

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ



Министерство образования и науки Российской Федерации



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова



Совет по химии Учебно-методического объединения по классическому университетскому образованию



Научный совет по неорганической химии Российской академии наук



Российский фонд фундаментальных исследований

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ И ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТЫ

Председатель:

Лунин В.В., академик РАН
декан химического факультета МГУ

Заместитель Председателя:

Шевельков А.В., д.х.н.
профессор, заведующий кафедрой неорганической химии
химического факультета МГУ

Ученый секретарь:

Ерёмина Е.А., к.х.н.
доцент кафедры неорганической химии химического факультета
МГУ

Члены оргкомитета:

Кузнецов Н.Т., академик РАН
председатель Научного совета по неорганической химии РАН

Цивадзе А.Ю., академик РАН
председатель Менделеевского химического общества

Солнцев К.А., академик РАН
декан факультета наук о материалах МГУ

Гудилин Е.А., член-корр. РАН
профессор химического факультета МГУ

Кузьменко Н.Е., д.х.н.
профессор, зам. декана химического факультета МГУ

Зломанов В.П., д.х.н.
профессор химического факультета МГУ

Григорьев А.Н., к.х.н.
доцент химического факультета МГУ

Бердоносков П.С., к.х.н.
доцент химического факультета МГУ

Панин Р.В., к.х.н.
доцент химического факультета МГУ

Алексеева А.М., к.х.н.
м.н.с. химического факультета МГУ

ГЛУБОКОУВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Подготовка квалифицированных специалистов-химиков мирового уровня — важнейшая задача российского высшего образования. Обобщение опыта использования инновационных технологий в процессе подготовки специалистов-химиков, несомненно, является актуальным.

Неорганическая химия — ключевая дисциплина в процессе подготовки специалистов в области химии, химической технологии и материаловедения. Введение Федеральных государственных образовательных стандартов требует формирования новых подходов к организации учебных планов, образовательных программ и научно-методических приемов их реализации. Новым методам нужно учиться, и лучше приобретать этот опыт, объединяясь, сообщая, помогая друг другу разобраться в особенностях преподавания с учетом новых перемен. Значительно легче это сделать, представив свою позицию коллегам и не опасаясь прежних стереотипов восприятия.

Качество образования определяет всё. Поэтому необходимо сохранить и развивать нашу традиционную систему химического образования.

Актуальным вопросам преподавания химии в высшей школе было посвящено первое Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической и общей химии, организованное в 2011 году Ивановским государственным химико-технологическим университетом. Второе такое совещание проводится Московским государственным университетом имени М. В. Ломоносова 31.10.2013 — 02.11.2013. Оно посвящено памяти академика РАН Ю.Д. Третьякова, который внес неоценимый вклад в развитие неорганической химии и материаловедения.

На совещании будут обсуждаться следующие вопросы:

1. Современная неорганическая химия, ее информационные ресурсы и их реализация в учебном процессе.
2. Инновационные технологии в учебном процессе подготовки бакалавров, магистров и специалистов.
3. Научно-методические аспекты проведения занятий по неорганической и общей химии, организация самостоятельной работы, вопросы текущего и итогового контроля знаний студентов.
4. Проблемы химического образования в школах, филиалах университетов.
5. Роль научных олимпиад в национальной системе химического образования.

Одновременно со вторым Всероссийским совещанием заведующих кафедрами неорганической и общей химии будет проходить Первая Всероссийская Конференция молодых ученых, посвященная решению проблем современной неорганической химии и материаловедения.

Уважаемые участники Совещания!

Искренне рад встрече с Вами и желаю всем плодотворной работы, новых идей и удачи в их осуществлении.

Председатель
оргкомитета
академик РАН



В.В. Лунин

ПРОГРАММА

31 октября, четверг

10-00 — 13-00. Регистрация участников. Вестибюль здания химического факультета МГУ

13-00 — 14-00. Обед. Столовая химического факультета МГУ.

Пленарное заседание I. Аудитория 446 химического факультета МГУ.
Председатели – профессор Шевельков А.В., профессор Зломанов В.П.

14-00 – 14-30. Вступительное слово — декан химического факультета МГУ академик РАН Лунин В.В.

14-30 – 15-00. Роль академика Ю.Д. Третьякова в развитии неорганической химии и материаловедения — чл. корр. РАН, профессор, д.х.н. Гудилин Е.А. (МГУ имени М.В.Ломоносова).

15-00 – 15-30. Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений — профессор, д.х.н. Зломанов В.П. (МГУ имени М.В.Ломоносова).

15-30 – 16-00. Научные олимпиады и их роль в национальной системе химического образования — профессор, д.ф.-м.н. Еремин В.В. (МГУ имени М.В.Ломоносова).

16-00 – 16-30. Использование инновационных технологий при преподавании неорганической химии — доцент, д.х.н. Алёшин В.А., профессор, д.х.н., Казин П.Е. (МГУ имени М.В.Ломоносова).

16-30 — 17-00. Перерыв. Чай, кофе. Центральный холл 2 этажа химического факультета МГУ.

17-00 – 17-15. Рябухин Ю.И. (Астраханский государственный технический университет). Вклад В.И. Вернадского в науку и образование. К 150-летию со дня рождения выдающегося естествоиспытателя, мыслителя и общественного деятеля.

17-15 – 17-30. Таланов В.М. (Южно-Российский государственный технический университет, Новочеркасск). Линия В.И. Вернадского – Ю.А. Жданова в истории университетского образования.

17-30 – 17-45. Румянцев Е.В., Захаров А.Г. (Ивановский государственный химико-технологический университет). Технологии реализации компетентностно-ориентированного подхода при изучении неорганической химии.

17-45 – 18-00. Кузнецова И.В., Хмелев С.С. (Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского). ФГОС и социум: внутренние противоречия в подготовке компетентных химиков.

18-00 – 18-15. Ивашкевич А.Н. (Московский государственный областной социально-гуманитарный институт). Некоторые особенности системного преподавания химии.

18-15 – 18-30. Еремина Е.А., Дроздов А.А., Шевельков А.В., Еремин В.В., Гудилин Е.А., Третьяков Ю.Д. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Олимпиада "Нанотехнологии – прорыв в будущее" – инновационный образовательный проект МГУ имени М.В. Ломоносова: Интеллектуальный форум, «Простой» химический эксперимент.

18-30 –18-45. Казин П.Е., Добрынина Н.А., Макаревич А.М., Зломанов В.П. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Особенности контроля качества знаний студентов 1 курса ФФХИ МГУ по дисциплине «Неорганическая химия».

18-45 – 19-00. Сибиркин А.А. (Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского). Реализация основных дидактических принципов при составлении рабочих учебных планов по направлению подготовки «Химия».

19-00 – 19-15. Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Лисов Н.И., Калмыкова О.Ю. (Самарский государственный технический университет). Формирование содержания учебника по неорганической химии для студентов технического ВУЗа.

1 ноября, пятница

10-00 – 11-30 - Экскурсия в Музей землеведения МГУ. Сбор в 9-40 около центрального лифтового холла главного здания МГУ, лифт на 28 этаж, в Музей землеведения.

Пленарное заседание II. Аудитория 446 химического факультета МГУ. Председатель - чл. корр. РАН, профессор Гудилин Е.А.

12-00 – 12-15. Барбин Н.М., Вискова Е.Г. (Уральский государственный аграрный университет). Профессионально-ориентированный подход при преподавании химии бакалаврам по техносферной безопасности.

12-15 – 12-30. Рябухин Ю.И., Огородникова Н.П. (Астраханский государственный технический университет). Модульное обучение студентов геологического профиля по дисциплинам "Химия" и "Геохимия".

12-30 – 12-45. Сутягин А.А. (Челябинский государственный педагогический университет). Формирование профессиональных компетенций эколога при преподавании курса «Химия».

12-45 – 13-00. Бердоносков П.С., Долженко В.Д., Зломанов В.П., Знаменков К.О., Истомина С.Я., Морозов И.В., Один И.Н., Панин Р.В., Спиридонов Ф.М. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Пятилетний опыт преподавания курса неорганической химии на Химическом факультете Бакинского Филиала МГУ.

13-00 – 13-15. Амиров Р.Р., Улахович Н.А., Кутырева М.П., Мустафина А.Р. (Казанский (Приволжский) Федеральный Университет). Взаимодействие «университет – школа» и

«университет – институт РАН» как основа повышения качества подготовки специалистов.

13-15 – 13-30. Григорьев А.Н., Морозов И.В., Шевельков А.В. (МГУ имени М.В.Ломоносова). О работе кафедры неорганической химии со школьниками.

13-30 — 14-30. Обед. Столовая химического факультета МГУ.

13-30 — 18-30. Первая Всероссийская конференция молодых ученых «Современная неорганическая химия в ВУЗах России»

1. Чувашова И.Г., Баранчиков А.Е., Ванецев А.С., Копица Г.П., Gutsche Al. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Получение гидроксокарбоната иттрия и твердых растворов на его основе с заданной микро- и мезоструктурой.

2. Щукин А.Е. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Химическое осаждение из газовой фазы с-ориентированных пленок ВТСП 2-го поколения.

3. Федотов С.С., Дрожжин О.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Новые катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов переходных элементов.

4. Воробьева Н. А. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Нанокристаллический ZnO(Ga).

5. Колчина Л.М., Мазо Г.Н. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Высокотемпературные свойства слоистых купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$).

6. Бабюк А.В., Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. (Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ) 3D компьютерные модели $T - x - y$ -диаграмм Mo – Zr – V, Ti – C – V, Ti – Ir – Ru со сменой типа трехфазных превращений.

7. Сенотрусова Е.И., Луцык В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. (Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ) 3D модели $T - x - y$ -диаграмм для бессвинцовых припоев.

8. Спесивцев Н.А., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Дедов А.Г. (Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина). Фазовый состав и структура мезопористых аморфных материалов на основе диоксида кремния и кобальта.

9. Syngrapova T.B., Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Parfenova M.D. (Buryat State University, Ulan-Ude). Fluoride materials for fuel and cooling systems of the IV generation reactor.

10. Гофтман В.В., Сперанская Е.С., Горячева И.Ю. (Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского). Квантовые точки на основе CdSe: синтез, модификация поверхности, перспективы применения.

11. Япрынцева А.Д. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Воздействие ультразвука на структуру аморфного гидратированного диоксида циркония.

12. Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Термическая стабильность пленок анодного оксида алюминия.
13. Ильясов Ф.К., Булатов М.Ф. (Астраханский государственный университет). Исследование теплопроводящих свойств мультиграфена.
14. Огородникова Н.П. (Астраханский государственный технический университет). Координационные соединения марганца, железа, меди и цинка с аминокислотами.
15. Массалимов И.А., Зайнитдинова Р. М., Шайнурова А.Р. (Башкирский государственный университет). Неорганические полисульфиды – перспективные источники биологически активных наночастиц серы.
16. Osokina A.N., Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Lamueva M.V. (Buryat State University, Ulan-Ude). Liquid immiscibility gap technology within the ternary systems.
17. Куриленко К.А. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Синтез катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ для литий-ионных аккумуляторов.
18. Тябликов О.А. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Структура и магнитные свойства новых членов гомологического ряда $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n-2}$.
19. Курносов Н.М. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Синтез, структура и свойства новых комплексов 3d-металлов с N-донорными лигандами, содержащими пиразольный фрагмент.

Пленарное заседание III. Большая химическая аудитория химического факультета МГУ. Председатель – доцент, к.х.н. А.Н. Григорьев.

- 15-30 – 16-30.** Современный неорганический синтез — лекция с демонстрациями заведующего кафедрой неорганической химии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова профессора, д.х.н. Шевелькова А.В.
- 16-30 – 16-45.** Жиров А.И., Брылев О.А. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Особенности преподавания неорганической химии на факультете наук о материалах МГУ.
- 16-45 – 17-00.** Кнотько А.В., Гаршев А.В., Путляев В.И. (МГУ имени М.В.Ломоносова). Обучение магистрантов и студентов старших курсов современным методам и приборам диагностики неорганических веществ и материалов (на примере факультета наук о материалах МГУ).
- 17-00 – 17-15.** Сырбу С.А., Кустова Т.П. (Ивановский государственный университет). Сетевое взаимодействие ВУЗ – школа: из опыта работы профильной школы «Химия для любознательных».
- 17-15 – 17-30.** Миронович Л.М. (Юго-Западный государственный университет, Курск). Роль преподавателя ВУЗа во взаимодействии со средней школой.
- 17-30 – 17-45.** Артамонова И.В., Забенькина Е.О. (Университет Машиностроения). Развитие диалектического мышления на основе технологии проблемного обучения у учащихся в системе школа – ВУЗ, на примере ЦО №1601 и Университета машиностроения.

17-45 – 18-00. Луцик В.И., Соболев А.Е. (Тверской государственный технический университет). Формирование естественнонаучного мировоззрения в системе непрерывного химического образования «школа – ВУЗ».

18-00 – 18-30. Заключительное заседание. Принятие решения.

18-30 – 21-00. Товарищеский ужин. Столовая химического факультета МГУ.

2 ноября, суббота

Знакомство с кафедрой неорганической химии Химического факультета МГУ. Ответственный – профессор Шевельков А.В.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Жизнь и творчество академика Ю.Д. Третьякова

Е. А. Гудилин^{1,2,*}, Е. А. Еремина¹, А. В. Григорьева², А. Р. Кауль¹, А. В. Лукашин^{1,2},
Ю. Г. Метлин¹, В. И. Путляев^{1,2}, О. А. Шляхтин¹

¹ Химический факультет, ² Факультет наук о материалах,
Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия, тел.
+7 (495) 939 46 09, факс +7 (495) 939 09 98, эл. почта goodilin@gmail.com

Научные труды Юрия Дмитриевича и его научной школы охватили практически все материаловедческие революции последних десятилетий. Ферриты и электротехника, ионные проводники и химическая термодинамика материалов, высокотемпературные сверхпроводники и будущее энергетики, материалы с колоссальным магнетосопротивлением, нанокompозиты для электроники и хранения информации, фотонные кристаллы, биоматериалы, новые химические источники тока.

Одновременно с разработкой основ «химических» методов гомогенизации Ю.Д. Третьяков уделял большое внимание фундаментальным термохимическим и термодинамическим исследованиям, в основу которых были положены представления о ферритах как о фазах переменного состава с широкими областями катионной и анионной (кислородной) нестехиометрии. Имя Ю.Д. Третьякова неразрывно связано с развитием криохимического метода получения веществ и материалов. Ю.Д. Третьяков приложил много усилий, чтобы криохимическая технология из лабораторного синтетического приема перешла в реальное технологическое производство.

В 1986 году, когда швейцарские физики А. Мюллер и Д. Беднорц, ставшие Нобелевскими лауреатами, открыли новый класс оксидных соединений, обладающих свойствами высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), благодаря усилиям Ю.Д.Третьякова Химический факультет МГУ становится организацией, координирующей второй раздел национальной программы по исследованию ВТСП «Химия и технология». В результате выполнения цикла исследований по ВТСП были разработаны оптимальные условия получения ВТСП материалов, построены Р-Т-х диаграммы, что позволило получить большое количество качественных образцов для физических измерений. В это время были проведены исследования кислородной нестехиометрии образцов, развиты расплавные методы получения ВТСП, без которых невозможно получение материалов с высокими значениями транспортного критического тока. При разработке этой проблемы получила дальнейшее развитие концепция о существовании в твердофазных материалах трех иерархических уровней структуры (микро-, мезо- и макроструктуры).

В последние годы основные достижения академика Ю.Д. Третьякова самым непосредственным образом связаны с развитием неорганической химии и современного фундаментального материаловедения в приложении к разработке новых методов получения и анализа важнейших классов наноматериалов и биоматериалов. Ю.Д. Третьяков выступил в роли создателя одной из крупных российских научных школ в этом направлении на базе МГУ имени М.В. Ломоносова, а также в качестве общественно-политического деятеля, способствовавшего развитию нанотехнологий в нашей стране.

Одним из основных и самых значимых достижений Ю.Д. Третьякова как в социальном, общественном, так, в конечном итоге, и научном плане стало создание в 1991 году нового междисциплинарного подразделения МГУ — Высшего колледжа наук о материалах, преобразованного в Факультет наук о материалах (ФНМ). Появление нового факультета на базе классических химического, физического и механико-математического факультетов позволило основать подразделение, которое выпускает материаловедов-исследователей с фундаментальной университетской подготовкой. С 1991 года Ю.Д. Третьяков является деканом ФНМ, одновременно с этим он является заведующим кафедрой неорганической химии (с 1988 года) и лабораторией неорганического

материаловедения МГУ имени М.В. Ломоносова, заведующим лабораторией химической синергетики ИОНХ РАН (с 1994 года).

Творческая активность Ю.Д. Третьякова многогранна. Он являлся председателем Диссертационного совета Д 501.001.51 и активно работал в Диссертационном совете Д 501.002.05 в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Ю.Д. Третьяков являлся членом ряда Учёных Советов МГУ, ИОНХ РАН, ИФХЭ РАН, ИМЕТ РАН, редактором и членом редколлегий российских и зарубежных научных журналов, среди которых «Журнал неорганической химии», «Неорганические материалы», «Материаловедение», «Успехи химии», «Journal of Solid State Chemistry», «Ceramics International». Ю.Д. Третьяков возглавлял оргкомитеты Международного симпозиума по высокотемпературным сверхпроводникам и Всероссийского семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении». Он являлся также членом общественного экспертного совета при Председателях Государственной Думы и Федерального собрания РФ, членом Европейской академии наук, Международной академии керамики, Международной академии наук Высшей школы и ряда других зарубежных и международных академий. Ю.Д. Третьяков — основатель Российского общества материаловедов, первый президент и почетный член Нанотехнологического общества России.

Юрий Дмитриевич Третьяков вел активную педагогическую деятельность. Он организовал ежегодную школу по неорганической химии для студентов, аспирантов и молодых ученых. Третьяков Ю.Д. читал лекции для студентов I курса Химического факультета по курсу «Неорганическая химия», по спецкурсу «Инженерия функциональных материалов» (для студентов 5-ого курса химфака и ФНМ МГУ) и курсу «Введение в материаловедение» (для студентов 1-ого курса ФНМ). Среди его учеников свыше 80 кандидатов и докторов наук. При его участии издано более 10 учебно-методических пособий и учебников по неорганической химии, учебное пособие «Функциональные наноматериалы». Ю.Д. Третьяков является автором свыше 600 научных трудов, в т.ч. многих монографий, научных обзоров, учебников и учебных пособий по неорганической химии, химии твёрдого тела, химии и технологии неорганических материалов, имеет более 60 патентов и авторских свидетельств. За многочисленные заслуги в различных сферах науки и образования Ю.Д. Третьякову были присуждены Демидовская премия в области химии за выдающийся вклад в развитие современного материаловедения, Госпремия РФ в области науки, премия и золотая медаль имени Н.С. Курнакова РАН, премии (дважды) Правительства РФ в области образования.

Нестехиометрия и реакционная способность неорганических соединений.

В.П. Зломанов

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова;

E-mail: zlomanov@inorg.chem.msu.ru

Важнейшая задача неорганической химии и материаловедения – получение веществ с заданным составом, структурой, а следовательно, и свойствами. Химия – наука о превращении веществ.

Что такое вещество и его превращение? **Вещество** – совокупность взаимодействующих частиц, которая характеризуется составом, структурой, типом химической связи и размером частиц.

Состав – виды частиц [(атомы, ионы, координационные многогранники (полиэдры)], из которых построено вещество. Частицы, образующие вещество, называют составляющими. Если концентрации n составляющих связаны m независимыми уравнениями, то $k = n - m$, где k – *независимые составляющие*, или просто **компоненты**. Количественное соотношение между компонентами характеризуется стехиометрией или отклонением от стехиометрии. Твердое химическое соединение растворяет в себе некоторое количество компонентов и существует как твердый раствор в некоторой концентрационной области, называемой областью гомогенности, или нестехиометрии. **Стехиометрическим** называют такой состав твердого химического соединения A_aB_b , где a и b – простые целые числа, который подчиняется закону кратных отношений. Величину области гомогенности характеризуют **отклонением от стехиометрии**. Отклонение от стехиометрии (Δ), или кратко нестехиометрию, определяют как разность между отношением числа неметаллических атомов B к числу металлических атомов A в реальном $A_aB_{b+\delta}$ ($\delta \neq 0$) и стехиометрическом A_aB_b кристаллах:
$$\Delta = \frac{b + \delta}{a} - \frac{b}{a} = \frac{\delta}{a}$$
. Нестехиометрия обусловлена дефектами, которые определяют кристаллохимическую и энергетическую структуру, а следовательно, и физические и химические свойства вещества.

Структура – некоторое упорядоченное размещение в пространстве частиц, образующих вещество. **Химическая связь** – силы, связывающие частицы между собой. **Размер частиц** – влияет на энергию их взаимодействия. В нанометровом диапазоне (1–100 нм) становится возможным формирование принципиально новых физических и химических свойств вещества.

Превращение вещества – это изменение одной или нескольких его характеристик (признаков). Оно может быть описано в рамках химической термодинамики и химической кинетики. В первом случае на основе законов химического равновесия рассматривается возможность протекания процессов, связанных с изменением энергии (dU) в форме передачи теплоты (δQ) и совершения работы (δA) в том числе и «химической работы» по превращению одного вещества в другое: $dU = \delta Q - \delta A$.

Химическая кинетика изучает закономерности протекания процессов во времени. На основании термодинамических и кинетических данных можно оптимизировать условия направленного синтеза нестехиометрических соединений с заданными составом, структурой и свойствами.

Реакционная способность нестехиометрических соединений связана с химическими реакциями как внутри твердых фаз (фазовые переходы первого и второго рода), так и с межфазовыми (твердое – твердое, твердое – газ, твердое – жидкость) реакциями. Скорость таких реакций существенным образом зависит от дефектного состава, обусловленного нестехиометрией. В связи с развитием микроэлектроники и наноматериалов возникают вопросы уточнения представлений о нестехиометрии, дефектах, их влиянии на электрохимические и каталитические процессы, фазовые переходы, критерии однородности вещества и т.д.

Научные олимпиады и их роль в национальной системе химического образования

В.В. Еремин

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

Олимпиады по химии в нашей стране имеют долгую и славную историю – они появились в Москве и Ленинграде еще 75 лет назад, тогда они имели только заочную форму. Современная система школьных олимпиад была создана в 1960-е годы, в период расцвета естественно-научного образования в Советском Союзе. Основными задачами олимпиад в то время были: пропаганда химических знаний, повышение познавательного интереса учащихся к изучению химии, создание оптимальных условий для выявления одаренных детей и их привлечения к научной деятельности. Эти благородные цели имеют вневременной характер, они сохранились и до наших дней. Именно химические олимпиады в период современных реформ системы образования и насаждения примитивного, тестового стиля мышления позволили сохранить в химическом образовании лучшие черты советского прошлого: фундаментальность, элементы творческого мышления, умение решать задачи. Современность добавила к этому только доступ к неограниченным информационным ресурсам.

Однако, **в настоящее время состояние системы олимпиад определяется не только образовательными и научными, но также экономическими и политическими факторами.** В стране существует две системы оценки знаний и интеллектуальных способностей учащихся – ЕГЭ (ГИА) и олимпиады.

Между ними много общего:

- 1) в стране создана масштабная организационная и методическая система подготовки к соответствующим испытаниям;
- 2) результат испытаний учитывается как при поступлении в вузы, так и при оценке качества работы учителей;
- 3) в обоих случаях проверяется соответствие между знаниями учащегося и тем, что требует от него методическая комиссия (своего рода химическое «караоке»).

В то же время, есть и существенные отличия между ЕГЭ и олимпиадами.

- 1) Самое принципиальное отличие – в ЦЕЛЯХ: олимпиады предназначены для пропаганды науки и выявления одаренных детей, цель ЕГЭ – аттестация по стандартным правилам.
- 2) Любая олимпиада – творческое соревнование, свобода мысли там культивируется; ЕГЭ – жестко регламентированная процедура, свобода решения практически отсутствует.
- 3) Олимпиады пробуждают и развивают интерес к предмету, ЕГЭ стимулирует стандартное, несамостоятельное мышление.

В докладе представлено современное состояние российской системы химических олимпиад. Кроме Всероссийской олимпиады школьников, имеется большое число других олимпиад, проводимых под эгидой Российского совета олимпиад школьников; лучшие из них входят в перечень и дают разнообразные льготы при поступлении. К октябрю 2013 года в перечень рекомендованы около 50 научных олимпиад трех уровней, из них – 11 по химии.

Рассмотрены история, традиции и перспективы классических олимпиад по химии – Московской городской, Всероссийской и Международной. Приведены примеры, демонстрирующие достижения этих олимпиад и подчеркивающие высокий авторитет нашей страны в мировой олимпиадной системе.

Несмотря на огромный вклад в развитие химического образования, классические олимпиады не лишены недостатков. К ним относятся: наметившийся в последние годы перекося в сторону спортивной составляющей; существующая дистанция

между олимпиадными задачами и практическими проблемами, которые решает химия; ограниченные возможности экспериментального тура; растущий объем информации в задачах олимпиад высокого уровня. На состояние системы олимпиад оказывают влияние и общемировые тенденции: развитие науки и появление междисциплинарных областей знания, новые информационные возможности, глобализация и стремление к простым решениям.

Все это вместе взятое приводит к следующим тенденциям развития мировой олимпиадной системы. Научное содержание классических олимпиад становится все более простым, при этом объем заданий увеличивается за счет того, что дается вся необходимая для решения информация. Задачи все больше становятся похожими на инструкции. Основной упор в заданиях делается не на абстрактные, но интересные научные проблемы, а на практические приложения химии – ведь общество, которое платит за олимпиадную систему, должно понимать, на что идут эти деньги.

В России и во всем мире появляются новые формы научных соревнований, в первую очередь – конкурсы научных работ, где рассматриваются довольно серьезные научные и экологические проблемы. Главная задача таких конкурсов – привлечение молодежи в науку и решение кадровых проблем будущего. Междисциплинарный характер современной науки отражается в том, что развиваются межпредметные олимпиады; в качестве примера можно привести интернет-олимпиаду по нанотехнологиям, которую уже несколько лет организует Московский университет.

Научные олимпиады существуют и в системе высшего образования, однако студенческие олимпиады по химии в нашей стране и в мире имеют локальный характер (в отличие, например, от математики, где существует общемировая система) и характеризуются невысоким научным уровнем. В этой области многое можно сделать.

Общие выводы из проведенного анализа таковы.

1. Российская система химических олимпиад по-прежнему имеет очень высокий уровень, сохранившийся с советских времен. В этой системе существует и поддерживается связь поколений.
2. Наряду с развитием классических олимпиад будут возникать и развиваться новые формы научных соревнований – как среди школьников, так и среди студентов.
3. Решение кадровых проблем страны требует привлечения молодежи в науку, поэтому роль олимпиад – как классических, так и современных – будет только возрастать.

Учебный электронный ресурс «Неорганическая химия для Химиков»

Алёшин В.А., Казин П.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
e-mail: alyoshin@inorg.chem.msu.ru

Самостоятельная работа студентов с учебными материалами занимает важное место в системе подготовки специалистов в области неорганической химии. В настоящее время все более активно внедряются в жизнь новые формы представления учебных материалов с использованием современных информационно-коммуникационных технологий.

К таковым относится учебный интернет-ресурс «Неорганическая химия для Химиков» (<http://vle3.chem.msu.ru/>), расположенный на сервере системы дистанционного обучения химического факультета МГУ. Сайт функционирует на базе современного программного обеспечения нового поколения «Moodle». Концепция сайта создает единое информационное пространство для его посетителей. На нем можно увидеть учебные материалы по всему курсу неорганической химии или получить к ним доступ.

Данный ресурс включает в себя информационно-справочный, учебный, учебно-контрольный и коммуникационный блоки. Информационно-справочный блок содержит ссылки на другие учебные интернет-ресурсы. В учебном блоке представлены материалы для практикума. Учебно-контрольный блок содержит задания для самостоятельной оценки уровня своих знаний.

Особое внимание уделяется проблемам практического изучения химии. Для этого на сайте представлены подробные методики выполнения лабораторных работ и шаблоны рабочих тетрадей для опытов различного уровня сложности:

- 1) опыты по изучению свойств простых веществ и химических соединений;
- 2) синтеза в общем практикуме;
- 3) синтеза в практикуме по неорганическому синтезу повышенной сложности.

Рабочие тетради для практических работ по изучению свойств простых веществ и химических соединений состоят из четырех основных частей: план работы, уравнения химических реакций, наблюдения, выводы. План работы копируется из практического руководства. Уравнения химических реакций студенты записывают при подготовке к практикуму. При выполнении практической работы студенты отмечают все наблюдаемые явления, а затем делают соответствующие выводы. Вопросы по теме работы помогают акцентировать внимание на наиболее важных явлениях.

Тетради для синтезов имеют вид трафарета со схемой прибора и пустыми полями с заголовками. При подготовке к выполнению синтеза студенты самостоятельно составляют план работы, записывают в специальные таблицы данные об исходных веществах и получаемых соединениях. Особенное внимание уделяется технике безопасного проведения эксперимента. В ходе его проведения в журнал заносятся наблюдения, результаты измерений, необходимые расчеты. После завершения синтеза проводится идентификация полученных соединений доступными студентам способами, рассчитывается выход продукта и делаются соответствующие выводы.

Рабочие тетради доступны на сервере «Неорганическая химия для Химиков» в виде PDF-файлов.

Вклад В.И. Вернадского в науку и образование

К 150-летию со дня рождения выдающегося естествоиспытателя, мыслителя и общественного деятеля

Рябухин Ю.И.

Кафедра "Общая, неорганическая и аналитическая химия"
ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет",
г. Астрахань, ул. Татищева, 16; e-mail: general_chemistry@astu.org

В.И. Вернадский родился в Петербурге в прогрессивно настроенной семье профессора-экономиста. В 1881 – 85 г.г. учился в Петербургском университете, слушая лекции Менделеева, Сеченова, Меншуткина, Докучаева... После окончания естественного отделения физико-математического факультета и получения степени кандидата естественных наук он был оставлен при университете для подготовки к профессорскому званию.

Начиная с 1890 г., Вернадский преподавал минералогию в Московском университете, преподавал по-новому – читал свой собственный курс, отличающийся широтой и новизной взглядов. В числе 124 профессоров и преподавателей, протестующих против реакционной политики царизма в области просвещения, покинул университет в 1911 г. С этого времени его деятельность была связана с Петербургской АН (1912), РАН (1917), АН СССР (1925), а также как организатора и первого президента АН Украины (1919).

Этапы деятельности Вернадского как педагога и организатора образования были связаны прежде всего с его работой в качестве заведующего минералогическим музеем и приват-доцента кафедры минералогии и кристаллографии Петербургского университета, товарища (заместителя) министра просвещения Временного правительства России, хранителя минералогического кабинета, экстраординарного (сверхштатного) профессора, создателя минералогических музеев Московского университета и Высших женских курсов при Московском педагогическом институте, члена Государственного совета от Петербургской АН и университетов, профессора и ректора Таврического университета.

Вернадский превратил минералогию из науки описательной, статической в динамическую, определив её в 1891 г. как "химию земной коры". В 1910 – 25 г.г. создал основы геохимии – "науки об истории земных атомов". В 1922 г., вопреки мнению многих авторитетов, предсказал грядущее использование атомной энергии. В последние десятилетия жизни главное внимание уделял химической деятельности живых организмов в земной коре. Его идеи в этой области намного опередили время.

Свою научную деятельность создатель многих научных школ – Вернадский начал как почвовед, участвуя ещё студентом в экспедициях своего учителя, основателя современного почвоведения Докучаева. Изучая состав почв, заинтересовался минералогией и кристаллографией, и это на долгие годы определило направление его научно-образовательной деятельности.

В.И. Вернадский – основоположник комплекса современных наук о Земле: геохимии, биогеохимии, радиологии, гидрогеологии, целостного учения о биосфере, живом веществе (организирующем земную оболочку) и эволюции биосферы в ноосферу, в которой человеческий разум и деятельность, научная мысль становятся определяющим фактором развития, мощной силой, сравнимой по своему воздействию на природу с геологическими процессами. Его учение о взаимоотношении природы и общества оказало сильное влияние на формирование современного экологического сознания.

