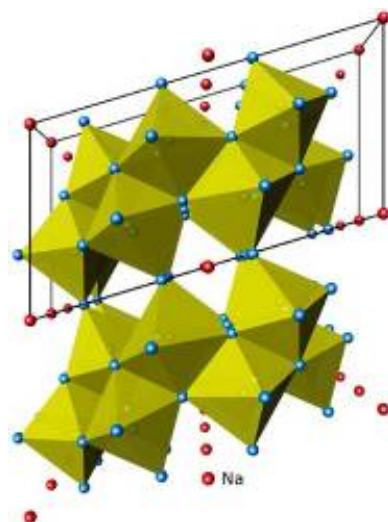
BiMeVOx



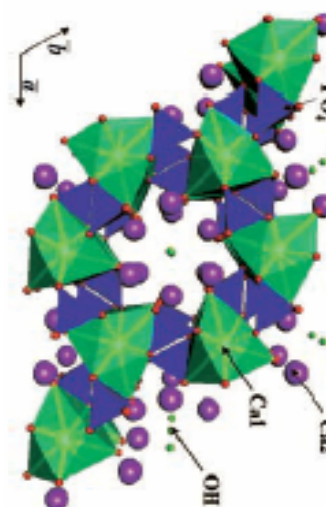
Кобальтиты



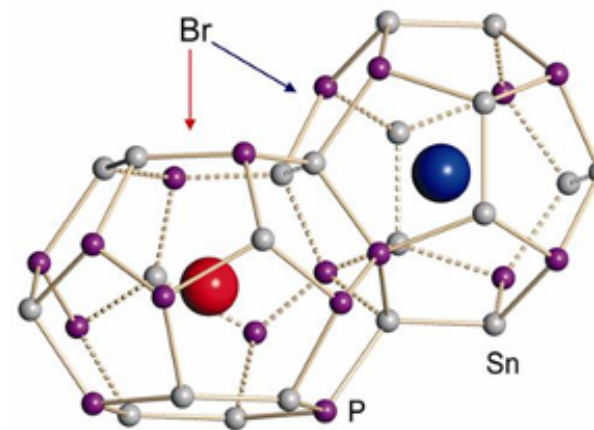
Ферраты



Титанаты, цирконаты



Фосфаты

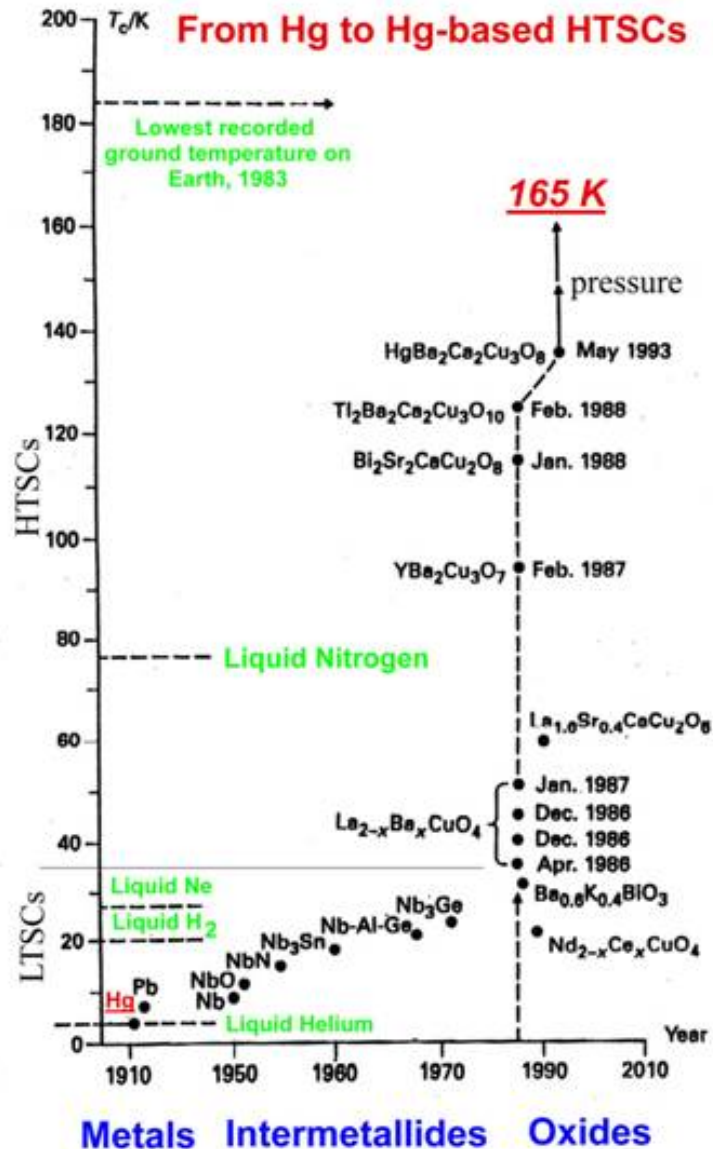


Пниктиды (супрамолек.)

-ВТСП, КМС, ферромагнетики, термоэлектрики  
 -суперионные проводники и мембраны  
 -фотокатализ, оптические материалы, биоматериалы



# Неорганическая кристаллохимия



**Проф. Е.В.Антипов**

Е.В.Антипов, С.Н.Путилин и др.:

Hg-ВТСП

$T_c \sim 4+130 \text{ K}$



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

“химическая”

ЭВОЛЮЦИЯ

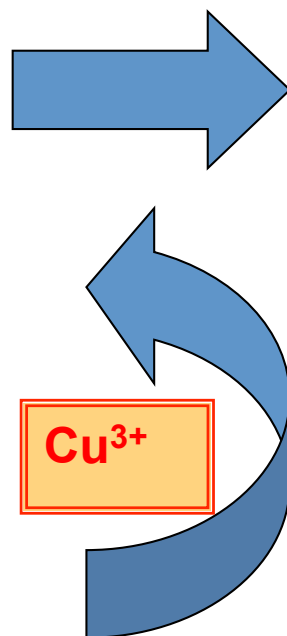
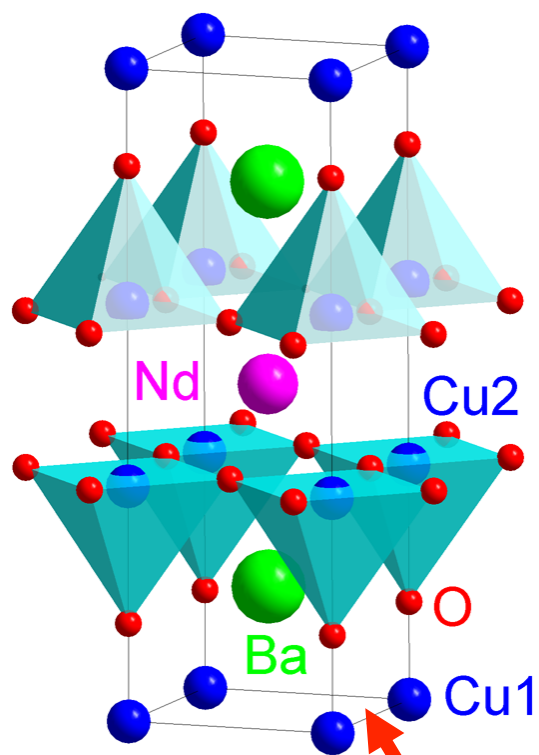
Kamerling Onnes:

Жидкий He, “плохой металл” Hg

$T_c \sim 4 \text{ K}$



# Неорганическое материаловедение



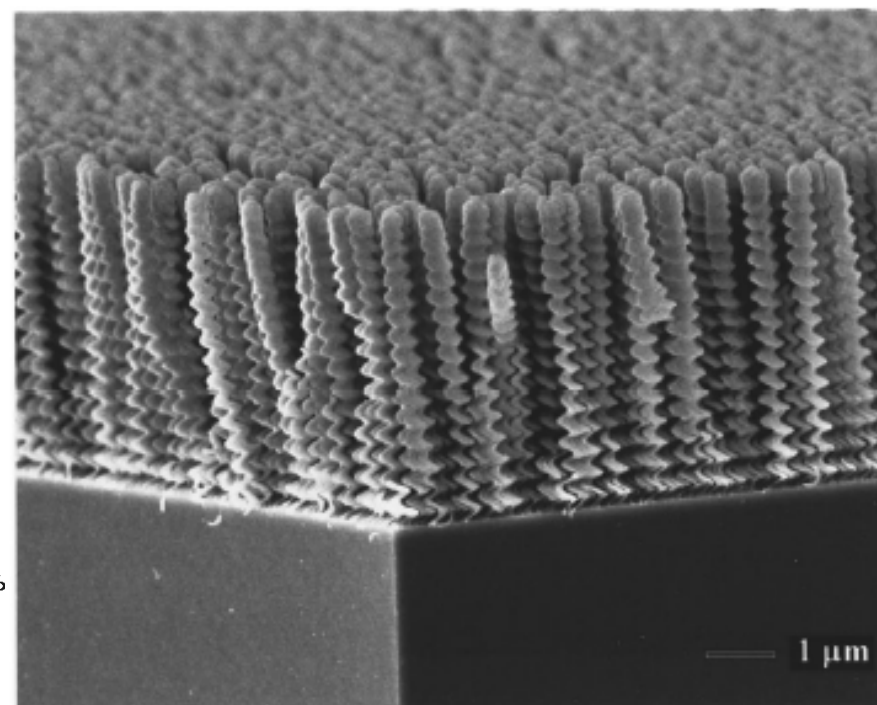
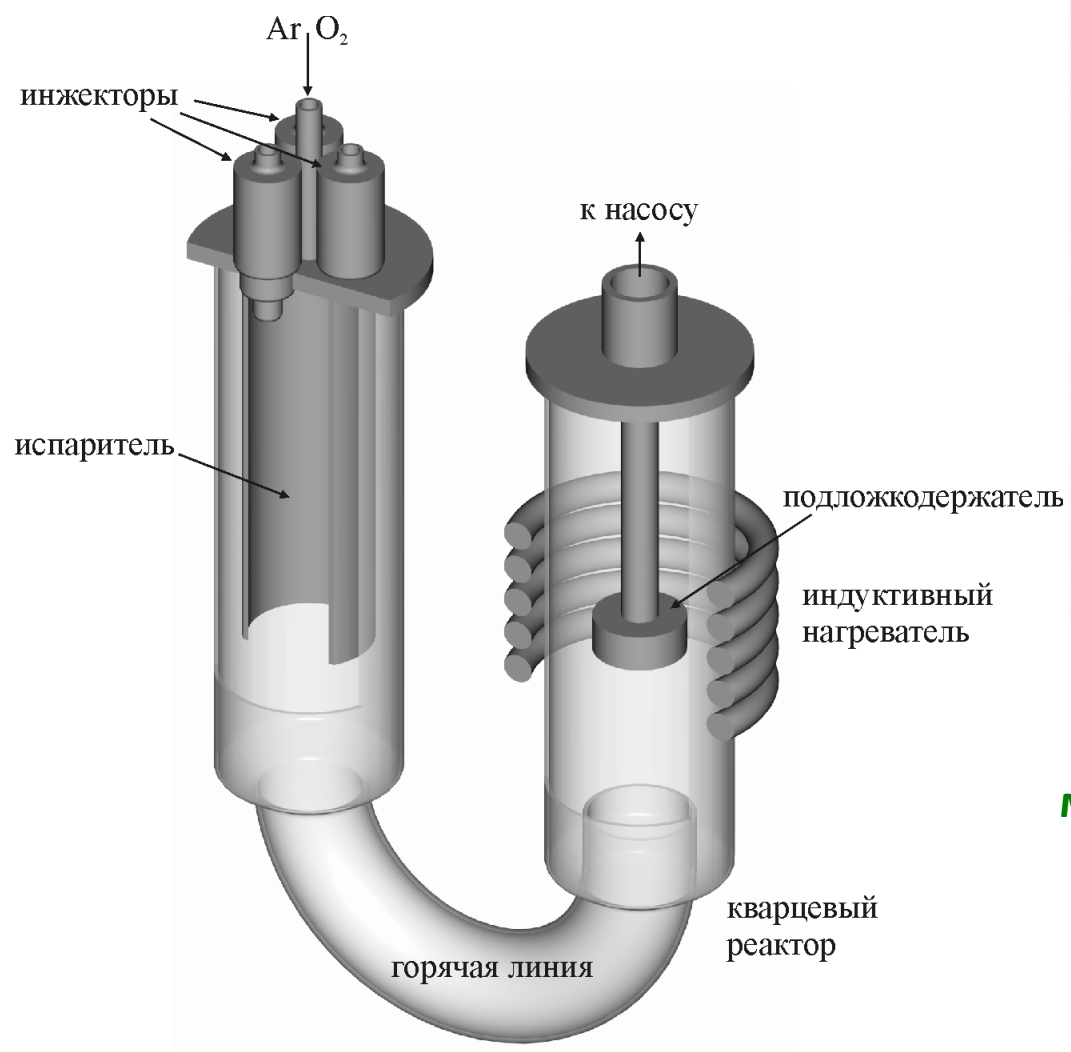
$\text{O}_2$



Магнитная левитация (ISTEC)



# Химия координационных соединений



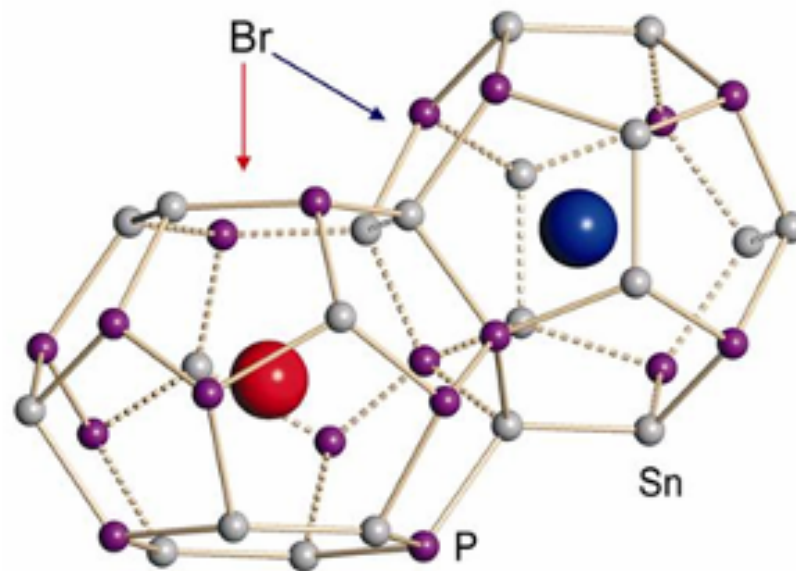
Осаждение из паровой фазы  
с использованием летучих  
металлорганических соединений

# 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

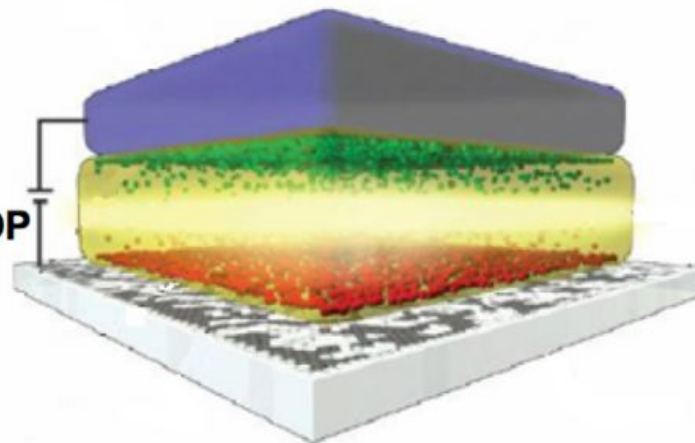


# Строение органического светодиода

=3=

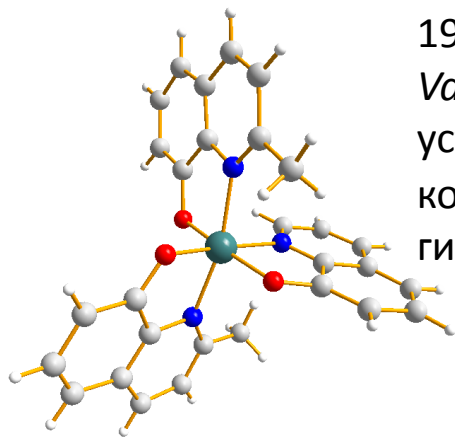


Катод  
ETL  
ЛЮМИНОФОР  
HTL  
Анод

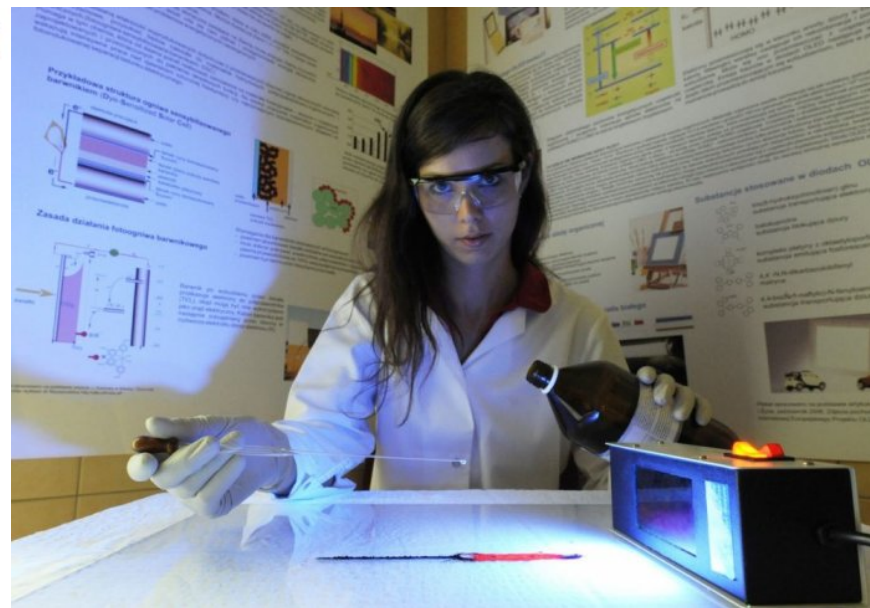


**ETL – электронпроводящий слой**

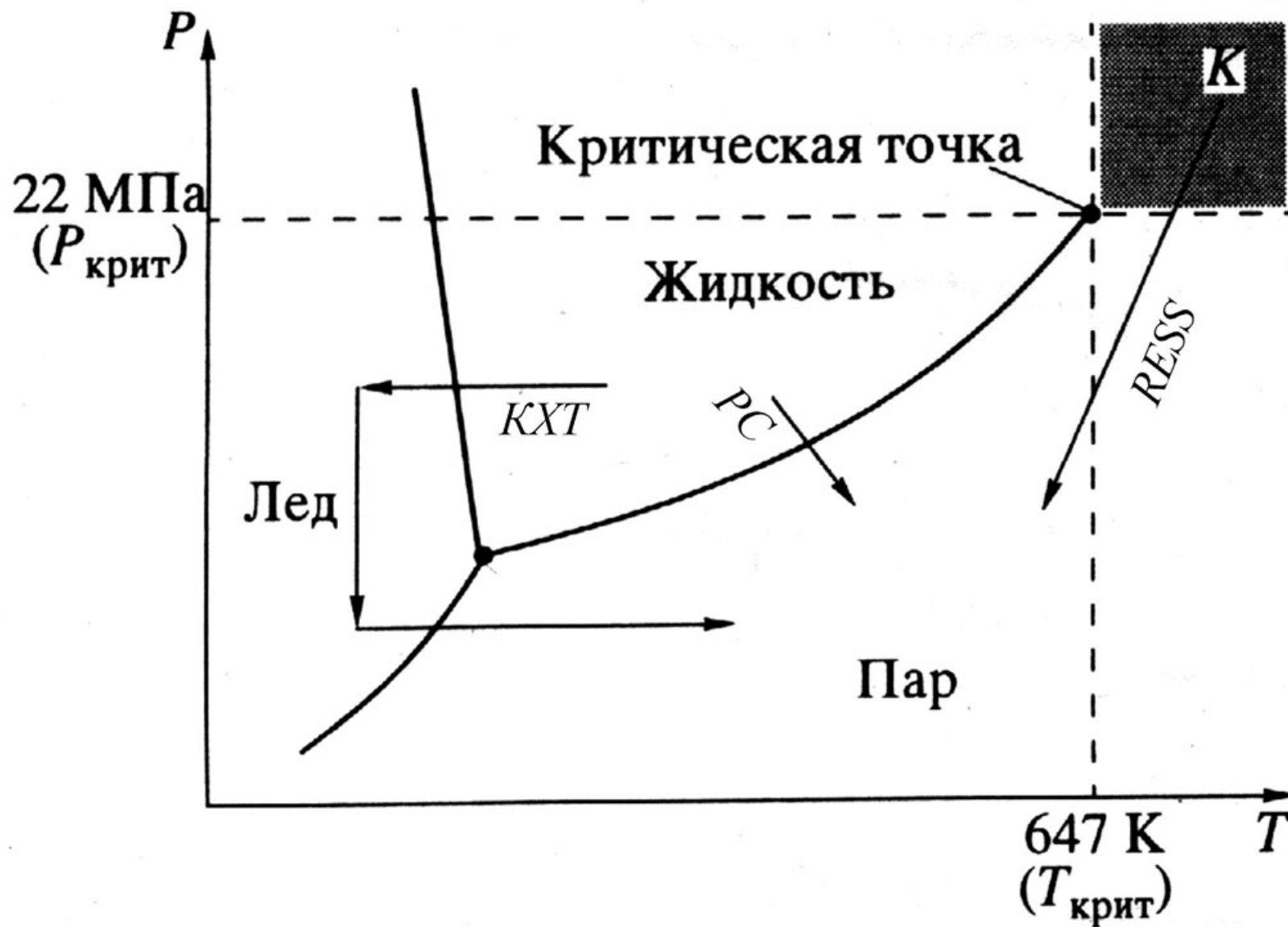
**HTL – дырководящий слой**



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

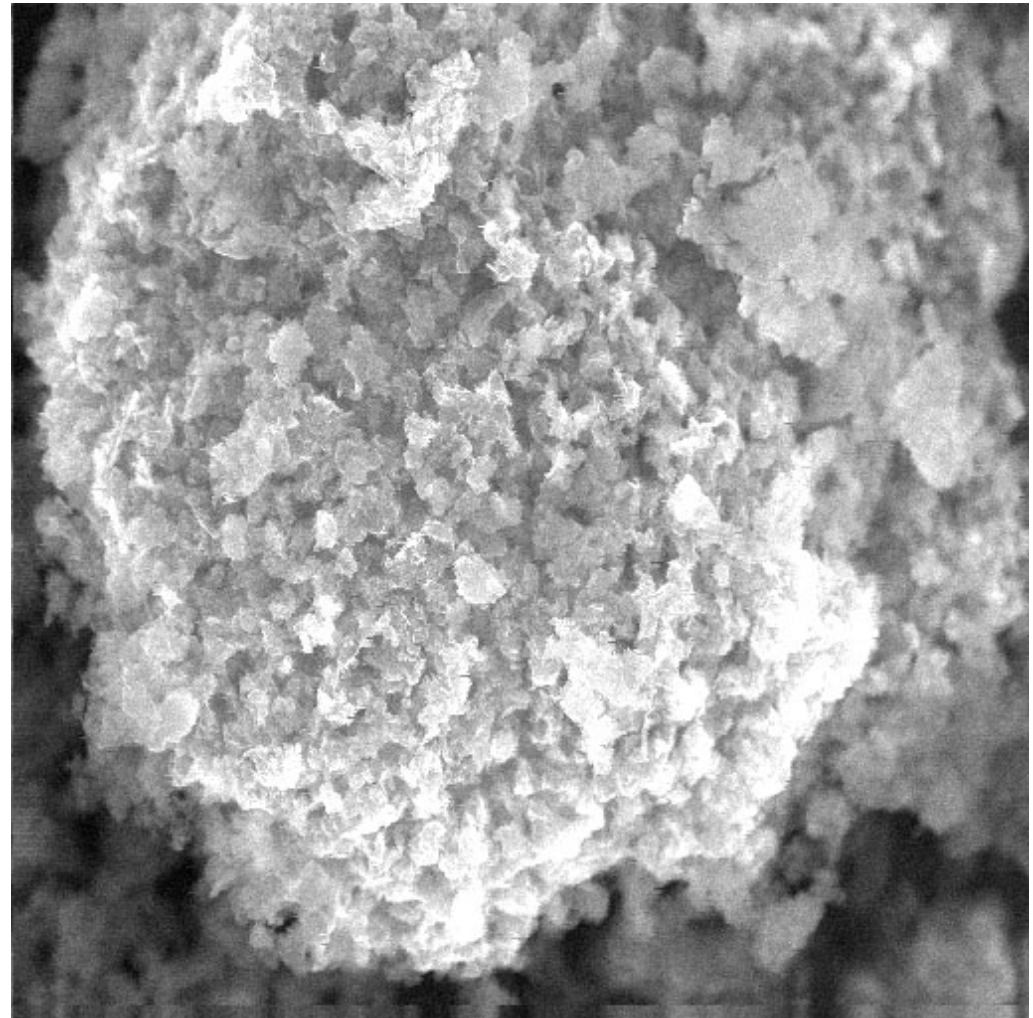
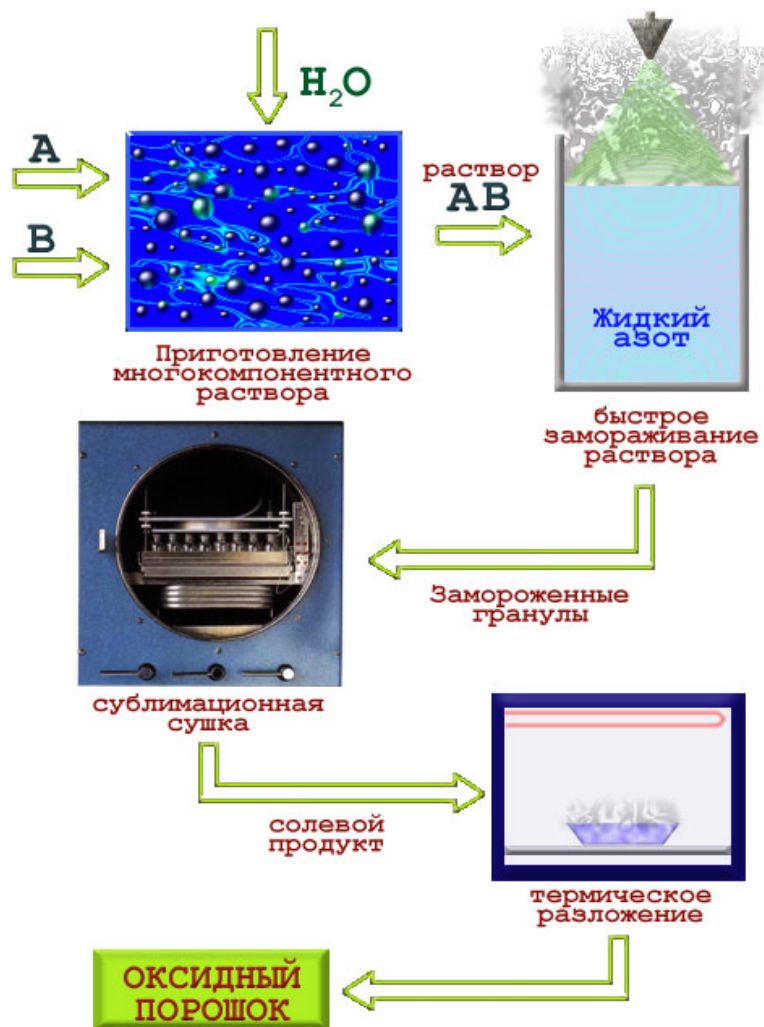


# Методы химической гомогенизации

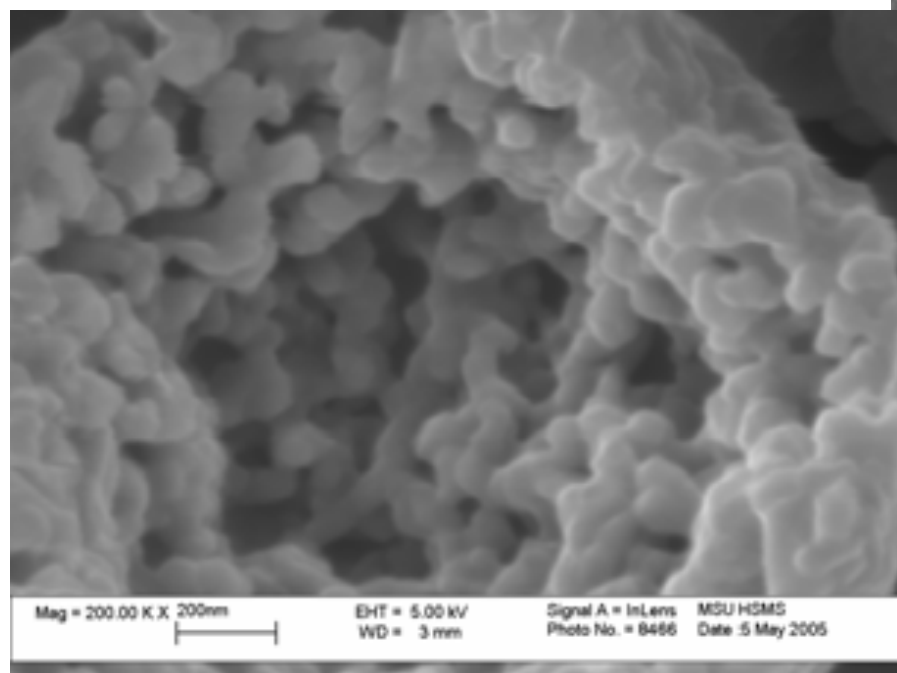
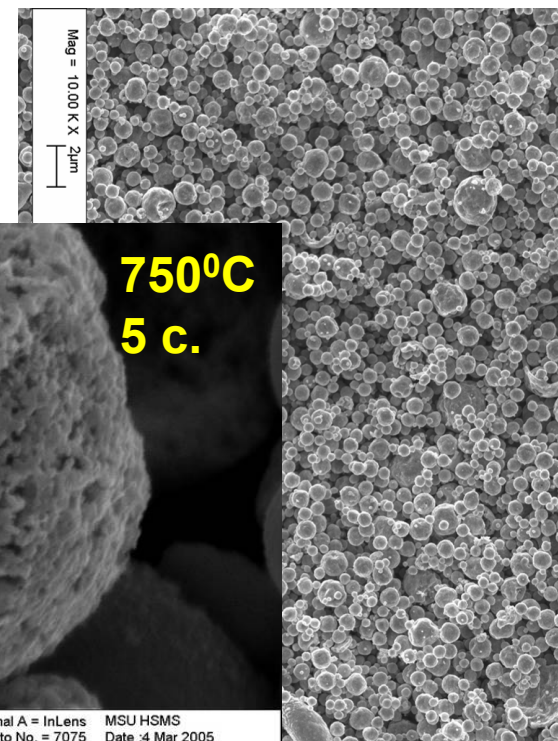
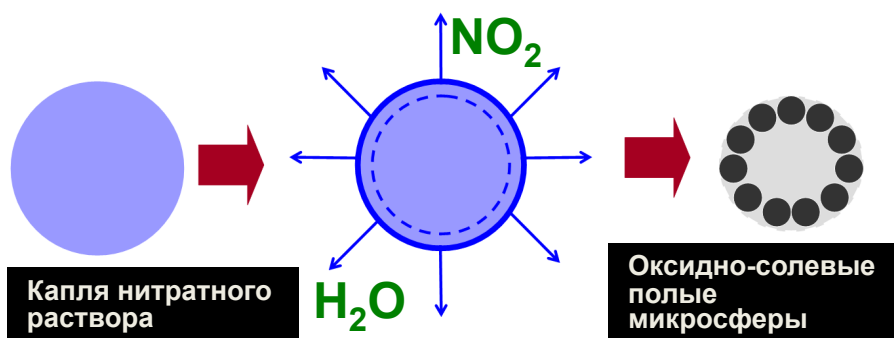




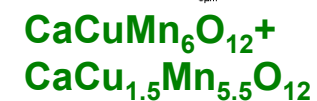
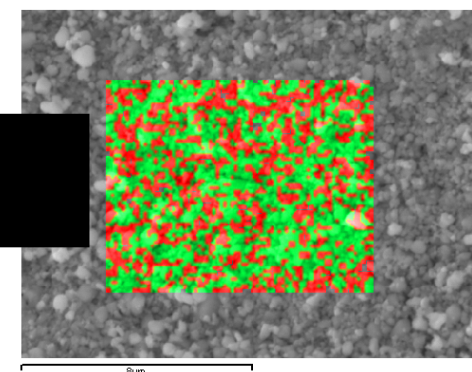
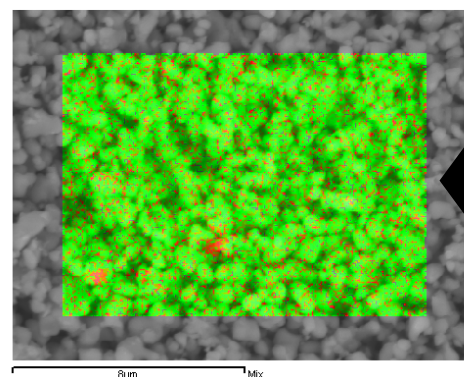
# СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ



# Пиролиз аэрозолей

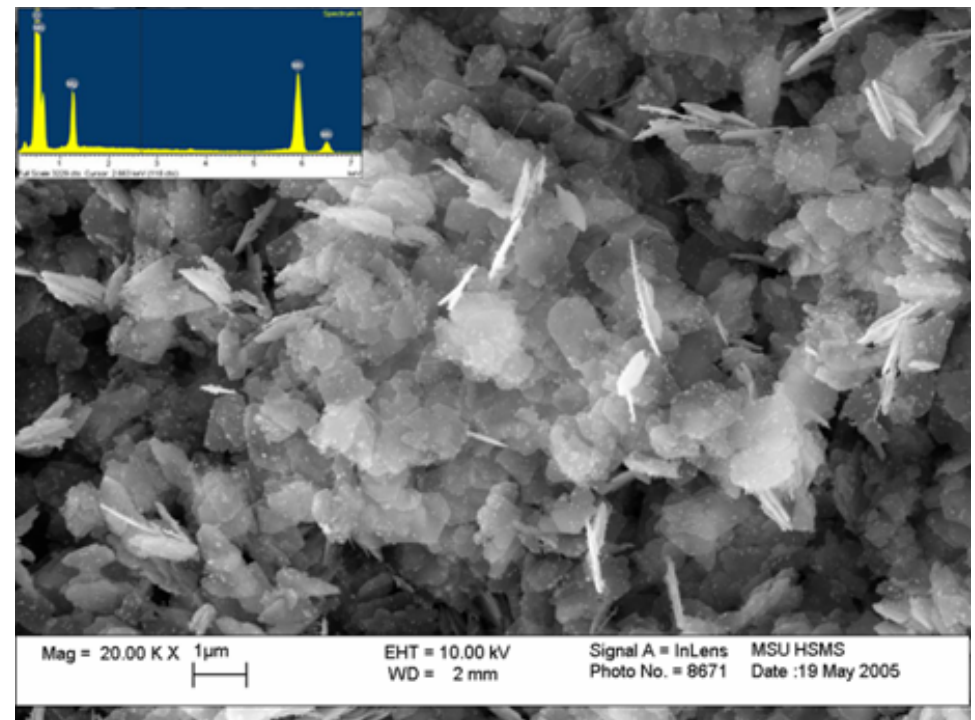
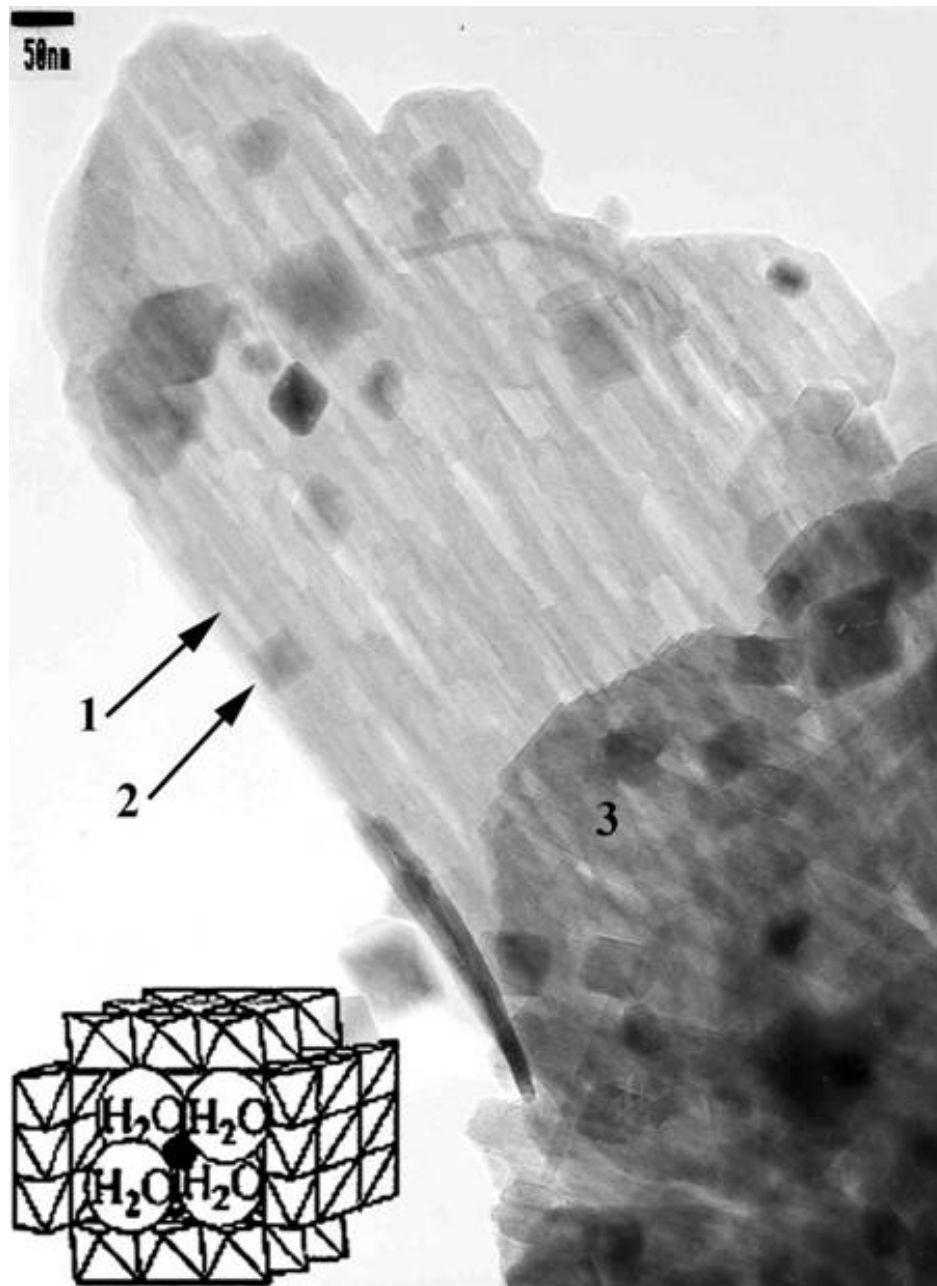