Линия В.И. Вернадского – Ю.А. Жданова в истории университетского образования

Таланов В.М.

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), E-mail: valtalanov@mail.ru

Широкая дискуссия о роли университетов в современном обществе и принципах их реформирования развернулась и в России, и в мире. Мы снова задумываемся о том, каким должен быть современный университет, какими должны быть его миссия и функции. Вот почему уместно обратиться к светоносным именам В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова. Оба мыслителя – и Владимир Иванович Вернадский, и Юрий Андреевич Жданов оставили исключительный по значимости след в истории отечественной и мировой науки, образования, культуры. Рассматривая организационную деятельность и публикации В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова, посвященные проблемам образования, можно отметить основополагающие принципы, в которых сконцентрированы их взгляды на вопросы организации высшей школы, на роль университетского образования и науки в жизни общества и государства [1 – 5]. Они характеризуют линию В.И. Вернадского и Ю.А. Жданова в истории университетского образования:

- приоритет образования перед другими формами государственной жизни;
- принцип автономии высших учебных заведений и академической свободы;
- принцип неотделимости образования и науки;
- независимость науки и образования от политического строя;
- первенство нравственных начал во всех сторонах жизни;
- опережающий характер образования;
- преемственность уровней знаний и подготовки специалистов;
- целостность университета;
- общедоступность образования;
- демократизация государства и учебных заведений на основе гуманистических идеалов;
- экологизация образования;
- междисциплинарный синтез;
- незаорганизованность или принцип «здорового самотека» и др.

Сущность этой линии мне видится в завете В.И. Вернадского: «Спасение России заключается в поднятии и расширении образования и знания. Только этим путём возможно достижение правильного государственного управления, только поднятием культуры возможно сохранить сильно пошатнувшееся мировое значение нашей страны». Лучше и точнее, пожалуй, не скажешь.

Литература

1. В.М. Таланов. В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов – Новочеркасск: ЮРГТУ. 2010. – 92с.
2. В.М. Таланов. Ноосферное будущее человечества. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 108с.
3. В.М. Таланов. В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов: два синтеза Космоса //Научное наследие Ю.А. Жданова и современные проблемы моделирования сложных социосистем (на материалах Юга России) – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ. 2012. – С. 41 – 61.
4. В.М. Таланов. В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов: духовное рождает духовное //В кругу Юрия Андреевича Жданова: учителя, сподвижники, ученики М. – Ростов н/Д: Изд-во Социально-гуманитарные знания. 2012. – С. 58 – 71.
5. В.М. Таланов. В.И. Вернадский и Ю.А. Жданов: проблема преемственности традиций в российской культуре, науке и образовании // В.И. Вернадский – историк науки: к 150-летию со дня рождения / Тезисы докладов Международной научной конференции (Москва, 22 января 2013 г.). М.: ИИЕТ РАН. 2013. – С. 37 – 38.

Технологии реализации компетентностно-ориентированного подхода при изучении неорганической химии

Румянцев Е.В., Захаров А.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, evr@isuct.ru

Реализация компетентностного подхода в обучении химическим дисциплинам студентов невозможна без разработки теоретических концепций и внедрения в практику обучения научно-методических систем, адекватных достижению целей формирования профессиональных компетенций студента, проявляющихся в форме знаний, умений и навыков в определенной области. Для этого надо использовать технологии активных (интерактивных) форм обучения, реализующих методы тесного взаимодействия студента с учебным окружением, стимулирующие его активность и самостоятельность, формирующие опыт деятельности, развитие рефлексии.

На кафедре неорганической химии Ивановского государственного химико-технологического университета разрабатывается концепция и научно-методическая система преподавания компетентностно-ориентированных курсов («Общая и неорганическая химия», «Неорганическая химия», «Химия»), формирующих профессиональную компетентность студентов химико-технологического вуза. В целях оптимальных условий реализации такого подхода применяются следующие образовательные технологии. Чтение лекций рекомендуется проводить с использованием мультимедийных презентаций и демонстрационного эксперимента (источника приобретаемых студентами знаний, навыков, умений; средства предупреждения ошибок и заблуждений, коррекции знаний; способа проверки истинности выдвигаемых гипотез, решения учебных и исследовательских проблем). В условиях работы с малочисленными группами целесообразно применять диалоговую форму проведения лекционных занятий с использованием элементов практических занятий, постановкой и решением проблемных и ситуационных заданий и т. д.

Для проведения лабораторного практикума необходимо создать условия для максимально самостоятельного выполнения студентами экспериментальных работ. В ряд из них целесообразно включить разделы с дополнительными элементами научных исследований, которые потребуют углубленной самостоятельной проработки теоретического материала. Постановка проблемных и ситуационных заданий для студентов – важная задача современного преподавателя. Помимо лабораторного практикума, являющегося самым действенным способом проведения занятий в активных и интерактивных формах, остальные рекомендуется проводить с использованием

компьютерных симуляций, постановки проблемных и ситуационных заданий. В ходе работы студенты должны учиться формулировать собственное мнение, правильно выражать мысли, строить доказательства своей точки зрения, вести дискуссию, слушать собеседника, уважать альтернативное мнение, что должно формировать навыки, необходимые будущему специалисту в профессиональной деятельности.

Образовательная цель самостоятельного обучения – освоение методов химической науки экспериментальными умениями; овладение навыками пользования учебной и научной литературой; умение производить расчеты; применение химического языка. Работа в условиях реализации компетентностного подхода способствует систематической учебе студентов, позволяет четко спланировать и проверить различные виды самостоятельной деятельности, оценить уровень навыков и умений, а также способствовать приобретению устойчивой мотивации к изучению химических дисциплин. Необходимость использования комплекса образовательных технологий очевидна и неоспорима. Человек, умело и эффективно владеющий технологиями и информацией, имеет другой, новый стиль мышления, принципиально иначе подходит к оценке возникшей проблемы и способам ее преодоления, к организации своей деятельности.

ФГОС и социум: внутренние противоречия в подготовке компетентных химиков

И.В. Кузнецова, С.С. Хмелев

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, arkuz@rambler.ru

ФГОС ВПО и их новые редакции, которые будут введены со следующего года, требуют новых подходов к организации вузовского образовательного процесса. Главная идея этих реформ – подготовка компетентных специалистов, которые могли бы в кратчайшие сроки адаптироваться в будущей профессиональной деятельности. Но какой он сегодня – рынок труда? Если мы посмотрим на студентов «институтских» направлений, то их будущая профессия и рынок труда понятны. Это врачи, учителя, адвокаты и т.д. А вот для выпускников «университетских» направлений, к которым относится «Химия», рынок труда лабильнее и вариативнее (фирмы, академические институты, средние и высшие учебные заведения, лаборатории, производства). И так было всегда. В этой универсальности и заключается основная идеология этих направлений. Попытка научить какой-либо профессии в классическом университете уже предпринималась примерно лет 30 назад. Это называлось ЦИПС. Но даже тогда в условиях прогнозируемого трудоустройства этот подход не дал положительного результата. Тем более сейчас, когда отсутствует крупный социальный заказ на специалистов с заданным определенным набором профессиональных и социальных компетенций. К какой профессии мы должны готовить? Решение этой проблемы частично реализовано в проекте новой редакции ФГОС, которая предусматривает подготовку академических бакалавров (для дальнейшего обучения в магистратуре и работе в научных учреждениях) и прикладных бакалавров (для работы на предприятиях, в фирмах и др.).

Но главные изменения связаны даже не с требованиями ФГОС и не с особенностями рынка труда, а с тем, что произошло в средней школе. Внедрение тестовых процедур привело к новым целевым установкам учителей, учащихся и их родителей, к изменению их учебной деятельности и к преимуществом школа – вуз. В результате имеем снижение уровня подготовки абитуриентов, причем он год от года падает. Как ни странно, но школьное сообщество этот факт отрицает. Более того, отчеты о результатах единого государственного экзамена по химии, весьма оптимистичны: результаты ЕГЭ (58%) свидетельствуют о высоком уровне знаний выпускников 2012 года. И этот показатель даже несколько возрос по сравнению с 2009 годом (54%), когда впервые была введена эта форма контроля. Вывод очень странный, так как по всем общепринятым приемам перевода рейтинговых баллов в 5-балльную шкалу границей между «неудовлетворительно» и «удовлетворительно» считается 55 баллов. То есть 58% – это

«три пишем, два – в уме». И это не только слабая обученность, но и слабая обучаемость. А как показывает опыт, при слабой обучаемости повысить стартовые знания можно не более, чем на 30%. В этой ситуации вселяет оптимизм только то, что на таком среднем уровне, тем не менее, всегда есть очень талантливые студенты, которые хотят и умеют учиться.

Поэтому мы полагаем: доминирующей целью преподавания базового курса «Неорганическая химия» должна остаться серьезная фундаментальная подготовка. Но обучение – это не трансляция знаний. Это умение воспринимать учебную информацию, работать с учебниками, выполнять химический эксперимент, т.е. все то, что утратила школа в связи с переходом на тесты, но что входит составной частью в профессиональную компетентность. Значит, обучение всему этому переходит в вузы.

Одним из выходов комплексного решения проблемы сохранения университетского уровня знаний, восполнения школьных пробелов и выполнения требований ФГОС является применение интерактивных образовательных технологий. Наш опыт их внедрения уже показал эффективность данных форм работы. Кроме известных (проблемные лекции, деловые и ролевые игры, case-study), нами были использованы и такие новые формы, как «интервью больших групп», «интеллектуальный футбол», «35», «карусель», «аукцион знаний», лекция «Разумные перебивания» и др.

Некоторые особенности системного преподавания химии

Ивашкевич А.Н.

Московский государственный областной социально-гуманитарный институт

e-mail: chimecol@mail.ru

Одним из важнейших направлений в повышении эффективности подготовки учителей химии в современных условиях является преодоление издержек узкой профессиональной специализации посредством повышения роли междисциплинарных связей, комплексного усвоения знаний, системного мышления. Современные средства коммуникации и массовой информации способствуют формированию у студентов фрагментарного, «клипового» мышления и восприятия. Наблюдается разрыв и противоречие между ускоренными темпами развития технологий и традиционными формами и методами обучения.

В настоящее время химия является настолько обширной отраслью естествознания, что многие ее разделы представляют собой, по существу, самостоятельные, но, тем не менее, тесно взаимосвязанные науки. Поэтому, среди множества задач, стоящих перед современным химическим образованием, одной из основных является формирование у учащихся системного понимания взаимосвязи фундаментальных законов и концепций химии с технологическими, биологическими, экологическими проблемами развития человечества. Решение этой задачи существенно осложняется высокой степенью дифференциации химической науки, как по предметам, так и по объектам ее исследования. Поэтому, независимо от конкретной области приложения химического образования (подготовка учителей, химические технологии, окружающая среда, здоровье человека т.д.), актуальной является разработка обобщённых, интегральных курсов, дисциплин, учебных и методических пособий, учебников, способствующих формированию у обучающихся современного, целостного, системного химического мировоззрения.

При этом, по нашему мнению, сочетание химии и информатики в процессе образования позволяет подготавливать профессионалов нового, расширенного качества, в наибольшей степени способных реализовать эту задачу. Очевидно, также, что в современном мире достижения химии в полной мере может воплотить в практику, в том числе и образовательную, лишь тот специалист, который владеет компьютерными и информационными системами. Поэтому, в Московском государственном областном социально-гуманитарном институте организована подготовка учителей химии с дополнительной специальностью «информатика». Учитывая особенности подготовки

учителей химии и информатики (специалистов и бакалавров) и современные запросы региона, в учебный процесс были введены соответствующие дополнительные дисциплины: «СКМ Math Cad», «Компьютер в современной химии и технологии», «Основы искусственного интеллекта», «Решение прикладных задач с использованием современного программного обеспечения», «Химия жизни», «Космохимия» и др. Применение новых информационных технологий должно стать одним из важнейших способов интенсификации процесса обучения химии и повышения качества подготовки специалистов.

Кроме того, в реальном процессе обучения химии необходимо, наряду с изучением химических закономерностей, давать знания о природе и методологии формирования самого знания, сочетать изучение конкретных химических свойств объектов и процессов с рассмотрением гносеологических проблем установления истины, с анализом объективной и субъективной составляющих в методическом обеспечении процесса познания.

Такой подход способствует пониманию студентами взаимосвязи процессов, происходящих в природе и в обществе, закономерностей устройства, функционирования и развития природных систем разного уровня: от атома до Вселенной.

Интеллектуальный форум - олимпиада "Нанотехнологии – прорыв в будущее" – инновационный образовательный проект МГУ имени М.В. Ломоносова

Е.А. Еремина, В.В. Еремин, Е.А. Гудилин, Ю.Д. Третьяков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

«Знаю, что такое олимпиада. Уже узнал, что такое Интернет, но еще не знаю, что такое интернет-олимпиада. Но чувствую, что это что-то хорошее!»

(академик В.Л. Гинзбург, май 2009)

Новые открытия, изобретения и инновации на наноуровне должны привести к значительным технологическим изменениям в 21 веке. Для того, чтобы объединить современные информационные возможности и новые научные идеи с лучшими достижениями российской системы научных олимпиад, Московский государственный университет разработал **инновационную образовательную программу**, в основе которой – интеллектуальный форум – олимпиада **«Нанотехнологии – прорыв в будущее»**. Программа реализуется с 2006 года, а ее участниками служат практически все слои российского общества.

Целью Олимпиады являются повышение качества профессиональной подготовки кадров для nanoиндустрии, а также популяризация знаний в области наносистем, наноматериалов и нанотехнологий путем поиска и поддержки талантливой молодежи. О популярности программы свидетельствует увеличение числа участников – от 1000 до 12000 человек за 7 лет.

Олимпиада имеет уникальный междисциплинарный характер: она охватывает все аспекты современной науки, посвященной изучению nanoобъектов, и все основные направления нанотехнологий. За все время существования Олимпиады по всем аспектам нанотехнологий разработано около 1000 оригинальных авторских задач.

Олимпиада объединяет лучшие традиции отечественных олимпиад с инновационными разработками в области образования: творческими конкурсами, конкурсами научно-исследовательских работ школьников и студентов, развитой системой дистанционной подготовки. Олимпиада предоставляет уникальную информационно-образовательную среду, в которую активно вовлечены школы по всей России. Созданная образовательная программа полностью соответствует духу и требованиям нового федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования.

Путем активного использования технологий дистанционного образования, Олимпиада создала собственное, очень насыщенное информационное пространство, включающее «Клуб участников Олимпиады», «базы знаний» учебных и научно-популярных материалов, дистанционные курсы подготовки для всех возрастов и социальных групп. Все учебные, методические и научные материалы Олимпиады переведены в электронный формат, находятся в открытом доступе и могут быть использованы в средних школах, вузах, отраслевых центрах подготовки кадров, в научных организациях, в исследовательских подразделениях высокотехнологичных фирм и всеми участниками Национальной нанотехнологической сети.

Аналогов образовательной программе «Всероссийский интеллектуальный форум - олимпиада "Нанотехнологии – прорыв в будущее"» нет не только в России, но и в мире.

«Простой» химический эксперимент

Е.А. Еремина, А.А. Дроздов, Т.А. Шестимерова, А.В. Шевельков

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

На теоретическом туре 45-й Международной химической олимпиады среди школьников, походившей с 15 по 23 июля 2013 г. в МГУ, сотрудниками кафедры неорганической химии химического факультета МГУ была предложена **задача, основанная на последних исследованиях, проводимых в лаборатории направленного неорганического синтеза**. Она была следующего содержания.

Бесцветное кристаллическое вещество **A**, содержащее металл **X**, хорошо растворимо в воде. Оно используется в качестве реагента в анализе. В щелочной среде **A** превращается в бинарное соединение **B**, содержащее 6.9 % (по массе) кислорода. При прокаливании вещество **A** разлагается, теряя 36.5% массы.

1). Определите металл **X** и вещества **A**, **B**.

2). Если к водному раствору вещества **A** прибавить тиосульфат натрия, реакционная смесь мгновенно окрасится в красный цвет, затем ее окраска изменится на красно-коричневую, а через несколько минут выпадет темно-коричневый осадок **C**. При этом раствор над осадком (маточный раствор) становится бесцветным. Если вещество **C** массой 1.10 г прокалить при 600°C на воздухе, образуется серый порошок **X** массой 0.90 г. При прокаливании этого же вещества **C** в вакууме выделяется газ, который может быть поглощен суспензией гидроксида кальция. При длительном хранении осадка под насыщенным раствором перхлората бария в 0.1 М HClO_4 осадок становится более светлым, в то время как с перхлоратом магния этого не происходит. Определите вещество **C**.

3). При хранении вещества **C** под маточным раствором (содержащим избыток вещества **A**) образуется вещество **D** желтого цвета. Если к суспензии вещества **C** в маточном растворе прибавить ионы бария, образуется смесь вещества **D** и осадка белого цвета. Предложите формулу вещества **D**, если известно, что оно содержит 77.5% (по массе) металла **X**.

Решение:

1). Общая формула бинарного соединения **B** – XO_n . Проведя соответствующие расчеты, получаем, что молярная масса металла – 108, очевидно, что **X** – Ag и **B** – Ag_2O . При нагревании солей серебра происходит восстановление металла и, исходя из величин потери массы, получаем, что **A** – AgNO_3 .

2). Вещество **C** содержит серебро и, вероятно, серу и кислород, и при нагревании **C** в вакууме происходит выделение SO_2 . При проведении соответствующих расчетов получаем эмпирическую формулу $\text{AgS}_{1/2}\text{O}_{1/2}$ или Ag_2SO .

3). Выпадение светло-коричневого осадка, нерастворимого в кислотах, после приливания бариевой соли свидетельствует об образовании BaSO_4 . При добавлении перхлорат-иона наблюдается замещение сульфатных групп на поверхности вещества. Таким образом, основываясь на формуле Ag_2SO и принимая во внимание присутствие сульфата, можно предположить формулу **D** - $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$.

Название задачи «Простой химической эксперимент» оказалось химической шуткой, оно означало лишь то, что эксперимент действительно является не очень трудоемким, а осмысление всех полученных результатов является сложной научной задачей, с решением которой справились немногие. Средний балл по задаче – 4,3 из 24, больше половины задачи смогли решить только 16 участников из 291. Такие невысокие результаты свидетельствуют о том, что даже лучшие школьники из 73 стран мира мало знакомы с классической неорганической химией. Они хорошо считают, моделируют и, к сожалению, забывают, что самое интересное в химии – эксперимент. Актуальность и высокий научный уровень эксперимента по достоинству были оценены руководителями команд, среди которых преподаватели ведущих вузов своих стран.

Особенности контроля качества знаний студентов 1 курса ФФФХИ МГУ по дисциплине «Неорганическая химия»

П.Е. Казин, Н.А. Добрынина, А.М. Макаревич, В.П. Зломанов

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, kazin@inorg.chem.msu.ru

Химическое отделение Факультета фундаментальной физико-химической инженерии МГУ – это относительно небольшое учебное подразделение, которое имеет всего 25 бюджетных мест для обучающихся на одном курсе. Дисциплина «Неорганическая химия» преподается в 1 и 2 семестре, причем программа дисциплины почти не отличается от программы для студентов химического факультета МГУ. Химическое отделение ФФФХИ тем не менее имеет свой индивидуальный календарный план: в нем предусмотрено уменьшение количества часов занятий на изучение неорганической химии, которое осуществлено за счет сокращения часов химического практикума, тогда как количество часов на лекции и семинары оставлено таким же, как для студентов химического факультета. В каждом семестре выделено по 4 часа в неделю на лекции, 2 – на семинары и 4 – на практикум.

Текущий контроль знаний обучающихся включает оценку их работы на семинарах, выполнения домашних заданий и оформления лабораторного журнала, для чего введена рейтинговая система, по результатам которой студент может получить зачет, а также «отлично» и «хорошо» без сдачи семестрового экзамена. Те, кто по рейтингу могут получить «хорошо», но хотят повысить свою оценку, – сдают устный экзамен. При недостаточном количестве баллов (но не менее 50%) студент получает только зачет и должен сдавать устный экзамен.

В первом семестре программа обучения разделена на 6 тем, по каждой из которых обучающиеся выполняют задачи практикума и еще, помимо этого, 3 индивидуальные лабораторные работы (синтезы). По каждой теме студенты сдают коллоквиум своему преподавателю (три преподавателя на курс). Коллоквиум включает 2 часа письменной работы (общей для всех – несколько вариантов) и последующую беседу с преподавателем. Суммарный рейтинг складывается из оценок за коллоквиумы и практикум (за каждую тему и за индивидуальные лабораторные работы – синтезы).

Во втором семестре студенты выполняют задания по 4 темам и 3 синтеза. Первые 3 коллоквиума сдаются своему преподавателю так же, как в первом семестре. При этом часть материала коллоквиума может даваться в качестве домашних заданий. Четвертый, последний коллоквиум проводится в виде общей контрольной работы, которую проверяют все преподаватели, причем каждый – свою задачу. Таким образом достигается более объективная оценка качества знаний студентов к окончанию изучения дисциплины «Неорганическая химия». Во втором семестре, как и в первом, зачет и отметки выставляются по результатам рейтинга обучающихся.

В результате применения такого подхода в 2012 – 2013 учебном году по рейтингу (без сдачи экзамена) в первом семестре почти половина студентов получила оценки «хорошо» и «отлично», а во втором – только одна треть. В итоге, как в первом, так и во втором семестре количество оценок «хорошо» и «отлично» было примерно одинаковым. При этом в первом семестре студенты получили две удовлетворительных отметки, а во втором – только одну.

Реализация основных дидактических принципов при составлении рабочих учебных планов по направлению подготовки «Химия»

Сибиркин А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского» (ННГУ), химический факультет, кафедра неорганической химии, 603950, г. Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23, тел. (831) 4 641 641, электронная почта: asibirkin@rambler.ru

Цель сообщения заключается в том, чтобы показать, как при составлении рабочих учебных планов факультетов воплощаются основные дидактические принципы (профессиональной направленности обучения, систематичности и последовательности в обучении, доступности, концентричности, целостности и формирования междисциплинарных связей, сочетания различных форм и методов обучения).

На основании анализа специфики содержания отдельных курсов, предусмотренных государственным образовательным стандартом, дисциплины объединены в группы:

- 1) физико-математические,
- 2) теоретические химические,
- 3) эмпирические химические,
- 4) прикладные химические,
- 5) смежные с химией,
- 6) социальные и экономические,
- 7) языковые.

Раскрывается роль и место каждой такой группы в подготовке химика-профессионала. На основе принципа систематичности обосновывается последовательность преподавания отдельных дисциплин внутри группы и взаимосвязанных дисциплин, отнесенных к различным группам.

Показывается роль предметов вариативного (регионального, вузовского) компонента и курсов по выбору студента для преодоления фрагментарности восприятия обучающимися отдельных разделов и обеспечения целостности профессиональных компетенций выпускника.

Распределение учебных дисциплин по семестрам обучения позволяет выявить роль и место курса неорганической химии в системе подготовки химика. В свете взаимодействия этого курса с другими дисциплинами сформулированы требования к целям и задачам, содержанию и методике его преподавания.

В сообщении обсуждаются меры методического и организационного характера, необходимые для успешной реализации программ высшего профессионального образования в условиях постепенно снижающегося уровня школьной подготовки и мотивации к учебе студентов младших курсов.

Формирование содержания учебника по неорганической химии для студентов технического вуза

И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, Н.И. Лисов, О.Ю. Калмыкова
ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, оф. 340, oukalmiykova@mail.ru

Содержание обучения – это главный фактор успешного изучения любой науки, носителем которого в первую очередь является учебник [1]. Н.М. Скаткин писал: «Учебник – это своеобразный сценарий будущего процесса обучения» [2]. Учебник по неорганической химии, предназначенный для студентов технических вузов, должен отражать специфику профиля обучения в соответствующем вузе и учитывать разнообразие химических специальностей, включать как основополагающие, фундаментальные разделы, являющиеся основой химических знаний и мышления, так и специальные разделы, содержащие в полном объеме материал по будущей профессии.

Полагаем, что структура учебника по неорганической химии должна определяться алгоритмом изучения свойств простых и сложных веществ элементов всех групп Периодической системы Д.И. Менделеева. Исходным моментом в описании и изучении химии элементов является рассмотрение и анализ строения атомов. В учебнике должны быть представлены:

- анализ и сравнение таких свойств, как изменение энергии ионизации, энергии сродства к электрону, атомные и ионные радиусы, степени окисления, валентности и др.;
- данные по распространенности элементов в земной коре и числу образуемых ими соединений в виде гистограмм;
- графические зависимости изменения некоторых приведенных свойств, т.е. свойств, отнесенных к заряду ядра атома, в некоторых А- и В-группах Периодической системы;
- физические и термодинамические характеристики простых веществ и наиболее важных химических соединений. Химические свойства могут быть представлены в виде обобщенных схем, позволяющих студентам самостоятельно проводить их изучение и анализ;
- лабораторные работы по каждой главе учебника;
- иллюстрационный материал (например, фото различных минералов).

Одно из требований к учебнику состоит во введении материала развивающего мышление студентов [1]: примеры решения типовых и нетиповых задач, а также задачи для самостоятельного решения. Очень важно, чтобы они носили прикладной характер, включали бы в себя определенные технологические особенности и чтобы студенты с их помощью уже с первого курса приобретали навыки технологических расчетов. Необходимо подбирать такие задачи, которые стимулировали бы творческий подход к работе. При их решении студент должен научиться мыслить творчески, применять знания из области других наук, находить взаимосвязь между различными направлениями химии — органической, неорганической, аналитической, физической, коллоидной.

Таким образом, в каждой главе, необходимо привести примеры решения задач, имеющих практическую направленность, а также задания для самостоятельного решения, которые студенты могут самостоятельно использовать для закрепления теоретического материала.

Литература

1. Зайцев О.С. Методика обучения химии: теоретический и прикладной аспект. М.: Гуманит. изд. Центр ВЛАДОС. 1999. 384 с.
2. Скаткин Н.М. Проблемы современной дидактики. М.: Серия: Воспитание и обучение. Библиотека учителя. Издательство: Педагогика, 1980. 96 с.

Профессионально – ориентированный подход при преподавании химии бакалаврам по техносферной безопасности

Н.М. Барбин, Е.Г. Вискова

Уральский государственный аграрный университет

Екатеринбург, ул. К. Либкнехта, 42

NMBarbin@mail.ru

В последнее время возникла необходимость подготовки бакалавров по техносферной безопасности для работы в различных отраслях хозяйственной деятельности, в том числе АПК.

Поэтому развитие существующих и поиск новых научно–методических подходов в преподавании курса химии на различных этапах образования остается актуальной задачей.

При обучении будущих бакалавров необходима адаптация государственного образовательного стандарта по химии к особенностям будущей специальности. По нашему мнению, соответствие содержания химического образования задачам подготовки специалистов данного профиля может быть достигнуто при построении такой системы обучения, которая была бы профессионально ориентирована и учитывала его особенности.

Она должна решать следующие задачи:

- Формирование профессиональных мотивов и интересов;
- Воспитание системного мышления;
- Выработка целостного представления о профессиональной деятельности.

Подготовка будущих инженеров становится процессом взаимно обогащающего взаимодействия, если преподаватели создают условия для активизации самостоятельной творческой деятельности обучающихся при выполнении совместных проектов, для развития их мотивации к использованию полученных знаний, умений, навыков и основных методов мышления для разрешения реальных инженерных проблем в режиме реального учебного времени.

Современные инженерные задачи приходится решать, используя информацию из разных предметных областей. Практическая ценность реализуемого технического образования определяется уровнем сформированных в процессе обучения умений устанавливать межпредметные связи и целенаправленно использовать их для генерации новых знаний, востребованных при решении нестандартных задач.

Модульное обучение студентов геологического профиля по дисциплинам "химия" и "геохимия"

Рябухин Ю.И., Огородникова Н.П.

Кафедра "Общая, неорганическая и аналитическая химия"
ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет",
г. Астрахань, ул. Татищева, 16; e-mail: general_chemistry@astu.org

В последнее время при обучении студентов согласно требованиям государственных стандартов нового поколения всё большее внимание уделяется их самостоятельной работе. За отведённое для аудиторных занятий время становится невозможным подробно рассмотреть необходимые для успешной профессиональной деятельности закономерности. При изучении геохимии студенты сталкиваются и с тем, что за последние двадцать лет учебная литература по этой дисциплине практически не обновлялась. В связи с этим разработка интегрированного учебно-методического комплекса по химии и геохимии является необходимым условием успешной реализации образовательного процесса.

Модульный тематический процесс обучения предусматривает лекционный и лабораторно-практический курсы.

Курс лекций по геохимии, состоящий из пяти разделов ("Строение, состав и химическая эволюция Земли", "Химическая характеристика геосфер", "Химические элементы в геохимии и космохимии", "Геохимические процессы" и "Геохимия отдельных элементов"), обеспечивается электронными учебными пособиями, разработанными, в основном, на базе учебного пособия Г.В. Войткевича и В.В. Закруткина "Основы геохимии", а лабораторный практикум по химии и геохимии – методическими указаниями и руководствами по выполнению экспериментов по общей химии и характерным физическим, химическим, аналитическим и геохимическим свойствам соединений *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементов.

При самостоятельной подготовке по геохимии студентам рекомендуется использовать теоретическую и справочную литературу ("Основные понятия химии и законы стехиометрии", "Строение атома", "Периодический закон Д.И. Менделеева и электронная структура атомов", "Геохимический словарь", "Основные минералы, руды и горные породы"), а также "Сборник задач и упражнений по геохимии", в котором представлены способы решения типовых задач по основным разделам дисциплины, вопросы и задачи для самостоятельного решения и тестовые задания.

Практический курс по геохимии обеспечивается учебно-методическими изданиями ("Материальный мир. Атомы химических элементов", "Геохимические классификации и распространённость химических элементов", "Нуклиды и их применение для датировки геологических образований", "Термодинамический анализ геохимических процессов", "Кристаллохимические свойства атомов элементов", "Миграция химических элементов", "Химические элементы в Солнечной системе") и учебно-справочными пособиями ("Основные закономерности распространения изотопных нуклидов", "Ядерная геохронология", "Введение в биоорганическую геохимию", "Химический состав Земли и космических тел" и др.).

Формирование профессиональных компетенций эколога при преподавании курса «Химия»

Сутягин А.А.

ФГБОУ ВПО «Челябинский государственный педагогический университет»

sandrey0507@mail.ru

Химия, как предмет, включена в Стандарте ФГОС по направлению подготовки бакалавров 022000 – «Экология и природопользование» в базовую часть блока Б2 «Математический и естественнонаучный цикл». Блок направлен на формирование некоторых общенаучных профессиональных компетенций, из которых к химии непосредственное отношение имеет ПК-2: обладать базовыми знаниями фундаментальных разделов физики, химии и биологии в объеме, необходимом для освоения физических, химических и биологических основ в экологии и природопользовании; владеть методами химического анализа. а также методами анализа геологических и биологических проб. Вместе с тем, изучение химии способствует формированию целого ряда других профессиональных компетенций будущего эколога.

- Иметь базовые (общеекологические) представления о теоретических основах общей экологии, геоэкологии, охраны окружающей среды (ПК-4, общепрофессиональная). В рамках формирования этой компетенции обучающийся должен получить знания о реакционной способности химических соединений, их токсичности, способности элементов образовывать различные химические соединения.

- Знать основы учения об атмосфере, о гидросфере, о биосфере (ПК-5, общепрофессиональная). Студент должен получить основы знаний о распространенности химических элементов в окружающей среде, взаимопревращениях химических соединений, закономерностях и условиях протекания химических процессов и путях их регулирования.

- Знать теоретические основы экологического мониторинга (ПК-7, общепрофессиональная). Обучающийся должен получить общее представление об аналитической химии, аналитическом сигнале, некоторые теоретические основы методов анализа (титриметрия, потенциометрия, гравиметрия, фотометрия), лежащих в основе анализа состояния объектов окружающей среды.

- Владеть методами прикладной экологии, экологической экспертизы и мониторинга (ПК-9, в области экологии). По окончании изучения курса студент должен знать аналитические реакции на основные катионы и анионы, в том числе, распространенные в окружающей среде или являющиеся распространенными загрязнителями.

- Знать теоретические основы геохимии окружающей среды, владеть методами геохимических исследований (ПК-15, в области геоэкологии). Для формирования этой

компетенции обучающийся должен овладеть знаниями о структуре химических соединений, химической связи, представлениями о различных типах кристаллических решеток, аллотропных модификациях.

Для формирования ключевых профессиональных компетенций эколога по окончании курса «Химия» студенты должны уметь обращаться с химической посудой и оборудованием, описывать химический эксперимент и делать выводы о химическом составе на основе наблюдений, предсказывать реакционную способность веществ, их устойчивость или нестабильность на основе знаний об их строении, уметь предсказывать продукты превращений химических соединений в различных условиях. По завершении курса они должны владеть навыками проведения химического эксперимента, лежащего в основе анализа при проведении мониторинговых исследований объектов окружающей среды.

Литература

Федеральный государственный образовательный стандарт высшего профессионального образования по направлению подготовки 022000 – «Экология и природопользование» (квалификация «бакалавр»). Утвержден приказом Минобрнауки РФ от 22.12.2009 №795

Пятилетний опыт преподавания курса неорганической химии на Химическом факультете Бакинского Филиала МГУ

**П.С. Бердоносков, В.Д. Долженко, В.П. Зломанов, К.О. Знаменков, С.Я. Истомина,
И.В. Морозов, И.Н. Один, Р.В. Панин, Ф.М. Спиридонов**

119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, Химический факультет, кафедра
неорганической химии

Филиал МГУ имени М.В. Ломоносова в городе Баку (Азербайджанская Республика) начал свою работу в 2008/2009 учебном году. Преподавание основных дисциплин в Филиале ведется преподавателями из Москвы вахтовым методом.

Адаптация курса неорганической химии проводилась с учетом следующих факторов.

1. Необходимость сокращения существующей программы примерно на 30%, так как в Филиале занятия проводятся по программе бакалавриата. Кроме того, в учебной программе отсутствует курсовая работа по неорганической химии.

2. Вахтовый метод преподавания требует ускоренного темпа изучения материала по сравнению с работой в Москве. При этом дополнительного времени для индивидуальной работы с отстающими студентами практически не остается.

3. Специфика обучающихся в Филиале студентов по сравнению с набором на Химический факультет МГУ:

- базовая школьная подготовка студентов Филиала по химии, в среднем, несколько слабее;
- владение русским языком достаточное, но все равно не сопоставимо со студентами, обучающимися в Москве, для большинства из которых русский язык является родным;
- заметный гендерный дисбаланс (среди студентов девушек свыше 80% от общего числа).

С учетом вышеперечисленного, основные особенности, отличающие процесс обучения в Филиале, от базового курса в Москве, можно представить следующим образом.

1. Для стимулирования постоянной работы студентов используется система рейтинга, которая применяется и в Москве. Особенность состоит в том, что упразднена система «автоматов» и усилен контроль своевременности выполнения студентами календарного плана.

2. Реализован более гибкий подход к расписанию занятий, который подразумевает возможность варьирования соотношения объема лекционной, семинарской и практической работы по ходу семестра.

3. В ходе лекций студенты могут переспрашивать и задавать вопросы. Количество семинаров увеличено приблизительно вдвое, введены специальные тематические семинары для решения задач основных типов.

4. Усилена роль домашних заданий в обучении студентов. Баллы за домашние задания выделены в отдельный раздел общего рейтинга. Для каждого студента разработан индивидуальный набор домашних заданий с учетом его уровня подготовки. Объем домашних заданий расширен (задания предусмотрены не только к семинарам, но также и к коллоквиумам и контрольным работам).

5. Увеличено количество коллоквиумов и, соответственно, уменьшен объем одного коллоквиума, что облегчает студенту подготовку, особенно в условиях дефицита времени, причем коллоквиумы введены непосредственно в учебную сетку занятий (временные затраты по сдаче коллоквиума в Москве не входят в расписание)

6. Вместо курсовой работы введен «итоговый синтез по неорганической химии». В рамках его выполнения студент знакомится с литературой по данной тематике, самостоятельно осуществляет синтез, готовит печатную версию работы и ее представление в виде устного доклада. Выполнение итогового синтеза является обязательным требованием для допуска к экзамену.

7. В лекционную программу курса введены ознакомительные лекции по современным неорганическим материалам и методам их исследования.

Итогом пятилетнего опыта преподавания неорганической химии на Химическом факультете Бакинского Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова являются:

- 1) разработка оригинальной программы обучения,
- 2) адаптация курса неорганической химии (лекционные, семинарские и практические занятия) в соответствии с ее содержанием,
- 3) создание соответствующей методической базы (для студентов Филиала подготовлено 7 методических пособий),
- 4) успешное внедрение в Филиале рейтинговой системы контроля успеваемости студентов на основании различных способов оценки их деятельности (домашние задания, коллоквиумы, контрольные работы и экзамены).

Использование такой формы обучения показало ее работоспособность и применимость для подготовки бакалавров. В ходе Государственного Экзамена по химии большинство студентов продемонстрировало неплохое владение основами неорганической химии и способность применять полученные знания при решении задач из смежных областей химии.

Взаимодействие «университет – школа» и «университет – институт РАН» как основа повышения качества подготовки специалистов

Амиров Р.Р.¹, Улахович Н.А.¹, Кутырева М.П.¹, Мустафина А.Р.²

¹ Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, г. Казань, ramirov@ksu.ru

² Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, г. Казань

Качество подготавливаемых ВУЗом специалистов зависит от множества факторов, среди которых особо отметим два: степень подготовки абитуриентов и соответствие уровня преподаваемых химических дисциплин сегодняшнему мировому уровню развития науки.

Проводимый в течение последних трех лет анализ состояния знаний студентов 1 курса, оцениваемый по результатам «входной» контрольной работы, показывает, наряду с отдельными несоответствиями с данными ЕГЭ, общий «средний» уровень знаний. Поощрение для победителей предметных олимпиад в виде зачисления в университет не решает проблем с подъемом среднего уровня абитуриентов. Одним из путей повышения «качества поступающих», а также привития им навыков научной работы в школе для последующей быстрой адаптации в ВУЗе, нами практикуется система персональных занятий с учениками школ г. Казани, проявивших склонность к химии. Такие школьники, приходя в лабораторию, на примере общения с преподавателями, студентами и аспирантами, получают не только новые знания в химии, но и навыки экспериментальной работы, в том числе на приборах мирового уровня, имеющихся в КФУ. Результаты научной работы ученика, курируемой доцентом или профессором, докладываются на Поволжской научной конференции учащихся (или других мероприятиях аналогичного уровня) или проходят на более высокий уровень (включая Международные конференции учащихся). Таким образом, повышение числа таких абитуриентов с опытом «вхождения» в научную среду, должно привести к появлению своего рода «центров кристаллизации» в студенческой среде, и их примеру будут следовать остальные первокурсники.

Важнейшим условием формирования студентов старших курсов как специалистов в неорганической химии является научная новизна их квалификационных работ. Большая их часть, выполняемых на кафедре неорганической химии, связана с исследованием новых объектов с применением комплекса современных методов исследования. При этом заметная часть работ выполняется при совместном руководстве преподавателей кафедры и сотрудников ИОФХ им. А.Е. Арбузова. В данных экспериментальных и теоретических работах задействован потенциал лабораторий обоих учреждений – КФУ и ИОФХ, преподаватели и научные работники которых успешно сотрудничают длительное время. Особенно плодотворно развиваются в течение последних 10 лет совместные исследования в области супрамолекулярной химии (синтез и исследование протолитических, комплексообразующих, агрегационных свойств молекулярных рецепторов на базе каликс[*n*]аренов и -резорциаренов, гиперразветвленных полимеров). Они имеют поддержку РФФИ, и в грантах полноправно участвуют студенты. В результате работы в лабораториях не только Химического института КФУ, но и ИОФХ наши студенты обогащают свой опыт экспериментальной работы, получают навыки использования самого современного оборудования, обогащают свои теоретические знания. Все это

необходимо для тех, кто продолжит свою учебу в аспирантуре, причем как КФУ, так и ИОФХ (очень многие молодые сотрудники ИОФХ пришли из КФУ). Однако, весь этот опыт работы над совместными научными темами не напрасен и для остальных студентов. Многие наши выпускники востребованы в прикладных областях – в аналитических лабораториях, малых инновационных фирмах, где их преимуществом являются не только знания и экспериментальные навыки, но и умение работать в проектных группах для решения сложных проблем.

О работе кафедры неорганической химии со школьниками

Григорьев А.Н., Морозов И.В., Шевельков А.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра неорганической химии, grigoriev@inorg.chem.msu.ru

Анализ результатов учёбы студентов 1 курса химического факультета за последние годы показывает понижение, как общеобразовательного уровня, так и знаний по химии вчерашних школьников. Это – следствие нескольких факторов: обязательное введение ЕГЭ, уменьшение числа часов на изучение химии в обычных классах средней школы, падение интереса школьников к естественным наукам, в том числе к химии. Отсюда вытекают задачи, стоящие перед факультетом и кафедрой: 1) привлечение интересующихся ребят; 2) повышение уровня преподавания химии школьникам.

- 1) Большую роль играют олимпиады различного уровня, в организации и проведении которых участвуют сотрудники кафедры. Здесь важны не только теоретические задания, но и практические работы, выполняющиеся в лабораториях факультета (в том числе и кафедры). Призёры таких олимпиад, как Международная, Менделеевская, «Ломоносов», «Покори Воробьёвы горы», «Наноолимпиада», Московская городская, получают не только удовлетворение от победы, но и льготы при поступлении в МГУ.
- 2) Сотрудники кафедры участвуют в различных направлениях работы по повышению уровня подготовки школьников по химии:
 - а) преподавание в лицейских (химических и биологических) классах ГБОУ СОШ № 171, в СУНЦ МГУ;
 - б) чтение лекций учителям школ России;
 - в) дистанционное обучение;
 - г) вечерняя «Школа юного химика», подготовительные курсы МГУ.

Обучение в школе №171 проводится по лекционно-семинарской системе, что помогает будущим студентам быстрее адаптироваться к занятиям в вузе. Объём знаний немного превышает обычный школьный уровень, но главное – это систематический контроль выполнения домашних заданий, усвоения теоретического материала и приёмов решения задач. Практические занятия начинаются с 9 класса и выполняются в учебных лабораториях кафедры. Здесь, наряду с приобретением навыков химического эксперимента, получить которые в стенах школы сейчас не представляется возможным, школьники учатся оформлять отчёт о своей экспериментальной работе. Некоторые (обычно в 11 классе) выполняют небольшое научное исследование. К практическим занятиям школьников сотрудниками кафедры были написаны пособия, прошедшие многолетнюю апробацию. Полезную роль играют и химические турниры, в которых также участвуют учащиеся школы №171.

Аналогичные задачи по повышению уровня образования школьников решаются и в СУНЦ МГУ.

Закончившие школу №171, СУНЦ МГУ, «Школу юного химика», подготовительные курсы, прошедшие дистанционное обучение поступают в основном в учебные заведения химического, биологического и медицинского профиля. Большинство из них быстрее приспособляются к занятиям в вузе, успешно усваивают институтскую программу.

Среди выпускников школы №171 (первый выпуск был в 1976 г.) есть не только кандидаты, но и доктора наук, а О.А.Донцова – член-корр. РАН, зав. кафедрой химии природных соединений химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова.

Неорганический синтез: современные подходы

А.В. Шевельков

МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет

Синтез новых соединений является центральной задачей неорганической химии. Синтетические подходы в неорганической химии весьма разнообразны и во многом специфичны для разных областей – координационной химии и химии твердого тела. Так сложилась история развития неорганической химии, которая в начале XX века отделила координационную химию от химии элементов, а последнюю со временем превратила преимущественно в то, что мы сегодня называем химией твердого тела. Долгие годы химия твердого тела оперировала практически единственным методом синтеза, который в англоязычной литературе получил название «shake'n'bake», что удивительно точно отражает процедуру: совместное измельчение компонентов с последующим отжигом при повышенной температуре. С небольшими вариациями, включающими вакуумирование, использование инертной атмосферы или повышенного давления, этот метод главенствовал на протяжении без малого целого века. Параллельно ему в координационной химии безраздельно царил растворный метод, несмотря на то, что различные ответвления, такие как синтез в инертной атмосфере и неполярном растворителе, делали его весьма продуктивным.

Новые направления, возникшие одно за другим в конце XX века, связаны с развитием методов, позволяющих синтезировать вещества специфических классов. К таковым относятся соединения с чрезвычайно высокой окислительной или восстановительной активностью и, в целом, имеющие по ряду причин очень низкую термическую и химическую стойкость. Кроме того, существуют соединения, синтез которых трудно осуществить по той причине, что их точный состав невозможно заранее предсказать ввиду отсутствия разработанных путей определения взаимосвязи между составом и структурой, что, в свою очередь, происходит из-за неразвитости подходов к описанию химической связи в них. К таким соединениям относятся многие интерметаллические соединения, пожалуй, за исключением тех, которые описываются в рамках модели Цинтля.

В настоящей работе будет дан краткий обзор некоторых перспективных методов синтеза, успешно применяемых в последние годы в неорганической химии.

Особенности преподавания неорганической химии на факультете наук о материалах МГУ

А.И. Жиров¹, О.А. Брылев²

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, ²Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

За 20 с лишним лет преподавание неорганической химии претерпело и определенные изменения (количество семинарских занятий и распределение по ним тем изучаемого материала), но и остались определенные особенности, предложенные с момента основания факультета его создателем и первым деканом Юрием Дмитриевичем Третьяковым.

Курс состоит из 3 блоков: основы общей химии (сентябрь-октябрь) - химия элементов (ноябрь-апрель) - основы качественного анализа (апрель-май). Были опробованы различные временные рамки проведения семинаров: 2×1.25 акад. часа в неделю, 2×2 и 3×2 акад. часа. Если первый вариант был реализован в первые годы существования ФНМ, когда отбор абитуриентов в большей степени опирался на их исходные знания по химии, то в дальнейшем потребовалось увеличение учебных часов (до 6 в неделю) для семинарских разборов лекционного материала по темам раздела «Общая химия» и до 4 часов для разделов «Химия элементов» и «Основы качественного анализа». Это связано с тем, что в связи с междисциплинарным характером ФНМ не все первокурсники имеют приемлемый уровень одновременно по трем основным предметам (математика, химия и физика). Все виды деятельности студентов (семинарские и тематические контрольные работы, практические занятия, коллоквиумы по 5 темам в 1-ом семестре и 4 темам во 2-ом) оцениваются в рамках рейтинговой системы, и на основании итоговой суммы баллов студенту выставляется оценка по пятибалльной шкале.

Для более полного усвоения учебного материала по разделу «Общая химия» был создан так называемый «десятидневный» практикум, на котором помимо традиционной отработки начальных экспериментальных навыков (очистка, перекристаллизация, фильтрование и т.п.) студенты, работающие в мини-группах по 2-3 человека, получают определенные материалы с заданными свойствами. После окончания практикума они оформляют отчеты, с подборкой которых за последние 10 лет можно ознакомиться на сайте ФНМ в разделе «Учебные материалы». Помимо отчета студенты защищают свои результаты в форме устной конференции, получая таким образом первый опыт подготовки научного доклада.

Следует отметить, что курс «Материалы: прошлое, настоящее, будущее» для первокурсников ФНМ тесно связан с курсом неорганической химии, что позволяет студентам более полно представить себе взаимосвязь между свойствами веществ и применением материалов на их основе.

Обучение магистрантов и студентов старших курсов современным методам и приборам диагностики неорганических веществ и материалов (на примере факультета наук о материалах МГУ).

А.В. Кнотько, А.В. Гаршев, В.И. Путляев

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова, putl@inorg.chem.msu.ru

Современные требования к специалистам в области неорганической химии включают в себя не только знание на современном научном уровне закономерностей неорганической химии и смежных с ней областей науки и умение проводить синтезы веществ и материалов, но и умение охарактеризовать полученные объекты с использованием комплекса современных диагностических методов, а также грамотно интерпретировать полученные при этом результаты. Это требует включения в образовательную программу курса (причем лучше, если это будет курс, предусматривающий и практические занятия), посвященного ознакомлению студентов с наиболее востребованными диагностическими методами на "пользовательском" уровне (т.е. в результате освоения данного курса студенты должны иметь представление, какие диагностические методы могут быть использованы для получения той или иной необходимой информации об исследуемых объектах).

В учебном плане студентов, специализирующихся на кафедре неорганической химии химического факультета и магистрантов факультета наук о материалах МГУ для достижения указанной цели предусмотрен спецпрактикум "Методы диагностики неорганических веществ и материалов". На факультете наук о материалах этот практикум включает 6 задач (Спектроскопия импеданса, Электронная микроскопия, Магнитные измерения, Термические методы анализа, РФЭС и ИК-спектроскопия, по рентгенодифракционным исследованиям при этом в учебном плане есть отдельный курс), предваряющихся лекциями по каждому из перечисленных методов. При этом, поскольку практикум предусматривает работу студентов с современным сложным и дорогостоящим оборудованием установленным в единственном экземпляре в научно-исследовательских лабораториях, работа выполняется группами по 2-3 человека, которые поочередно в течении семестра выполняют все предусмотренные задачи [2 ак.ч. лекций и 8 ак. ч. (за 2 дня) лабораторных работ на каждую тему].

В то же время в связи со сложностью современных методов диагностики и приборов, позволяющих их реализовывать, указанный практикум может дать о них представление только на упомянутом уже "пользовательском" уровне без детального понимания особенностей метода и прибора, которые в некоторых случаях могут

потребоваться для корректной интерпретации получаемых экспериментальных данных. При этом более полное изучение студентами данных методов затруднено имеющимися ограничениями по времени и трудоемкости образовательной программы. Для решения данной проблемы на факультете наук о материалах по инициативе академика Ю.Д. Третьякова упомянутый выше практикум был дополнен практикумом, при выполнении которого каждый студент в течении семестра углубленно изучает один диагностический метод (набор которых в значительной степени перекрывается с темами спецпрактикума "Методы диагностики веществ и материалов") и соответствующий ему сложный современный прибор (причем используется приборная база как МГУ, так и других научных организаций, с которыми факультет имеет соответствующие соглашения), распределение студентов по темам работы в этом случае производится факультетом с учетом (по возможности) пожеланий студентов и их научных руководителей. По итогам практикума обучающийся готовит письменный отчет и делает доклад, который обсуждается остальными студентами группы и руководителями задач практикума. В последние годы для выполнения данного практикума широко используется научное оборудование приобретенное МГУ в рамках Программы развития Московского университета.

Сетевое взаимодействие ВУЗ – школа: из опыта работы профильной школы «Химия для любознательных»

С.А. Сырбу, Т.П. Кустова

ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный университет»

153025 г. Иваново, ул. Ермака, 39; syrbue@yandex.ru

Несмотря на заинтересованность государства в подготовке специалистов-химиков, биологов и физиков и сохранение количества бюджетных мест на эти направления в ведущих университетах России, педагогическое сообщество отмечает падение интереса современной молодежи к наукам естественного профиля. И это, к сожалению, общемировая тенденция. Как повысить интерес школьников к наукам, ставшим «немодными», в частности, к химии?

Одним из эффективных путей решения этой проблемы, на наш взгляд, является сетевое взаимодействие ВУЗ – школа в масштабах города (или региона). И первым шагом на этом пути в нашем регионе стала организация на биолого-химическом факультете Ивановского государственного университета в сентябре 2009 г. профильной школы «Химия для любознательных». Это совместный проект нашего ВУЗа и Центра развития детской одаренности г. Иванова. Основной целью профильной школы стало создание на базе университета системы непрерывной дополнительной профильной подготовки учащихся Иванова и Ивановской области, направленной на развитие познавательных интересов, творческих способностей и компетенций школьников в области химии. Эта школа работает в дни школьных каникул (осенних, зимних и весенних) для учащихся 8 – 11 классов. В течение 3 – 4 учебных дней ученики бок о бок со студентами-химиками под руководством опытных преподавателей выполняют лабораторные работы, решают типовые и нестандартные задачи, а порой и восполняют пробелы в знаниях по школьному курсу химии. Такого рода взаимодействие учащихся со студентами и преподавателями очень полезно всем участникам этого процесса: ребята «включаются» в жизнь вуза, а студенты и преподаватели приобретают полезный педагогический опыт. Неслучайно одновременно с созданием профильной школы на факультете было организовано научно-образовательное общественное объединение студентов биолого-химического факультета (НОООС) как структурное подразделение школы. Студенты-старшекурсники (участники НОООС) не только помогают в проведении занятий с учениками, но и вместе с ними выполняют исследовательские проекты, в том числе и по приоритетным направлениям современной химии в рамках тематики своих курсовых и дипломных работ. Результаты лучших исследований ежегодно представляются на фестивале студентов, аспирантов и молодых ученых «Молодая наука в классическом университете». Особенно приятно, что за последние 3 года 15 выпускников профильной школы стали студентами биолого-химического факультета ИвГУ.

Еще одним шагом в организации сетевого взаимодействия ИвГУ – школа стало проведение в марте 2013 г. регионального семинара учителей химии «Актуальные вопросы преподавания химии в современной школе», в ходе которого было организовано краткосрочное повышение квалификации школьных педагогов, а также подведены итоги конкурса поощрительных грантов ИвГУ для учителей.

Следующим шагом будет увеличение числа элективных курсов по химии, которые вузовские преподаватели проводят в рамках предпрофильной и профильной подготовки школьников Ивановской области, а также более широкое вовлечение учащихся и их учителей в исследовательские проекты, реализуемые на базе нашего университета. У нас есть все необходимое для плодотворного и взаимовыгодного сотрудничества со школами, а в перспективе – и для реализации на базе ИвГУ непрерывной образовательной траектории молодежи Ивановского региона: школьник – студент (бакалавр, специалист, магистр) – аспирант (исследователь высшей квалификации).

Выражаем благодарность за финансовую поддержку работы профильной школы «Химия для любознательных» Фонду Д. Зимина «Династия».

Роль преподавателя вуза во взаимодействии со средней школой

Л.М. Миронович

Юго-Западный государственный университет, 305040, г. Курск,
ул.50 лет Октября, 94, Россия; E-mail: myronovych@ua.fm

Бурное развитие современного общества выдвигает много задач, требующих неотложной их реализации. Среди важнейших можно выделить воспитание подрастающего поколения, которое тесно связано с образованием школьников и студентов. Обучение школьников на современном уровне позволит в дальнейшем получить прекрасных специалистов по всем отраслям промышленности, в том числе подготовить химиков как исследователей и инженеров различного профиля. В связи с жесточайшей конкуренцией с модными специальностями (экономисты, юристы, таможенники, медики) преподавателям, обучающим химии по специальности необходимо проводить непрерывную работу в рамках ВУЗ – школа для популяризации химии и осуществления грамотного набора студентов, для которых эта наука представляет интерес.

Разработано много методик преподавателями-химиками ведущих ВУЗов для привлечения школьников к специальности, которые успешно реализуются. Первое направление – проведение занятий по химии в школе ведущими специалистами ВУЗа. В первую очередь это относится к химико-биологическим и специализированным классам. Преимущество преподавания химии преподавателями ВУЗа – нестандартный подход обучения школьников, который их заинтересовывает и развивает их способности, в том числе логическое мышление, так необходимое будущим химикам. Недостаток, с которым сталкиваются преподаватели, заключается в том, что некоторые учащиеся занимаются химией для успешного поступления в медицинские университеты (тесты для ЕГЭ). Несмотря на это, определенная часть школьников действительно интересуется химией, и для них проводятся индивидуальные занятия в научных кружках при кафедре, где ребята успешно занимаются химическим экспериментом с использованием современного оборудования (практически отсутствующего в большинстве школ). Результаты своих исследований они представляют на конференциях и конкурсах различного уровня, что способствует популяризации химии и упрочнению связи ВУЗ – школа.

Второе направление популяризации химии – это связь ВУЗ – школа при проведении тематических «Мастер-классов». Приглашаются ученики, особенно 8-11 классов, которые интересуются химией, и те, кто не определился с выбором специальности. Готовятся специальные программы, которые включают в себя информацию о сотрудниках кафедры и их научных направлениях, показ интересных демонстрационных опытов, вызывающих интерес, при этом по просьбе школьников разрешается проведение данных опытов самостоятельно под руководством преподавателей, аспирантов кафедры (здесь же ребята фотографируются). Демонстрируется современное оборудование в рабочем состоянии, которое показывает современные возможности химии по идентификации веществ, их очистке, что всегда вызывает много вопросов. Тем самым развивается интерес к химии. Представлены красочно оформленные в виде плакатов достижения кафедры: в том числе публикации студентов, грамоты и дипломы. Обычно, несколько школьников выявляют желание заниматься научной работой на кафедре – в удобное для них время. Для популяризации химии в конце «Мастер-класса» раздаются цветные маленькие стенды с фотографиями, которые ученики вешают в школах для общего обозрения. Большое место в популяризации химии занимают студенты, обучающиеся в ВУЗе, которые постоянно пропагандируют такую интересную науку, как химию. Особенно это проявляется на многочисленных Днях открытых дверей и Фестивалях науки, проводимых ВУЗом.

Развитие диалектического мышления на основе технологии проблемного обучения у учащихся в системе школа – ВУЗ, на примере ЦО №1601 и Университета машиностроения

Артамонова И.В., Забенькина Е.О.

Университет машиностроения, 107023, Москва, Б.Семеновская, 38.,
кафедра «Общая химия»

На сегодняшний день каждое высшее учебное заведение заинтересовано в привлечении к обучению в своих стенах учащихся, имеющих интерес и призвание к тем специальностям, по которым ВУЗ организует подготовку. Поэтому в процессе совместной практической работы школ и вузов было сформировано множество классов, спрофилированных на конкретный вуз. Так, между Центром образования № 1601 г. Москвы и Университетом машиностроения организовано взаимодействие, где на базе последнего создана экологическая лаборатория, в которой учащиеся привлекают к проведению различных научных исследований, помогающих расширить усвоенный теоретический материал по различным разделам курса «Химия».

Конкретной целью данного мероприятия является ранняя активная и осознанная ориентация молодежи для устойчивой мотивации к приобретению профессиональных знаний по химии в области экологии по направлению 280700 «Техносферная безопасность». На занятиях, проводимых в стенах университета, учащимся 9 – 10 классов предлагается выбрать исследовательскую работу, которая была бы им интересна. Например:

1) проект "Плюсы и минусы сокотерапии", где с учениками была разработана простая методика определения окисляемости, при этом они исследовали соки, которые приобретают в школьной столовой, и сравнивали их с натуральными свежевыжатыми; 2) "Качество воды = качество жизни?", где учащимися был произведен анализ воды в школах своего округа, позволивший выяснить эффективность использования фильтров, которыми оснащены некоторые школы. Таким образом, основной задачей на занятиях является не давать готовые знания, а развивать межпредметные универсальные умения – компетентности. И основным средством здесь служит теория решения изобретательских задач (ТРИЗ) [1, 2].

Кроме развития культуры мышления у школьников, проблемный подход позволяет сформировать у них более глубокое погружение в изучаемый предмет для того, чтобы участвовать в различных конкурсных программах на уровне округов, города. Здесь они получают опыт ведения научных дискуссий, отстаивания своей точки зрения, умение её обосновывать. Так, основным результатом учащихся ЦО №1601 в 2010 году стало получение диплома III степени в конкурсе «Горизонты открытий - 2010» на уровне округа

г. Москвы. В 2011 году научно-исследовательский проект по композиционным отмывочным средствам занял призовое место в номинации "Лучший экологический проект" на конкурсе "Леонардо" регионального значения. Ежегодно учащиеся с проектами выступают на конкурсе "Декада наук", организованным ЦО №1601, где занимают исключительно первые места в секции "Естественнонаучные дисциплины", демонстрируя высокий уровень владения материалом, глубокое понимание исследуемого вопроса, испытывая при этом ощущение достоинства, что данный проект выполнен с использованием лабораторного оборудования и применением компьютерной обработки полученных данных в стенах университета. Это в целом придает академичность их выступлению на фоне остальных учеников школы.

Работа выполнена при финансовой поддержке аналитической ведомственной целевой программы (контракт № 3.5258.2011).

Литература

1. Нестеренко А.А. Построение картины мира на базе общей теории сильного мышления и теории решения изобретательских задач.// ТРИЗ – педагогика в системе непрерывного образования. Саратов: Научная книга. 2005. С. 7 – 12.
2. Альтшуллер Г.С. Найти идею. Введение в теорию решения изобретательских задач. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1991. 175 с.

Формирование естественнонаучного мировоззрения в системе непрерывного химического образования

«школа – ВУЗ»

Луцик В.И.¹, Соболев А.Е.²

¹Тверской государственный технический университет, E-mail: vlutsik@list.ru

²Тверской государственный технический университет, E-mail: sobolev@tstu.tver.ru

Опыт преподавания химии в современных условиях показывает, что в начале XXI века как у школьников, так и у студентов высших учебных заведений наблюдается недостаточный уровень естественнонаучных представлений. Причина этого, на наш взгляд, заключается в существенном снижении доли естественных наук в образовательных программах всех уровней. Увеличение объема гуманитарных дисциплин за счет резкого снижения количества часов, отведенных на изучение физики, химии, биологии, географии, астрономии (последний предмет и вовсе исключен из курса средней школы) не только не способствует формированию естественнонаучных взглядов обучаемых, но и приводит к искаженному пониманию ими физических, химических, биологических процессов и явлений, происходящих в живой и неживой природе и используемых в современных технологиях.

Кроме того, активная экспансия различных верований, эзотерики, шаманства, которыми пестрят страницы печатных и электронных СМИ и изобилуют телевизионные программы, в сочетании с ростом количества информации монотеистических религий создает у подрастающего поколения такую картину мира, в которой зачастую не находится места естественным наукам. При этом ключевым источником информации о природных явлениях оказывается либо та или иная религия, либо оккультные теории.

Решение проблемы формирования естественнонаучного мировоззрения современной молодежи невозможно без тесного взаимодействия педагогических работников средних и высших учебных заведений. Для этого на базе Тверского государственного технического университета (ТвГТУ) и муниципального учреждения «Средняя общеобразовательная школа №45 г. Твери с углубленным изучением отдельных предметов естественнонаучной направленности» была разработана и создана система непрерывного естественнонаучного образования. В ее рамках реализован целый комплекс организационных, научно-методических и технологических мероприятий, обеспечивающих формирование единого образовательного пространства «школа – вуз» (применительно к сфере естественнонаучного образования).

Педагогическая сущность сотрудничества школы и университета выразилась в связи учебно-воспитательного процесса школы и вуза; в формировании у школьников общих и специальных знаний, умений и навыков в ходе начальной профессиональной подготовки; в научном обеспечении опытно-экспериментальной работы школы; в совместной деятельности педагогических коллективов школы и университета с родителями обучающихся. Перечисленные направления деятельности потребовали совершенствования содержания образовательного процесса, внедрения современных педагогических технологий и привели в итоге к повышению качества образования.

Эффективным средством развития способности школьников к самостоятельности и творчеству является также раннее привлечение их к научно-исследовательской работе. Подобная деятельность, активно использующая вариативность форм и методов обучения, позволила существенно повысить уровень знаний обучающихся по основным естественнонаучным дисциплинам, привить начальные профессиональные умения и навыки, сформировать базовые компетенции, расширить кругозор.

Уверены, что естественнонаучное образование необходимо начинать со школьной скамьи и осуществлять целенаправленно на всем протяжении процесса обучения (от школы до вуза).

Получение гидроксокарбоната иттрия и твердых растворов на его основе с заданной микро- и мезоструктурой

И.Г. Чувашова¹, А.Е. Баранчиков^{1,2}, А.С. Ванецев³, Г.П. Копица⁴, Al. Gutsche⁵

1 –Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, Москва

2 – Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия, Москва

3 – Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, Tartu

4 – Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН, Россия, Гатчина

5 – Karlsruhe Institution of Technlogy, Germany, Karlsruhe

Разработка новых воспроизводимых методов синтеза монодисперсных коллоидных частиц гидроксо соединений редкоземельных элементов является важной фундаментальной проблемой, а также представляет собой исключительную практическую значимость, связанную с получением ряда функциональных материалов. К настоящему времени создано значительное число различных люминесцентных материалов, однако, наиболее перспективными на данный момент являются материалы на основе оксида иттрия, допированного редкоземельными элементами, в первую очередь, европием. Материалы на основе оксида иттрия, допированного гадолинием, представляют особый интерес в связи с возможностью их использования в качестве контрастных препаратов в магнитно-резонансной томографии. Кроме того, люминофоры на основе оксида гадолиния (например, $Gd_2O_3 : Eu$) позволяют получать рентгеновские снимки с повышенным контрастом.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию закономерностей и механизмов формирования монодисперсных частиц гидроксокарбоната иттрия и гадолинийсодержащих твердых растворов на его основе, являющихся прекурсорами для получения высокоэффективных люминесцентных материалов. Воспроизводимость свойств указанных материалов тесно связана с формой частиц и параметрами их распределения по размерам, обеспечивающих высокий квантовый выход люминесценции и заданное положение полос поглощения и испускания.