-быстрый синтез  
-отсутствие загрязнений





# Гидротермальный синтез



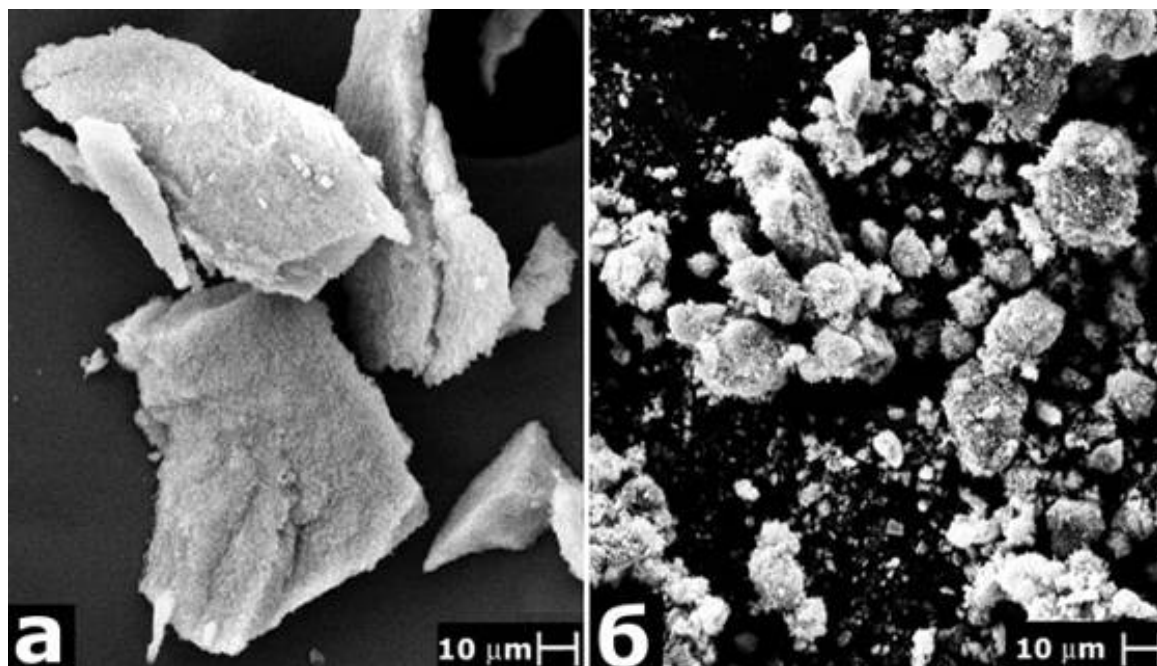
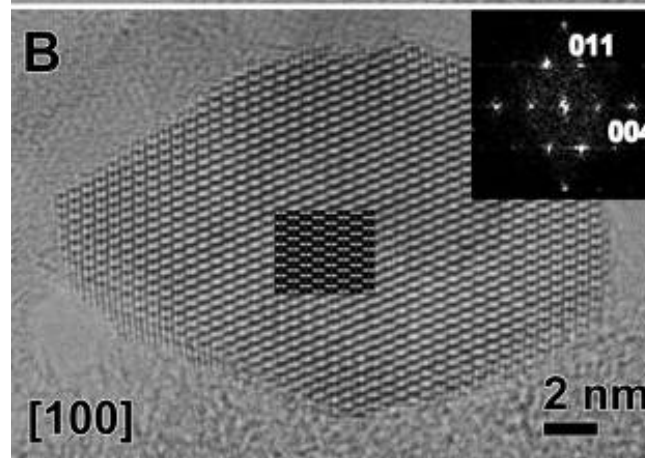
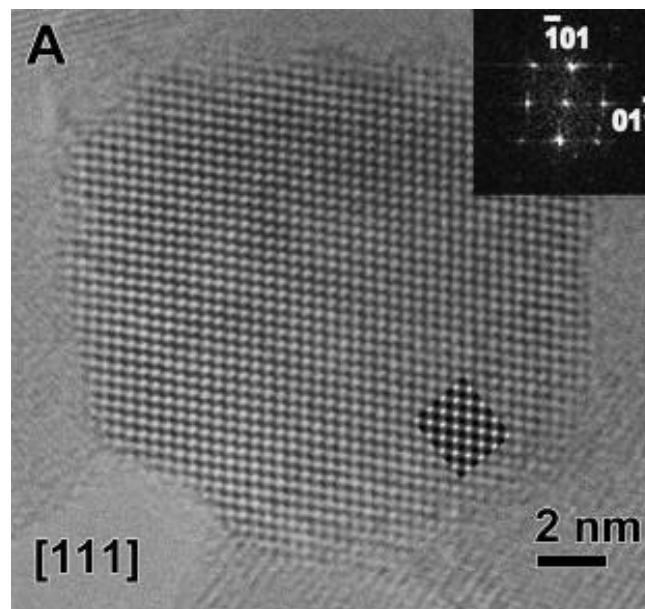
Тодорокит  $\text{Mg}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$



Аэрогели  
плотность  $\sim 0.03 - 0.3 \text{ г/см}^3$ ,  
до 99% пор

Сверхкритическая сушка

Изоляция  
Матрица  
Фильтры



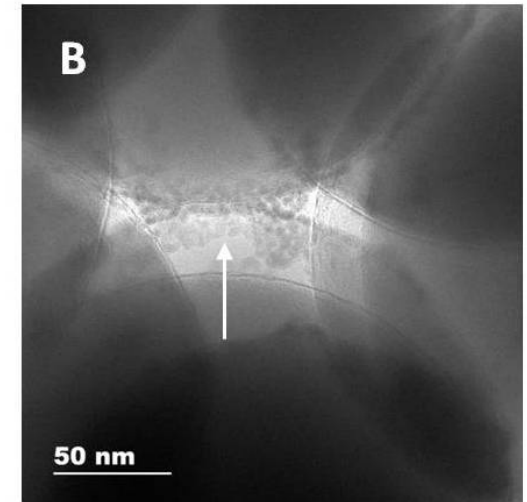
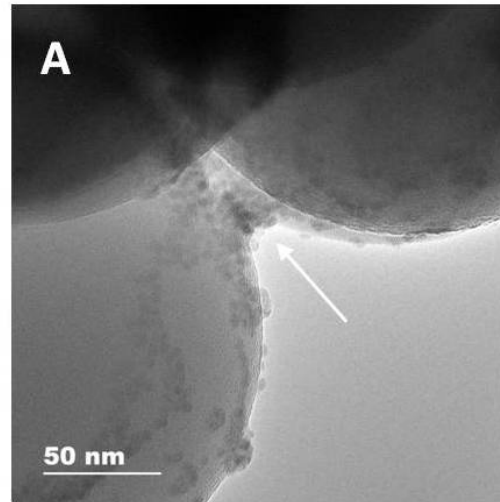
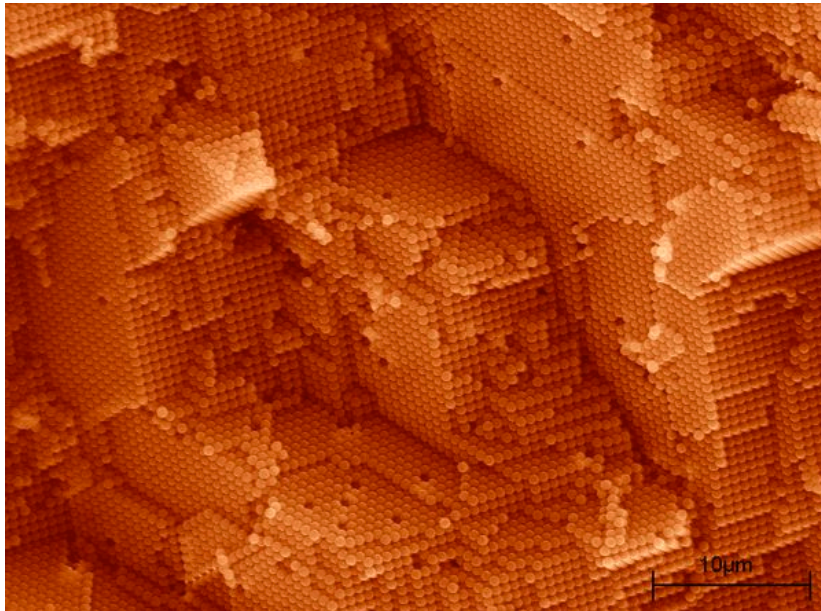


# Фотоннокристаллические структуры



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



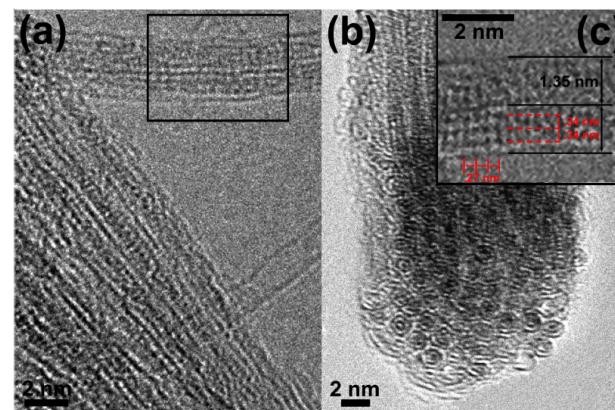
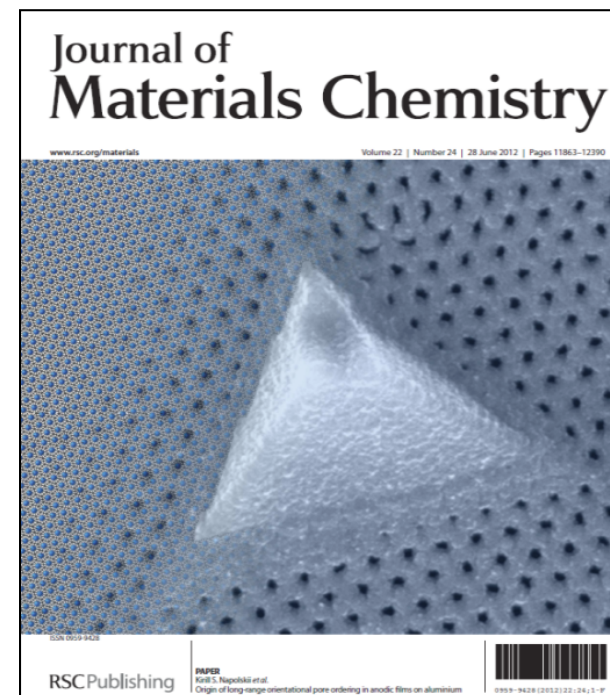
Член – корр.,  
д.х.н. А.В.Лукашин



Доц., к.х.н.  
А.А.Елизеев



В.н.с., к.х.н.  
К.С.Напольский

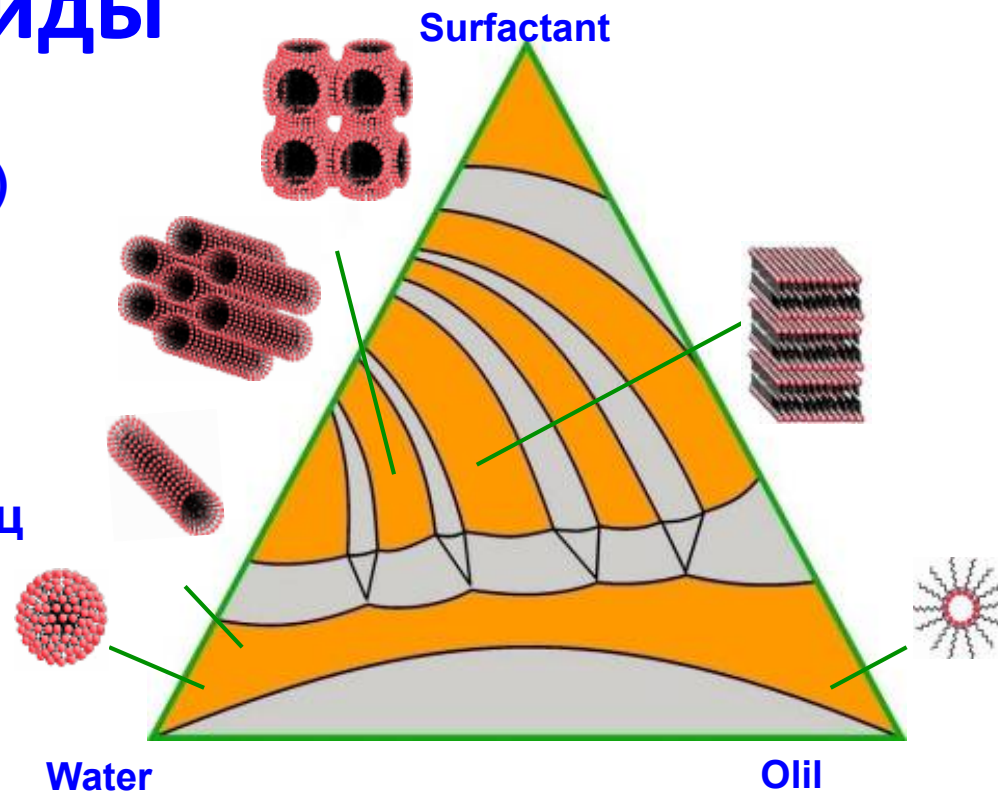


- разработка неорганических и гибридных мембран для фракционирования газообразных и жидких сред,
- получение одномерных наноструктур на основе нанонитей и углеродных нанотрубок для элементов наноэлектроники,
- разработка планарных газовых сенсоров,
- синтез высокоэффективных катализаторов,
- создание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