Целью работы является поиск оптимальных условий реализации простого в технологическом оформлении и экономичного метода синтеза порошков, состоящих из монодисперсных частиц гидроксокарбоната иттрия и гадолинийсодержащих твердых растворов на его основе, основанного на высокотемпературном гидролизе солей иттрия и гадолиния в водных растворах в присутствии мочевины. Одной из важнейших задач работы является изучение зависимости микроморфологии и люминесцентных характеристик данных соединений от условий их получения с использованием таких методов анализа, как электронная микроскопия, люминесцентная спектроскопия и методы малоуглового рассеяния нейтронного (МУРН) и рентгеновского (МУРР) излучения.

В ходе настоящей работы было проведено детальное исследование влияния параметров синтеза на микроморфологию и мезоструктуру монодисперсных порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$. Было проведено сравнение и установлено соответствие данных, полученных методами МУРР и МУРН. Показана возможность направленного формирования микроморфологии синтезируемых порошков $Y(OH)CO_3 \cdot xH_2O$.

Химическое осаждение из газовой фазы *c*-ориентированных пленок ВТСП 2-го поколения

Щукин А.Е.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

E-mail: aleksandr.shukin@mail.ru

В настоящее время высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП) второго поколения представляют огромный интерес для применения в электроэнергетике и создания мощных магнитных устройств различного назначения. Однако высокая стоимость производства данных материалов является ограничивающим фактором для их массового применения.

Для снижения стоимости получения пленок ВТСП был выбран метод осаждения пленок из газовой фазы (*Chemical Vapor Deposition, CVD*), который требует использования недорогого оборудования и относительно прост в масштабировании. Однако, несмотря на высокое кристаллическое совершенство получаемых пленок ВТСП, при достижении определенной толщины начинается рост *a*-ориентированных кристаллитов, которые постепенно заполняют поверхность растущей пленки, препятствуя росту *c*-ориентированных зерен и увеличению критического тока. Эта особенность является непосредственным следствием фундаментальных механизмов роста пластинчатых кристаллов, образуемых ВТСП-фазами элементов редкоземельного семейства.

Для решения этой проблемы мы проводили оптимизацию условий получения пленок ВТСП. В частности, варьировались природа подложки (двуосно-текстурированный NiW и нетекстурированный *Hastelloy*) и архитектура буферных слоев: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiW}$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{NiW}$, $\text{LaMnO}_3/\text{MgO}/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Hastelloy}$. При этом изменялось рассогласование параметров элементарных ячеек на границе раздела ВТСП/подложка. Помимо материала подложек, варьировались температуры нанесения и соотношение Y/Ba/Cu в смеси прекурсоров, в качестве которых выступали летучие комплексные соединения β -дикетонатов иттрия (III), бария (II) и меди (II). Разработаны методики, позволяющие количественно оценивать соотношение *a*- и *c*-ориентированных кристаллитов по толщине ВТСП-слоя и на его поверхности.

В процессе исследования установлены зависимости критического тока и *a*-ориентации на поверхности от толщины буферного слоя Y_2O_3 , состава прекурсора и температуры нанесения. Нами оптимизированы условия осаждения для каждой из перечисленных выше архитектур и получены длинномерные образцы ВТСП-лент с высокими характеристиками: критический ток I_c до 350 А/см ширины, плотность критического тока j_c до 2 МА/см², $T_c = 87,5$ К.

Исследование основано на широком и систематическом применении методов рентгеновской дифракции ($\theta - 2\theta$ – сканирование, φ – сканирование, построение полюсных фигур), сканирующей электронной микроскопии, измерении критического тока и его распределения по длине ленты методом захваченного магнитного поля, а также методом вольт-амперных характеристик.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-00754-а).

Новые катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов переходных элементов

Федотов С.С., Дрожжин О.А., Хасанова Н.Р., Антипов Е.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

fedotov.msu@gmail.com

В настоящее время ведется активный поиск новых перспективных электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Основные усилия направлены на увеличение удельной энергоемкости аккумулятора, что достигается двумя способами: повышением рабочего напряжения единичной ячейки ЛИА (в частности, путем повышения потенциала катодного элемента) и/или увеличением количества запасаемого электрического заряда (которое также преимущественно определяется катодным материалом).

Катодные материалы на основе фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) [1, 2] обладают высокой теоретической удельной емкостью (до 290 мАч/г) за счет возможности извлечения более одного иона Li^+ на формульную единицу и высоким потенциалом (выше 5В), который объясняется синергизмом индуктивного эффекта фосфатной группы и высокой электроотрицательности фторид-аниона. Однако исследование данных материалов затруднено из-за отсутствия коммерческого электролита, устойчивого при потенциалах выше 4.8В. Твердорастворный механизм интеркаляции ионов Li^+ , характерный для $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ [2], может позволить линейно понизить рабочий потенциал путем замещения Co на другие переходные элементы с более низким значением редокс-потенциала $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$, в частности, Fe.

Таким образом, актуальной задачей является определение возможности варьирования потенциала катодных материалов на основе фторидофосфатов с совместной заселенностью позиций переходного элемента Co и Fe. Поэтому цель данной работы – синтез и изучение новых катодных материалов на основе фторидофосфатов с общей формулой

$$\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$$

(A = Na, Li; M = Fe, Co).

Соединения $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$ получены керамическим и криохимическим методами синтеза. Для твердых растворов фторидофосфатов $\text{Li}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$ установлена граница области гомогенности на уровне $x = 0.3$. Показано, что дальнейшее замещение Co на Fe становится возможным при одновременном замещении Li на Na. Выявлены закономерности процесса фазообразования в системе твердых растворов $\text{Li}_{2-y}\text{Na}_y\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$. Показана линейная зависимость параметров элементарной ячейки от степени замещения Li на Na и Co на Fe. Впервые получены и охарактеризованы соединения состава $\text{Li}_{1.6}\text{Na}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\text{F}$ и $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$. В структуре $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ установлено упорядочение катионов Na^+ и Li^+ . Для катодного материала на основе $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ отмечена обратимая интеркаляция ионов Li^+ в интервале потенциалов 2.5÷4.5 В. Получены и охарактеризованы образцы твердых растворов $\text{Na}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4\text{F}$. На примере $\text{LiNaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ и $\text{Na}_2\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ показано увеличение редокс-потенциала $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и снижение потенциала $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ на величину порядка 0.1В.

1. Okada S., Ueno M., Uebou Y., Yamaki J. // J. Power Sources 2005. V. 146. P. 565–569.
2. Khasanova N. R., Gavrilov A. N., Antipov E. V., Bramnik K. G., Hibst H. // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 355–360.

Нанокристаллический ZnO(Ga)

Воробьева Н. А.

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

E-mail: natali.vorobyeva@gmail.com

Оксид цинка является перспективным функциональным широкозонным полупроводником, обладающим уникальными оптическими и электрическими свойствами. Материалы на его основе находят широкое применение как оптоэлектронные преобразователи и прозрачные электроды. Особый интерес представляет возможность применения этого вещества для создания высокочувствительных и селективных газовых сенсоров резистивного типа. Недопированный оксид цинка обладает проводимостью *n*-типа из-за отклонения состава от стехиометрического. Природа донорных дефектов (вакансии кислорода, междоузельные атомы цинка, неконтролируемо вошедший в структуру водород) до сих пор однозначно не установлена. В настоящее время в основном исследуют допированный оксид цинка, существенным преимуществом которого является возможность регулирования электрофизических свойств в широком диапазоне. Одним из способов увеличения проводимости оксида цинка является его легирование донорными примесями, как правило, элементами 13 группы. Из литературных данных известно, что весьма перспективным является введение в ZnO галлия, поскольку это позволяет достичь больших значений удельной проводимости [1, 2].

Для получения газовых сенсоров наибольшим потенциалом обладают нанокристаллические материалы с высокой удельной площадью поверхности, с размерами нанокристаллов от нескольких единиц до десятков нанометров. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования влияния галлия на функциональные свойства таких материалов.

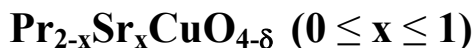
Целями настоящей работы являются определение влияния галлия на микроструктуру нанокристаллического оксида цинка, кислотные свойства поверхности, концентрацию и тип парамагнитных центров, электрофизические и сенсорные свойства, а также установление корреляции между указанными параметрами.

Введение галлия приводит к уменьшению размера кристаллитов, увеличению удельной площади поверхности и росту концентрации слабых кислотных центров на поверхности материала. Зависимость проводимости от содержания Ga в образцах имеет немонотонный характер. Максимальная величина электропроводности получена для образца состава 1.0 ат.% $[Ga]/([Ga]+[Zn])$ и размером кристаллитов 9 ± 1 нм. Электрофизические свойства системы ZnO(Ga) рассмотрены на основе модели неоднородного полупроводника с крупномасштабными флуктуациями потенциала, определены величины энергии активации проводимости. Материалы обладают высокой чувствительностью по отношению к NO₂, H₂S и NH₃ на уровне предельно допустимых концентраций в воздухе рабочей зоны. Зависимость сенсорного сигнала по отношению к NO₂ от концентрации галлия немонотонна и коррелирует с изменением проводимости материалов, концентрацией донорных парамагнитных центров и величиной энергии активации проводимости. Монотонное понижение сенсорного сигнала по отношению к сероводороду при введении галлия связано с увеличением концентрации слабых кислотных центров на поверхности материала.

Список литературы

1. K. Ellmer, Transparent Conductive Zinc Oxide and Its Derivatives, in: D.S. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine (Eds.), Handbook of transparent conductors. New York: Springer. 2010. P. 193-263.
2. Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç. J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 041301 (103 pages).

Высокотемпературные свойства слоистых купратов



Колчина Л. М., Мазо Г. Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия. E-mail: Ludmila.Kolchina@yandex.ru

Представленная работа посвящена изучению купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ с перовскитоподобной структурой, которые могут рассматриваться в качестве перспективных катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – альтернативных высокоэффективных и экологически безопасных источников электрической энергии. Целью работы являлось исследование влияния структурных особенностей слоистых купратов $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ на их высокотемпературное поведение: термохимическую стабильность, транспортные и электрокаталитические свойства.

В настоящей работе был проведен синтез слоистых купратов с общей формулой $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$). При замещении празеодима на стронций наблюдалась эволюция кристаллической структуры: $T'(x=0) \rightarrow T^*(x=0.4) \rightarrow T(x=1)$. Согласно данным рентгенофазового анализа после проведения термической обработки смеси порошков $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ и твердого электролита $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO) при 900°C и 1000°C в течение 50 часов образования новых фаз не наблюдалось. При исследовании зависимости проводимости $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ от температуры и p_{O_2} установлено, что электропроводность стронций-замещенных купратов ($x = 0.4$ и 1) в отличие от Pr_2CuO_4 имеет четко выраженную зависимость от парциального давления кислорода. На основании анализа изотерм проводимости в высокотемпературной области ($500\text{--}900^\circ\text{C}$) предложено описание взаимодействия купратов с кислородом газовой фазы с использованием символики Крёгера-Винка.

Методом импедансной спектроскопии исследовано электрохимическое поведение пористых электродов на основе $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, нанесенных методом трафаретной печати на поверхность твердого электролита CGO. При варьировании температуры и активности кислорода в газовой фазе установлены скоростьопределяющие стадии реакции восстановления кислорода на границе электрод/электролит. Показана перспективность использования $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ в качестве катодных материалов ТОТЭ, а также предложены способы улучшения их электродных характеристик.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № 14.740.12.1358), РФФИ (грант № 11-08-01159а) и Программы развития МГУ до 2020 года.

3D компьютерные модели $T - x - y$ -диаграмм Mo – Zr – V, Ti – C – V, Ti – Ir – Ru со сменой типа трехфазных превращений

А.В. Бабюк², В.И. Луцык^{1,2}, В.П. Воробьева¹, С.Я. Шодорова¹

¹Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

²Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ, Россия

E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Среди трехфазных областей в $T - x - y$ -диаграммах встречаются такие, в которых изменение типа фазовой реакции очевидно. Например, в одном конце области $L+B+R$ системы Mo – Zr – V = $A - B - C$ (в которой бинарные соединения $ZrMo_2$ и ZrV_2 в тройной системе образуют твердый раствор R), ближе к бинарной системе Mo – Zr, идет перитектическая реакция $L+R \rightarrow B$, а в другом, ближе к бинарной системе Zr – V, выделяется двойная эвтектика $L \rightarrow B+R$ (рис. 1). Следовательно, где-то внутри области должен произойти переход от одной реакции к другой. Однако встречаются и такие трехфазные области, в которых такого рода изменения, хоть и имеют место, но, чтобы определить их температурно-концентрационные границы, нужны специальные приемы.

Все высказанные в литературе мнения о способах определения смены типов фазовых реакций можно поделить на два класса [1]. К одному относятся методы, основанные на построениях касательных к линиям изменения составов фаз, участвующих в трехфазных реакциях. К другому – разложение массы исследуемого состава на массы трех сосуществующих фаз при двух значениях температур для оценки знаков приращений масс фаз при изменении температуры. То, что смена типа фазовой реакции происходит не при постоянной температуре, а в некотором температурном интервале, впервые было доказано в 1945 году [2]. Позднее было показано [3], что если разложение исходной массы G на массы трех материальных точек m_A , m_B и m_L при некоей температуре T выразить как $G = Am_A + Bm_B + Lm_L$, то при $T-dT$ следует рассматривать полный дифференциал

$$dG = dAm_A + Adm_A + dBm_B + Bdm_B + dLm_L + Ldm_L = 0 \quad (1),$$

а не ограничиваться выражением

$$dG = dAm_A + dBm_B + dLm_L + Ldm_L = 0$$

при $dm_A = dm_B = 0$, предполагая отсутствие ограниченной растворимости твердых фаз, как это делается в методе касательных. В той же статье [3] был предложен метод, позволяющий при заданной температуре строить отрезок, разделяющий конодный треугольник на части так, что по одну сторону отрезка при этой температуре идет эвтектическая реакция ($L \rightarrow A+B$), по другую – перитектическая ($L+B \rightarrow A$), а на самом отрезке трехфазное превращение становится временно двухфазным ($L \rightarrow A$) в присутствии третьей фазы (B): $\Delta m_B = 0$. Например, отрезок ab делит надвое конодный треугольник изотермического разреза системы Mo – Zr – V при 1532.4°C (рис. 2,а) – температуре смены типа реакции сплава $G(0.3, 0.6, 0.1)$ (рис. 1,в).

Развитие этого метода привело к тому, что, если применять (1) к любой трехфазной области, то:

1) смене знака приращения массы каждой из трех сосуществующих фаз трехфазной области $T - x - y$ -диаграммы соответствует своя поверхность [4] (например, поверхность abc на рис. 1 в трехфазной области $(L+B+R)$ $T - x - y$ -диаграммы системы Mo – Zr – V соответствует смене роли соединения R в трехфазной реакции с реагента на продукт этой реакции); эта поверхность нулевого приращения одной из масс является линейчатой и формируется горизонтальной образующей внутри трехфазной области [5] (поскольку на ней реакция из трехфазной превращается в двухфазную, то ее можно назвать поверхностью двухфазной реакции);

2) теоретически в любой трехфазной области с бесконечными границами всегда присутствуют все три поверхности, соответствующие смене знака приращения массовой доли

каждой фазы, но любая из этих поверхностей может проявиться лишь при определенных условиях в рассматриваемых температурных интервалах, так что в реальных условиях конкретной фазовой области их может быть от одной до трех, либо не быть вовсе [6];

3) следы от сечения таких поверхностей присутствуют на изотермах и изоплетах (рис. 2);

4) смена знака приращения массы одной из твердых фаз при изменении типа трехфазной реакции с эвтектической на перитектическую или наоборот оказывает влияние на качественный состав формируемой микроструктуры [5].

Алгоритм построения поверхностей двухфазной реакции в трехфазных областях встроено в программы построения 3D компьютерных моделей T - x - y -диаграмм [7].

Система $Mo - Zr - V$

Изменение типа фазовой реакции в области $L+B+R$ в системе $Mo - Zr - V$ было определено экспериментально [8, с. 441]. С помощью 3D компьютерной модели построена поверхность abc двухфазной реакции $L \rightarrow B$ при пассивной фазе R : $\Delta m_R = 0$.

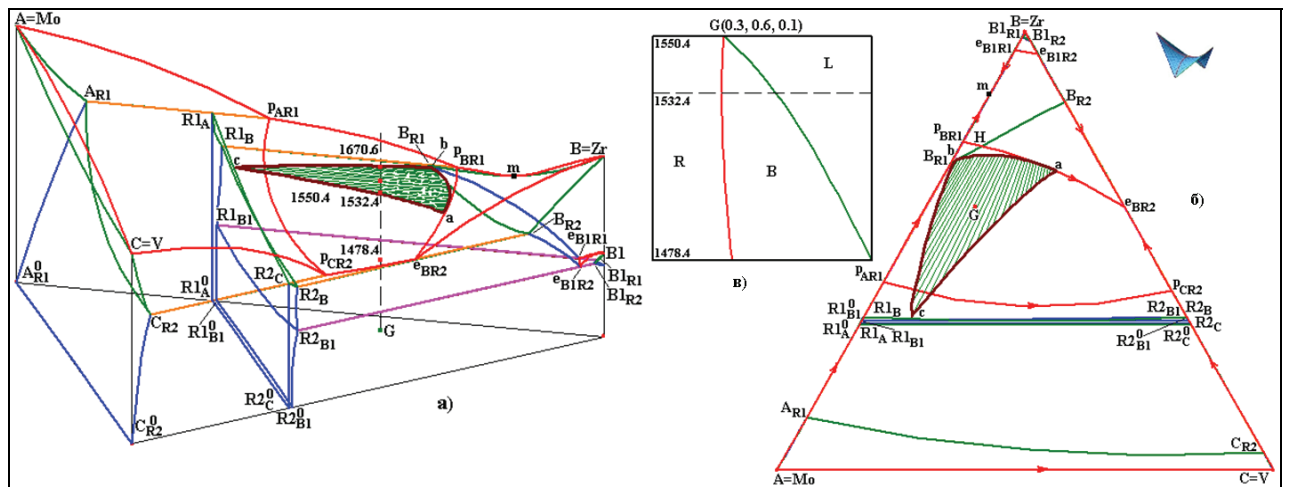


Рис. 1. (а) - Трехмерная компьютерная модель T - x - y -диаграммы системы $A - B - C = Mo - Zr - V$ с соединениями $R1 = ZrMo_2 = R$, $R2 = ZrV_2 = R$ ($R1$ и $R2$ образуют твердые растворы); (б) - x - y -проекция; (в) - диаграмма материального баланса для сплава $G(0.3, 0.6, 0.1)$ с изменением перитектической реакции $L+R \rightarrow B$ на эвтектическую $L \rightarrow B+R$ ($\Delta m_R = 0$, $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_B > 0$) при $1532.4^\circ C$

Смену типа трехфазной реакции удобно наблюдать на диаграммах материального баланса [5, 7]. Например, кристаллизация произвольно выбранного состава G начинается при температуре $1670.6^\circ C$, когда вертикаль в точке G пересекает поверхность ликвидуса соединения R (рис. 1,а). Далее она пересекает верхнюю, а затем и нижнюю границы трехфазной области $L+B+R$, соответственно, при температурах $1550.4^\circ C$ и $1478.4^\circ C$ (рис. 1,в). В интервале $1550.4 - 1532.4^\circ C$ происходит перитектическая реакция $L+R \rightarrow B$ с уменьшением массовых долей расплава и R : $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_R < 0$. Саму поверхность $\Delta m_R = 0$ вертикаль в точке G пересекает при $1532.4^\circ C$. Ниже этой температуры выделяется бинарная эвтектика $B+R$, а знак Δm_R меняется с минуса на плюс. Сечения поверхности $\Delta m_R = 0$ видны в виде отрезка ab на изотермическом разрезе (рис. 2,а) и кривой ab на изоплете (рис. 2,б).

Рис. 3. Трехмерная компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы системы $A-B-C = \text{Ti}-\text{C}-\text{V}$ с соединениями $R1=\text{TiC}$, $R2=\text{C}_{0,9}\text{V}$, которые образуют твердый раствор $R1(R2)$, и $R3=\text{CV}_2$ (а), ее $x-y$ -проекция (б), проекция ликвидуса и солидуса (в)

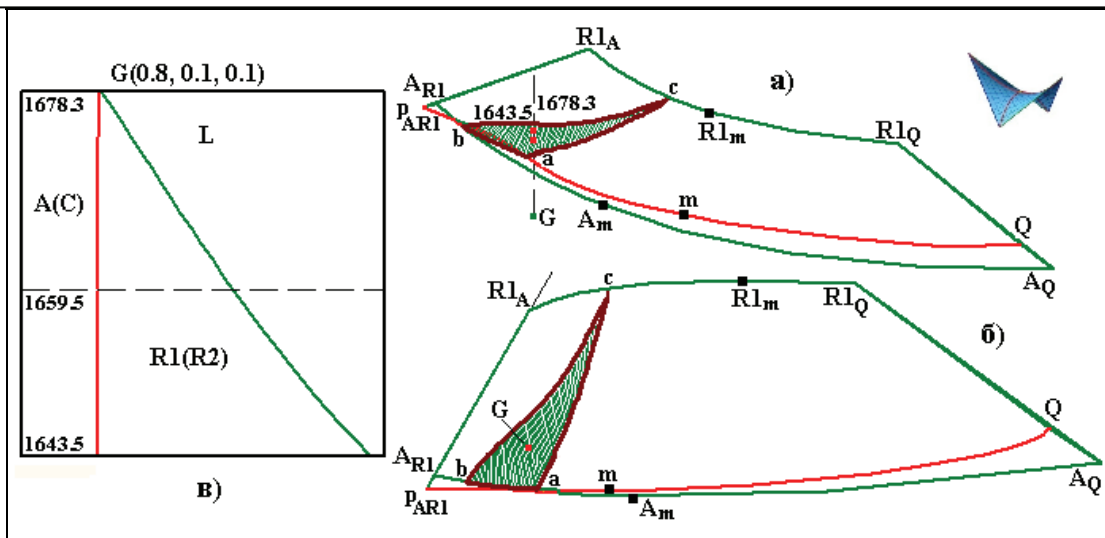


Рис. 4. Диаграмма материального баланса для сплава $G(0.8, 0.1, 0.1)$ с изменением перитектической реакции $L+R1(R2) \rightarrow A(C)$ на эвтектическую $L \rightarrow A(C)+R1(R2)$ ($\Delta m_{R1(R2)}=0$, $\Delta m_L < 0$, $\Delta m_{A(C)} > 0$) при 1659.5°C (в) на поверхности abc трехфазной области $L+A(C)+R1(R2)$, изображенной в $T-x-y$ - (а) и $x-y$ -проекциях (б).

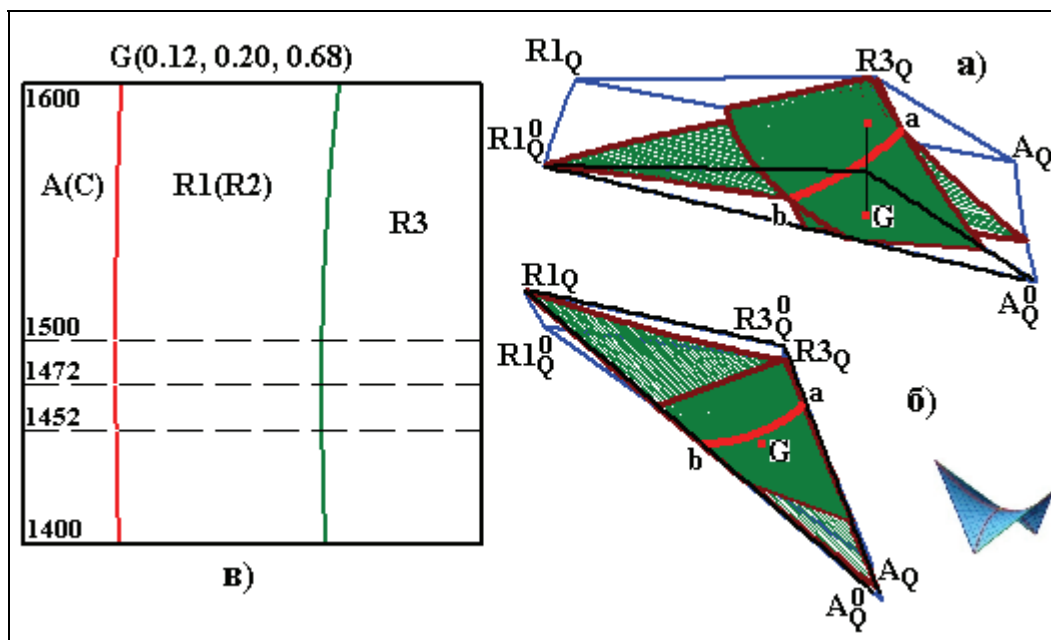


Рис. 5. Диаграмма материального баланса для сплава $G(0.12, 0.20, 0.68)$ с изменениями перитектоидной реакции $R1(R2)+A(C)\rightarrow R3$ на эвтектоидную $R1(R2)\rightarrow A(C)+R3$ ($\Delta m_{A(C)}=0, \Delta m_{R1(R2)}<0, \Delta m_{R3}>0$) при 1500°C с последующей заменой ее на перитектоидную $R1(R2)+R3\rightarrow A(C)$ ($\Delta m_{R3}=0, \Delta m_{R1(R2)}<0, \Delta m_{A(C)}>0$) при 1472°C и снова на эвтектоидную $R3\rightarrow A(C)+R1(R2)$ ($\Delta m_{R1(R2)}=0, \Delta m_{R3}<0, \Delta m_{A(C)}>0$) при 1452°C (в) в трехфазной области $A(C)+R1(R2)+R3$, изображенной в $T-x-y$ - (а) и $x-y$ -проекциях (б).

Система Ti – Ir – Ru

Замена эвтектической реакции $L\rightarrow\varepsilon+\text{Ru}$ ($\varepsilon=R3=\text{TiIr}_3$) на перитектическую $L+\varepsilon\rightarrow\text{Ru}$ в системе $A-B-C = \text{Ti-Ir-Ru}$ была обнаружена экспериментально [9]. 3D компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы, построенная по данным MSIT [10] (рис. 3,а), позволила подтвердить смену типа реакции в области $L+C+R3$ и обнаружить эти явления в двух областях $L+A+R$, $L+R+R4$ с расплавом и трех $A+R+R4$, $B+C+R3$, $C+R+R3$ – в субсолидусе (рис. 3,б) [11].

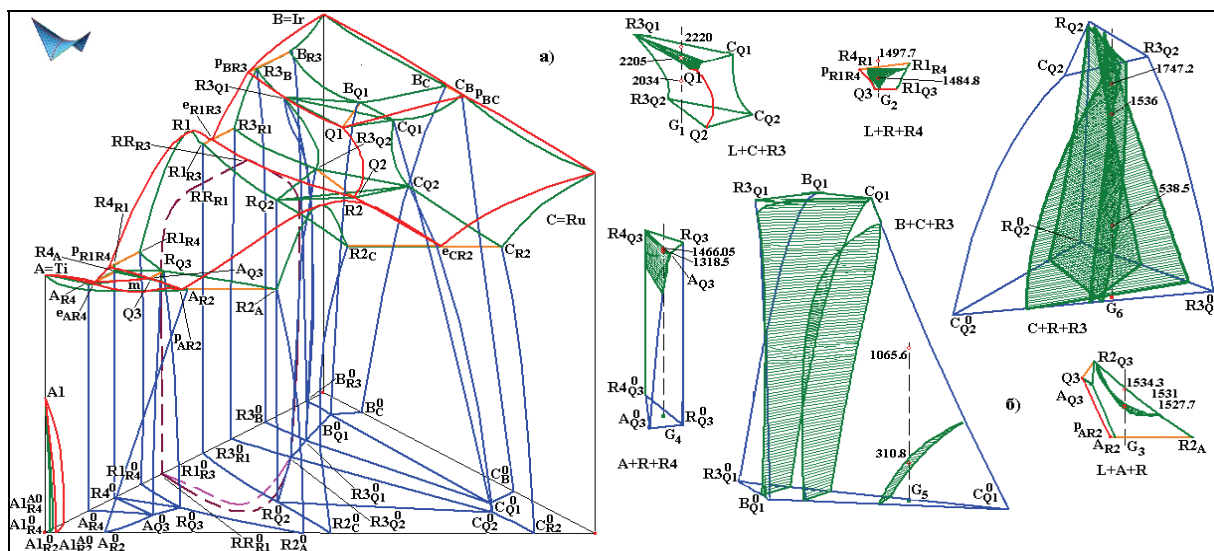


Рис. 6. 3D компьютерная модель $T-x-y$ -диаграммы системы $A-B-C = \text{Ti-Ir-Ru}$ с бинарными соединениями $R1=\text{TiIr}=\delta=R$, $R2=\text{TiRu}=\delta=R$ (в тройной системе $R1$ и $R2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов), $R3=\text{TiIr}_3=\varepsilon$, $R4=\text{Ti}_3\text{Ir}=\gamma$ (переход второго рода $R=R'$ показан штриховыми линиями) (а) и трехфазные области с поверхностями двухфазных реакций (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M. J. Guangdong Non-Ferrous Metals. 2005. V. 15. P. 174 – 178.
2. Иванов О.С. Докл. АН СССР. 1945. Т. 49. № 5. С. 358 – 361.
3. Hillert M. J. of the Iron and Steel Institute. 1958. V. 189. P. 224 – 226.
4. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Molten Salts. Pennington (New Jersey): Electrochem. Soc. Proc. Volumes. 2004-24. P. 141 – 150.
5. Луцык В.И., Воробьева В.П. Перспективные материалы. 2009. № 7. С. 199 – 203.
6. Луцык В.И., Воробьева В.П. Вестник Восточно-Сибирского гос. технологич. ун-та.

Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. 2010. № 1. С. 21 – 25.

7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Crystallography Reports. 2009. V. 54. P. 1300 – 1307.

8. Еременко В.Н. Избранные труды. Воспоминания. К 100-летию со дня рождения. Киев: Наукова думка. 2011. 664 с.

9. Еременко В.Н., Хоружая В.Г., Штепа Т.Д. Порошковая металлургия. 1987. № 11. С.72 – 77.

10. Materials Science International Team MSIT, and Khorujaya V., Korniyenko K.: *Ir-Ru-Ti (Iridium - Ruthenium - Titanium)*. Effenberg, G., Ilyenko, S. (ed.). SpringerMaterials – The Landolt-Börnstein Database (http://www.springermaterials.com/docs/info/10916070_53.html).

11. Луцык В.И., Воробьева В.П. Перспективные материалы. 2011. № 13. 191 – 197.

3D модели $T - x - y$ -диаграмм для бессвинцовых припоев

Е.И. Сенотрусова¹, В.И. Луцык^{1,2}, В.П. Воробьева², С.Я. Шодорова²

¹Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ, Россия

²Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, Россия

E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Трёхмерные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм можно использовать не только для визуализации, но и для оценки корректности термодинамических расчетов и интерпретации эксперимента. Это подтверждают примеры фазовых диаграмм систем Ag-Bi-Sn, Au-Bi-Sb, Ag-Cu-Sn, In-Sn-Zn, описанных в Атласе для бессвинцовых припоев [1]. Верификация двадцати $T - x - y$ -диаграмм при создании этого Атласа проводилась программами *Thermo-Calc*, *MTDATA*, *PANDAT*. Однако к некоторым приведенным в Атласе сечениям появляются вопросы, ответить на которые можно только посредством специальных 3D компьютерных моделей.