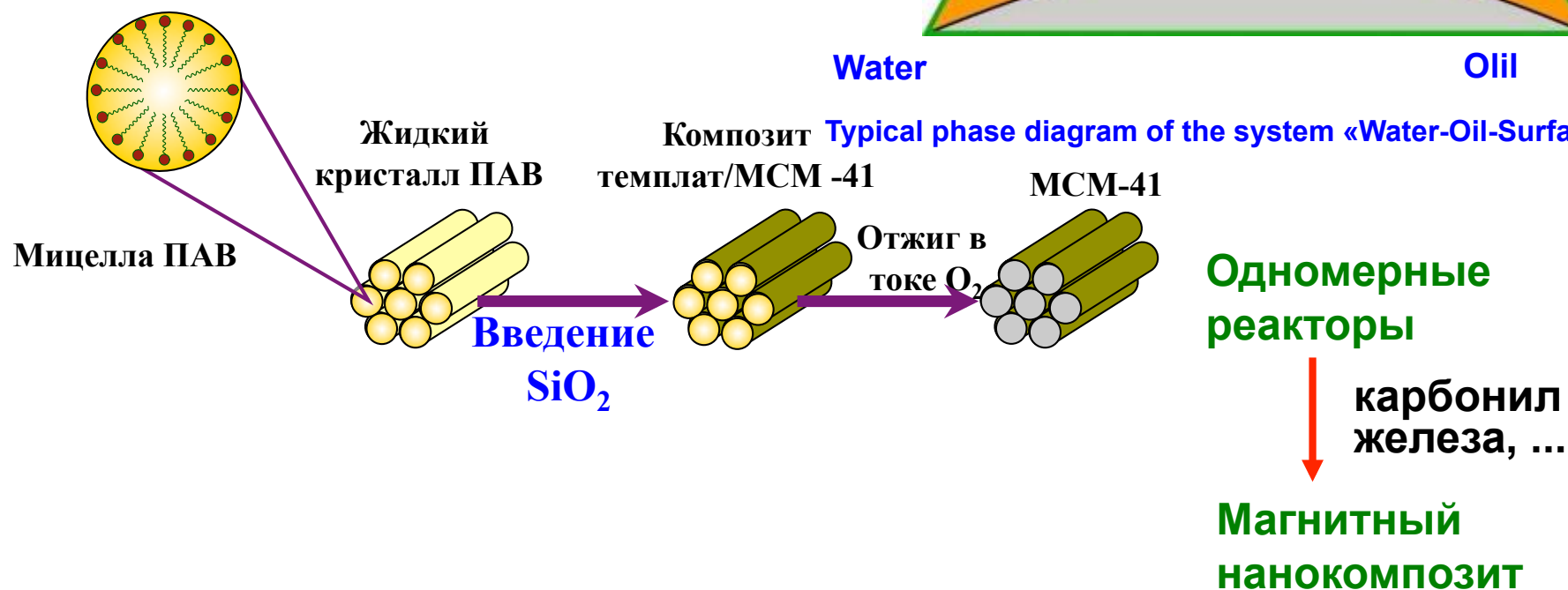


# Мезопористые оксиды

- 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

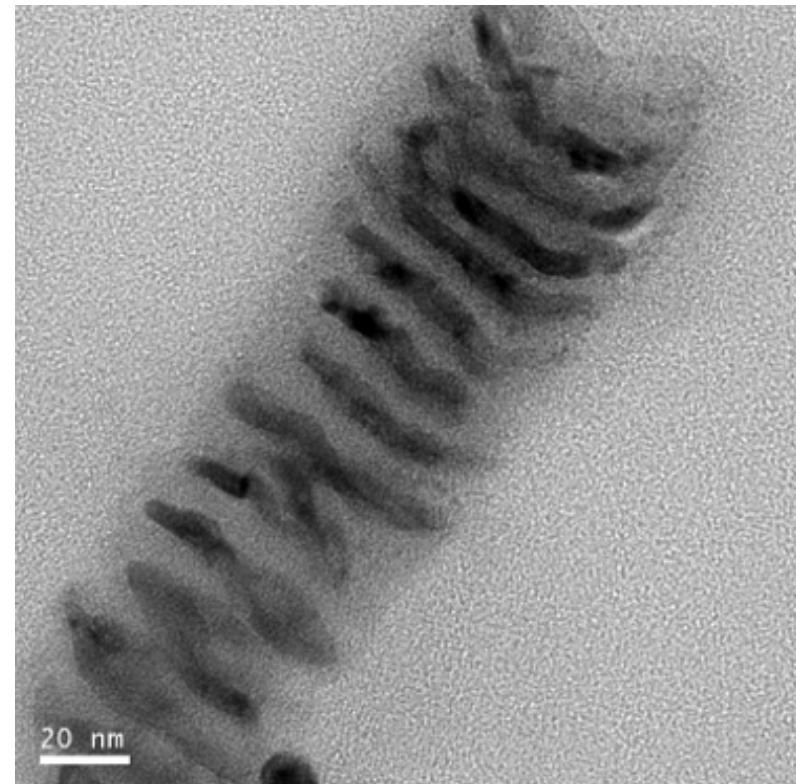
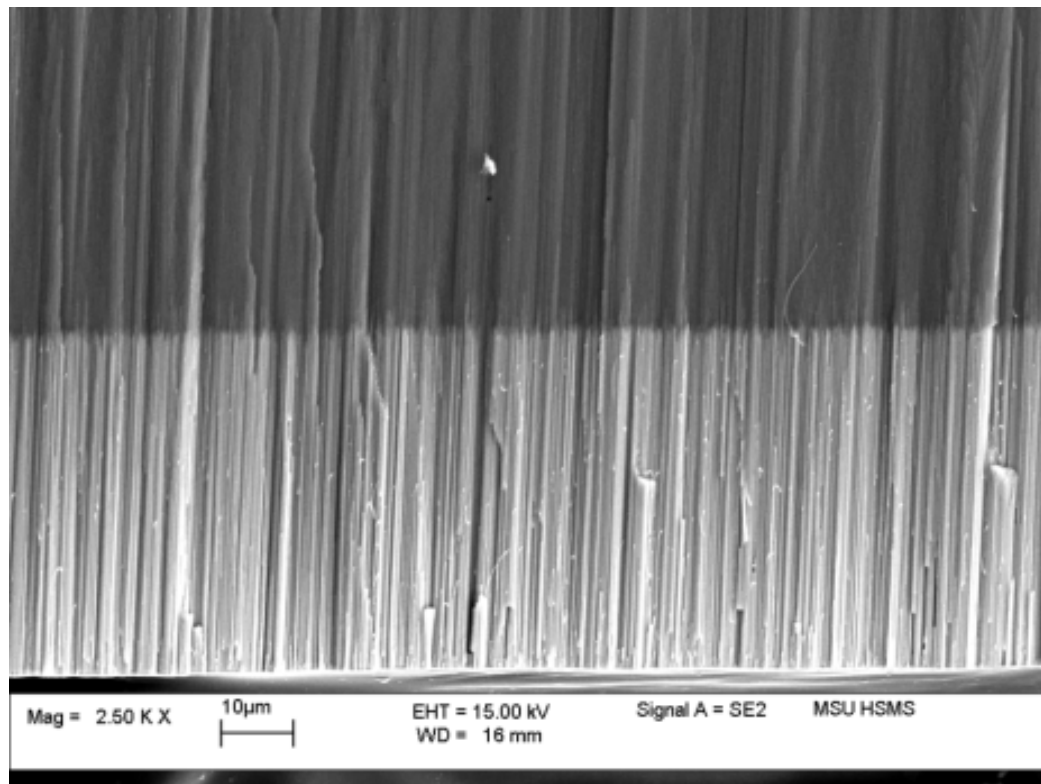
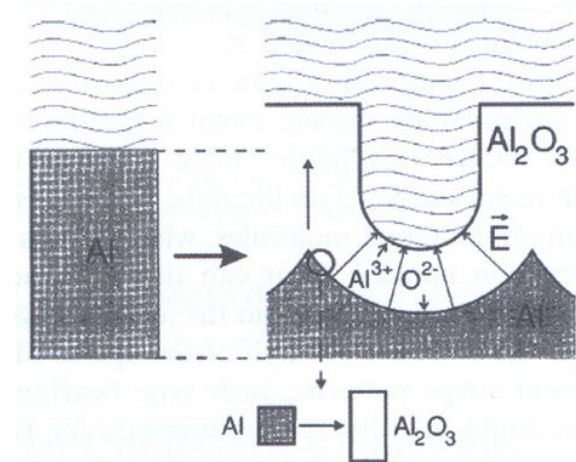
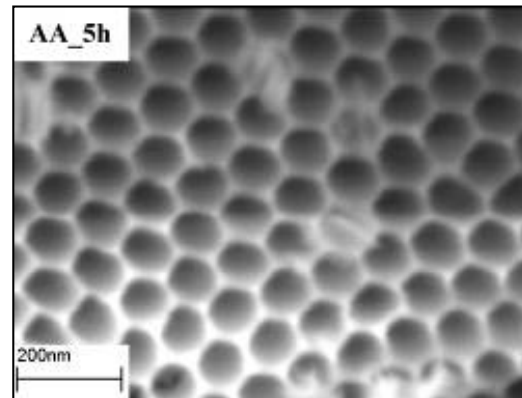
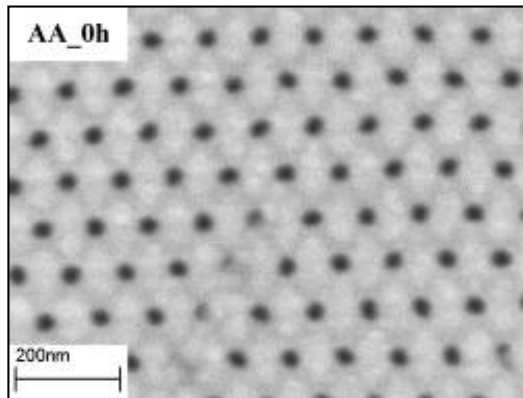


Typical phase diagram of the system «Water-Oil-Surfactant»

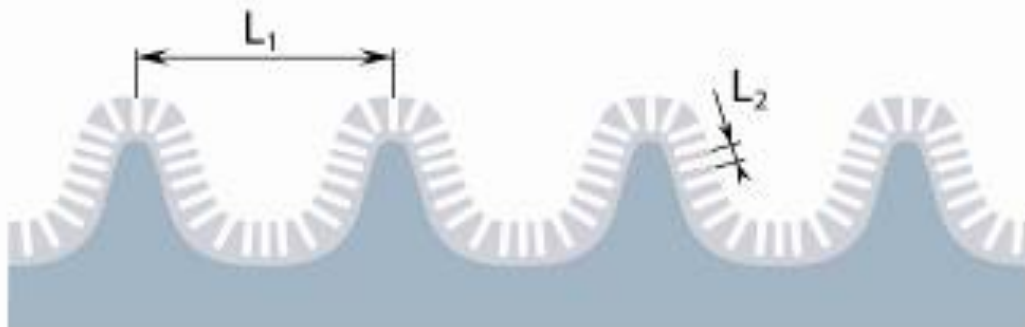
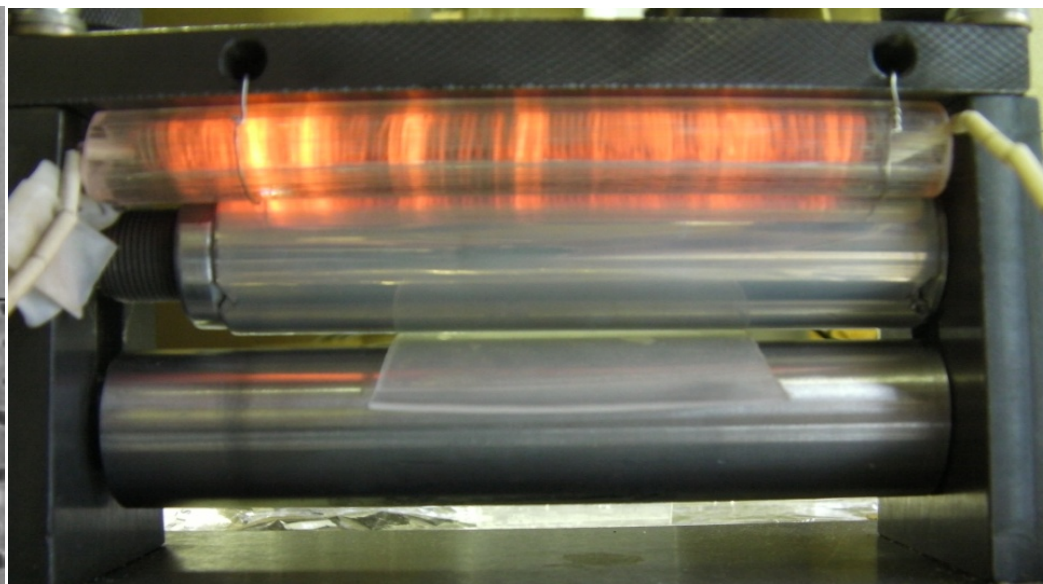
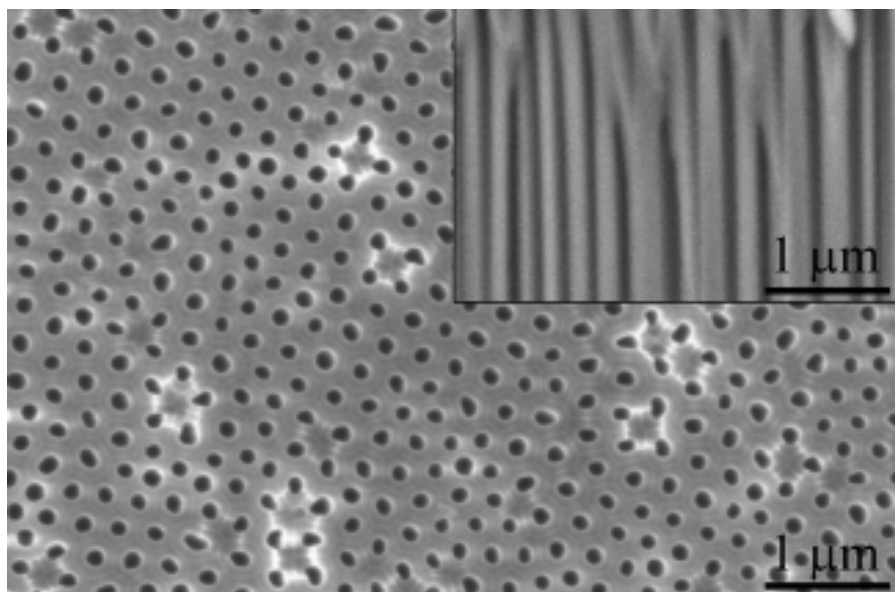




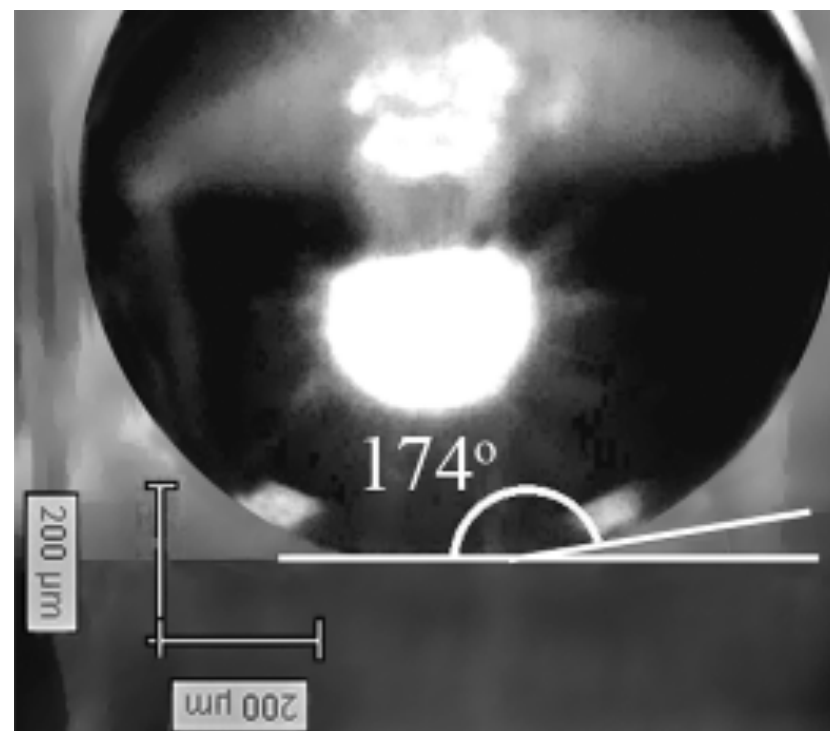
# Наноконтропозиты



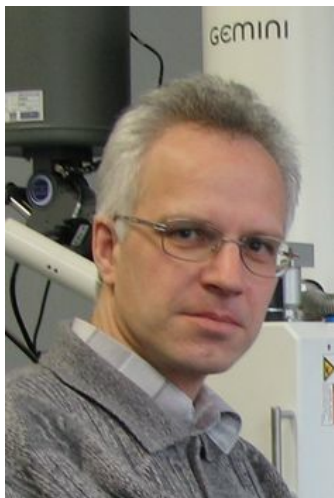
# Мембраны пористого оксида алюминия



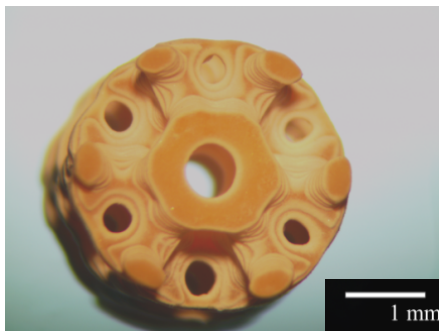
Микрошероховатости  $L_1=5-10$  мкм  
Расстояние между порами  $L_2= 300-500$  нм, диаметр пор 100-250 нм  
+разделение нефтепродуктов  
+опреснение воды  
+термокаталитические сенсоры





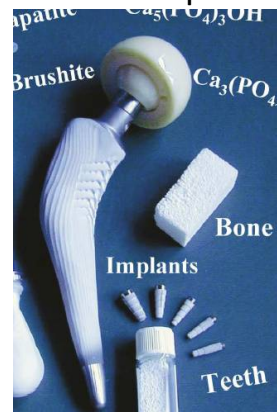
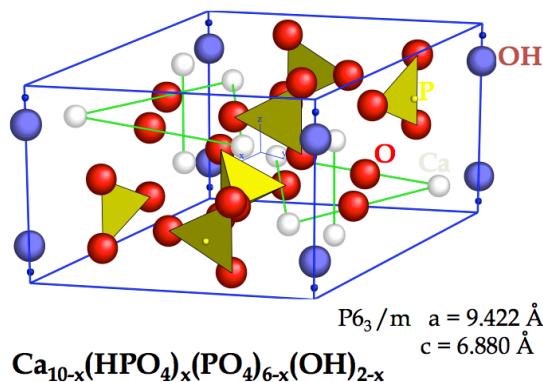


Доц., к.х.н.  
В.И.Путляев и др.



# Биоматериалы

- **Биоматериалы:** неорганическая химия оксидов и фосфатов ( $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot (\bullet 2\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 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, асбестовые, 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.



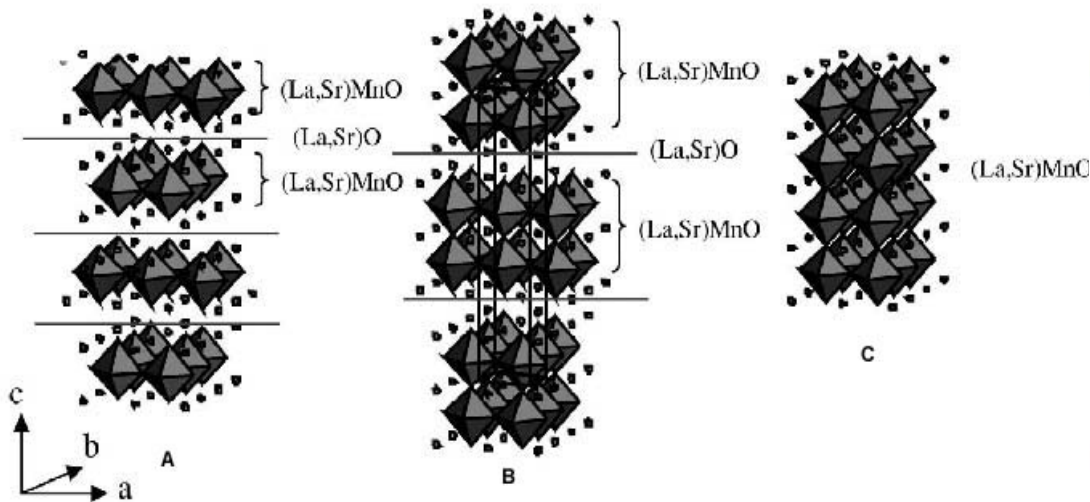
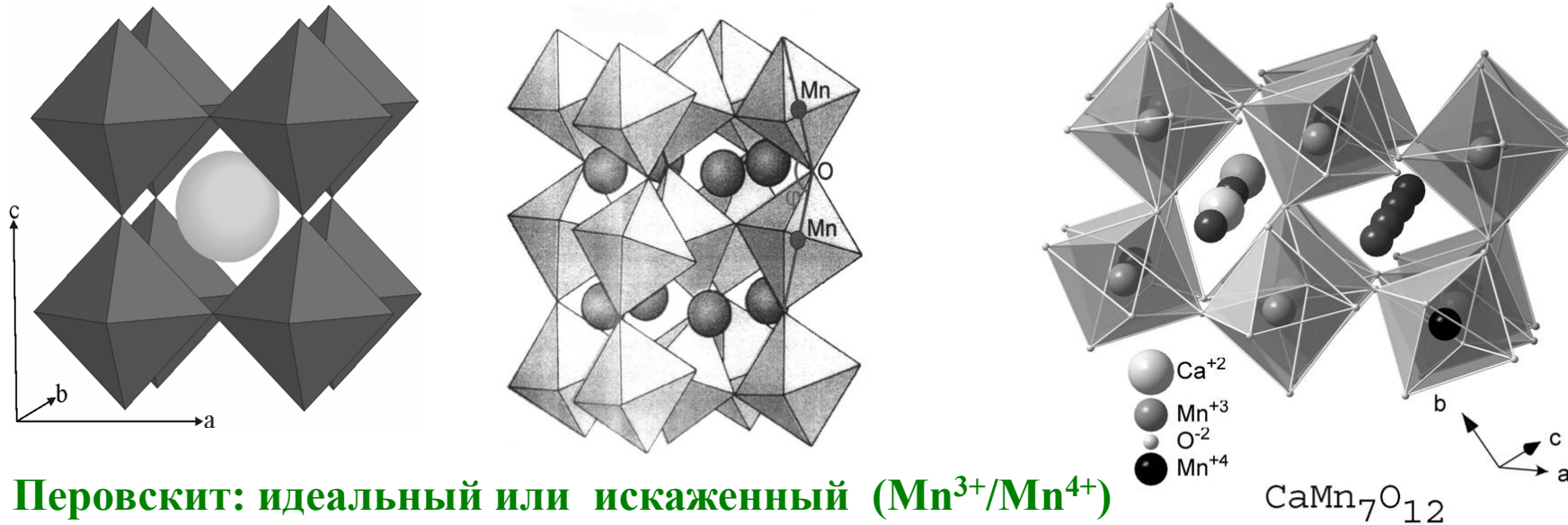


# Диагностика неорганических материалов

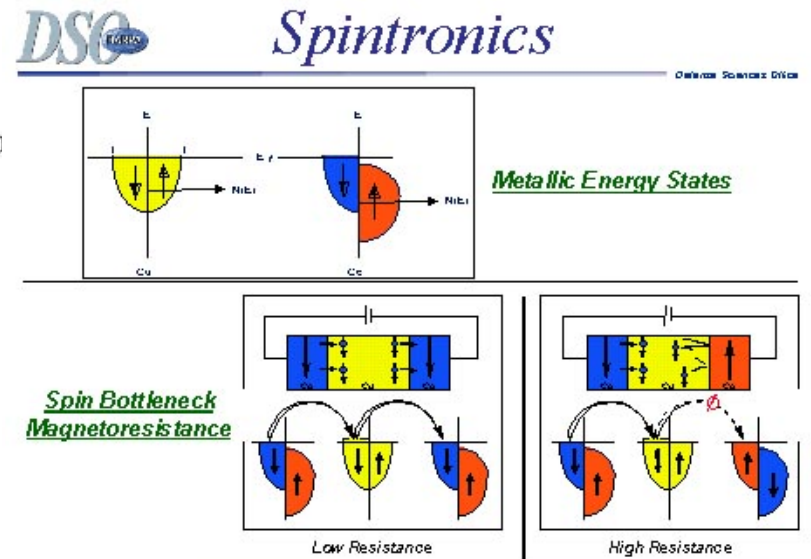


Сенсорика

# КМС-материалы (структура)



## Фазы Раддлесдена-Поппера ( $R_{1-x}A_x$ )<sub>n+1</sub>Mn<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub> ( $n \geq 1$ )



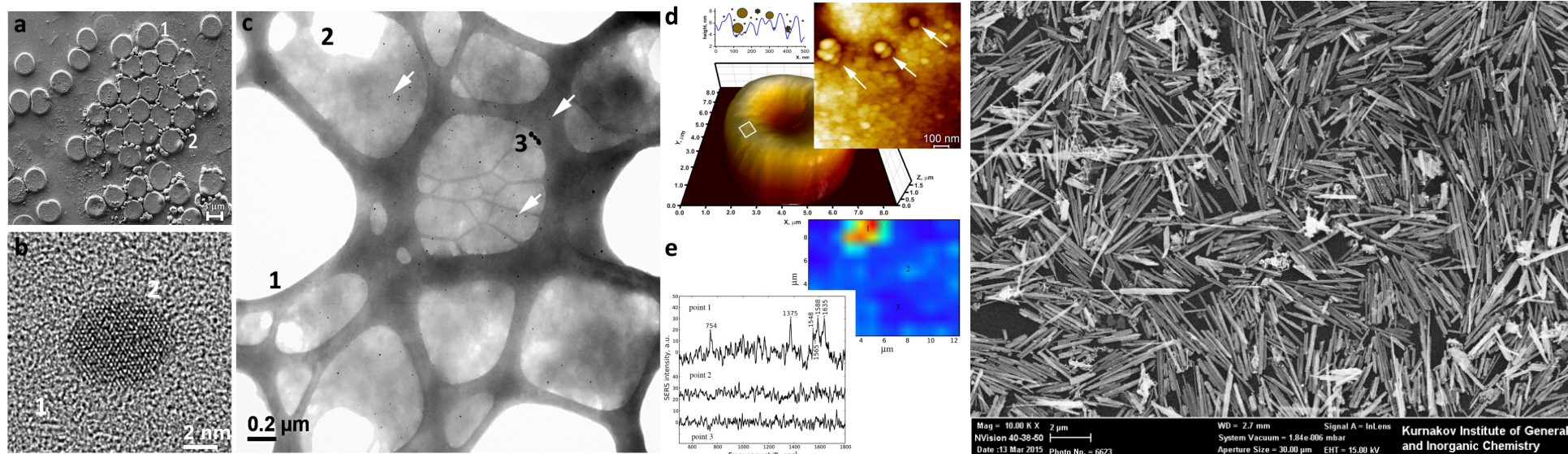


# Функциональные материалы



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 планарных наноструктур,
- оптимизация методов «мягкой химии» получения наноструктурированных наноматериалов (магнитных, полупроводниковых, металлических).