Сначала для определения количества и типа поверхностей и фазовых областей строится прототип $T - x - y$ -диаграммы. При определении геометрического строения диаграммы используется схема моно- и нонвариантных состояний. Она имеет вид схемы фазовых реакций (таблица 2), но с траекториями реагентов трехфазных реакций [2]. Далее в прототип вводятся реальные параметры и уточняются характеристики поверхностей для получения более совершенной модели [3].

С помощью 3D модели системы Ag-Cu-Sn на изоплете $A-(0, 0.1818, 0.8182)$ Атласа [1] обнаружилось соседство двух двухфазных областей $L+R6$ и $L+R3$ (рис. 1), нарушающее закон о соприкасающихся составах состояния, а на изотермическом разрезе 221°C той же диаграммы – трехфазная область $L+C+R2$, которая существует в интервале температур $219.8 - 217.5$ и поэтому не может находиться на изотерме 221°C .

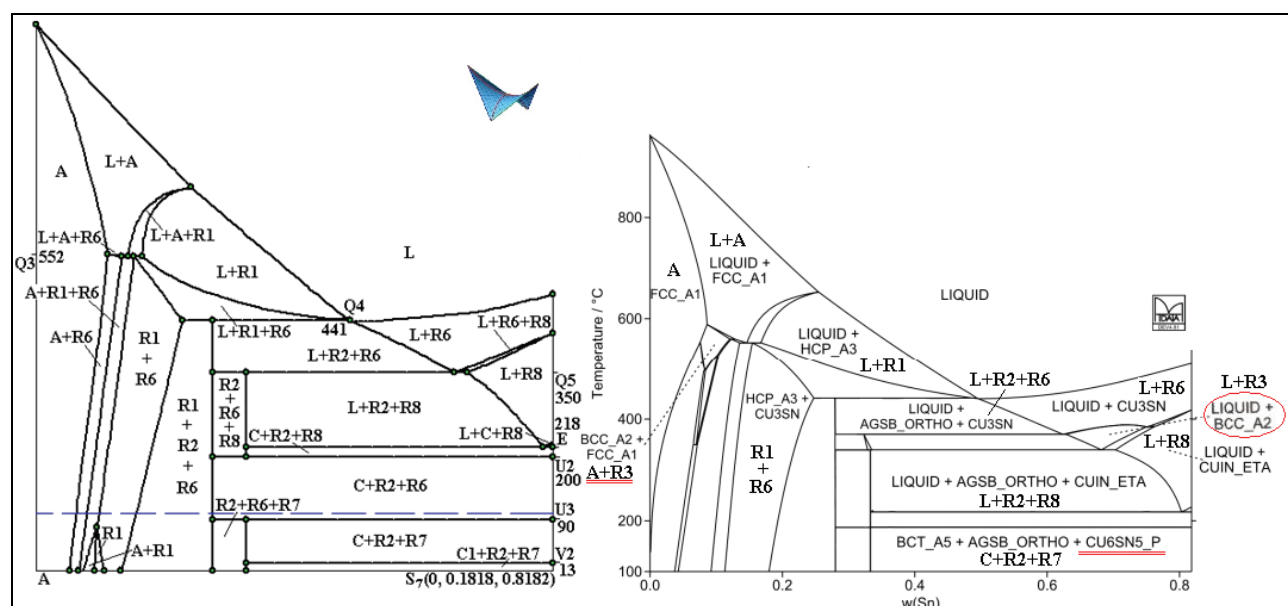


Рис.1. Изоплета $A-S_7(0, 0.1818, 0.8182)$, модель (слева) и Атлас [1] (справа)

При создании 3D компьютерной модели $T - x - y$ -диаграммы системы Au-Bi-Sb сначала была построена простейшая модель, которую вместе с прототипом системы Bi-Sb с непрерывными рядами твердых растворов и бинадалью их распада образовали две эвтектические системы $A-B$ и $A-C$. С ее помощью была обнаружена «потеря» двух поверхностей и двух фазовых областей [4] при описании $T - x - y$ -диаграммы системы Au-Bi-Sb в Атласе [1].

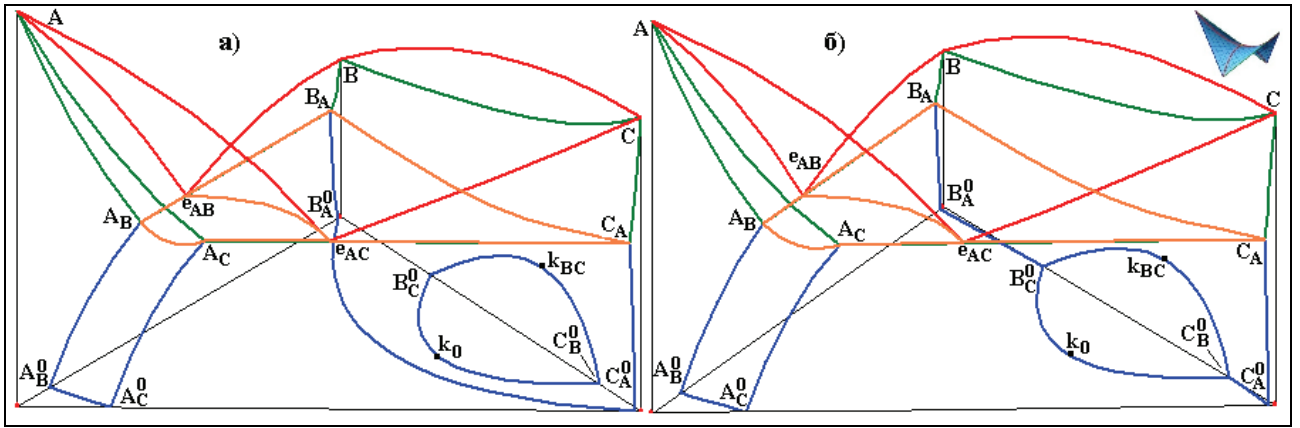
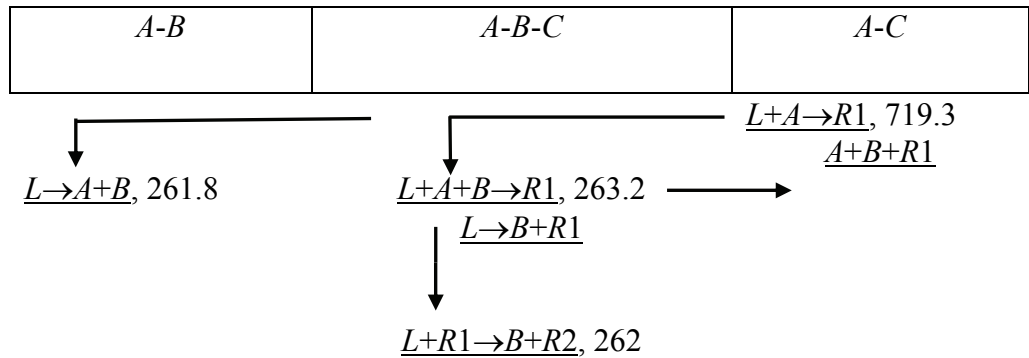


Рис. 2. Простейшая диаграмма с «правильной» (а) и «неправильной» (б) поверхностью сольвуса: кривые солидуса BB_A и CC_A , сольвуса $B_A B_A^0$ и $C_A C_A^0$ приближены к ребрам B и C призмы системы $A-B-C = Au-Bi-Sb$

В таблице невариантных реакций Атласа для системы $Ag-Bi-Sn=A-B-C$ буквой D обозначено вырождение квазиперитектической реакции $L+R1 \rightarrow A+B$, где $R1$ – одно из двух бинарных инконгруэнтно плавящихся соединений в системе $Ag-Sn$.

Однако, согласно заданному в Атласе температурному ряду (таблица 1), реакции D предшествует перитектическая реакция $L+A \rightarrow R1$. После ее окончания начинаются моновариантные выделения двойных эвтектик $L \rightarrow A+B$ и $L \rightarrow B+R1$, что формально соответствует не квазиперитектической $L+R1 \rightarrow A+B$, а перитектической реакции $L+A+R1 \rightarrow B$.

Таблица 1. Фрагмент схемы фазовых реакций системы $Ag-Bi-Sn$ с температурным рядом $A > p_{AR1} > p_{R1R2} > B > D > Q > e_{AB} > C > e_{CR2} > e_{BC} > E$



Если же воспользоваться приведенными в Атласе координатами вершин комплекса, соответствующих составам фаз $D(0.038, 0.958, 0.004)$, $A_D(0.913, 0.002, 0.085)$, $B_D(0, 1, 0)$, $R1_D(0.895, 0.003, 0.102)$, то оказывается, что все решения $x_1=0.017$, $x_2=0.958$, $x_3=0.025$ матричного уравнения

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 & B_1 & R1_1 \\ A_2 & B_2 & R1_2 \\ A_3 & B_3 & R1_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix},$$

в котором через $D_i, A_i, B_i, R1_i$ ($i=1..3$) обозначены, соответственно, координаты точек $D, A_D, B_D, R1_D$, удовлетворяют условию $0 < x_i < 1$, то есть точка D принадлежит треугольнику $A_D B_D R1_D$, а это говорит об эвтектическом характере невариантного превращения.

При вырождении жидкой фазы (как предполагается в Атласе) в реакции $L+R1 \rightarrow A+B$ точка D попала бы на отрезок $A_D B_D$, и четырехфазное превращение стало бы трехфазным $L \rightarrow A+B$ в присутствии пассивной фазы $R1$. Однако D не принадлежит отрезку $A_D B_D$. Следовательно, эта фазовая реакция требует дополнительного изучения и уточнения параметров всех фаз, участвующих, как в этой реакции, так и в связанных с ней моновариантных реакциях.

По данным Атласа $T - x - y$ -диаграмм по бессвинцовым припоям [1] (бинарные системы, $x - y$ -проекция ликвидуса, таблица невариантных реакций с участием расплава, 2 изотермы и 2 изоплеты) построена 3D компьютерная модель $T - x - y$ -диаграммы системы In-Sn-Zn (рис. 3). Она состоит из 85-ти поверхностей (по 5 – ликвидуса и солидуса, 18 – сольвуса, 39 – линейчатых поверхностей, 2 – трансуса, 16 горизонтальных плоскостей, соответствующих четырем комплексам невариантных превращений $Q1$: $L+B \rightarrow C+R2$, $Q2$: $L+A \rightarrow C+R1$, E : $L \rightarrow C+R1+R2$ и полиморфному превращению олова ($Sn=B$): $B \rightarrow B1+C+R2$) и 34-х фазовых областей (5 двухфазных $L+I$, 6 однофазных I , 7 трехфазных $L+I+J$, 10 двухфазных $I+J$, 6 трехфазных $I+J+K$, где $I, J, K=A, B, C, R1, R2$). Для учета аллотропии олова построены 2 поверхности трансуса, 10 – сольвуса, а также 12 линейчатых поверхностей, которые продолжаются от 0°C вниз по температуре.

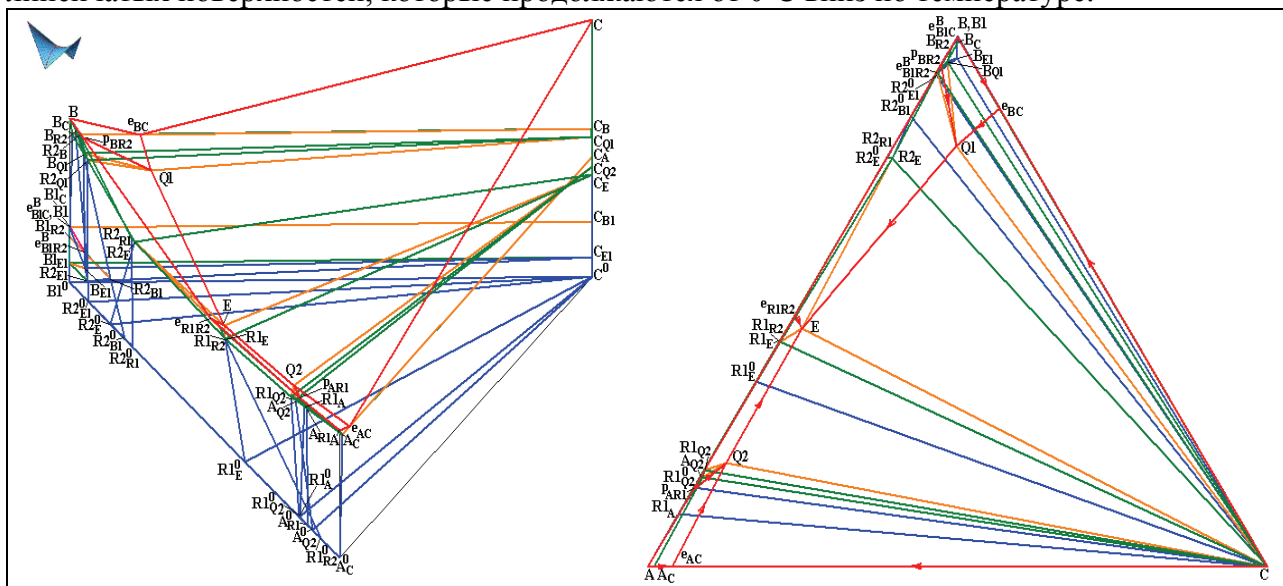
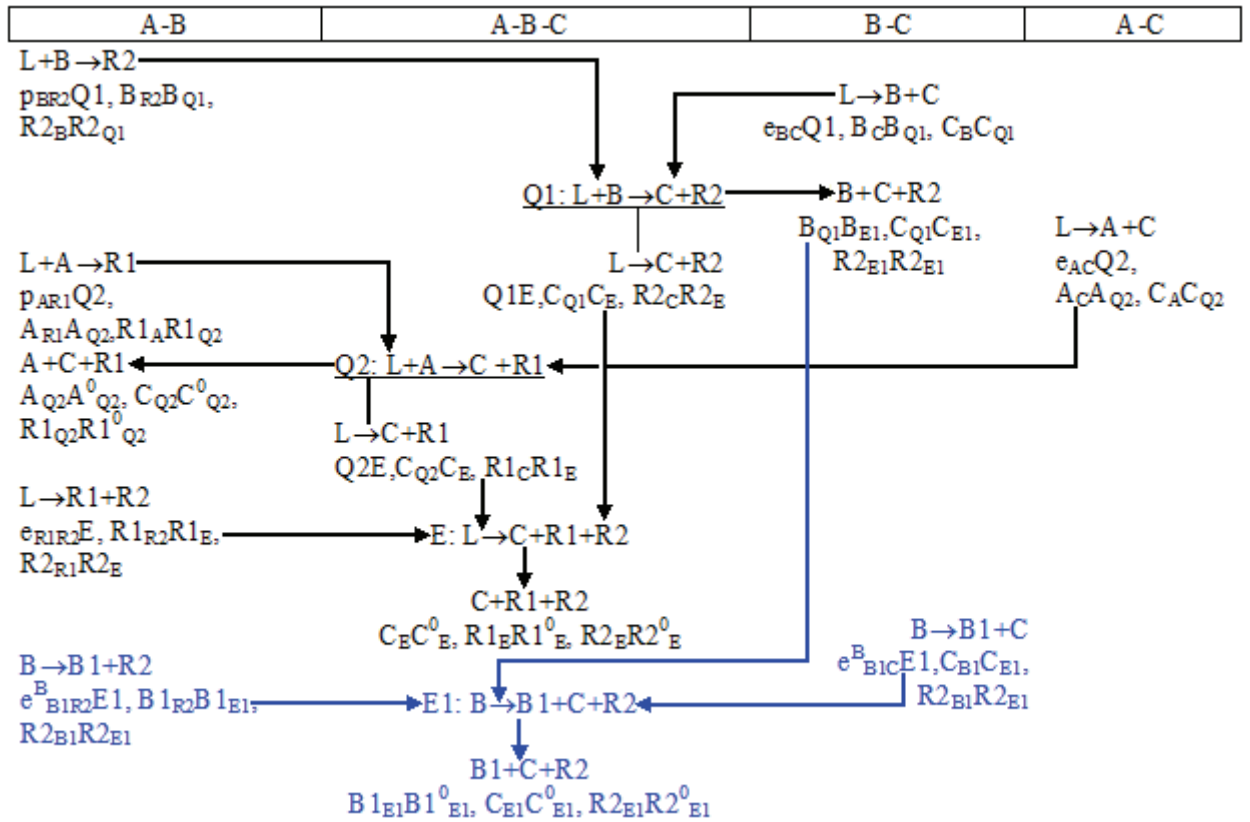


Рис. 3. Трехмерная компьютерная модель системы In-Sn-Zn (слева) и ее $x - y$ -проекция (справа)

Дана схема (табл. 2) моно- и невариантных состояний системы In-Sn-Zn, где синим цветом выделены реакции, связанные с полиморфизмом олова ($B=Sn$). Возле всех трехфазных реакций подписаны траектории изменения составов фаз, которые участвуют в этих фазовых реакциях.

Таблица 2. Схема моно- и невариантных состояний системы In-Sn-Zn, $C > B > p_{BR2} > e_{BC} > Q1 > A > e_{AC} > p_{AR1} > Q2 > e_{R1R2} > E > B1 > e^B_{B1C} > e^B_{B1R2} > E1^*$



* Синим цветом выделены реакции, связанные с полиморфизмом олова ($B=Sn$)

Адекватность реконструкции диаграммы подтверждает совпадение изотерм (рис. 4) и изоплет (рис. 5) Атласа [1] и модели.

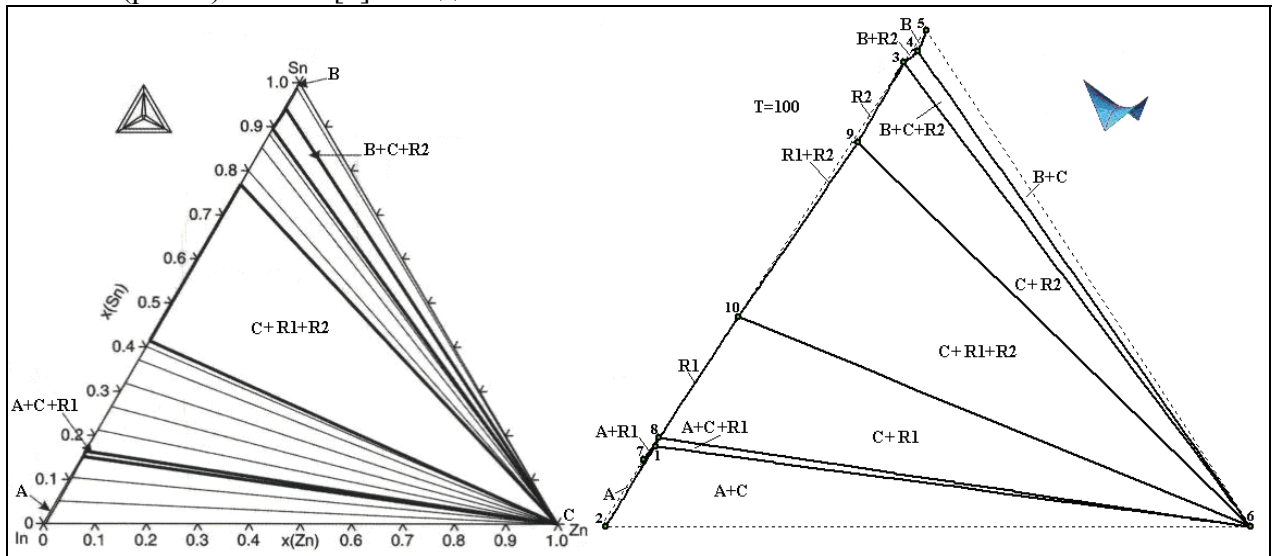


Рис. 4. Изотермический разрез $T=100^{\circ}C$ Атласа (слева) и модели (справа)

Фазовый состав и структура мезопористых аморфных материалов на основе диоксида кремния и кобальта

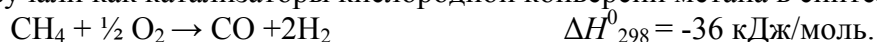
Спесивцев Н.А.^{а)}, Локтев А.С.^{а)}, Пархоменко К.В.^{б)}, Дедов А.Г.^{а)}

^{а)} Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина», *genchem@gubkin.ru*, ^{б)} Франция, Страсбургский университет

Россия занимает лидирующие позиции в мире по запасам и добыче природного газа, а также по объемам сжигаемого попутного нефтяного газа. Поэтому для России актуальной задачей является вовлечение газообразных углеводородов в химическую переработку, что позволит расширить сырьевую базу нефтехимии и решить многие экологические проблемы.

Большинство продуктов нефтехимии может быть получено переработкой природного газа, попутного нефтяного газа и биогаза через стадию получения синтез-газа, которое в настоящее время преимущественно осуществляется методом паровой конверсии. В то же время, альтернативные способы – кислородная и углекислотная конверсия – позволяют выделять синтез-газ оптимального состава для его дальнейшей переработки в углеводороды и кислородсодержащие соединения. Реализация этих процессов требует создания высокоэффективных и селективных катализаторов.

Темплатным золь-гель синтезом нами получены мезопористые аморфные материалы на основе кобальта, диспергированного в матрице диоксида кремния, содержащие от 1 до 20% мас. кобальта. Этот метод, включавший стадии растворения прекурсоров, гидролиза (образования геля), сушки, гидротермальной обработки и прокаливания, позволяет вводить металлсодержащие компоненты в состав кремнеземной матрицы непосредственно на стадии приготовления катализатора и добиваться высокой дисперсности металлического компонента в составе развитой однородной мезопористой структуры. Наличие мезопор способствует снятию диффузионных ограничений. Полученные материалы изучали как катализаторы кислородной конверсии метана в синтез-газ:



Исследование каталитических свойств проводили при атмосферном давлении с использованием лабораторной установки с проточным кварцевым реактором. Данные рисунка 1 показывают, что образцы с содержанием Co – 1%, 2%, 5% мас. являются малоактивными – конверсия метана не превышала 31%, а селективность по CO была не более 72%. Увеличение содержания кобальта привело к увеличению конверсии метана до 54% на катализаторе с 10% мас. кобальта и до 95% на катализаторе с 20% Co. Одновременно увеличилась и селективность по CO – до 81% на 10% катализаторе и до 96 – 100% на 20% Co катализаторе. Причины отличия каталитических свойств исследованных катализаторов можно объяснить, используя данные исследования их физико-химических свойств: катализаторы, содержавшие 1, 2 и 5 % мас. кобальта были малоэффективны в кислородной конверсии метана в синтез-газ, увеличение содержания кобальта до 10 и 20% существенно повышало конверсию метана и селективность образования монооксида углерода.

Целью нашей работы являлось изучение фазового состава и структуры катализаторов до и после проведения каталитических экспериментов и интерпретация полученных данных на основе результатов физико-химических исследований.

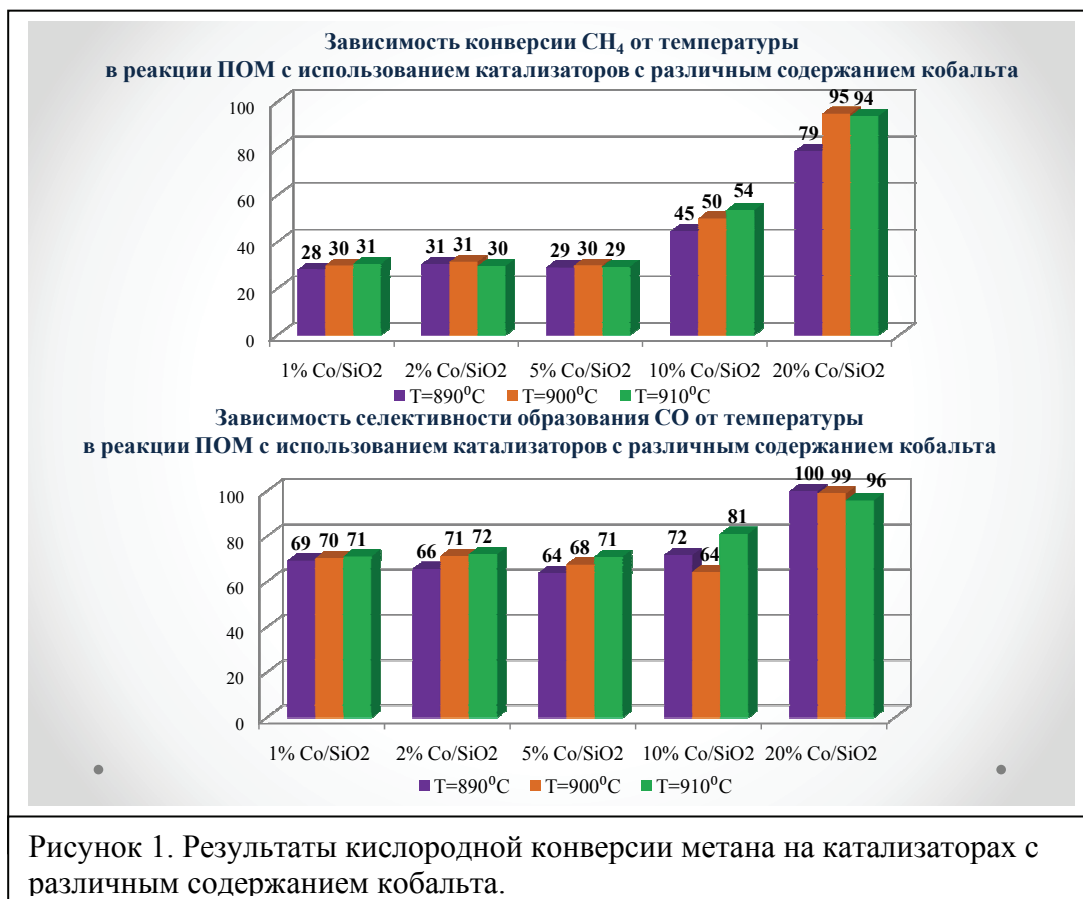


Рисунок 1. Результаты кислородной конверсии метана на катализаторах с различным содержанием кобальта.

Общую удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (*Micromeritics TriStar surface area and porosity analyzer*). Методом рентгеновской дифрактометрии (РФА, дифрактометр *Rigaku MiniFlex 600*, Япония) изучалась кристаллическая структура образцов. Структуру поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения *Mira LMU* (*Tescan*, Чехия).

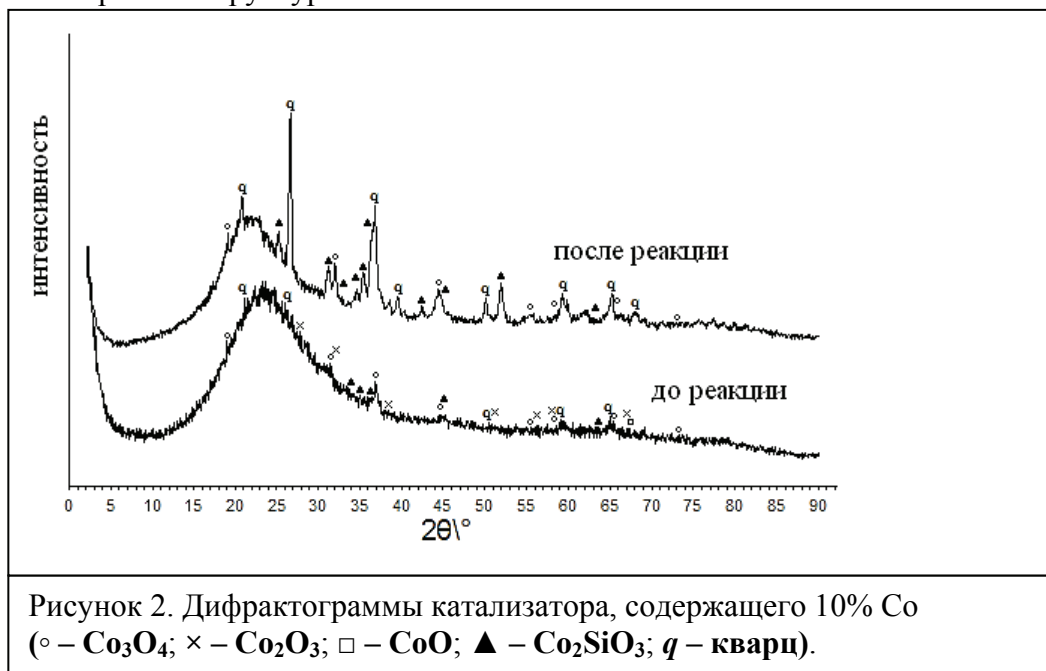
Данные таблицы 1 показывают, что все синтезированные материалы имели мезопористую структуру, но существенно отличались величинами удельной поверхности и распределением пор по диаметрам. Однако эти отличия не влияли на эффективность катализаторов, содержащих 1, 2 и 5% Co. Для наиболее активного и селективного катализатора, содержавшего 20% Co, отмечено существенное снижение удельной поверхности и увеличение доли макропор после каталитических экспериментов.

Таблица 1. Пористая структура катализаторов.

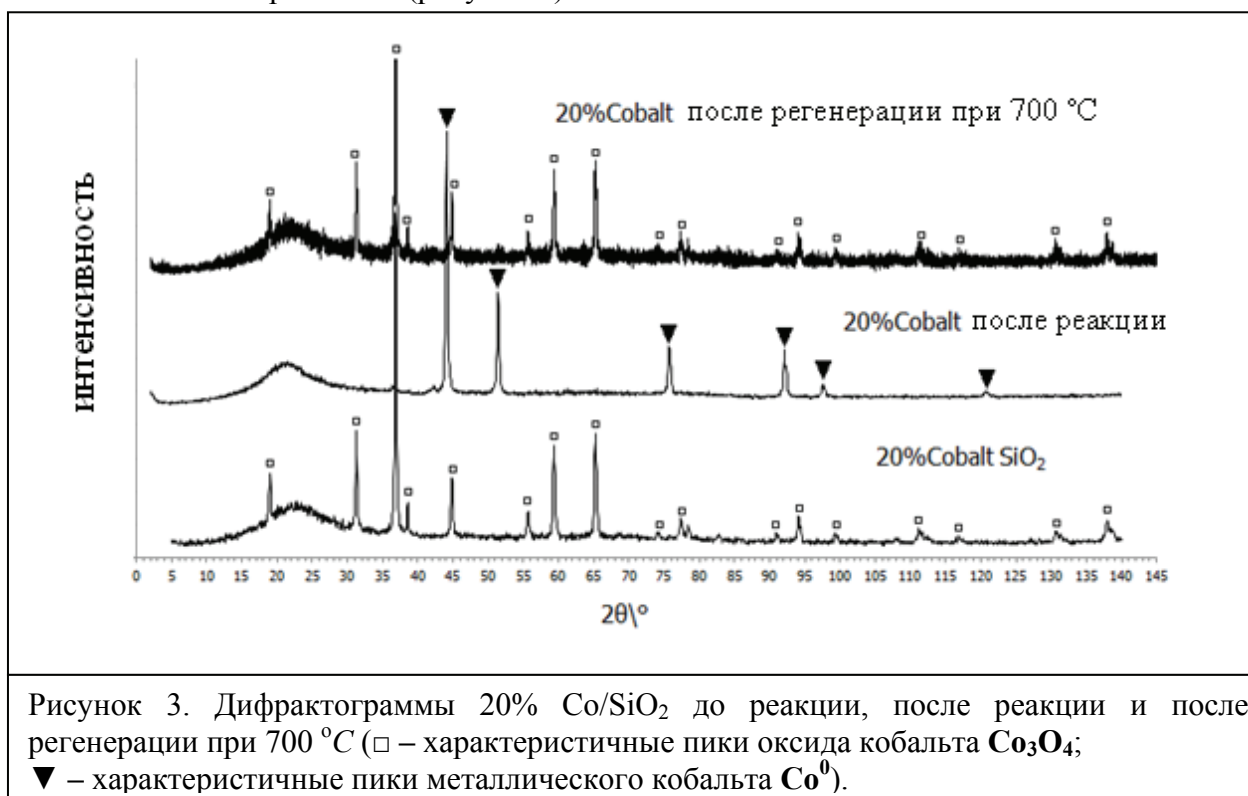
Катализатор	Характеристики пористой структуры		Доля различных пор в общем объеме, %		
	$S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	Преобладающий диаметр пор, нм	микро	мезо	макро
1% Co/SiO ₂	1103	4	10	88	2
2% Co/SiO ₂	511	27	1	45	54
5% Co/SiO ₂	499	31	1	37	62
10% Co/SiO ₂	648	11	6	84	10
20% Co/SiO ₂ до реакции	390	45	3	66	31
20% Co/SiO ₂ после реакции	30	100	1	10	89

Анализ дифрактограмм, полученных методом РФА, показал, что свежеприготовленные материалы, содержавшие 1 – 10 % Co, в целом характеризовались

аморфной структурой (рисунок 2), наличие узкого пика в малоугловой области указывало на наличие мезопористой структуры.