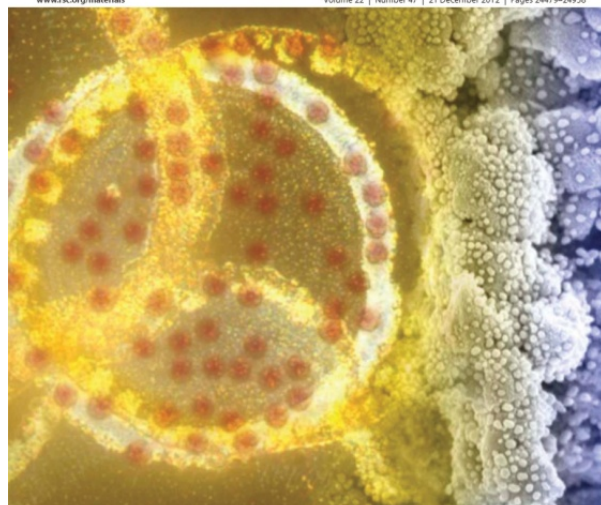


# Наночастицы благородных металлов

Journal of  
Materials Chemistry

www.rsc.org/materials

Volume 22 | Number 47 | 21 December 2012 | Pages 24479–24958



DOI: 10.1039/c2jm00042h

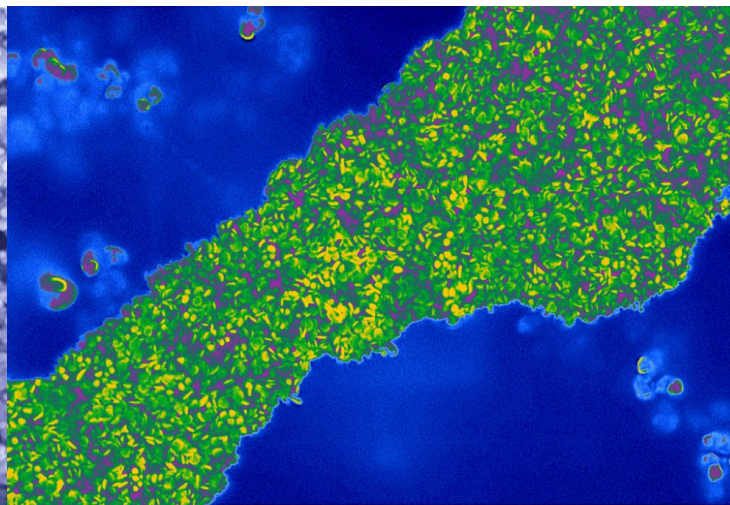
RSC Publishing

PAPER

Eugene A. Goodilin et al.  
Porous SNS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips



0950-9428(201212)22(47)1-6

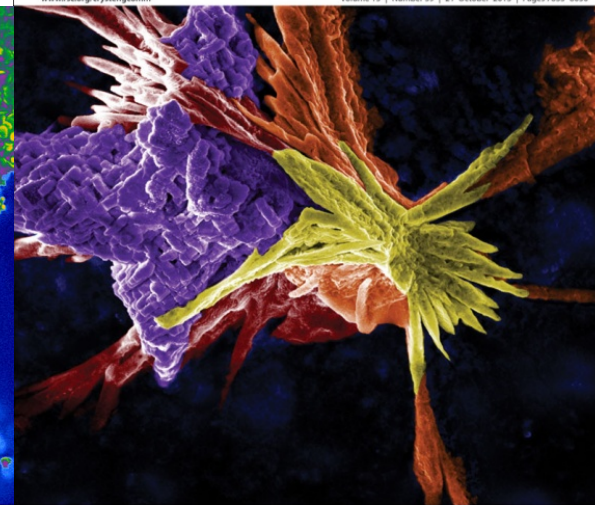


Mag = 100.00 K X 100 nm  
WD = 2.0 mm EHT = 7.00 kV Signal A = Intens. ESD Grid = 654 V  
FIB Imaging - SEM Date: 13 Oct 2011 Time: 11:39:07  
Aperture Size = 36.00 µm System Vacuum = 1.30e-006 mbar  
Gun Vacuum = 1.05e-009 mbar

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm

Volume 15 | Number 39 | 21 October 2013 | Pages 7835–8050



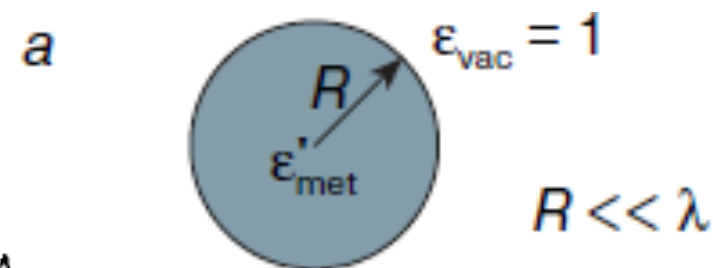
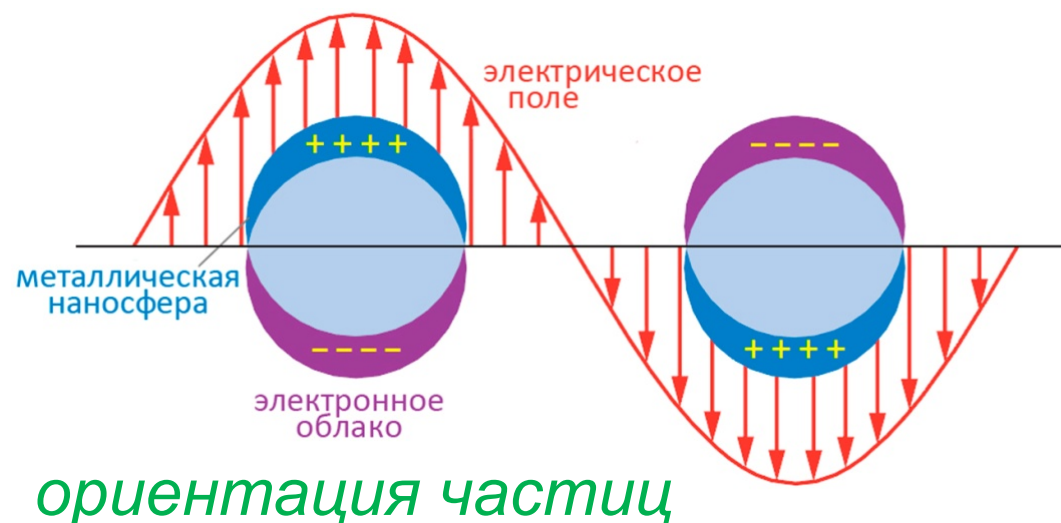
RSC Publishing

COVER ARTICLE

Semenova et al.  
Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis

- 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 аналитов по «молекулярным отпечаткам пальцев»**

# Локальные плазмоны

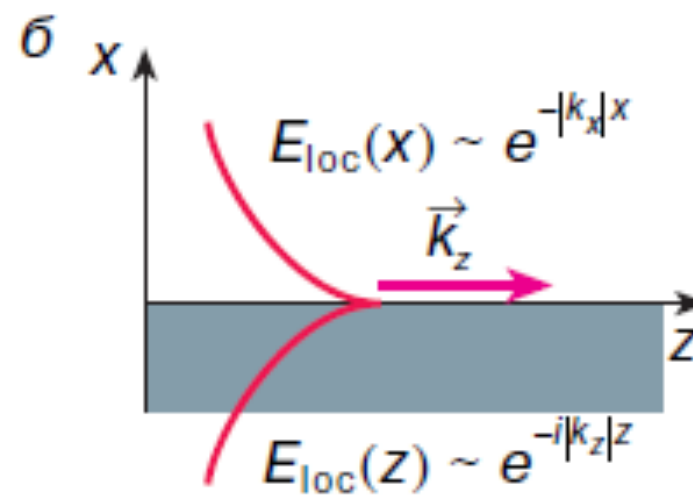


локальный метод  
(10 – 15 нм)

IA																	VIIIA
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VI	VII	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII	VIII	IB	II	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn



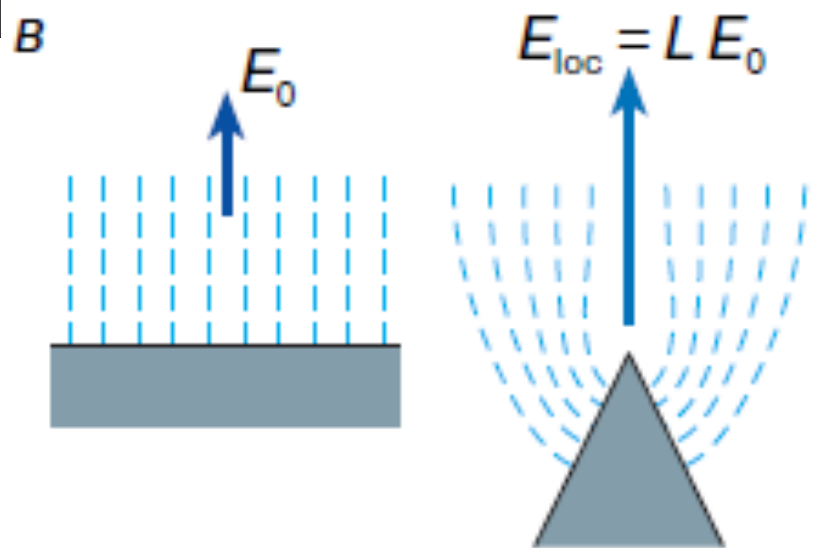
# Поверхностный плазмон



*SPR - датчики*

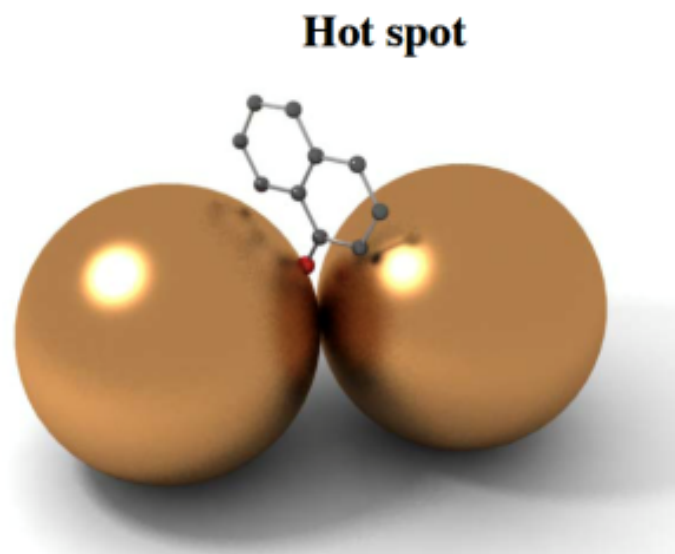
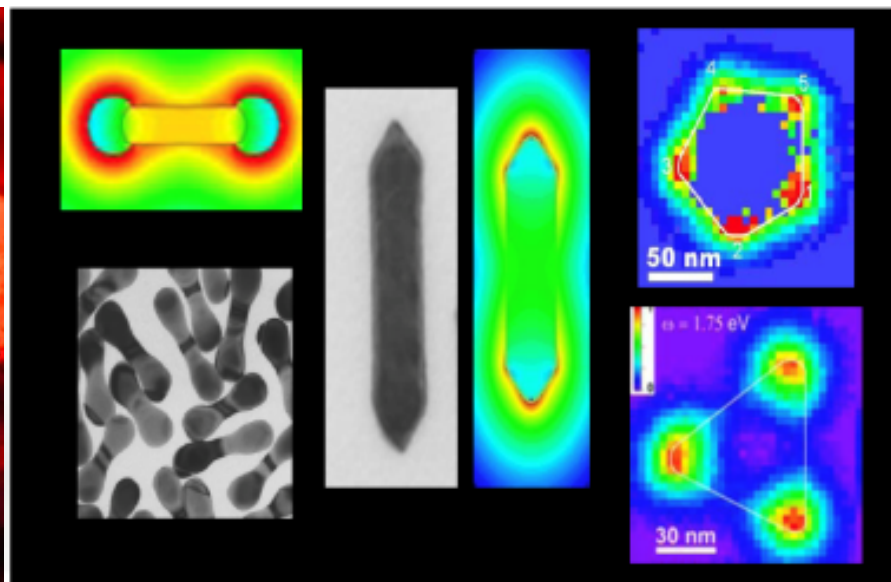


# «Эффект громоотвода»



*морфология частиц*

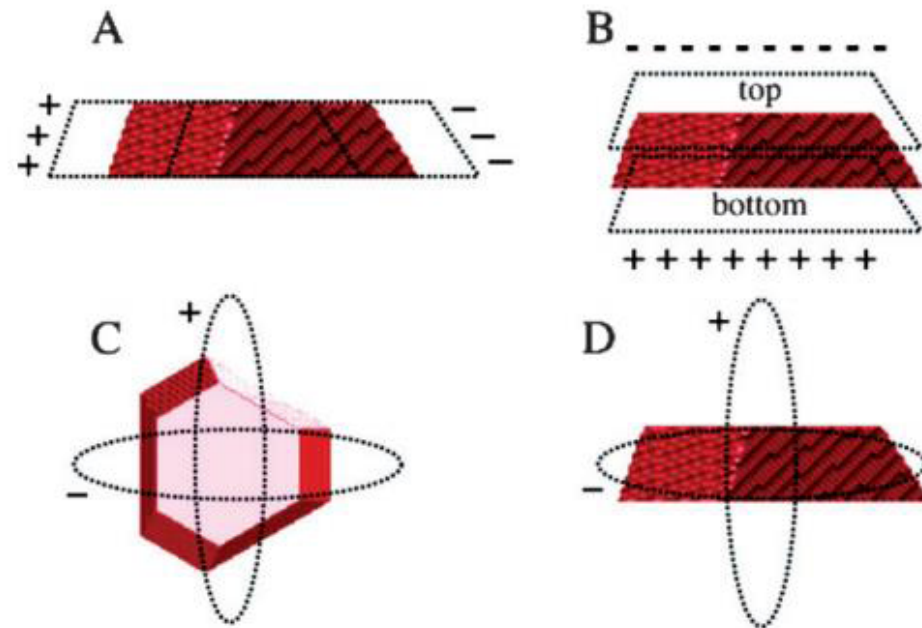
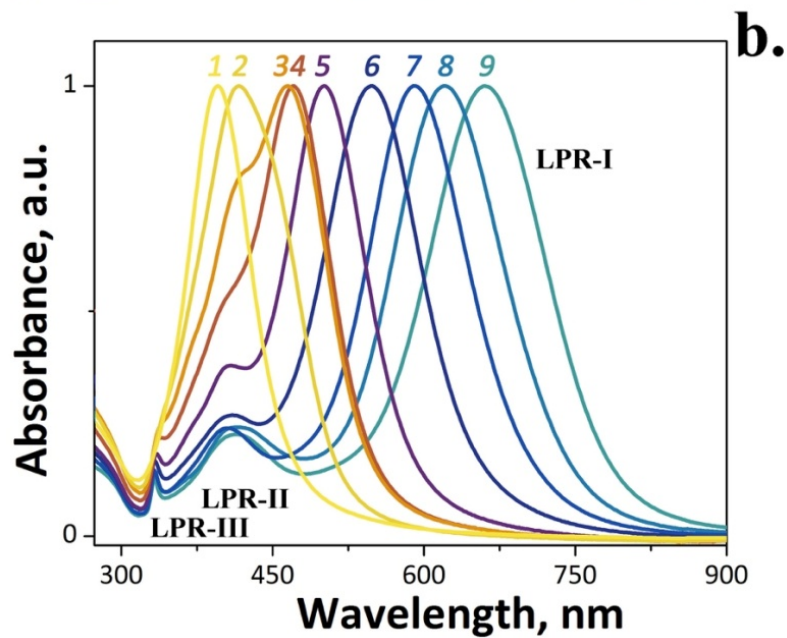
# Горячие точки



*агрегатная структура*



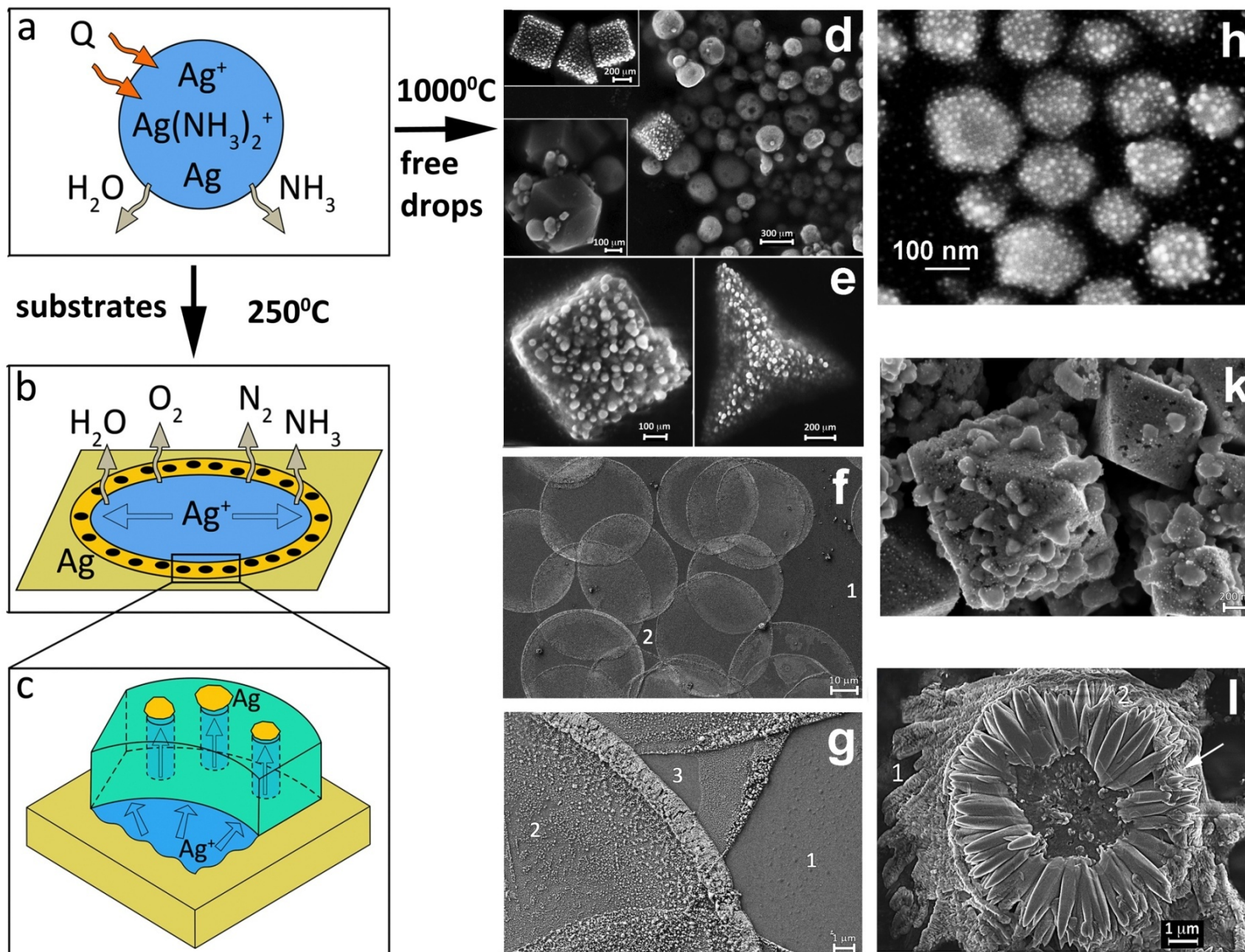
# Форма частиц



*анизотропия частиц*

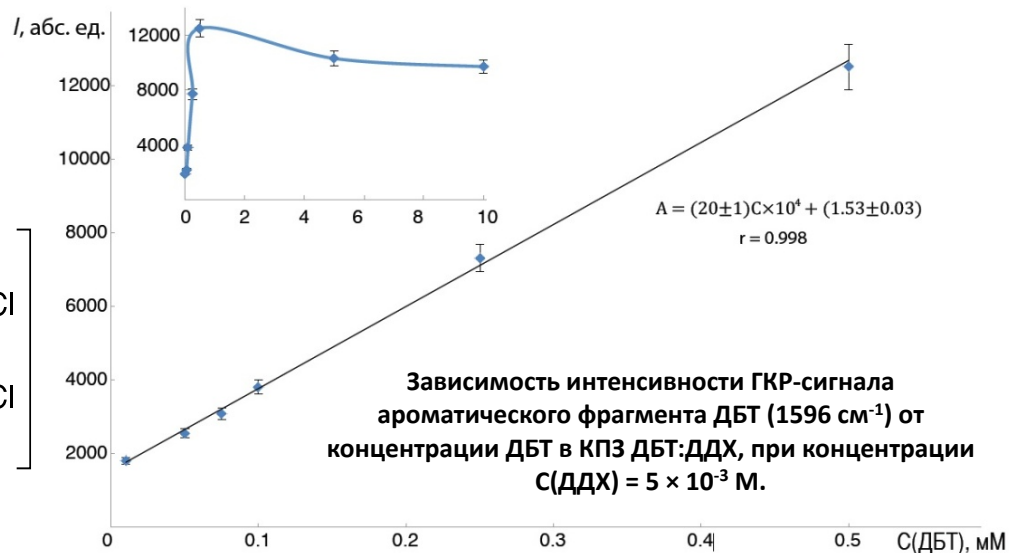
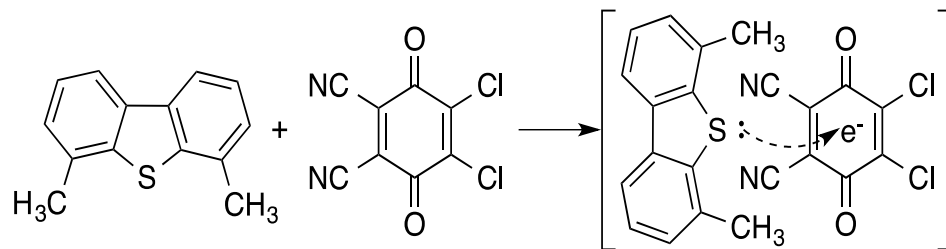
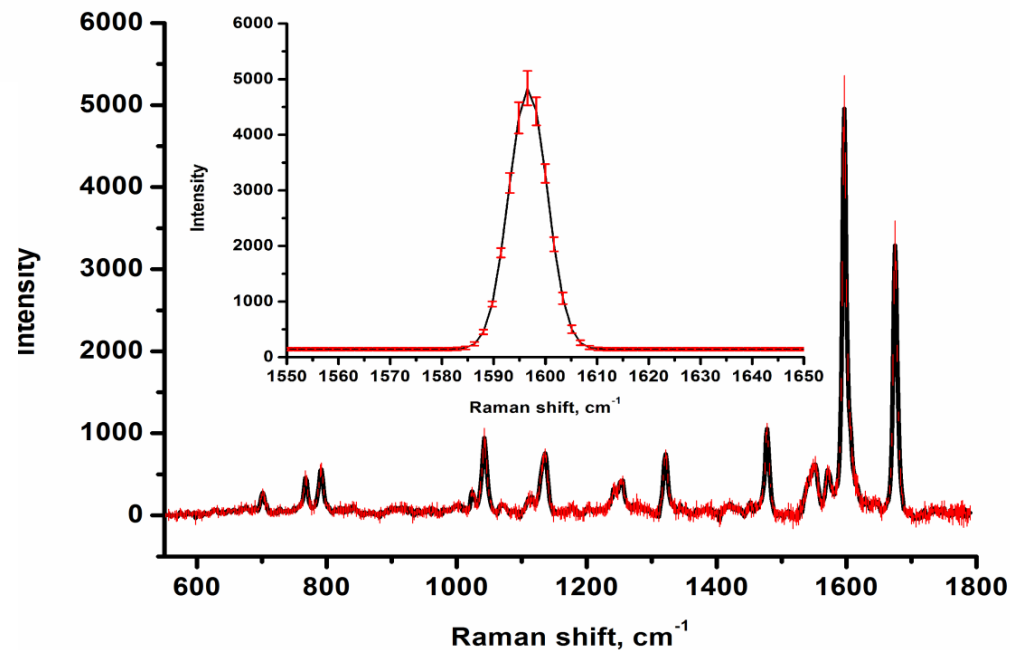
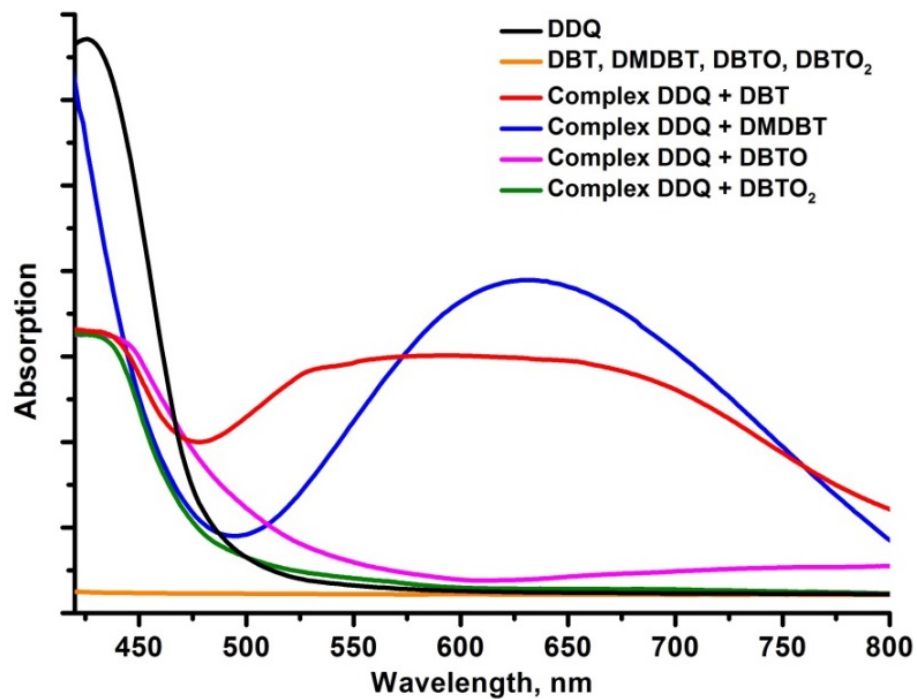


# USSR (UltraSonic Silver Rain)



J.Mater.Chem., 2012; CrystEngComm, 2013; Plasmonics, 2013

# ГКР и комплексы с переносом заряда



Chem. Comm., 2014

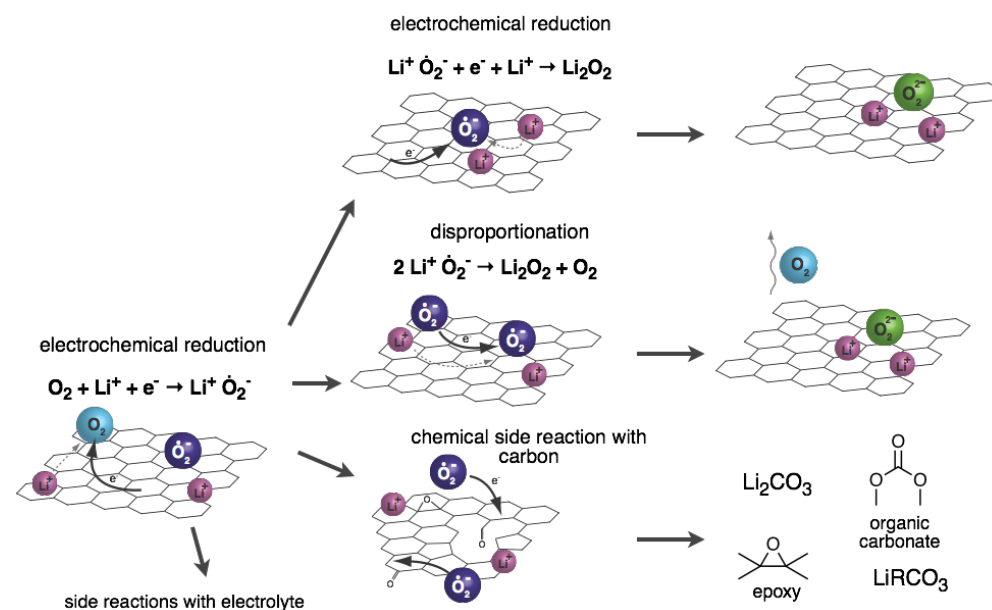
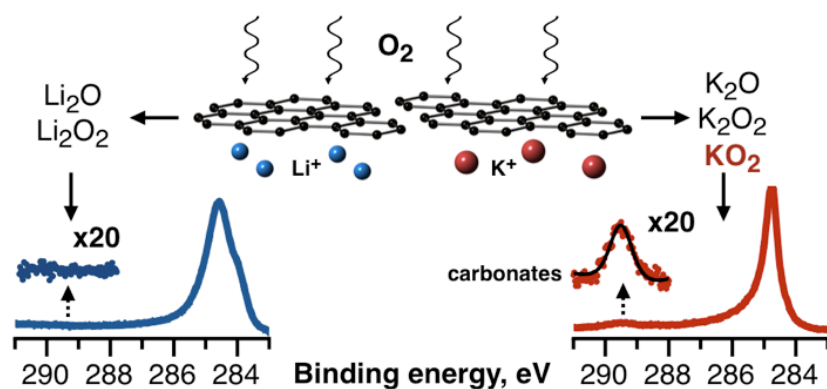


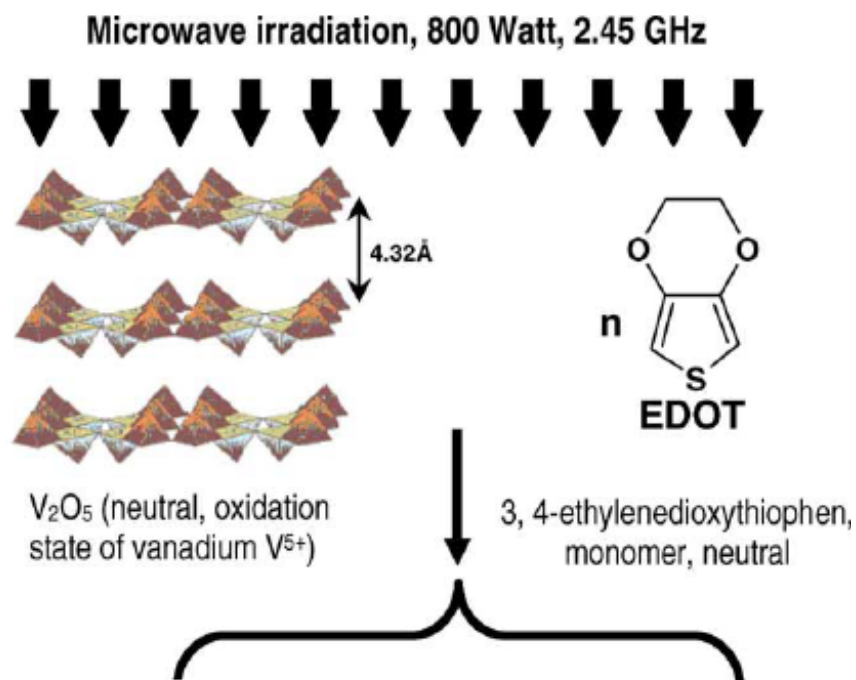
# Электрохимическая энергетика



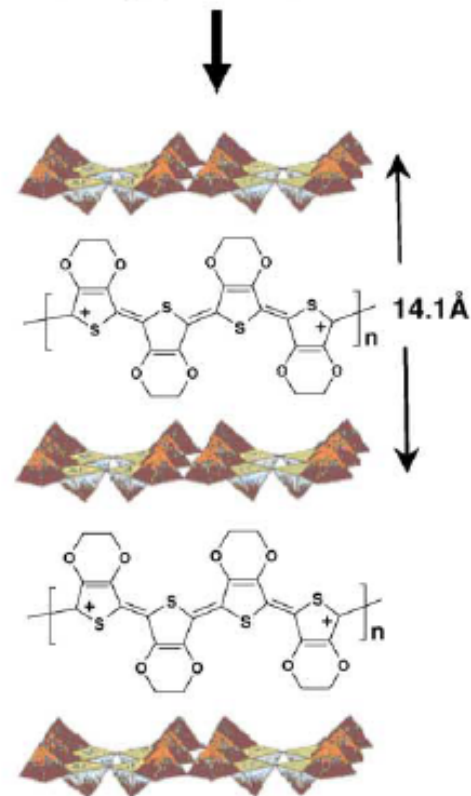
С.Н.С., К.Х.Н.  
Д.М.Иткис и др.

- проблемы создания перезаряжаемых литий-воздушных аккумуляторов,
- разработка высокеемких 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.



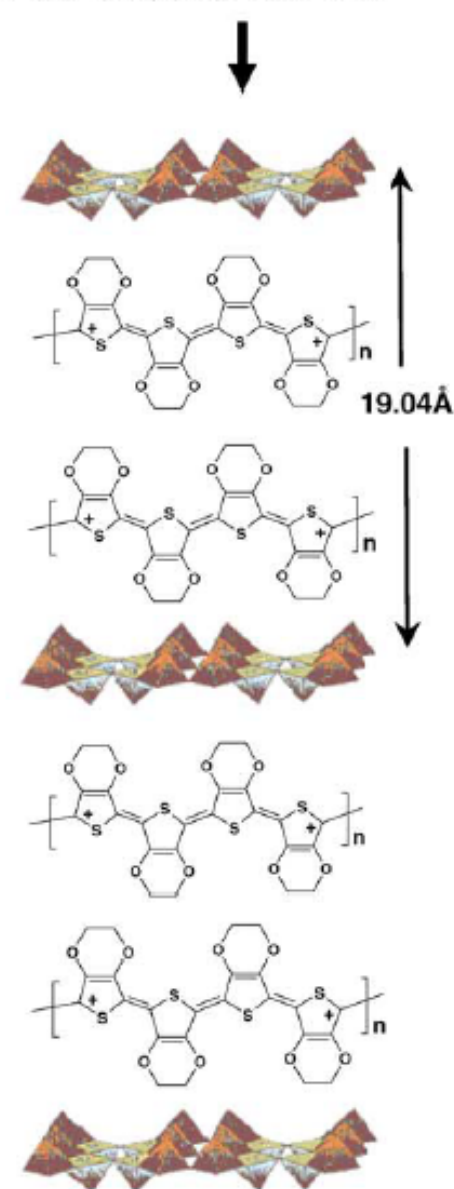


Microwave hydrothermal, 10 min  
EDOT/  $V_2O_5$  molar ratio 0.015



Monolayers of PEDOT nanosheets  
intercalated between  $V_2O_5$  layers,  
Vanadium partially reduced from  $V^{5+}$  to  
 $V^{4+}$  and polymer fully oxidized

Microwave hydrothermal, 10 min  
EDOT/  $V_2O_5$  molar ratio 0.65

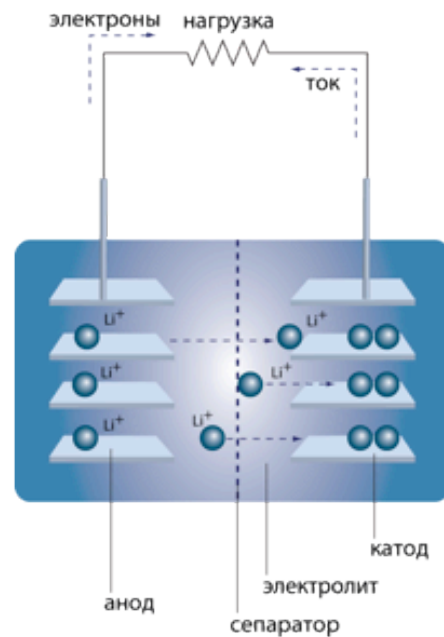


Doublelayer of PEDOT nanosheets  
intercalated between  $V_2O_5$  layers,  
substantial amount of Vanadium reduced  
from  $V^{5+}$  to  $V^{4+}$  and polymer fully oxidized

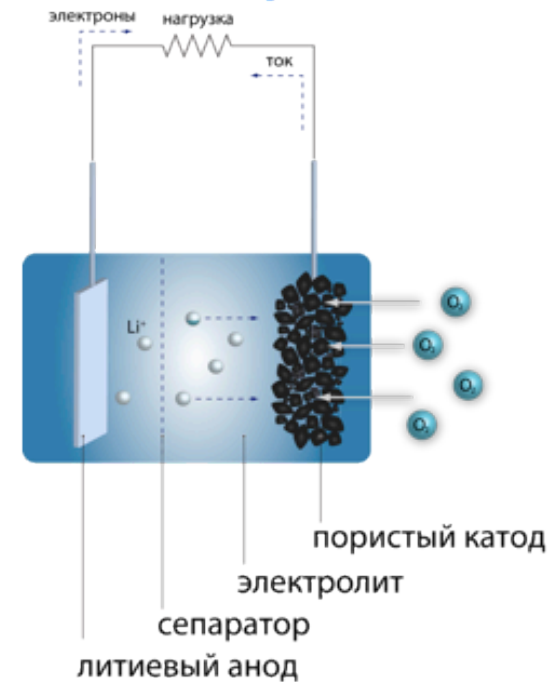
**Повышение проводимости в 1000 раз  
до 0.1 См/см, емкости в 1.5 раза до  
370 мАч/г, напряжения до 3.7 В,  
Термической стабильности до 400°C**