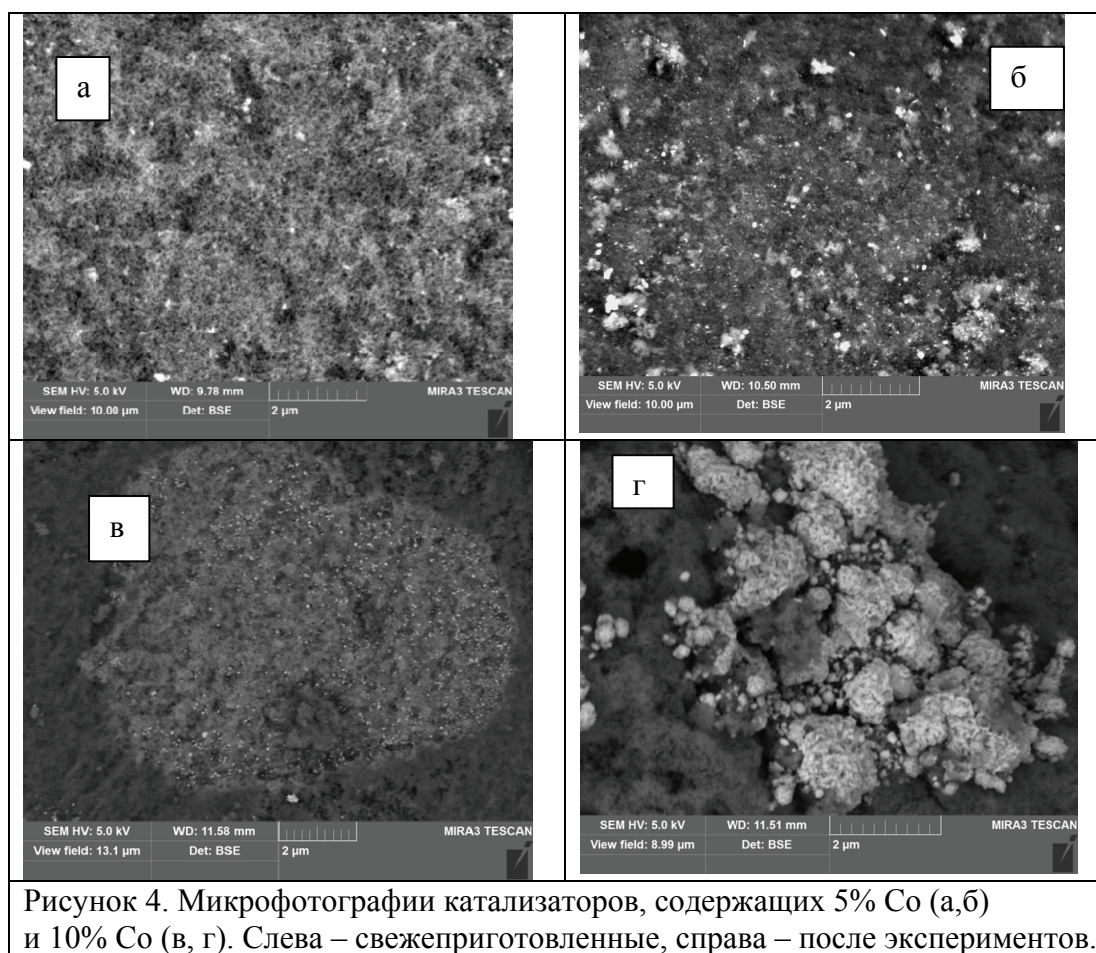


Малоактивные катализаторы с содержанием Co 1 – 5% мас. имели аморфную структуру как до, так и после проведения экспериментов. Более активный и селективный катализатор, содержащий 10% Co, наряду с аморфным кремнеземом содержал (после проведения эксперимента) заметные количества кристаллических фаз кварца, силиката кобальта и его оксидов (рисунок 2). Оксид кремния в составе наиболее активного и селективного катализатора 20% Co/SiO₂ имел аморфную структуру до и после каталитических экспериментов (рисунок 3).



Однако на дифрактограмме свежеприготовленного образца идентифицируются пики закристаллизованного кубического Co_3O_4 , который после проведения экспериментов полностью восстановился до металлического кобальта (рисунок 3). Окислительная регенерация катализатора вновь привела к образованию кристаллов оксида кобальта. Можно предположить, что именно кристаллический оксид кобальта является поставщиком активного кислорода в процессе окисления метана, а металлический кобальт, образующий достаточно крупные кристаллиты, выступает в качестве катализатора.

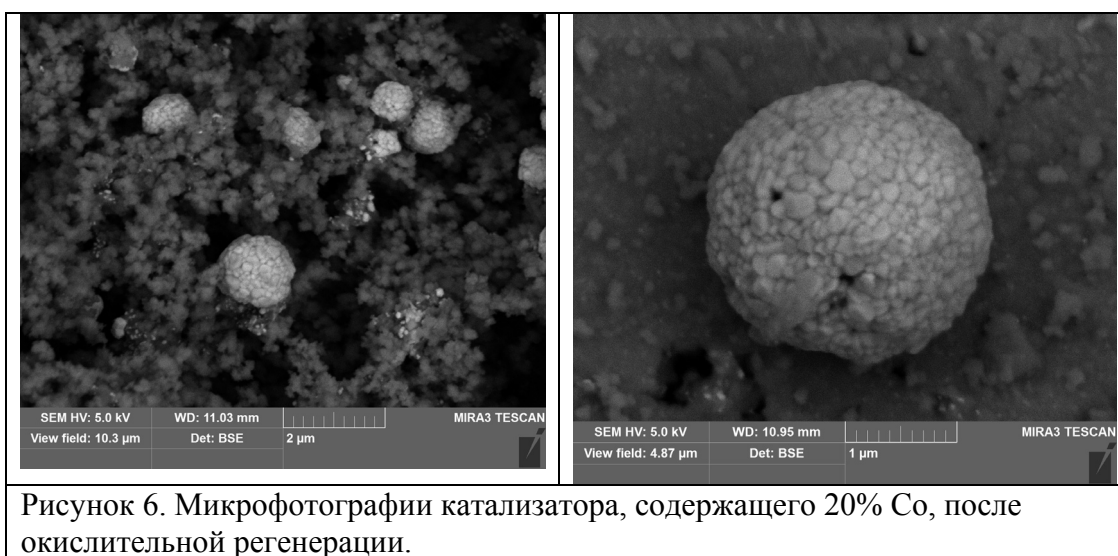
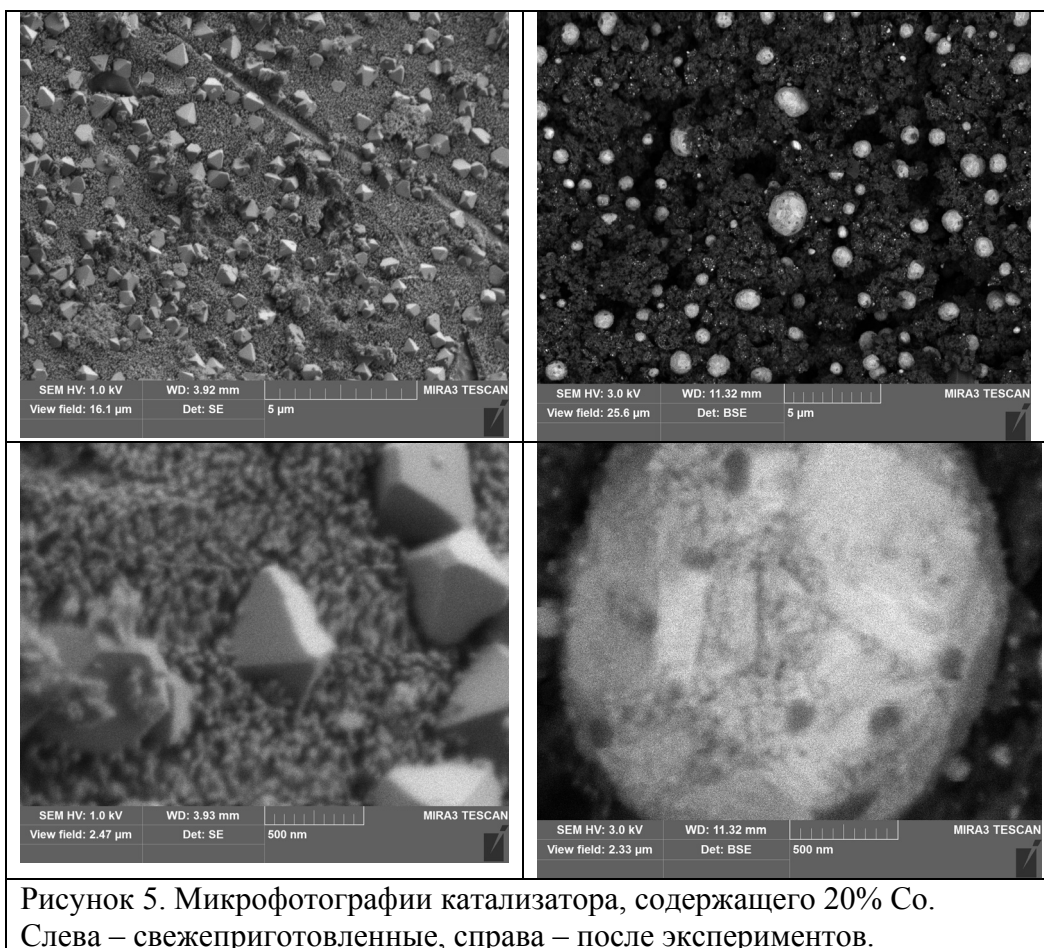
Изучение поверхности катализаторов на СЭМ показало, что менее активные и селективные катализаторы, содержащие 1 – 10 % Co, в свежеприготовленном виде характеризуются однородной мезопористой структурой кремнезема и наличием гетерогенных ассоциатов из незакристаллизованных частиц оксида кобальта (рисунок 4). В образцах после реакции размеры гетерогенных частиц увеличиваются. Структура поверхности кремнеземной матрицы практически не изменяется у образцов, содержащих 1 – 5 % Co, а у образца с 10% Co наблюдается формирование поверхностных макропор.



Наиболее активный и селективный катализатор 20% Co (рисунок 5) содержит на поверхности мезопористого SiO_2 значительное количество хорошо закристаллизованного кубического Co_3O_4 , равномерно распределенного на поверхности. После каталитического эксперимента аморфная структура поверхности кремнеземной матрицы содержит большое количество макропор. Оксид кобальта на поверхности данного катализатора, согласно данным РФА, после реакции восстанавливается до металлического кобальта, образующего крупные частицы округлой формы. После окислительной регенерации

(рисунок 6) частицы металлического кобальта преобразуется в агломераты кристаллов кубического Co_3O_4 .

Таким образом, активный и селективный катализатор 20% Co/SiO_2 отличается от образцов с меньшим содержанием Co склонностью к формированию кристаллических фаз оксида кобальта и металлического кобальта, а также склонностью кремнеземной матрицы к перестройке мезопористой структуры в макропористую после каталитических экспериментов.



На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Рост содержания кобальта в мезопористых аморфных кобальт-силикатных материалах от 1 до 20% ведет к увеличению конверсии метана и селективности по синтез-газу в реакции получения синтез-газа кислородной конверсией метана.
2. Методами СЭМ и РФА установлено, что наиболее эффективный 20%Co/SiO₂ катализатор отличается наличием закристаллизованной фазы оксида кобальта, которая в процессе реакции переходит в металлический кобальт, а после окислительной регенерации вновь образует оксид кобальта.
3. Методами СЭМ и термодесорбции азота показано, что катализаторы, содержащие от 1 до 10% кобальта, сохраняют мезопористую структуру после участия в катализе, тогда как катализатор 20% Co/SiO₂ характеризуется образованием развитой макропористой структуры.
4. Активные и селективные катализаторы кислородной конверсии метана на основе кобальта должны характеризоваться наличием закристаллизованного оксида кобальта в исходном катализаторе, способным в процессе катализа образовывать закристаллизованные частицы металлического кобальта.

Выражаем благодарность Бурмистрову А.А., НЦ "Износостойкость" МЭИ ТУ за помощь в съёмке и интерпретации данных СЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00381.

Fluoride materials for fuel and cooling systems of the IV generation reactor

T.B. Syngrapova¹, V.I. Lutsyk^{1,2}, A.E. Zelenaya², M.D. Parfenova³

¹Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

²Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russia

³Tomsk State University of Control Systems and Radio-electronics, Tomsk, Russia

E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

Fluoride systems have been described as one of the possible fuels for molten salt reactor application [1-3]. Besides the lowest melting point another criterion is the same important for the salt fuel: a concentration of fissile material. To optimize the molten salt fuel parameters the computer models of fluoride systems are to be built.

Computer model is based on the detailed geometrical description of a diagram: dots, curves, surfaces, phase regions. As a result it permits to use a phase diagram (PD) as an instrument to solve different applied tasks of heterogeneous design and physics-chemical analysis [4-8].

E. g., construction of the arbitrary taken diagram's vertical or horizontal cuts is provided with a table containing the detailed information of the surfaces and phase regions sections. For the given center of masses it is possible to receive a vertical diagram of the material balance, and the isothermal state of arbitrary taken isopleth could be illustrated by the horizontal diagram of material balance. By means of PD computer model, it is convenient to compare and analyze the contradictions between the methods to determine eutectical and peritectical fragments borders of three-phase region [9].

The LiF-KF-LaF₃ system [3], as a prototype of the possible fuels for molten salt reactor application, can be made as the modification of T-x-y diagram with binary compound decomposed before melting and appeared on the ternary liquidus [10] and T-x-y diagram with incongruently melting binary compound [11].

Computer Model of T-x-y Diagram LiF-KF-LaF₃ System

The kinematical method is used for the unruled and ruled diagram surfaces simulation. In this case, a diagram surface is presented as the pseudo-ruled one, that is, a space curve, given by the interpolation polynomial, moves along the analogously given directing curves [4-8].

Data for binary systems LiF-KF [12], KF-LaF₃ [13-14], LiF-LaF [15] concerning the melt temperatures of initial components (LiF≡A, KF≡B, LaF₃≡C), points coordinates of binary eutectics and peritectic ($e_{\text{LiF-KF}}$, $e_{\text{KF-LaF}_3}$, $e_{\text{LiF-LaF}_3}$, $p_{\text{KF-LaF}_3}$) and compounds ($R_1 \equiv \text{KF} \cdot \text{LaF}_3$ and $R_2 \equiv 3\text{KF} \cdot \text{LaF}_3$) are used as initial data at PD simulation. The form of binary curves (i.e. curve convex downwards or upwards) are taken into consideration while liquidus simulation. The coordinates of ternary eutectic (E), peritectic (P) and two quasi-peritectics (Q₁ and Q₂) [3] also was given as initial data.

As solid phase solubility in this system are not present, the solidus and solvus surfaces are absent. As a result the given PD includes five surfaces of primary crystallization (with contours Q_{LiF} : $\text{LiFe}_{\text{LiF-KF}}\text{EQ}_2\text{Q}_1e_{\text{LiF-LaF}_3}$; Q_{KF} : $\text{KFe}_{\text{LiF-KF}}\text{EPe}_{\text{KF-LaF}_3}$; Q_{LaF_3} : $\text{LaF}_3e_{\text{LiF-LaF}_3}\text{Q}_1p_{\text{KF-LaF}_3}$; $Q_{\text{KF-LaF}_3}$: $e_{\text{KF-LaF}_3}\text{PQ}_2\text{Q}_1p_{\text{KF-LaF}_3}$; Q_{R} : EPQ_2) and sixteen ruled surfaces (Q_{AC}^{r} : $e_{\text{LiF-LaF}_3}\text{Q}_1\text{AQ}_1A_{e_{\text{LiF-LaF}_3}}$, Q_{CA}^{r} : $e_{\text{LiF-LaF}_3}\text{Q}_1\text{C}_{\text{Q}_1}\text{C}_{e_{\text{LiF-LaF}_3}}$, Q_{AB}^{r} : $e_{\text{LiF-KF}}\text{EA}_E A_{e_{\text{LiF-KF}}}$, Q_{BA}^{r} : $e_{\text{LiF-KF}}\text{EB}_E B_{e_{\text{LiF-KF}}}$, $Q_{\text{CR}_1}^{\text{r}}$: $p_{\text{KF-LaF}_3}\text{Q}_1\text{C}_{\text{Q}_1}\text{C}_{\text{R}_1}$, $Q_{\text{R}_1\text{C}}^{\text{r}}$: $p_{\text{KF-LaF}_3}\text{Q}_1\text{R}_1\text{Q}_1\text{R}_1$, $Q_{\text{R}_1\text{B}}^{\text{r}}$: $e_{\text{KF-LaF}_3}\text{PR}_1\text{pR}_1e_{\text{KF-LaF}_3}$, $Q_{\text{BR}_1}^{\text{r}}$: $e_{\text{KF-LaF}_3}\text{PB}_E B_{e_{\text{KF-LaF}_3}}$, $Q_{\text{AR}_1}^{\text{r}}$: $\text{Q}_1\text{Q}_2\text{AQ}_2\text{AQ}_1$, $Q_{\text{R}_1\text{A}}^{\text{r}}$: $\text{Q}_1\text{Q}_2\text{R}_1\text{Q}_2\text{R}_1\text{Q}_1$, $Q_{\text{R}_2\text{A}}^{\text{r}}$: $\text{EQ}_2\text{R}_2\text{Q}_2\text{R}_2\text{E}$, $Q_{\text{AR}_2}^{\text{r}}$: $\text{EQ}_2\text{AQ}_2\text{AE}$, $Q_{\text{R}_1\text{R}_2}^{\text{r}}$: $\text{PQ}_2\text{R}_1\text{Q}_2\text{R}_1\text{P}$, $Q_{\text{R}_2\text{R}_1}^{\text{r}}$: $\text{PQ}_2\text{R}_2\text{Q}_2\text{R}_2\text{P}$, $Q_{\text{BR}_2}^{\text{r}}$: $\text{PEB}_E B_{\text{P}}$, $Q_{\text{R}_2\text{B}}^{\text{r}}$: $\text{PER}_2\text{ER}_2\text{P}$), four horizontal complexes at the temperature of invariant points (H_E : $A_E B_E R_2 E$; H_P : $B_P R_2 P R_1 P$; H_{Q_1} : $A_{Q_1} C_{Q_1} R_1 Q_1$; H_{Q_2} : $A_{Q_2} R_1 Q_2 R_2 Q_2$) and two vertical planes of triangulation (V_{R_1} : $A_{Q_1} A^0 R^0 R_1 Q_1$; V_{R_2} : $A_{Q_2} A^0 R^0 R_2 Q_2$) (Fig. 1). The surfaces curvature can be corrected according to the experimental data or thermodynamic calculation results.

Considered phase diagram of LiF-KF-LaF₃ system [16, 17] includes a one-phase region L, seven two-phase regions and eleven three-phase regions (Table 1).

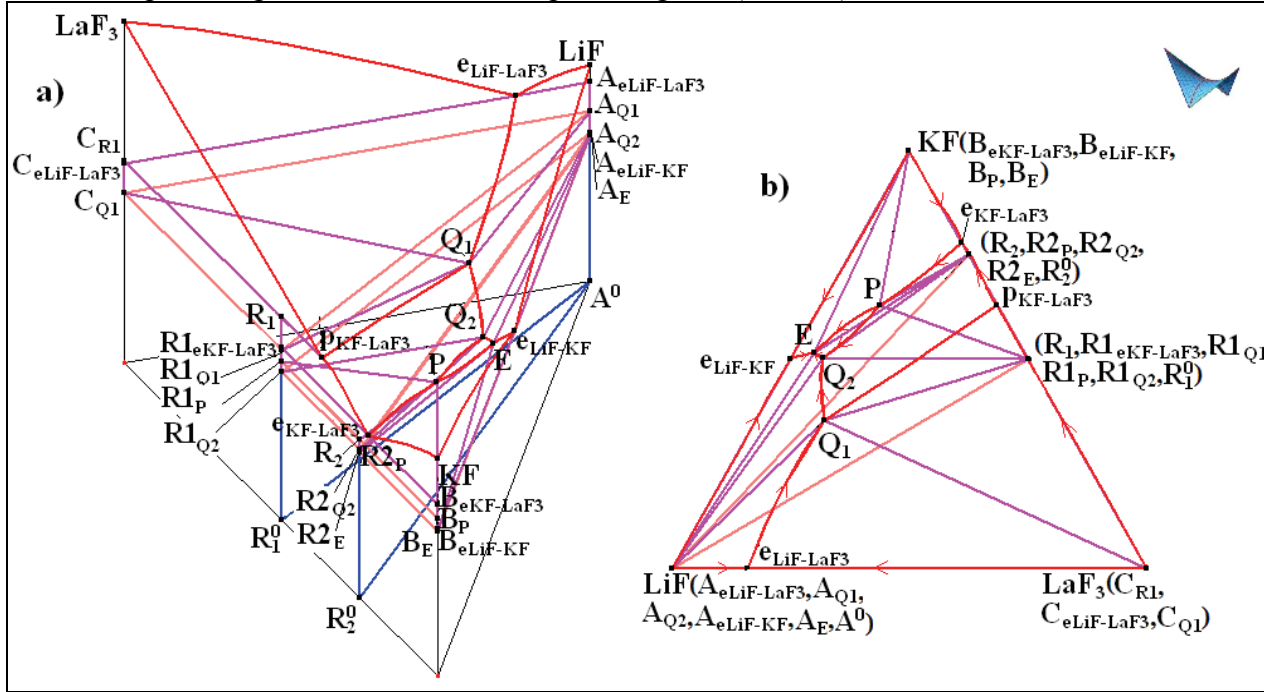


Fig. 1 Computer model of LiF-KF-LaF₃ system in prism (a) and its XY projection (b)

Table 1 Phase Regions Structure

Symbol	Bounding Surfaces	Symbol	Bounding Surfaces	Symbol	Bounding Surfaces
L+A	$Q_{LiF}^r, Q_{AB}^r, Q_{AC}^r, Q_{AR1}^r, Q_{AR2}^r$	A+R2	V_{R2}	L+B+R2	$Q_{BR2}^r, Q_{R2B}^r, H_E, H_P$
L+B	$Q_{KF}^r, Q_{BA}^r, Q_{BR1}^r, Q_{BR2}^r$	L+A+B	Q_{AB}^r, Q_{BA}^r, H_E	L+C+R1	$Q_{CR1}^r, Q_{R1C}^r, H_{Q1}$
L+C	$Q_{LaF3}^r, Q_{CA}^r, Q_{CR1}^r$	L+A+C	$Q_{AC}^r, Q_{CA}^r, H_{Q1}$	L+R1+R2	$Q_{R1R2}^r, Q_{R2R1}^r, H_P, H_{Q2}$
L+R1	$Q_{KF-LaF3}^r, Q_{R1R2}^r, Q_{R1A}^r, Q_{R1B}^r, Q_{R1C}^r$	L+A+R2	$Q_{R2A}^r, Q_{AR2}^r, H_{Q2}, V_{R2}$	A+B+R2	H_E, V_{R2}
L+R2	$Q_R^r, Q_{R2R1}^r, Q_{R2A}^r, Q_{R2B}^r$	L+A+R1	$Q_{AR1}^r, Q_{R1A}^r, H_{Q1}, H_{Q2}, V_{R1}$	A+C+R1	H_{Q1}, V_{R1}
A+R1	V_{R1}	L+B+R1	$Q_{R1B}^r, Q_{BR1}^r, H_P$	A+R1+R2	H_{Q2}, V_{R1}, V_{R2}

Horizontal and Vertical Sections of T-x-y Diagram LiF-KF-LaF₃ System

The arbitrary horizontal and vertical sections can be made for obtained computer model of LiF-KF-LaF₃ system. So horizontal sections at $T_{pKF-LaF3} < T < T_{eKF-LaF3}$ and $T_p < T < T_{Q2}$ are presented on Fig. 2. Vertical sections were constructed parallel to sides of prism LiF-KF, LiF-LaF and KF-LaF₃ (Fig. 3).

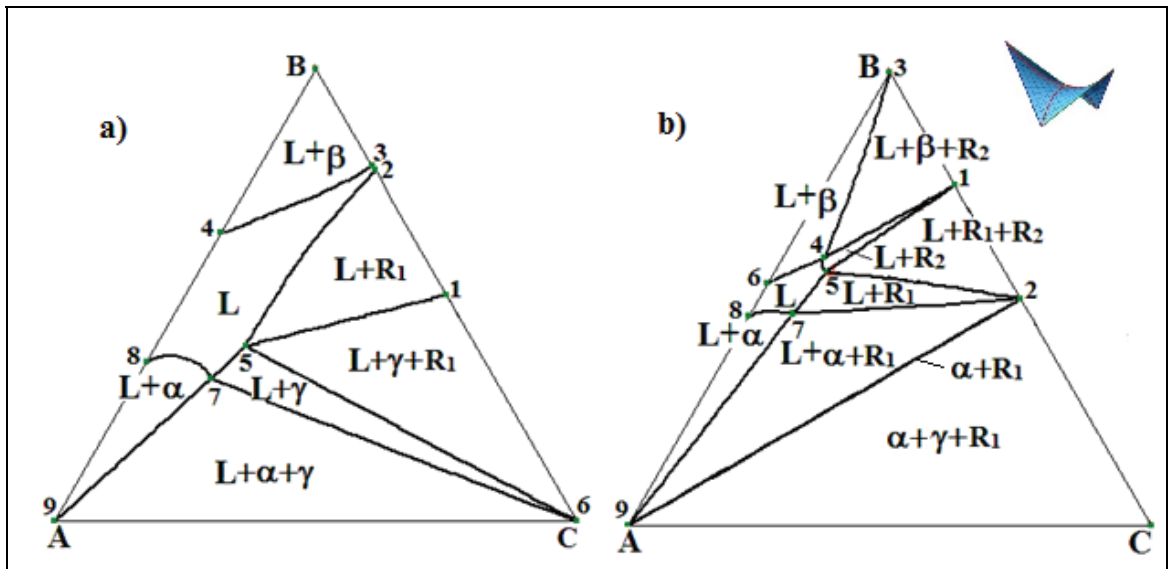


Fig. 2 Horizontal sections at $T_{pKF-LaF_3} > T > T_{eKF-LaF_3}$ (a) and $T_p > T > T_{Q2}$

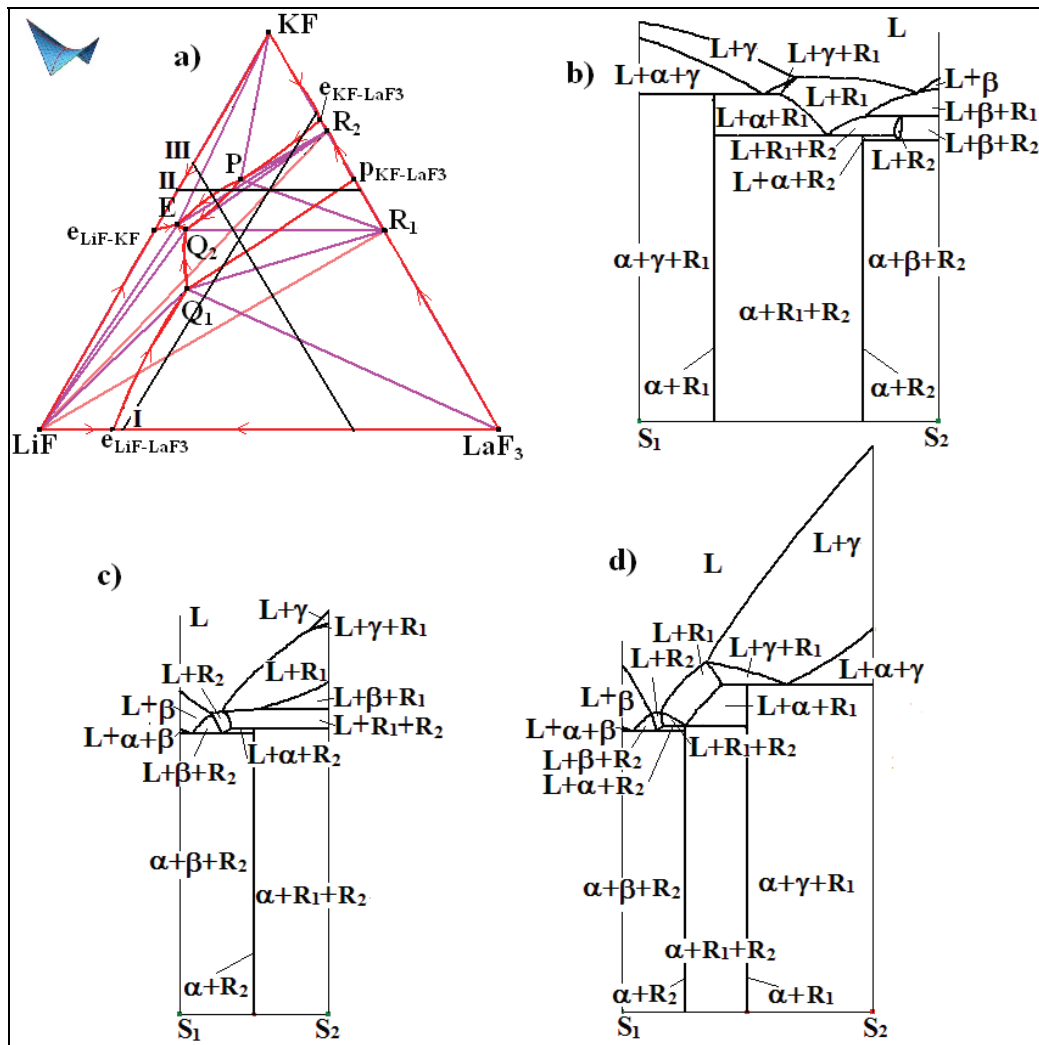


Fig. 3 Arrangement of vertical sections on XY projection (a); vertical sections
 || LiF-KF $S_1(0.8; 0; 0.2)$ - $S_2(0; 0.8; 0.2)$ (b); || LiF-LaF₃ $S_1(0.4; 0.6; 0)$ - $S_2(0; 0.6; 0.4)$ (c);
 || KF-LaF₃ $S_1(0.33; 0.67; 0)$ - $S_2(0.33; 0; 0.67)$ (d)

Summary

The elaborated phase diagrams computer models makes possible to study fluoride and other systems and can be used at the design of materials employing as possible fuel components for molten salt reactor. To ensure reliable exploitation of new generation reactor, exhaustive information are to be used about the chemical processes and equilibria in the fluoride melts of this type. As neither experimental data, nor thermodynamic calculation itself do not guarantee the validity of multidimensional phase diagram for multicomponent system and its isothermal sections and isopleths, then an assemblage of a whole diagram from its geometrical elements should be realized too.