### Литий - Ионные Источники



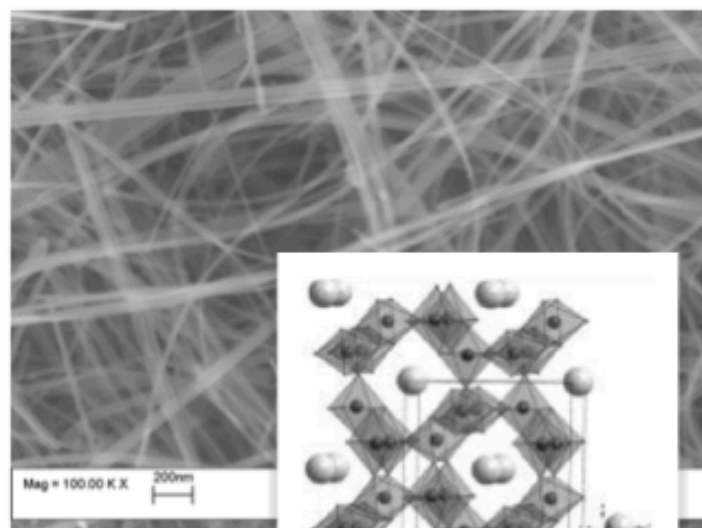
### Литий - Воздушные Источники



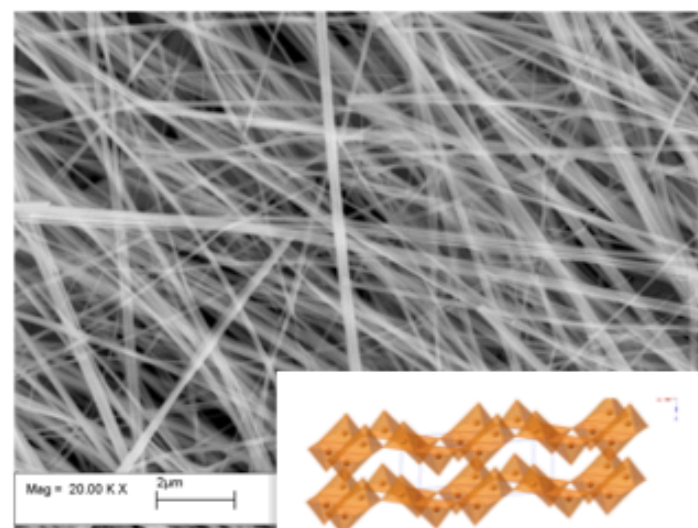
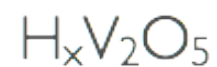
## Преимущества

- Высокое напряжение
- Высокая удельная энергия
- Высокий 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 ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

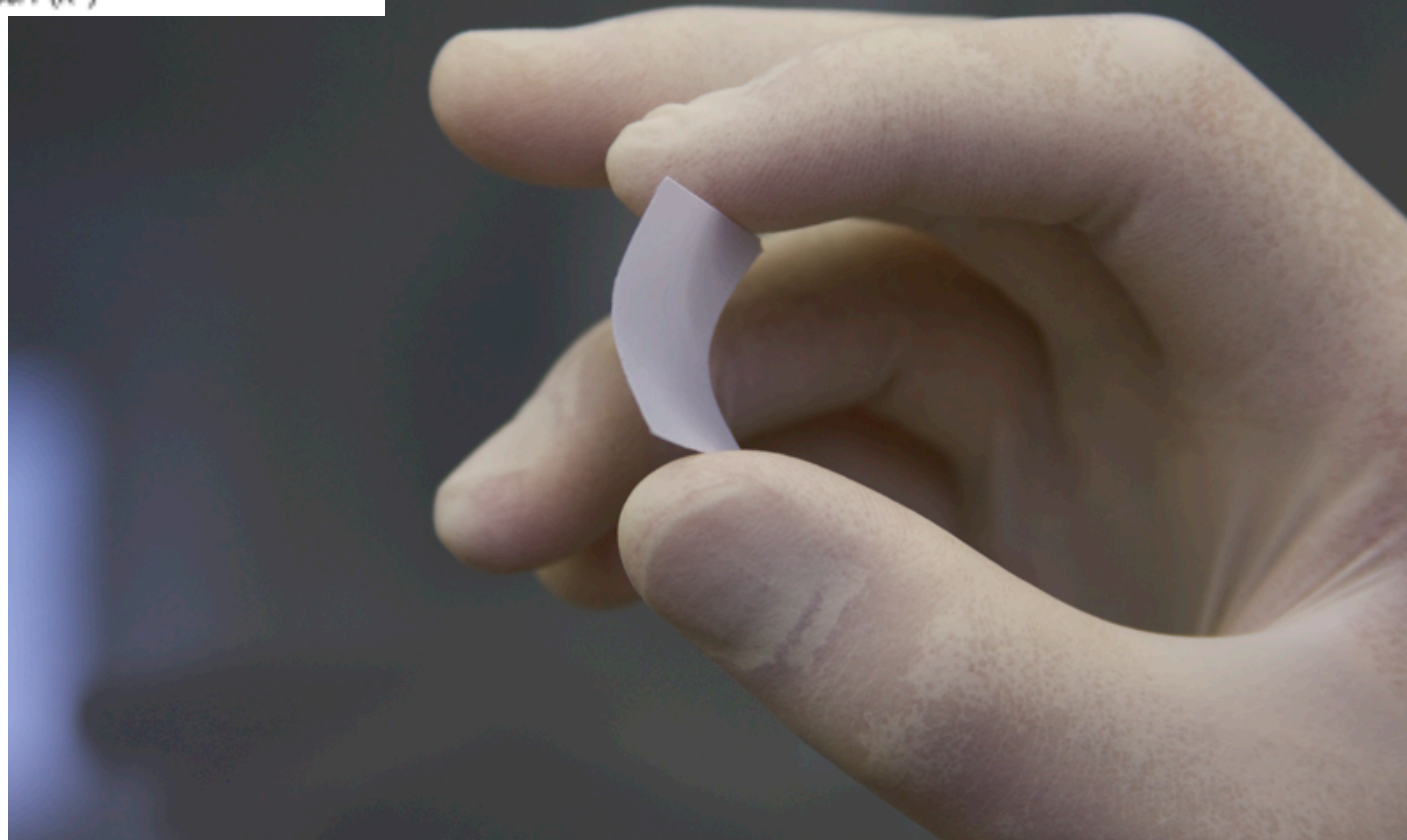
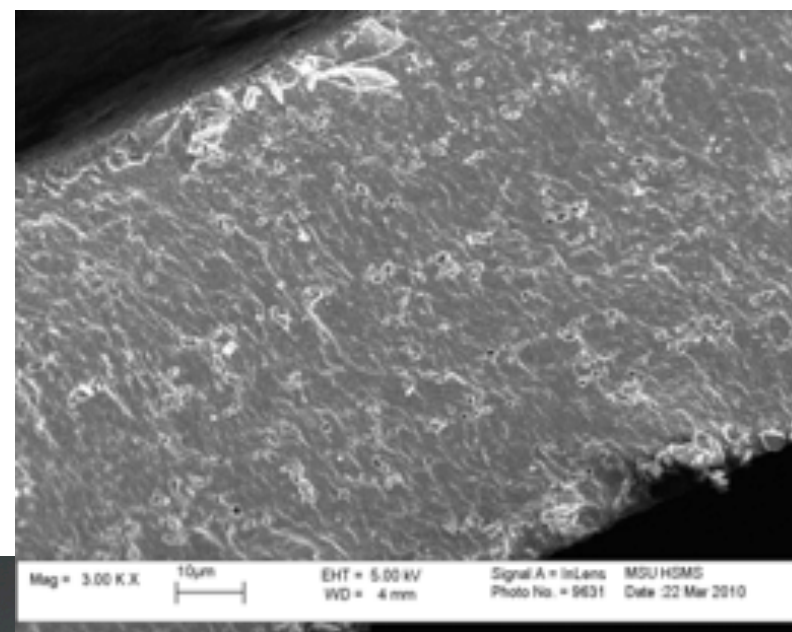
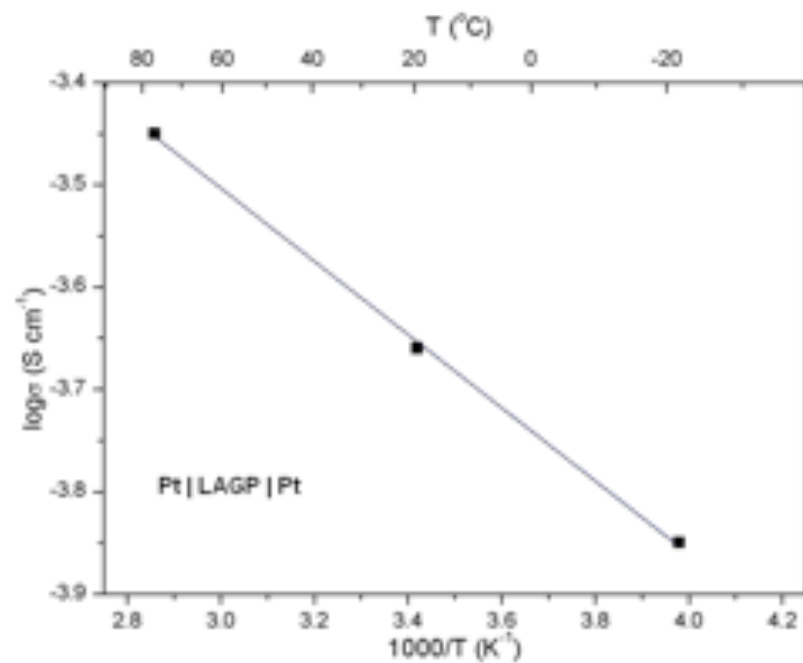


$\text{KMnO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , 180 C, 48ч  
 $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 95C, 20 мин

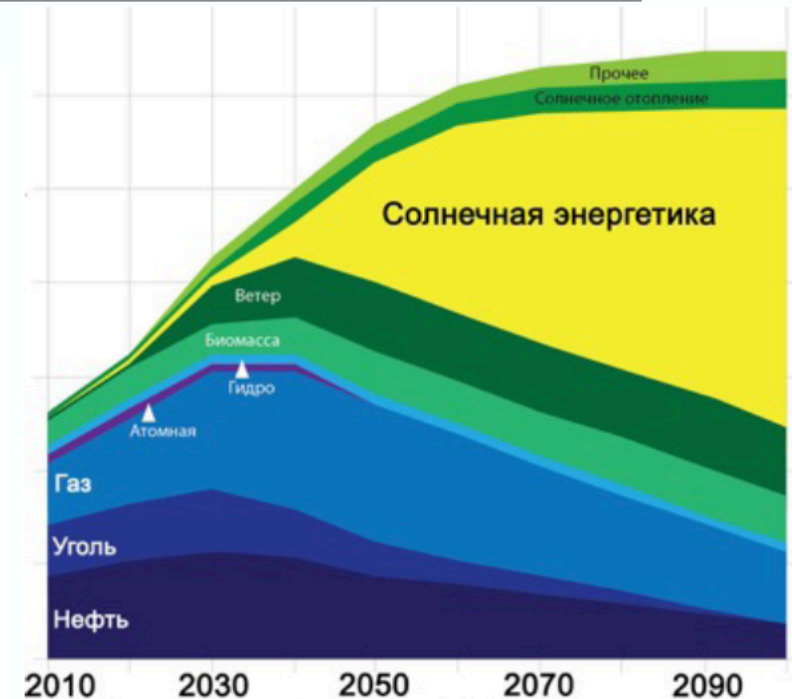
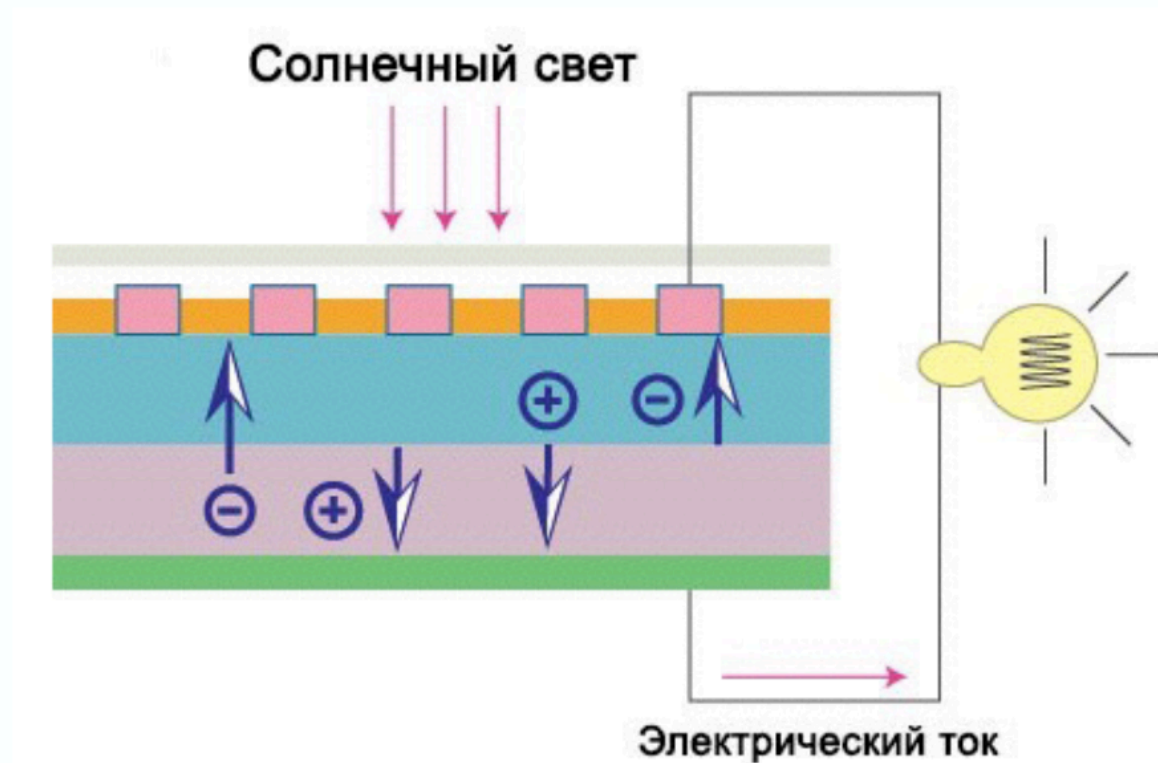


$\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 200 C, 24ч





# 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  
сенситизированные красителем  
солнечные ячейки (ячейки Гретцеля)



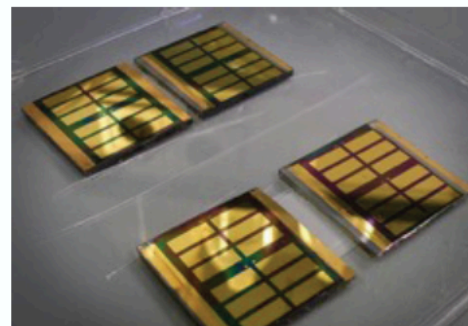
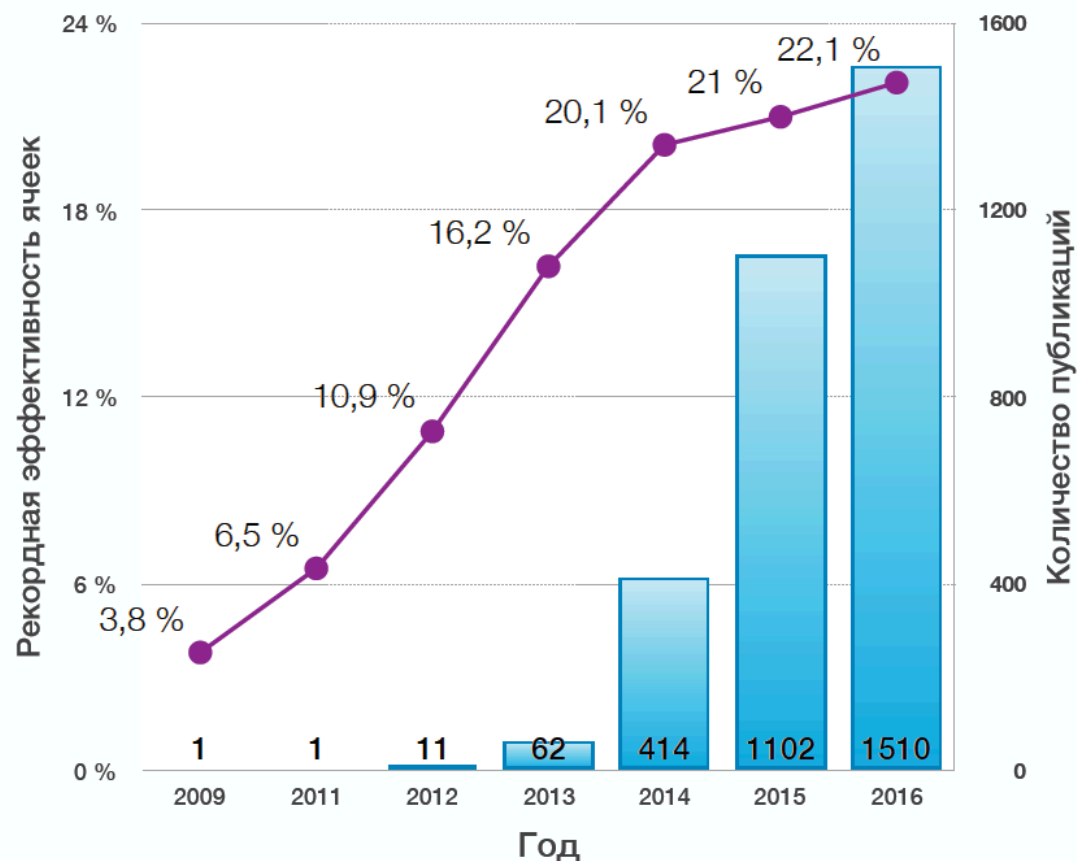
**2009 год**

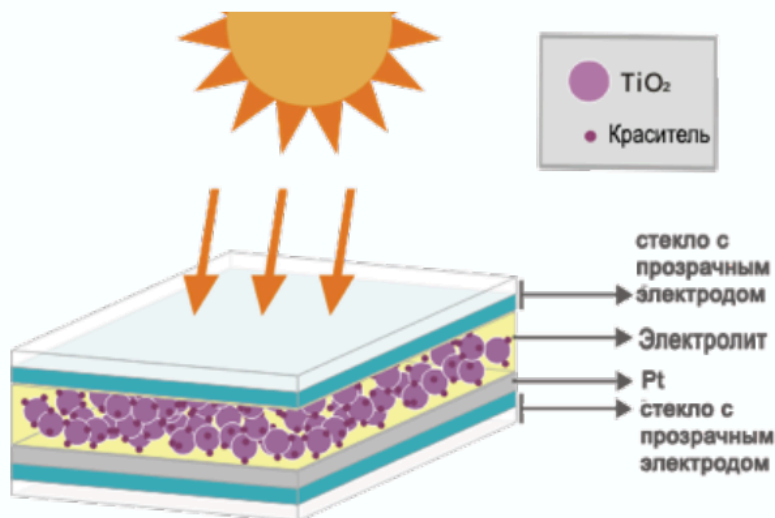
Японский ученый Тсутому Миясака  
заменял органический краситель на  
перовскит в ячейке Гретцеля



**2016 год**

Перовскитные солнечные ячейки  
с рекордной эффективностью 22,1%



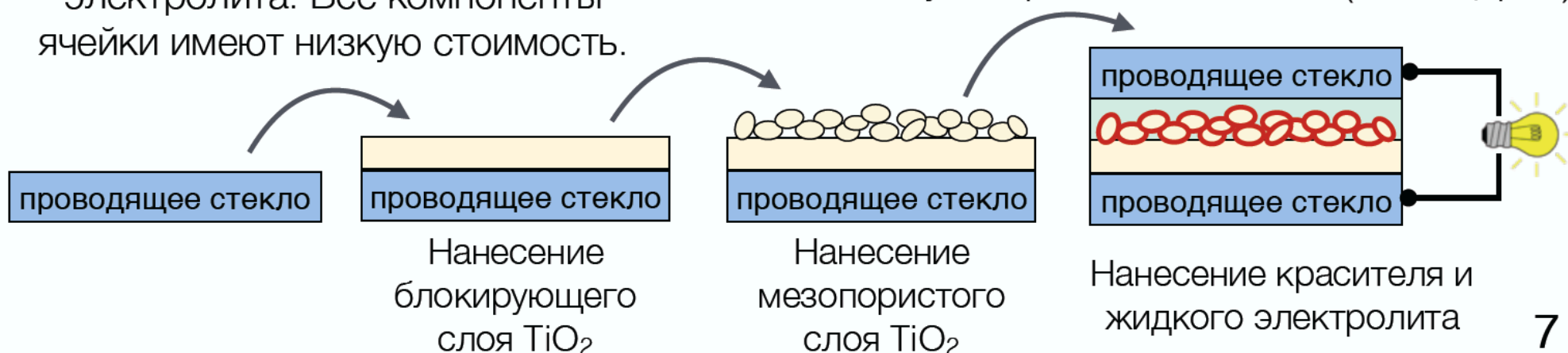


Ячейки Гретцеля состоят из электрон-проводящего материала ( $\text{TiO}_2$ ), органического красителя и дырочно-проводящего жидкого электролита. Все компоненты ячейки имеют низкую стоимость.

Михаэль Гретцель держит в руках панель из сенсibilизированных красителем ячеек

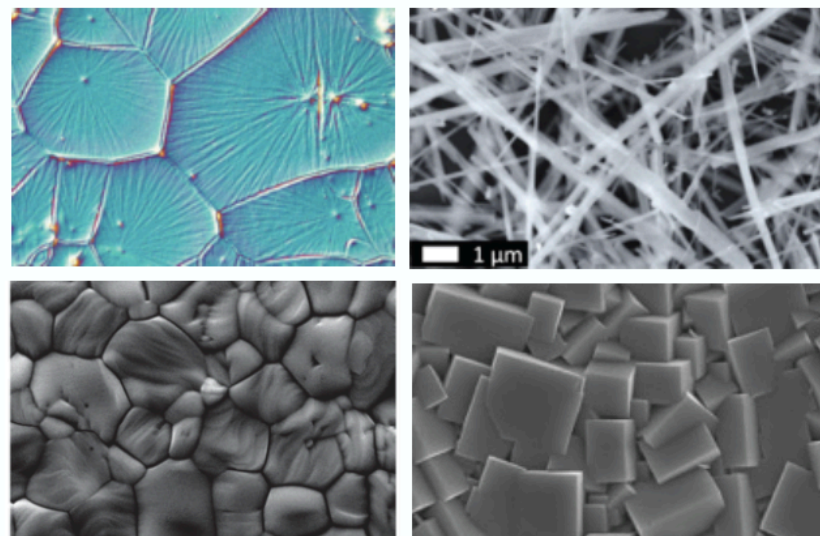
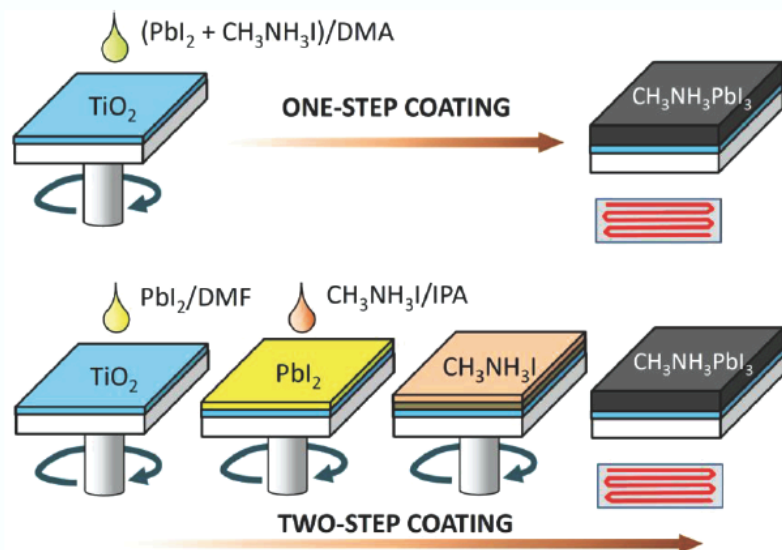
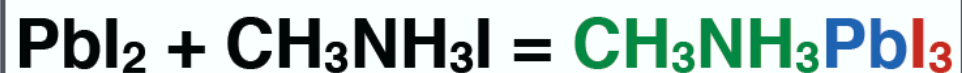
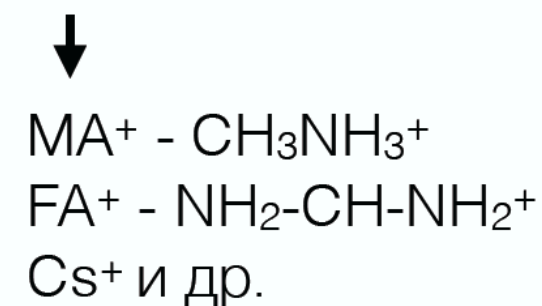
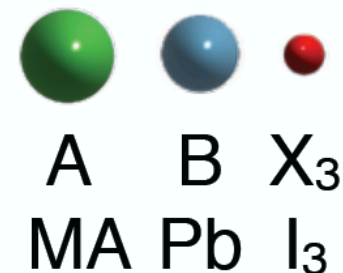
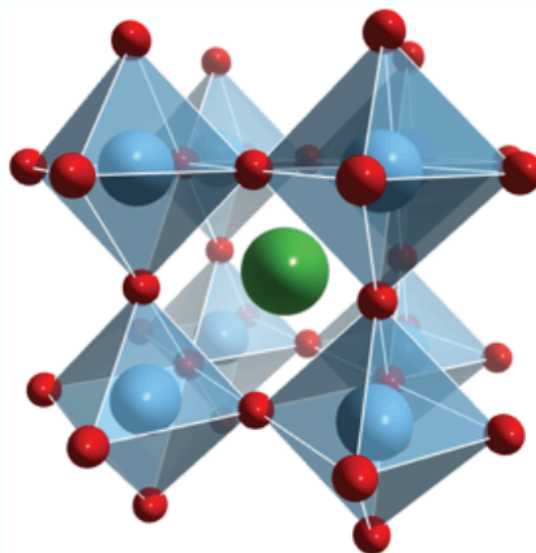


Ячейки Гретцеля установлены на всех окнах в университете Лозанны (Швейцария)





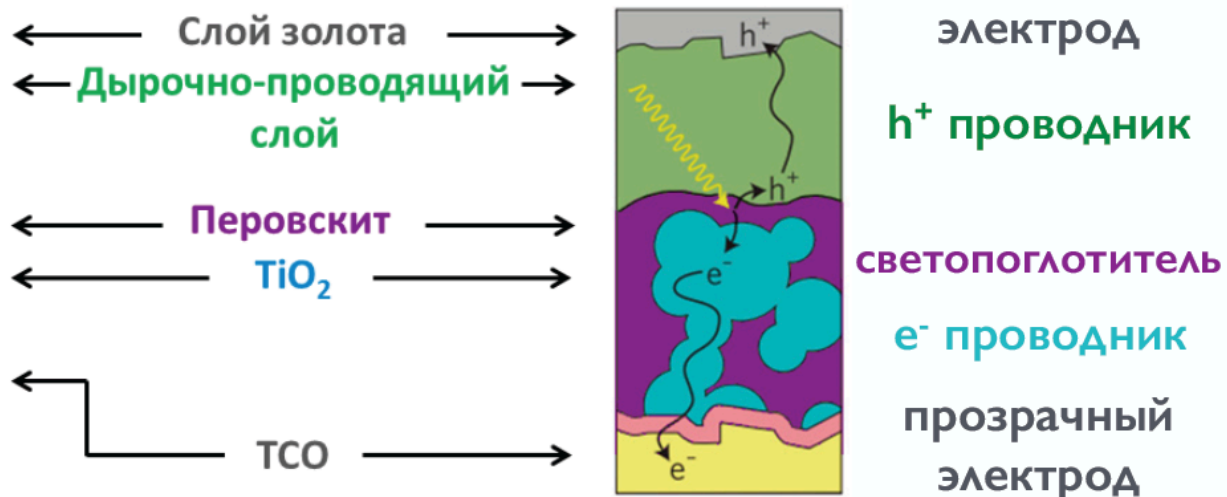
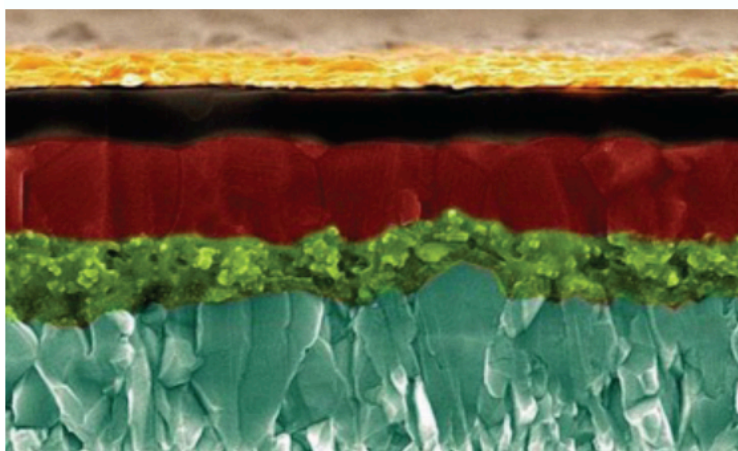
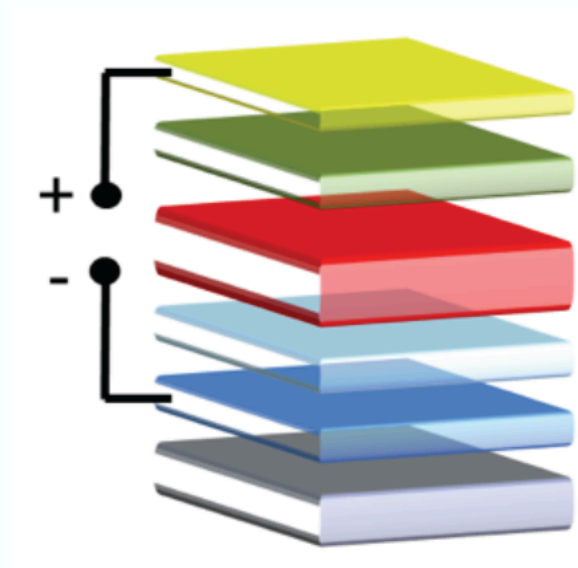
Перовскит - это  
соединение с общей  
формулой  $ABX_3$  и  
характерной  
кристаллической  
структурой



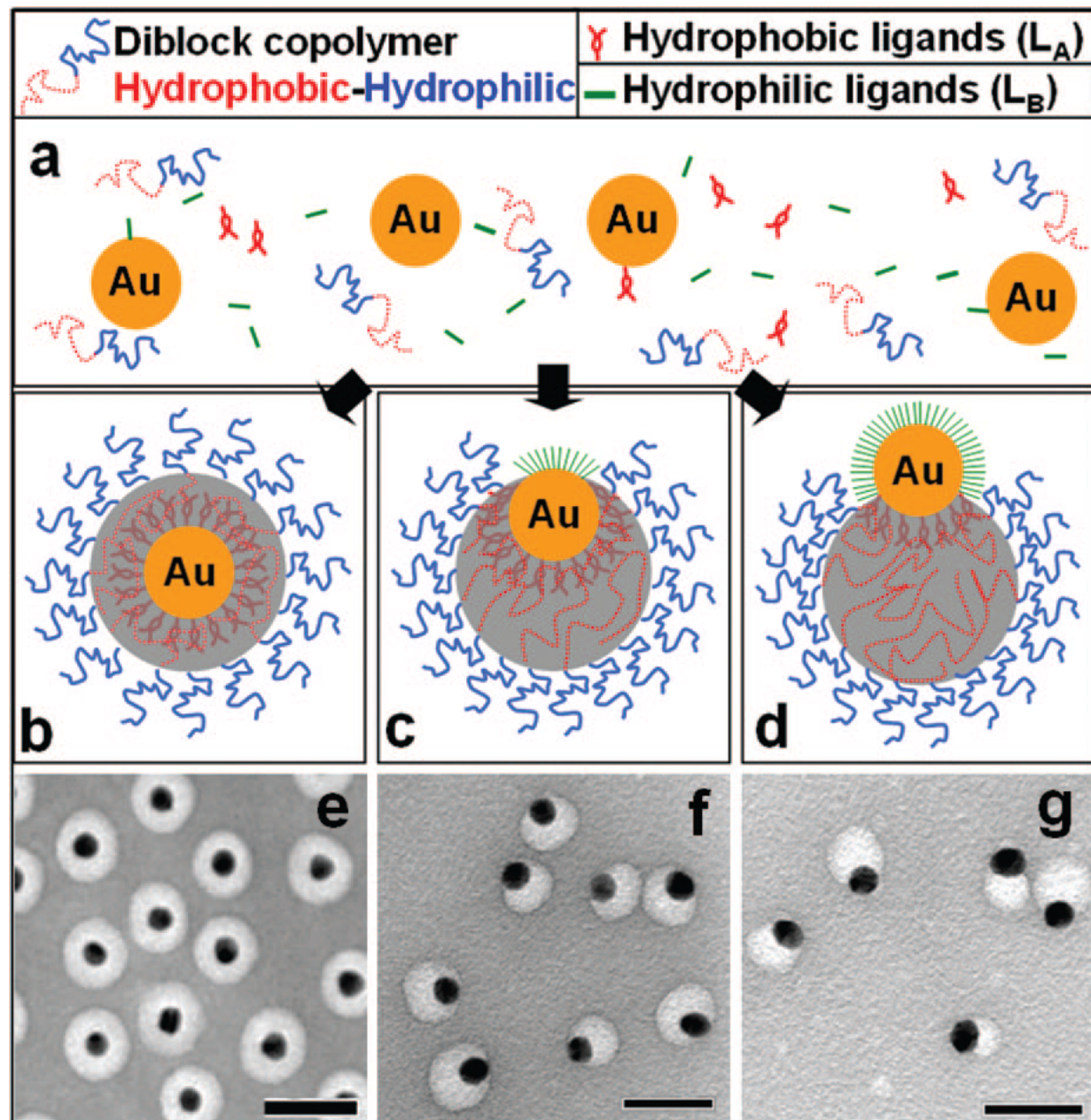
**$h^+$  проводник** - материал, преимущественно проводящий по дыркам

**$e^-$  проводник** - материал, проводящий по электронам

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



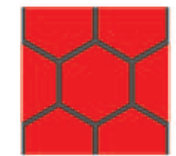
# Золотые частицы - янусы





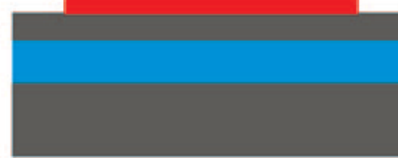
# Кривое зеркало из микрозеркал

- resist
- $\text{SiO}_2$
- Si
- Cr
- Au



(top view)

PR masking



Si etch



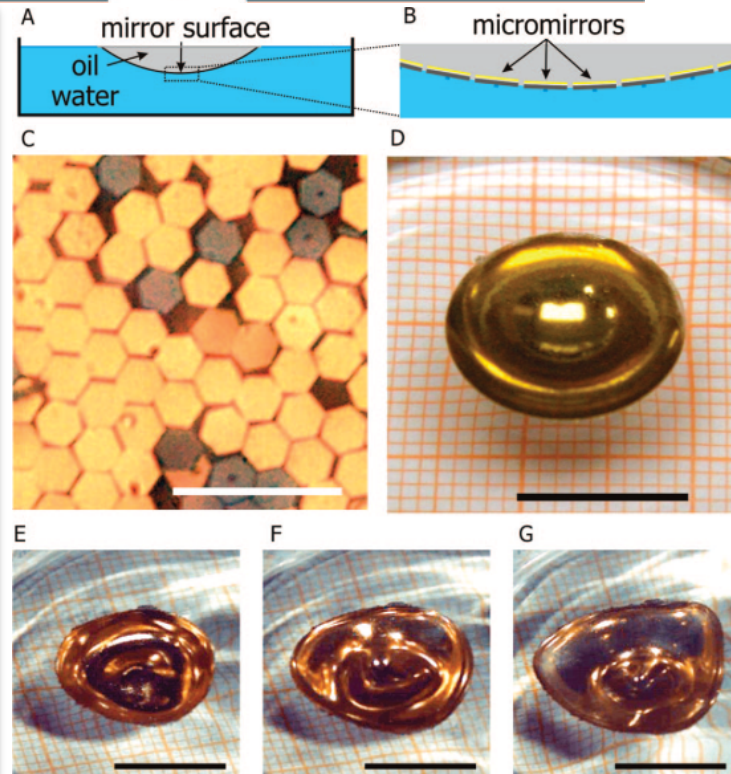
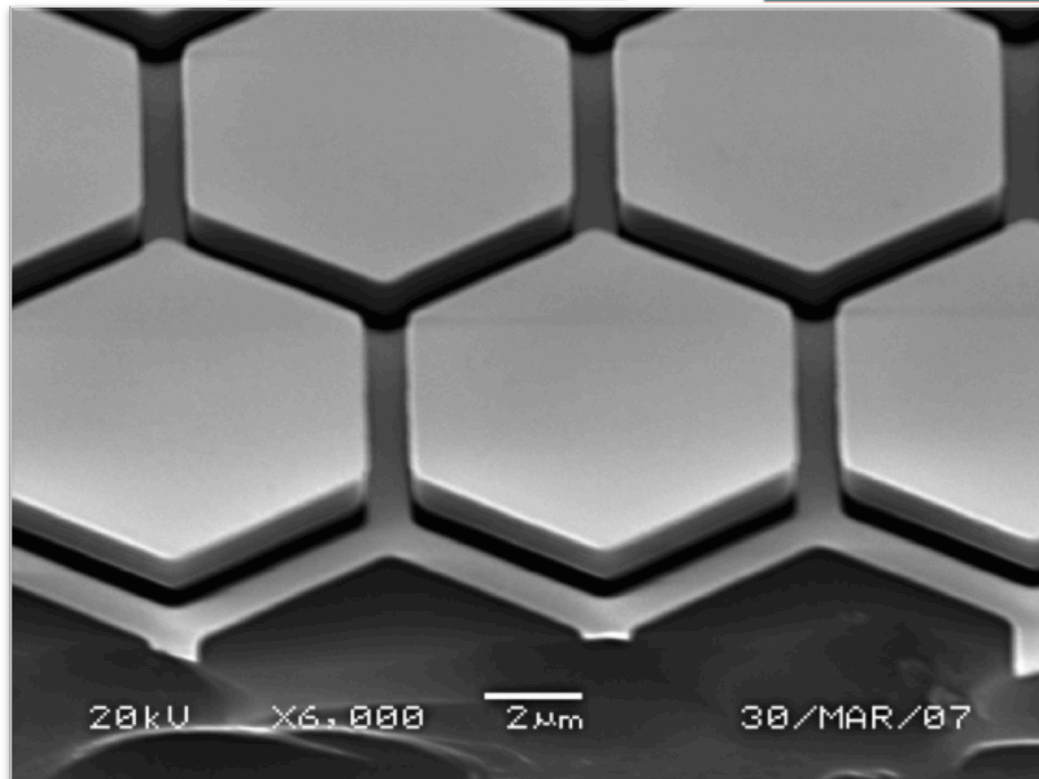
$\text{SiO}_2$  etch



Cr/Au Evaporation



release by sonication



# 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, наноэлектроника
- Новые материалы для электрохимической энергетики
- Биосенсорные системы
- Пористые керамические мембраны, термokatалитические сенсоры
- Полупроводниковые сенсоры
- Неорганические клатраты, термоэлектрические материалы
- Новые комплексные соединения, люминесцентные материалы
- Новые материалы для солнечной энергетики

# Материалы подготовлены:

- В.И. Путляев, Т.В. Сафронова, 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*