REFERENCES

1. Benes O., Konings R.J.M. *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 375. P. 202-208.
2. Benes O., Konings R.J.M. *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 377. P. 449-457.
3. Benes O., Konings R.J.M. *Calphad.* 2008. V. 32. P. 121-128.
4. Lutsyk V.I. *Electrochem. Soc. Proc. PV2002-19.* 2002. – P. 386-398.
5. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. *J. Materials, Methods & Technologies, Inter. Sci. Publ.* 2008. V. 2. P. 176-184.
6. Lutsyk V.I., Zyryanov A.M., Zelenaya A.E. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. P. 792-798.
7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. *Crystallogr. Rep.* 2009. V. 54. P. 1300-1307.
8. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Savinov V.V. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2011. V. 18. P. 1-4.
9. Lutsyk V., Vorob'eva V., Zyryanov A. *J. Guangdong Non-Ferrous Metals.* 2005. V. 15. P. 174-178.
10. Khaldoyanidi K.A. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2001. V. 46. P. 1069-1073.
11. Prince A. *Alloy Phase Equilibria.* Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-N.Y. 1966. 290 P.
12. Chartrand P., Pelton A.D. *Metall. Mater. Trans.* 2001. V. 32A. P. 1385-1396.
13. Dergunov E.P. *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1948. V. 60. P. 1185-1188. (In Russian)
14. Bukhalova G.A., Sementsova D.V. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1965. V. 10. P. 1886-1889. (In Russian)
15. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A. et al. *Phase Diagrams of Salt Systems.* Reference book, Part 2, Metallurgia Publishing House, Moscow, 1977. (in Russian)
16. Parfenova M.D. Intern. scientific school for young researchers «Strategy design of youth science and innovation environment as fundamentals for modern engineer training» (Tomsk, Russia. 27-29 March 2013), p. 77-80. Scientific advisor: Dr, Prof V. Lutsyk
17. Parfenova M., Lutsyk V., Zelenaya A. III International Scientific Conference “Chemical Thermodynamics and Kinetics”. Russia, Great Novgorod, 27-31 May 2013. Proceedings of Reports. Scientific ed. Great Novgorod: “Novgorod’s Technopark” Ltd. P. 115-117. (In Russian)

Квантовые точки на основе CdSe: синтез, модификация поверхности, перспективы применения

Гофтман В.В., Сперанская Е.С., Горячева И.Ю.

Саратовский Государственный Университет им. Н.Г. Чернышевского,

Институт химии, кафедра общей и неорганической химии

goftman@bk.ru

Уникальные оптические свойства квантовых точек (КТ) делают их перспективным материалом для применения в самых различных областях. В частности, ведутся разработки по использованию КТ в светоизлучающих диодах, дисплеях [1, 2], лазерах [3-6], солнечных батареях [7-9]. Кроме того, они могут быть сконъюгированы с биомолекулами за счёт ковалентного связывания между группами лигандов, покрывающих КТ, и функциональными группами биомолекул [10]. В таком виде они применяются в качестве флуоресцентных меток в самых разных приложениях биоанализа – от иммунохимических тест-методов до визуализации тканей и отслеживания лекарственных веществ в организме [11-13]. Применение КТ в биоанализе на сегодняшний день является одной из перспективных областей применения люминесцирующих нанокристаллов. Такие уникальные характеристики КТ, как зависимость цвета эмиссии от размера, высокая фотостабильность, широкие спектры поглощения делают их идеальными флуорофорами для сверхчувствительной, многоцветной детекции биологических объектов и медицинской диагностики, требующей регистрации нескольких параметров одновременно [14, 15].

Полупроводниковые КТ представляют собой нанокристаллы, размеры которых по всем трём направлениям меньше радиуса экситона Бора для данного материала [11, 12]. В таких объектах наблюдается размерный эффект: оптические свойства, в частности ширина запрещенной зоны (a , соответственно, и длина волны испускания) и коэффициент экстинкции, зависят от размеров наночастиц и их формы [6, 14]. Вследствие столь значительного пространственного ограничения, КТ обладают уникальными оптическими и химическими характеристиками [12, 14]:

- Высокая фотостабильность, которая позволяет многократно увеличивать мощность возбуждаемого излучения и длительно наблюдать за поведением флуоресцентной метки в реальном времени [11, 15].
- Широкий спектр поглощения – благодаря чему КТ с разным диаметром могут быть одновременно возбуждены источником света с длиной волны 400 нм (или другой), при этом длина волны эмиссии этих образцов изменяется в диапазоне 490 – 590 нм (цвет флуоресценции от голубого до оранжево-красного) [14].
- Симметричный и узкий (ширина пика на полувысоте не превышает 30 нм) пик флуоресценции КТ упрощает процесс получения разноцветных меток [11, 12].
- Яркость свечения КТ настолько высока, что они оказываются детектируемыми как единичные объекты с помощью флуоресцентного микроскопа [16, 17].

Для использования КТ в биоанализе к ним предъявляют требования, связанные с водорастворимостью и биосовместимостью (поскольку неорганическое ядро в воде не растворимо), а также с четким распределением частиц по размерам, их стабильностью при хранении. Для придания КТ водорастворимых свойств существует несколько подходов при синтезе: либо синтезируют КТ непосредственно в водной фазе [18]; либо полученные в органических растворителях КТ затем переводят в водные растворы путем модификации лигандного слоя, покрывающего КТ [14, 17, 19].

Синтез в водных растворах позволяет получить гидрофильные КТ, однако по ряду характеристик, таких как квантовый выход флуоресценции, распределение частиц по размерам и стабильность во времени, они существенно уступают полупроводниковым КТ, полученным в органических фазах [18]. Таким образом, для применения в качестве

биометок КТ чаще всего синтезируют при высоких температурах в органических растворителях по методике, впервые применённой в 1993 г. научной группой Муррея и др. [20]. Основной принцип синтеза – впрыскивание растворов прекурсоров металла Cd и халькогена Se в нагретый до высоких температур координационный растворитель. С увеличением времени процесса происходит смещение спектра поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует о росте кристаллов CdSe.

Ядра CdSe имеют невысокую яркость флуоресценции – их квантовый выход (КВ), как правило, не превышает 5%. Для повышения КВ и фотостабильности, флуоресцирующие ядра CdSe покрывают слоем более широкозонного полупроводника со схожими структурой и составом, который пассивирует поверхность ядра, тем самым значительно повышая КВ флуоресценции [12, 15]. Схожая кристаллическая структура оболочки и ядра – необходимое условие, иначе не будет происходить равномерного наращивания, а разница в структурах может приводить к дефектам на границе фаз. Для покрытия ядер селенида кадмия используют более широкозонные полупроводники, такие как сульфид цинка, сульфид кадмия, селенид цинка. Однако сульфид цинка, как правило, наращивают только на небольших ядрах селенида кадмия (при $d(\text{CdSe}) < 3$ нм). Согласно [21], наращивание оболочки ZnS на ядрах CdSe большего диаметра затруднительно из-за большой разницы в параметрах кристаллических решёток CdSe и ZnS. Поэтому при наращивании ZnS непосредственно на ядрах CdSe диаметром более ~3 нм между ядром и сульфидом цинка помещают промежуточный слой – наращивают оболочку селенида цинка или сульфида кадмия, которые имеют промежуточные между CdSe и ZnS параметры кристаллической решётки и величину запрещённой зоны [22].

Выделяют два основных подхода для перевода гидрофобных КТ в водные растворы: метод замены лигандов и покрытие амфифильными молекулами [12, 14, 17]. Кроме того, часто отдельной категорией выделяют покрытие КТ оболочкой оксида кремния [23].

Метод замены лигандов. По методу замены лигандов гидрофобные молекулы, покрывающие КТ в органических средах, замещают на гидрофильные (рис. 1) [24]. Как правило, гидрофобные лиганды связываются с атомами металлов поверхности КТ через карбоксильные, оксофосфониевые и amino-группы. Поскольку тиольная группа имеет наибольшее сродство к поверхности КТ, большинство гидрофильных лигандов, применяемых в этом

методе, содержат именно эту группу [14, 25]. Очевидным недостатком данных точек является их устойчивость только в средах с невысокой ионной силой и $\text{pH} > 7$. Другим недостатком КТ, покрытых тиоислотами, является их низкая стабильность во времени из-за легкости окисления тиольных групп до дисульфидных, которые, в свою очередь, не связываются с поверхностными атомами КТ, и нанокристаллы выпадают в осадок. Кроме того, было показано [23], что замена гидрофобных лигандов на меркаптопроизводные может приводить к падению КВ, поскольку тиольная группа при контакте с флуоресцирующим ядром вызывает снижение интенсивности флуоресценции.

Метод покрытия гидрофобных КТ амфифильными молекулами. Амфифильные молекулы, используемые для покрытия КТ, имеют гидрофобные (как правило, углеводородные) цепи для связи с лигандами, изначально покрывающими КТ, и

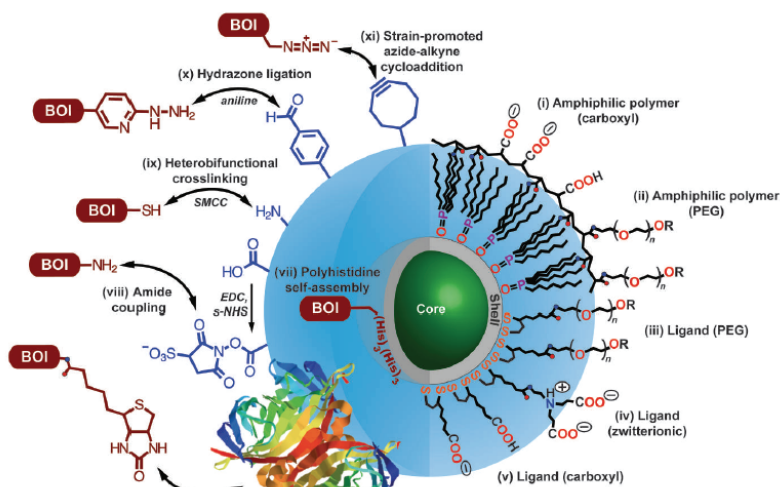


Рис.1. Обзор методов гидрофилизации КТ с помощью различных агентов и методик [24].

гидрофильные группы (например, карбоксильные), благодаря которым КТ стабилизируются в водном растворе и через которые КТ связываются с биомолекулами (рис. 1.) [23]. Было показано, что использование полимерных амфифильных молекул вместо низкомолекулярных реагентов приводит к образованию гораздо более стабильных во времени растворов КТ, поскольку одна полимерная молекула образует сразу много связей с одной КТ [26]. Важно подчеркнуть, что исходные



Рис.2. Схема установки для синтеза КТ.

лиганды остаются на поверхности КТ, то есть в процессе гидрофиллизации непосредственная поверхность КТ остаётся нетронутой, а это приводит к тому, что яркость флуоресценции практически не падает после перевода КТ в воду.

Метод покрытия оксидом кремния. Покрытие оксидом кремния включает в себя замену исходных гидрофобных лигандов на молекулы силиконизирующих агентов, таких как меркаптопропилтрис(метилокси)силан, поли(винил)пироллидон, которые затем сшиваются с образованием оболочки оксида кремния вокруг КТ [27]. Для улучшения стабильности и биосовместимости в слой оксида кремния вводят ПЭГ-цепочки. Растворы КТ, покрытые оксидом кремния, отличаются высокой фотостабильностью и устойчивостью при хранении [23].

В связи с вышесказанным, важным представляется оптимизация следующих этапов получения и применения КТ: синтез ядер селенида кадмия заданной структуры, размера и цвета свечения люминесценции, покрытие их оболочками с целью достижения и сохранения максимальной интенсивности люминесценции, оптимизация состава полимера для покрытия КТ.

Реактивы для синтеза и модификации квантовых точек {оксид кадмия (CdO , 99,99%), селен (Se , 99,99%), сера (S , 99%), ацетат цинка ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 99,99%), олеиновая кислота (ОК, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, 90%), триоктилфосфин (ТОФ, $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{P}$, 90%), олеиламин (ОЛА, 70%), октадециламин (ОДА, 97%), октадецен-1 (ОДЕ, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$, 90%), полималеиновый ангидрид – октадецен (ПМАО, $M \sim 30000 - 40000$ г/моль), кумарин-2, родамин 6G, этанол (безводный)} были заказаны из *Sigma-Aldrich*; толуол, бутанол, ацетон, хлороформ – марки чда; полиэфирамин Джеффамин M1000 (*Huntsman*).

Использовали трехгорлую колбу с магнитной мешалкой, помещенную в колбонагреватель (рис. 2). В одно из отверстий помещали термопару, соединенную с термодатчиком и колбонагревателем. Другое отверстие закрывала резиновая мембрана, через которую происходило инъецирование растворов. В третье отверстие подавали аргон.

Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре *SHIMADZU 1800* с шагом 1 нм в кювете $l = 1$ см. Спектры фотолюминесценции измеряли на спектрофлуориметре *Perkin Elmer LS55*. Изображения получали с помощью ТЭМ *FEI Morgagni 268(D)* (разрешение 0,45 нм).

1. Синтез ядер CdSe

Все процессы проводили при постоянном интенсивном перемешивании и в инертной атмосфере аргона.

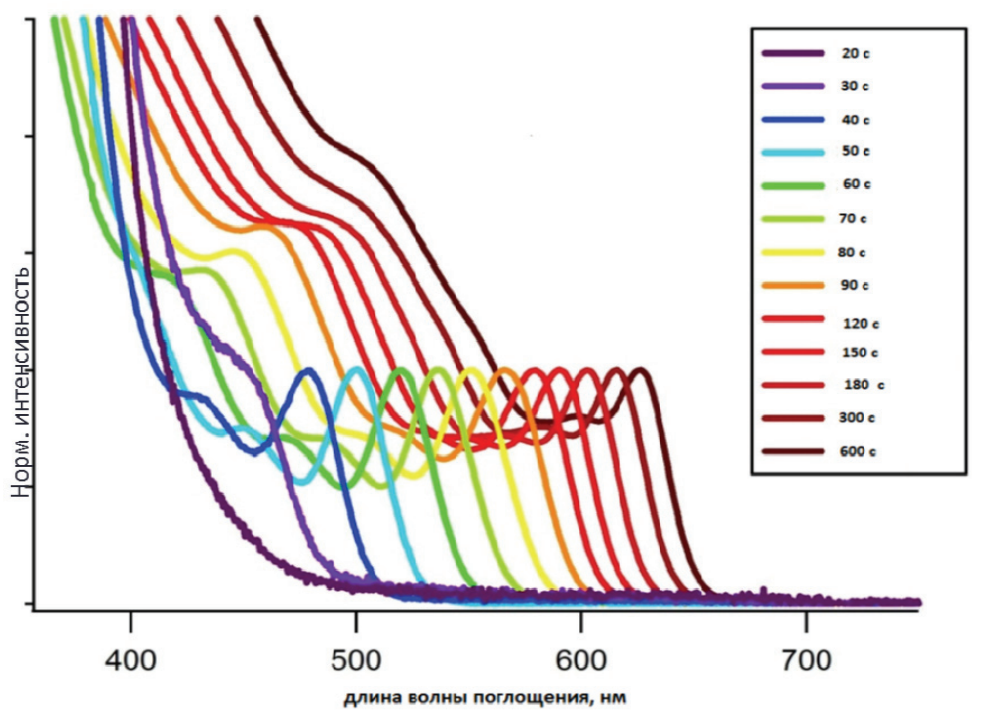


Рис. 3. Спектры поглощения серии аликвот наночастиц CdSe.

Синтез ядер CdSe, стабилизированных ОК, осуществляли по методике, описанной в [15]. Прекурсор Cd (0,1 М раствор олеата Cd в ОДЕ) нагревали

до $T=270^{\circ}\text{C}$ и затем в

него максимально быстро впрыскивали приготовленный прекурсор Se (0,1М раствор Se в ОД), засекая время. Реакцию останавливали в нужный момент, помещая колбу в

холодную воду.

С целью определения момента остановки реакции производили градуировку прекурсоров. Для этого предварительно проводили синтез частиц по описанной выше методике. После инъекции прекурсора Se в реакционную среду, каждые 10 секунд отбирали миниаликвоты раствора и помещали их в толуол. Снимали спектры поглощения каждой аликвоты (рис. 3). Строили графики зависимости длины волны максимума поглощения (λ , соответственно, и размера частиц) от времени синтеза. Выбирали необходимый размер наночастиц и соответствующее ему время синтеза и останавливали реакцию в этот момент.

Далее производили очистку полученных ядер от избытка прекурсоров и растворителя. Для определения концентрации снимали спектр поглощения раствора.

По эмпирической формуле рассчитывали диаметр частиц [16]:

$$D = (1.6122 \times 10^{-9})\lambda^4 - (2.6575 \times 10^{-6})\lambda^3 + (1.6242 \times 10^{-3})\lambda^2 - (0.4277)\lambda + 41.57,$$

где λ – длина волны максимума поглощения.

Далее, учитывая рассчитанный диаметр и сферическую форму частицы, получали концентрацию раствора в молях. Таким образом, были получены ядра CdSe с размерами от 2 до 6 нм. Относительный КВ синтезированных КТ составлял не более 1.5 %. Для определения относительного КВ в качестве красителя с известным КВ брали кумарин 2 (раствор в безводном этаноле, КВ 94% при $\lambda_{\text{возбужд}}=365$ нм).

2. Синтез квантовых точек CdSe/ZnS типа ядро – оболочка с зеленым цветом свечения.

Отдельно готовили прекурсоры Zn и S. Раствор S в ОД (0,1M) получали растворением рассчитанной навески

порошка S в ОД при 80⁰C, а прекурсор

цинка – растворением ацетата цинка в

ОЛА и ОД ($V_{Zn} / V_{ОЛА} = 1:8$) при 120⁰C.

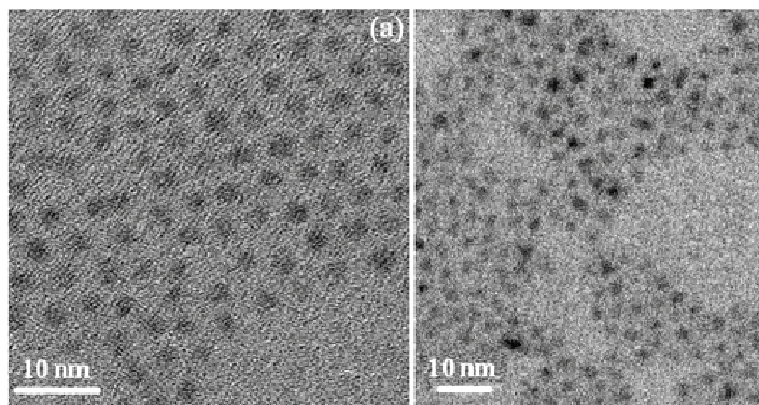


Рис. 4. Изображения, полученные ТЭМ: *a* – частицы CdSe, *b* – частицы CdSe/ZnS.

Для наращивания оболочек ZnS на ядра CdSe использовали следующую схему. В колбу

помещали раствор ядер CdSe и рассчитанные количества прекурсоров Zn и S (расчет производили, учитывая параметры кристаллической решетки CdSe и ZnS и форму наночастиц). Начинали ступенчатый нагрев реакционной смеси. Далее её охлаждали и производили высаживание полученных частиц CdSe/ZnS. Выделенный осадок сушили в вакуумном эксикаторе и растворяли в толуоле.

Результат: получены КТ структуры CdSe/ZnS с высоким КВ (до 60 %) с положением пика эмиссии от 520 нм до 550 нм в зависимости от размера исходных ядер и количества оболочек ZnS. Охарактеризована морфология поверхности этих структур (рис. 4). Хорошо видно, что исходные КТ CdSe имеют сферическую форму и однородны по размеру. КТ структуры ядро – оболочка менее однородны, однако сферическая форма кристаллов сохраняется.

3. Синтез квантовых точек CdSe/CdS/ZnS типа ядро – оболочка с желтым, оранжевым, красным цветом свечения.

Ядра CdSe покрывали слоями CdS и ZnS по следующему методу. Сначала готовили необходимые растворы прекурсоров S, Cd, Zn по методикам, описанным выше. Далее 20 мл ОД смешивали с 4,5 г

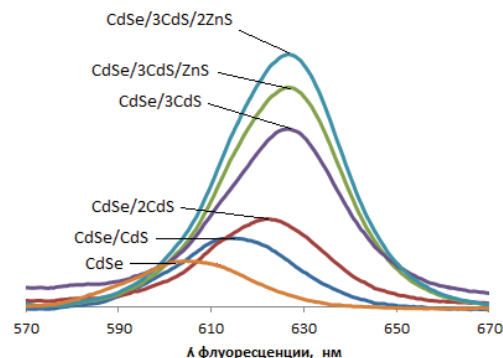


Рис. 5. Спектры флуоресценции КТ по мере наращивания слоев CdS и ZnS.

ОДА и нагревали до 100⁰C в течение часа до тех пор, пока ОДА полностью не растворялся в ОД. В колбу добавляли рассчитанное количество ядер CdSe в толуоле.

Температуру повышали до 225⁰C. Проводили поочередное медленное впрыскивание

прекурсоров Cd и S для наращивания оболочки CdS, а затем прекурсоров Zn и S для наращивания оболочки ZnS. Между добавлением каждого раствора выдерживали время, необходимое для формирования оболочки – 10 минут. После проведения реакции колбу

охлаждали, добавляли небольшое количество хлороформа, чтобы раствор оставался жидким ($T_{пл} \text{ОДА} = 54^{\circ}\text{C}$). Производили высаживание частиц CdSe/CdS/ZnS. Полученный

осадок сушили в вакуумном эксикаторе и растворяли в толуоле.

Результат: наращивание оболочек приводит к значительному увеличению яркости флуоресценции КТ и сильному смещению положения максимума пика эмиссии в красную область спектра (рис. 5). Относительный КВ для КТ структуры CdSe/3CdS/2ZnS составлял 50% (по сравнению с красителем кумарин 2).

4. Гидрофилизация поверхности путём покрытия амфифильными полимерами. Приготовление полимера.

Для покрытия КТ за основу были взяты поли(малеиновый ангидрид – октадецен 1) с молекулярной массой 30000 – 50000 г/моль (ПМАО, Aldrich) и Джеффамин M1000 с молекулярной массой 1000 г/моль.

Известно, что для повышения стабильности водных растворов КТ и уменьшения неспецифического взаимодействия с биомолекулами, необходимо ввести в лигандный слой на поверхности КТ ПЭГ-фрагменты [28]. Для этой цели использовали Джеффамин M1000 (рис. 6.) – полиэфир, основу которого составляют пропиленовые и этиленовые звенья, связанные оксигруппой, с концевой аминогруппой [23, www.huntsman.com]. Соотношение этиленовых и пропиленовых групп определяет гидрофильность данного полимера. В Джеффамине M1000 преобладают этиленовые звенья, что приводит к хорошей растворимости в воде.

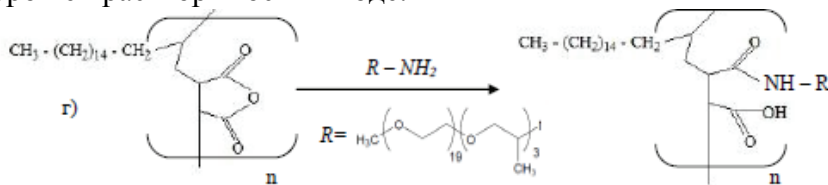


Рис. 6. Схема синтеза амфифильного полимера.

Для приготовления амфифильного полимера в колбу помещали порошок ПМАО, добавляли хлоро-форм до получения раствора с концентрацией 0.01 г/мл.

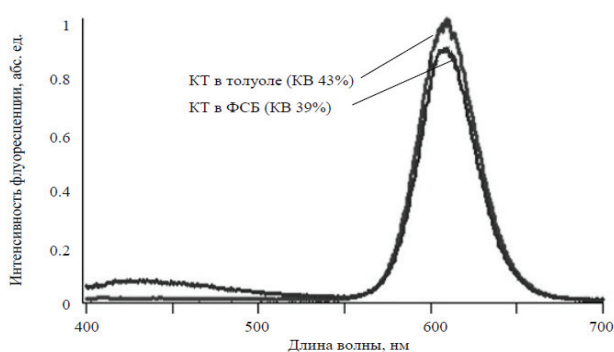


Рис. 7. Спектры флуоресценции КТ в толуоле и ФСБ.

ПМАО в нашем случае не растворялся в хлороформе при комнатной температуре, ультразвуковая обработка также не приводила к его растворению. Для приготовления полимера раствор ПМАО смешивали с раствором Джеффамина M1000 в хлороформе, концентрация ПМАО в конечном растворе составляла 0.004 г/мл. Смесь оставляли на магнитной мешалке на ночь.

Гидрофилизация поверхности КТ.

КТ в хлороформе добавляли к раствору полимера ПМАО-Джеффамин M1000, смесь оставляли на магнитной мешалке на ночь. Затем к смеси добавляли водный раствор щелочи, и начинали медленно испарять хлороформ [39]. Воспроизводимо КТ переходили в воду при испарении хлороформа с использованием водоструйного насоса, который создаёт вакуум. При этом хлороформ удаляется медленно и равномерно.

Как видно из рис. 7, яркость при переводе в воду практически не падает. По-видимому ПЭГ-цепи создают дополнительный барьер между поверхностью КТ и окружающей средой. После перевода в воду смещения пика флуоресценции не происходит. Полученные КТ устойчивы в буферных растворах, кроме того, они устойчивы и в кислых средах за счет стерического отталкивания объёмных ПЭГ-фрагментов.

Таким образом, оптимизированы методики получения квантовых точек структуры ядро – оболочка CdSe/ZnS и CdSe/CdS/ZnS с длиной волны максимума флуоресценции в интервале 520 – 650 нм (рис. 8) и относительным квантовым выходом не менее 40%. Разработаны методики перевода КТ из органического растворителя в водные растворы. При этом КТ, покрытые полиэтиленгликольсодержащим полимером, сохраняют до 90% яркости флуоресценции. Растворы таких КТ стабильны в широком интервале рН (3.8÷13).

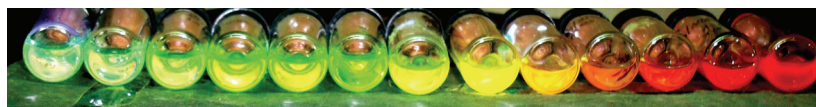


Рис. 8. Полученные КТ.

Перспективы использования полученных КТ.

КТ – достаточно новый тип меток, применяемых для визуальной и инструментальной детекции результатов **иммунохимического анализа**. Как было отмечено ранее, уникальные оптические свойства КТ позволяют использовать один источник возбуждения для получения эмиссии различных цветов от КТ разного размера. Это создаёт перспективы для применения КТ для одновременного определения нескольких аналитов.

КТ CdSe/ZnS ядро/оболочка были использованы как люминесцентные метки в твёрдофазном иммуноанализе (*fluorescence-linked immunosorbent assay FLISA*) для определения аналитов в различных объектах, в частности: сульфаметазина [28] и энрофлоксацина [29] в курином мясе, хлорпирифоса в питьевой воде [30], поверхностных белков *Listeria monocytogenes* [31], одновременного определения препаратов дексаметазона, гентамицина, клоназепама, ацетата медроксипрогестерона и цефтиофура [32]. Введение КТ в состав микросфер усиливает интенсивность их люминесценции и упрощает биоконъюгирование [33].

Применение КТ в качестве меток в иммунохроматографическом анализе в научной литературе описано впервые в 2010 году для определения трихлоропиридинола [34], белковых маркеров церулоплазмينا [35] и антигена сифилиса [36]. Сравнение чувствительности иммунохроматографических тестов при использовании одинаковых иммунореагентов показало, что визуально детектируемый предел обнаружения в случае КТ CdTe (при возбуждении УФ-лампой) был в 10 раз ниже, чем при использовании наночастиц золота [36, 37]. Аналогично, сравнение чувствительности определения бензо[а]пирена в питьевой воде колоночным иммунофилтрационным тест-методом продемонстрировало пределы обнаружения 5, 5 и 25 нг/л в случае применения в качестве меток КТ, пероксидазы хрена и наночастиц золота, соответственно. При этом использование наночастиц в качестве меток позволило проводить определение в 4 стадии, на одну стадию меньше, чем в случае фермента [38].

В связи со столь немногочисленными примерами, интересной перспективой применения гидрофильных КТ является их использования в качестве флуоресцентных меток в иммунохимических методах анализа таких аналитов, как *микотоксины* – вторичных метаболитов, продуцируемых плесневыми грибами [40]. Токсичность некоторых микотоксинов проявляется при крайне низких концентрациях, поэтому важно быстро и точно определять их наличие в самых разных видах питания и кормов, что

позволят сделать иммунохимические тест-методы анализа с визуальным детектированием с использованием КТ в качестве флуоресцентных биометок.

Работы выполнены при частичной поддержке РФФИ (проект 12-03-91167-ГФЕН_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. <http://optics.org/news/3/6/9>
2. <http://www.techweekeurope.co.uk/news/quantum-dots-pave-way-for-flexibledisplays-49352>
3. V.I. Klimov, A.A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J.A. Hollingsworth, C.A. Leatherdale, H.-J. Eisler, M.G. Bawendi. // *Science*. 2000. V.290. P. 314 – 317.
4. C. Dang, J. Lee, C. Breen, J.S. Steckel, S. Coe-Sullivan, A. Nurmikko. // *Nature Nanotechnology*. 2012. V. 7. P. 335 – 339.
5. M. Zhang, A. Banerjee, C.-S. Lee, J.M. Hinckley, P. Bhattacharya. // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 98. P. 221104-3.
6. *Quantum Dots: research, technology and applications*. Ed. by R.W. Knoss. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2008.
7. N. Zhao, T. P. Osedach, L.-Y. Chang, S.M. Geyer, D. Wanger, M.T. Binda, A.C. Arango, M.G. Bawendi, V. Bulovic // *ACS Nano*. 2010. V. 4. P. 3743 – 3752.
8. J. Chen, J.L. Song, X.W. Sun, W.Q. Deng, C.Y. Jiang, W. Lei, J.H. Huang, R.S. Liu. // *Applied physics letters*. 2009. V. 94. P. 153115-3.
9. N. Tessler, V. Medvedev, M. Kazes, S. Kan, U. Banin. // *Science*. 2002. V. 295. P. 1506 – 1513.
10. G.T. Hermanson. *Bioconjugate techniques*, Second edition. Academic Press, Inc. 2008. P. 485 – 497.
11. В.А. Олейников, А.В. Суханова, И.П. Набиев. // *Российские нанотехнологии*. 2007. Т.2. №1-2. С.160 – 173.
12. J. Drbohlavova, V. Adam, R. Kizek, J. Hubalek. // *Int. J. Mol. Sci.* 2009. V. 10. P. 656 – 673.
13. W.C.W. Chan, S.M. Nie. // *Science*. 1998. V. 281. P. 2016 – 2018.
14. W.W. Yu. // *Expert Opin. Biol. Ther.* 2008. V. 8. P. 1571 – 1581.
15. R. Gill, M. Zayats, I. Willner // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7602 – 7625.
16. W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, X. Peng. // *Chem. Mater.* 2003. V. 15. P. 2854 – 2860.
17. *Semiconductor nanocrystal quantum dots: synthesis, assembly, spectroscopy and applications*. Ed. by A.L. Rogach. Springer. NewYork. 2008. P. 311 – 347.
18. F. Zan, J. Ren. // *Luminescence*. 2010. V. 25. № 5. P. 378 – 383.
19. W.W. Yu, E. Chang, R. Drezek, V.L. Colvin // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2006. V. 348. P. 781 – 786.
20. C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 8706 – 8715.
21. M.A. Hines, P. Guyot-Sionnest // *J. Phys. Chem.* 1996. V. 100. P. 468 – 471.
22. P. Reiss, M. Protière, L.Li. // *Small*. 2009. V. 5. P. 154 – 168.
23. E.E. Lees, T.-L. Nguyen, A.H.A. Clayton, P. Mulvaney // *ACS Nano*. 2009. V. 3. P. 1121 – 1128.
24. E. Petryayeva, W. Russ Algar, Igor L. Medintz.// *Applied Spectroscopy*. 2013. V. 67. P. 215 – 252.
25. D.M. Willard, L.L. Carillo, J. Jung, A.V. Orden. // *Nano Lett.* 2001. V. 1. P. 469 – 474.
26. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos. // *Science*. 1998. V. 281. P. 2013 – 2016.
27. S.G. Ding, J.X. Chen, H.Y. Jiang, J. He, W.M. Shi, W.S. Zhao, J.Z. Shen. // *J. Agric. Food Chem.* 2006. V. 54. P. 6139 – 6142.
28. C.J. Lin, R.A. Sperling, J.K. Li, T.-Y. Yang, P.-Y. Li, M. Zanella, W.H. Chang, W.J. Parak. // *Small*. 2008. V. 4. P. 334 – 341.

29. J.X. Chen, X. Fei, H.Y. Jiang, Y. Hou, Q.X. Rao, P.G. Guo, S.G. Ding. // *Food Chem.* 2009. V. 113. P. 1197 – 1201.
30. Y.P. Chen, B.A. Ning, N. Liu, Y. Feng, Z. Liu, X.Y. Liu, Z.X. // *J. Environ. Sci. Health. B.* 2010. V. 45. P. 508 – 515.
31. E. Tully, S. Hearty, P. Leonard, R. O’Kennedy. // *Int. J. of Biol. Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 127 – 134.
32. C.F. Peng, Z.K. Li, Y.Y. Zhu, W. Chen, Y. Yuan, L.Q. Liu, Q.S. Li, D.G. Xu, R.R. Qiao, L. Wang, S.F. Zhu, Z.G. Jin, C.L. Xu. // *Biosens. Bioelectron.* 2009. V. 24. P. 3657 – 3662.
33. Q. Ma, C. Wang, X.G. Su. // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2008. V. 8. P. 1138 – 1149.
34. Z. Zou, D. Du, J. Wang, J.N. Smith, C. Timchalk, Y. Li, Y. Lin. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 5125 – 5133.
35. Z. Li, Y. Wang, J. Wang, Z. Tang, J.G. Pounds, Y. Lin. // *Anal. Chem.* 2010. V. 82. P. 7008 – 7014.
36. H. Yang, D. Li, R. He, Q. Guo, K. Wang, X. Zhang, P. Huang, D. Cui // *Nanoscale Res. Lett.* 2010. V. 5. P. 875 – 881.
37. Y. Bai, C. Tian, X. Wei, Y. Wang, D. Wang, X. Shi. // *RSC Advances.* 2012. V. 2. P. 1778 – 1781.
38. N.V. Beloglazova, I.Y. Goryacheva, R. Niessner, D. Knopp. // *Microchim Acta.* 2011. V. 175. P. 361 – 367.
39. W.W. Yu, E. Chang, J.C. Falkner, J.Y. Zhang, A.M. Al-Somali, C.M. Sayes, J. Johns, R. Drezek, V.L. Colvin // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 2871 – 2879.
40. E.M. Bindera, L.M. Tanb, L.J. Chinb, J. Handla, J. Richard.// *Animal Feed Science and Technology.* 2007. V. 137. P. 265 – 282.

Воздействие ультразвука на структуру аморфного гидратированного диоксида циркония

Япрынцев А.Д.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Факультет наук о материалах, Москва, Россия
yaprynsev@yandex.ru

Одной из наиболее важных задач в области наук о материалах является разработка новых универсальных подходов к получению материалов в нанодисперсном состоянии с заданными морфологическими и функциональными характеристиками. Однако в ряде случаев их приготовление осложняет многостадийность синтеза, которая приводит к возникновению неоднородности фазового и химического состава промежуточных продуктов. Использование подходов «мягкой химии» позволяет избежать этих проблем и получать нанокристаллические и высокодисперсные оксидные материалы. Гибкость указанных подходов связана с возможностью варьирования условий проведения синтеза (температура реакционной среды, состав раствора, использование поверхностно-активных веществ и т.п.), а также с применением физических воздействий на систему, таких, например, как микроволновая или ультразвуковая обработка, которые позволяют изменять характер реакционной зоны или механизм протекания реакции, а также проводить дополнительную активацию и гомогенизацию реакционных смесей.

Механизмы протекания реакций при ультразвуковом воздействии (сонохимических реакций) в гомогенных жидкофазных системах к настоящему времени достаточно хорошо изучены и могут быть описаны в рамках альтернативных теорий «горячей точки» и «локальной электризации». С другой стороны, представления о специфике мощного акустического воздействия на физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах (в первую очередь, в золях и суспензиях аморфных веществ), развиты в значительно меньшей степени. Необходимость подобных исследований связана с тем, что синтез большинства кристаллических оксидов металлов проходит через стадию образования аморфных гидроксосоединений соответствующих элементов, свойства которых определяют функциональные характеристики конечных продуктов. Материалы на их основе используют в качестве катализаторов, адсорбентов, огнеупорных материалов, инертных наполнителей в физических исследованиях и химической промышленности.

Целью данной работы являлось установление особенностей структуры и термического разложения аморфного гидратированного диоксида циркония, синтезируемого в условиях мощного ультразвукового воздействия.

В рамках работы были решены следующие задачи:

1. Осаждение гидратированного диоксида циркония из различных прекурсоров при различных рН среды, как в условиях ультразвукового воздействия, так и без него;
2. Термическая обработка полученных ксерогелей;
3. Характеристика полученных образцов методами рентгенофазового и термического анализа, методом низкотемпературной адсорбции азота;
4. Анализ структуры аморфного $ZrO_2 \cdot nH_2O$ методами электронной микроскопии, малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения.

Показано, что использование ультразвуковой обработки в ходе осаждения гидратированного диоксида циркония приводит к существенному изменению структуры получаемых ксерогелей.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения установлено, что ультразвуковая обработка реакционной смеси при осаждении $ZrO_2 \cdot nH_2O$ из нитрата цирконила в кислой и нейтральной средах, а также из пропилата циркония способствует заметному увеличению фрактальной размерности поверхности выделяемых ксерогелей.

Ультразвуковая обработка реакционной смеси при осаждении гелей $ZrO_2 \cdot nH_2O$ из нитрата цирконила в кислой и нейтральной средах приводит к значительному увеличению их удельной площади поверхности, способствует существенному снижению содержания примесей в получаемых ксерогелях.

Гидролиз пропилата циркония в условиях ультразвукового воздействия приводит к выделению ксерогелей аморфного гидратированного диоксида циркония с аномально высокой фрактальной размерностью поверхности $D_S \approx 3$.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что изменения, произошедшие в структуре гелей под действием ультразвуковой обработки, сказываются на фазовом составе кристаллических продуктов их термической обработки.

Термическая стабильность пленок анодного оксида алюминия

Куратова Н.С., Росляков И.В., Напольский К.С.

Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

natashawithyou@gmail.com

Структуру пленок анодного оксида алюминия (АОА) можно представить как набор вертикальных цилиндрических каналов, расположенных перпендикулярно поверхности пленки, в плоскости которой они образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Подобная уникальная структура делает возможным использование АОА в качестве мембран для проведения процессов газоразделения и жидкостной фильтрации, матриц для формирования наноструктур различного состава и геометрии, а также для создания основы газовых сенсоров различных типов. Однако для большинства из вышеупомянутых применений пористые пленки должны обладать долговременной химической устойчивостью и стабильностью при высоких температурах. По литературным данным этого можно добиться путем предварительного отжига АОА. Однако отжиг при высоких температурах (более 700°C) приводит к механической деформации (изгибанию, скручиванию, растрескиванию) первоначально ровных образцов, что недопустимо для их практического применения. Таким образом, исследование высокотемпературной стабильности мембран АОА и их структурных изменений в процессе отжига является важной практической задачей.

Целью данной работы является изучение термической стабильности пленок анодного оксида алюминия, а также подбор условий отжига, не приводящих к их механической деформации.

На первом этапе работы методом анодного окисления алюминия (чистота 99,99%) в растворе 0,3 М щавелевой кислоты получали две серии пористых пленок при значении прикладываемого напряжения $U = 40$ В и $U = 120$ В. Отжиг образцов проводили на воздухе в муфельной печи при температурах $T = 700$ °С и $T = 800$ °С со скоростью нагрева 1°/мин. Время выдержки составляло 12/24 часа и 6/12 часов, соответственно. Условия отжига (температура и скорость нагрева) определяли по данным гравиметрического анализа, результаты которого свидетельствуют о наличии резкой ступени потери массы при температуре ~815°C, связанной с удалением из структуры АОА примесей электролита.

По данным рентгенофазового анализа (РФА) после отжига при $T = 700$ °С пленки АОА остаются рентгеноаморфными (как и исходные образцы АОА до отжига). Данный факт согласуется с данными гравиметрического анализа: вне зависимости от времени выдержки в печи при данной температуре в мембранах остается изначальное содержание

примесей. Однако пленки, полученные при напряжении $U = 120$ В, при данной температуре отжига уже начинают изгибаться. Для борьбы с этим фактом проводили отжиг под гнетом, который даже и при $T = 800$ °С позволил получить недеформированные образцы. Следует отметить, что пленки, сформированные при $U = 40$ В, не гнулись при обоих значениях температуры. Это может быть связано как с однородностью их структуры по всей толщине, так и с меньшим содержанием примесей – по данным гравиметрического анализа, пленки, приготовленные при $U = 120$ В, обладают большим содержанием примесей, чем при $U = 40$ В (7,3% и 5,9% по массе, соответственно).

По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) видимых изменений в пористой структуре не наблюдается даже после отжига при температуре $T=800$ °С – каналы сохраняют свой размер, форму и упаковку в плоскости. Результаты РФА образцов после отжига при $T = 800$ °С показывают, что в них содержатся θ -, γ -, δ -фазы оксида алюминия. Размер кристаллитов, оценочно рассчитанный по данным РФА, составляет величину ~ 10 нм, что совпадает с размерами шероховатостей в стенках каналов анодного оксида алюминия по данным РЭМ. Данные гравиметрического анализа свидетельствуют, что примесей в пленках АОА после отжига при $T = 800$ °С не остается.

Исследование теплопроводящих свойств мультиграфена

Ф.К. Ильясов, М.Ф. Булатов

Астраханский государственный университет, физико-технический факультет,
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а, ilyasov@aspu.ru

Кремний, наиболее распространенный электронный материал, имеет не очень хорошие тепловые свойства (его коэффициент теплопроводности $K = 149$ Вт/м·К). В настоящее время в качестве теплоотводов в полупроводниковых приборах рассматриваются различные аллотропные модификации углерода, включая алмаз, графит и углеродные нанотрубки, которые обладают высокой теплопроводностью. Проведенные недавно исследования свободно подвешенного листа графена показали, что эта модификация углерода имеет $K = 4840-5300$ Вт/м·К [1], это значительно выше, чем у изотопически чистого алмаза (3320 Вт/м·К) и однослойных углеродных нанотрубок (3500 Вт/м·К [2]). В то же время, было выявлено значительное снижение коэффициента теплопроводности графена с увеличением количества слоёв, но даже в случае свободного четырёхслойного графена значения K остаются на уровне 1300 Вт/м·К [3]). Благодаря своим уникальным тепловым свойствам, графен можно будет использовать в некоторых специфических целях, таких как теплоизоляционные материалы, интерфейс для чипов и электроды в фотоэлектрических солнечных элементах [4].

Наиболее вероятно, что в будущем электронные устройства будут изготавливаться на основе графеновых слоёв, выращенных на различных подложках [5, 6]. В то же время недавние исследования показали, что контакт с материалом подложки приводит к значительному уменьшению теплопроводящих свойств графена. Авторами работы [7] было обнаружено резкое падение его теплопроводности в присутствии SiO_2 подложки до $K = 600$ Вт/м·К. Разработанная ими теоретическая модель показывает, что внеплоскостные моды колебаний кристаллической решетки дают большой вклад в высокую теплопроводность свободного графена и подавляются при контакте графенового листа с другим материалом. Было сделано предположение, что увеличение теплопроводности материала в целом будет возможно, если использовать мультиграфен. В этом случае влияние подложки на верхний слой графена будет слабее, чем на нижележащие слои.

Таким образом, исследования, посвященные изучению влияния выбора подложки и количества слоёв мультиграфена на его тепловые свойства, имеют особое значение и открывают новые возможности в целенаправленном влиянии на свойства этого уникального материала.

Синтез мультиграфена проводился методом *CVD*. Подложкой – катализатором для проведения *CVD*-процесса была тонкая Ni пленка толщиной $d = 300$ нм, полученная методом плазменного напыления на Si пластину $d = 0,5$ мм, покрытую SiO_2 $d = 1$ мкм, планарные размеры образца были 12x12 мм. Синтез осуществлялся в среде пропилена при температуре 400°C, в вакуумной камере при давлении $1 \cdot 10^{-6}$ мм.рт.ст., время протекания процесса 4 мин., с последующим быстрым охлаждением образцов до 25°C со скоростью 15°C/мин. Для определения параметра решетки Ni и ориентации монокристаллов подложки-катализатора в работе использовалась рентгеновская дифрактометрия. Параметры образцов определялись на рентгеновском дифрактометре *STOE STADI-P* (CuK_α -излучение), при комнатной температуре, в интервале углов 2θ : $10^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. Погрешность определения параметров решетки составляла $\pm 0,0001$ нм.

Согласно данным рентгенографического исследования параметр решетки Ni был равен $a = 0,3511$ нм, ориентация (111). Такой выбор подложки позволил достигнуть наименьших рассогласований между ее кристаллической структурой и структурой наноуглеродной пленки на ее поверхности (параметр решетки графена $a = 0,246$ нм [8]).

В работе коэффициент поверхностной теплопроводности K определялся методом «Горячего Диска» на установке *Hot Disk Thermal Conductivity Analyser TPS2500S*. Ошибка измерений: $\pm 2\%$ [9].

Метод основан на измерении зависимости электрического сопротивления датчика от теплопроводящих свойств окружающей среды. Никелевый датчик, выполненный в форме тонкого диска, размещался между двумя частями объекта, проходящего испытания. Диск действовал одновременно как источник тепла и как динамический датчик температуры. Постоянный электрический ток нагревал диск, и изменение температуры датчик регистрировал как функцию времени.

Среднее увеличение температуры T датчика пропорционально безразмерной функции $D(\tau)$, которая довольно сложным образом зависит от параметра времени τ [10].

$$\tau = \sqrt{\frac{t}{\theta}}, \quad \theta = \frac{a^2}{k} \quad (1)$$

где a – радиус диска (м), k – коэффициент тепловой диффузии.

Повышение температуры по всей поверхности датчика рассчитано путем отслеживания изменения общего сопротивления диска при нагревании.

$$R(t) = R(0)[1 + \alpha\Delta T(t)] \quad (2)$$

где R – общее электрическое сопротивление в момент времени t , $R(0)$ – начальное сопротивление при $t = 0$, α – температурный коэффициент сопротивления никеля.

Уравнение (2) позволяет найти T как функцию времени. Используя отношение (1) между t и τ , можно выразить линейную зависимость между T и функцией $D(\tau)$. Зная тангенс угла наклона α этой прямой, можно определить коэффициент теплопроводности K .

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{P}{\pi^{1.5} a K} \quad (3)$$

где P – мощность.

Истинное значение τ , как правило, неизвестно. Поэтому, для расчета коэффициента теплопроводности необходимо экспериментально добиться линейной зависимости $D(\tau)$ от T , проведя выборку для диапазона значений K [10]. Этот процесс оптимизирован посредством программного обеспечения установки.

Согласно проведенным нами исследованиям, коэффициент поверхностной теплопроводности нашего образца составил $84 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при $T = 300 \text{ К}$.

Механизм теплопроводности графена связан с распространением фононов: с длиной их пробега, с рассеянием на дефектах и с фонон-фононным взаимодействием. Если указанная длина пробега превышает размер образца, то имеет место баллистический перенос тепла, при котором фононы проскакивают сквозь графен, не испытывая рассеяния, что обуславливает его колоссальную теплопроводность.

В нашем случае, мультиграфен состоял из 5-10 монослоев, отстоящих друг от друга на расстояние около 0.35 нм , которые оказывали огромное влияние на перенос фононов вдоль отдельного графенового слоя. Взаимодействие фононов с соседними слоями и с никелевой подложкой привело к образованию дополнительного канала рассеяния, и соответственно к значительному снижению коэффициента теплопроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balandin A. A., Ghosh S., et.al. // *Nano Lett.* – 2008. – V. 8 (3). – P. 902 – 907.
2. Pop, E., Mann, D., Wang, Q., Goodson, K. & Dai, H. // *Nano Lett.* – 2006. – V. 6. – P. 96 – 100.
3. Balandin A. A., Bao W. et.al. // *Nature Materials.* – 2010. – V. 9. – P. 555 – 558.
4. Choi W., Lahiri I., R. Seelaboyina and Soo Y. // *Critical Rev.* – 2010. – V. 35. – P.5271.
5. Phillip N. First, Walt A. de Heer et. al. // *MRS Bulletin.* – 2010. – V. 35. – P. 296 – 305.

6. Xuesong Li, Weiwei Cai, Luigi Colombo and Rodney S. Ruoff. // Nano Lett. – 2009. – V. 9(12). – P. 4268 – 4272.
7. Jae Hun Seol, Li Shi1 et. al. // Science. – 2010. – V. 328. – P. 213 – 216.
8. Wallace P. R. // Phys. Rev. – 1947. – V. 71. – P. 622 – 634.
9. Gustavsson M., Karawacki E. and Gustafsson S.E. // Rev. Sci. Instrum. – 1994. – V. 65 (12). – P. 3856 – 3859.
10. Gustafsson S.E. // Rev. Sci. Instrum. – 1991. – V. 62(3). – P. 797-804.

Координационные соединения марганца, железа, меди и цинка с аминокислотами

Огородникова Н.П.

Кафедра "Общая, неорганическая и аналитическая химия"
ФГБОУ ВПО "Астраханский государственный технический университет",
г. Астрахань, ул. Татищева, 16; e-mail: general_chemistry@astu.org

Среди бионеорганических соединений особое место занимают комплексные соединения "металлов жизни" с природными аминокислотами. Они могут быть получены как при взаимодействии солей металлов с аминокислотами, так и прямым методом [1, 2]. В продолжение указанных работ нами изучена возможность стехиометрического взаимодействия металлических железа и цинка с α -аминокислотами в воде и органических растворителях.

Объектами исследования служили аминокислоты $\text{H}_2\text{NCHRCOOH}$ [глицин – $\text{R} = \text{H}$, аланин – $\text{R} = \text{CH}_3$, валин – $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$, лейцин – $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}$, серин – $\text{R} = \text{HOCH}_2$, треонин – $\text{R} = \text{CH}_3(\text{HO})\text{CH}$, метионин – $\text{R} = \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2$, аспарагиновая кислота – $\text{R} = \text{HOOCCH}_2$, аспарагин – $\text{R} = \text{H}_2\text{NOCCCH}_2$ и лизин – $\text{R} = \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4$]. В качестве растворителей использовали ацетон, ацетонитрил, бензол, гексан, диметилсульфоксид (ДМСО), диметилформамид (ДМФА), тетрахлорметан, эфиры фенола (анизол, фенетол) и вода. На основании полученных результатов разрабатывается прямой метод синтеза аминокислотных комплексов железа и цинка.

Синтез комплексов осуществляли при кипячении суспензии порошка металла с аминокислотой при мольном соотношении металл : аминокислота : растворитель (ДМФА, ДМСО или вода), 1 : 2 : 1 в течение часа. Образование координационных соединений происходило и при комнатной температуре, однако для достижения максимальных выходов указанные смеси следует выдерживать в течение 20-30 суток.

После окончания реакции жидкую фазу отделяли декантированием, а твёрдую – обрабатывали минимальным количеством воды (растворяя лишь вновь образовавшееся вещество) и отфильтровывали. Фильтрат частично упаривали и после охлаждения разбавляли минимальным количеством этилового спирта. Выделившиеся соединения перекристаллизовывали в воде (частично упаривая раствор при 50°C) или пересаждали из воды этиловым спиртом, отфильтровывали, промывали 3 раза нефрасом и высушивали при температуре 105°C в течение часа.

Литература

1. Огородникова Н.П., Старкова Н.Н., Рябухин Ю.И. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 45 – 47.
2. Рябухин Ю.И., Старкова Н.Н., Огородникова Н.П. // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, в 4 т. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2011. Т. 1. С. 362.

Неорганические полисульфиды – перспективные источники биологически активных наночастиц серы

И.А. Массалимов, Р. М. Зайнитдинова, А.Р. Шайнурова

Башкирский государственный университет, 450074, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32

тел. 9033557249, e-mail: ismail_mass@mail.ru

Ценные биологические свойства серы хорошо известны и применяются человечеством на протяжении столетий. Наиболее широко распространены препараты серы в качестве средств борьбы с болезнями грибкового происхождения и растительноядными клещами. До недавнего времени наиболее распространенным методом использования бактерицидных свойств серы являлось измельчение серы (до 15 – 30 мкм) в различных устройствах – микронизаторах и коллоидных мельницах. В результате длительной механической обработки с добавками различных поверхностно-активных веществ можно получить серу с размерами в микронном диапазоне, ее традиционно используют под названием «Коллоидная сера» в качестве средства защиты растений.

Известно, что активность (химическая, каталитическая, биологическая) высокодисперсных веществ в значительной мере усиливается при переходе в наноразмерный диапазон. В [1, 2] показано, что применением метода механической активации серы в дезинтеграторе с последующей термохимической обработкой смеси механически активированной серы со щелочными агентами можно получить устойчивые в хранении водные растворы полисульфидов щелочных и щелочноземельных элементов, из которых можно выделить наноразмерную серу. С использованием лазерного анализатора *Shimadzu SALT 7101* определены условия выделения из растворов полисульфидов порошка наноразмерной серы (в среднем 20 – 25 нм), а также дальнейшая эволюция этих частиц в более крупные образования. Методами рентгеновской дифракции показано, что частицы серы имеют орторомбическую структуру, а методом зондовой микроскопии установлено, что частицы серы имеют сферическую форму и средний размер 20 – 25 нм. Получен патент на способ получения коллоидной наноразмерной серы из раствора полисульфида [3].

Экспериментами на десяти видах штаммов грибов показано, что антифунгальные свойства наноразмерной серы в 5 – 9 раз превосходят свойства серы микронного размера [4]. Выявлено также, что обработка наноразмерной серой на ранней стадии развития пшеницы приводит к заметному ускорению (40 – 55%) роста побегов и корней, а на стадии вегетации к существенному (на 20 – 25%) увеличению содержания белка [5].

Работа выполнялась при поддержке гранта РФФИ № 12-03-97034-р_Поволжье_а по теме «Исследование процессов образования наночастиц серы и оценка их биологических свойств»

Литература

1. I.A. Massalimov, A.G. Mustafin, R.M. Zaynitdinova, A.R. Shangareeva, A.N. Khusainov. J. Chem. Chem. Eng. 2012. V.6. P. 233 – 241.
2. И.А. Массалимов, А.Р. Шайнурова, А.Г. Мустафин. Ж. прикладной химии. 2012. Т. 85. № 11. С. 1832 – 1837.
3. И.А. Массалимов, А.Г. Мустафин, А.Р. Шангареева, А.Н. Хусаинов. Патент РФ №2456231 от 20.07.2012.
4. I.A. Massalimov, U.A. Medvedev, R.M. Zaynitdinova, N.A. Mufazalova, A.G. Mustafin. J. Nanotechnology and Nanoscience. 2012. V. 3. Issue 1. P. 55 – 58.
5. И. А. Массалимов, Р.Р. Гайфулин, А.Г. Мустафин. Патент РФ №2411712 от 04.08.2009.

Liquid immiscibility gap technology within the ternary systems

A.N. Osokina¹, V.I. Lutsyk^{1,2}, A.E. Zelenaya², M.V. Lamueva²

¹Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

²Institute of Physical Materials Science SB RAS, Ulan-Ude, Russia

E-mail: vluts@ipms.bscnet.ru

T-x-y diagrams with liquid immiscibility is employed widely for the solution of problem associated with a refractory compounds obtaining (borides, silicides and intermetallides). Besides the well-known flax method with only one solvent, the immiscibility gap method for the metallic systems was offered in the third millennium [1-2]. In this method the synthesis and crystallization of compounds have place on the border of two solvents. As this technology includes many unknown details, computer models of phase diagrams will be a useful tool for its understanding.

1. Immiscibility gap method.

The experiments that were carried out indicate the possibility of obtaining various compounds and crystal forms by this method, as well as the existence of various processes in immiscible systems whose analysis presents great interest [1-2]. The new method uses the ratio of densities of components in immiscible systems to perform processes of interdiffusion and convection for realization of chemical reactions on the immiscibility boundary and subsequent crystallization of the generated compounds. The method has a number of advantages in comparison with usual solution melt method. The interdiffusion and convection promote a fuller contact of reacting components on the immiscibility boundary of melts. This leads to a more complete yield of synthesis.

The new method allows one to obtain various shapes of crystals (isomeric, lamellar, needle), while the solution-melt method obtains crystals of one shape (for example, plates of TiB₂) [1-2]. It is possible to produce nanoparticles (or particles of size close to them) (for example, needles of TiB₂ in system Ca/Ce) under appropriate conditions and initial sizes and shape of reacting particles in certain systems. The interdiffusion and convection can facilitate production of various solid solutions and also can contribute to production of new compounds from initial reacting components with sharply distinguished densities, since in the usual solution-melt method such components settle above and below the melt and cannot react.

It is necessary to emphasize that synthesis and crystallization of compounds in immiscible systems is a rather new method, which is necessary to research and develop further. Generic aspects of the new method concern the boundary temperature and concentration immiscibility conditions of melts of elements, the presence of an immiscibility region bounded by a binodal, and the relation of densities of initial reacting components, utilization of mixed solvents, and existence of an immiscibility boundary. As nobody yet used the ternary systems for this new method of syntheses, the simulation of some T-x-y diagrams was made.

2. T-x-y diagrams with liquid immiscibility.

Phase diagrams with immiscibility can be calculated and investigated using both thermodynamic methods [3-5] and mathematic ones. The elaboration of the algorithms and attendant software based on a mathematical description of phase diagrams surfaces makes alloy to obtain the space model of T-x-y diagrams and its investigation to do. In this case the set of initial experimental data concerning the type of interaction taking place in the system and the data about surfaces contour are used. The hypothetic data can be applied at the deficiency of such initial information. The kinematical method of T-x-y diagrams surfaces description is chosen as the most efficient method [6-7].

Computer templates is convenient to use for the simulation of phase diagrams with immiscibility surfaces having a great quantity of topological modifications produced by different

arrangements and intersections of monovariant lines and immiscibility surfaces [8-9], and at the degenerations of solidus and solvus surfaces [10].

Let's consider the models of T-x-y diagrams with mono- and invariant monotectic equilibrium and monovariant syntectic equilibria as an example.

2.1. Monovariant monotectic equilibrium.

T-x-y diagram with monovariant monotectic equilibrium without solid phase solubility is formed by by surface of liquid immiscibility ($i: mknk^0$), 3 liquidus surfaces ($Q_A: Amk^0ne_{AB}Ee_{AC}$, $Q_B: Be_{AB}Ee_{BC}$, $Q_C: Ce_{AC}Ee_{BC}$), 9 ruled surfaces ($i^r: mnk^0$, $i^r_m: A_mmk^0A_{k^0}$, $i^r_n: A_mnk^0A_{k^0}$, $Q^r_{AB}: A_Be_{AB}EA_E$, $Q^r_{BA}: B_Ae_{AB}EB_E$, $Q^r_{AC}: A_Ce_{AC}EA_E$, $Q^r_{CA}: C_Ca_{AC}EC_E$, $Q^r_{BC}: B_Ce_{BC}EB_E$, $Q^r_{CB}: C_Be_{BC}EC_E$) and horizontal complex at invariant eutectic point E ($H_E: A_EB_EC_EE$) (Fig. 1a) [8]. The coordinates of initial components (A, B, C), binary eutectic points (e_{AB} , e_{AC} , e_{BC}), a ternary eutectic point (E), points on the contour of immiscibility cupola (k , k^0 , m, n) and appropriate points on the edges of prizm (I_{eIJ} , I_E , $I_{m(n)}$, I_{k^0} ($I=A,B,C$)) are given as an initial data at phase diagram model.

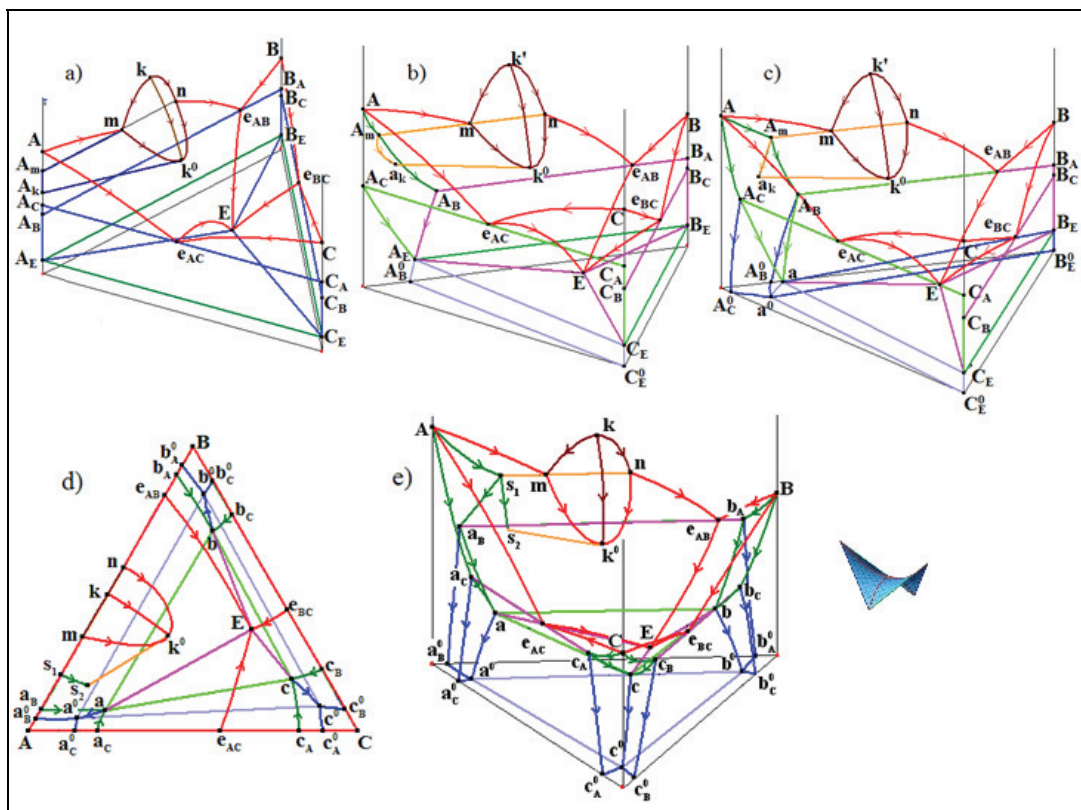


Fig. 1. Model of phase diagram with monovariant monotectic equilibrium without (a) and with solid-phase solubility in one (b-c) and three (d-e) components

The use of given computer model we can consider step by step the appearance of solid phase solubility at one (Fig. 1b-c), two and three components (Fig. 1d-e). Fig. 1b-c presents the appearance of solid phase solubility in component A in binary system AB (Fig. 1b) and both binary system A-B and A-C (Fig. 1c). In first case we can see the line of solidus (AA_m , A_mA_B , A_BA_E , A_CA_E , A_mA_k - pseudo-fold) and solvus ($A_EA^0_B$), but second case visualizes the surfaces of solidus ($AA_CaA_BA_m$ with fold A_mA_k) and solvus ($A_Ba^0_AA^0_B$, $A_Ca^0_aA^0_C$). Simulation of solidus and solvus surfaces at all three compounds gives the complete T-x-y diagram with solid phases (Fig. 1d-e). As models come to be more complex the coordinates of points on the contour of solidus and solvus surfaces are added as initial data of model.

2.2. Invariant monotectic equilibrium.

T-x-y diagram with invariant monotectic equilibrium and solid phases solubility includes surface of liquid immiscibility (i: mMk⁰Qnk), 4 liquidus surfaces (Q_A: AmMe_{AC}, Q_{A1}: ne_{AB}EQ, Q_B: Be_{AB}Ee_{BC}, Q_C: Ce_{AC}Ee_{BC}), 4 solidus surfaces (S_A: AmB_AQ_{AC}, S_{A1}: m_BB_Ae_{AQ}, S_B: Bb_Ab_Eb_C, S_C: Cc_{AC}Q_{CE}C_B), 6 solvus surfaces (V_{AB}: a_Be_Ae_A⁰e_B, V_{AC}: a_CQ_Ae_A⁰e_A⁰C, V_{BA}: b_Ab_Eb_E⁰b_A, V_{BC}: b_Cb_Eb_E⁰b_C, V_{CA}: c_AQ_Ce_C⁰e_C⁰A, V_{CV}: c_Bc_Ec_E⁰c_B), 21 ruled surfaces (6i^r+8Q^r+4S^r+3V^r) and 2 horizontal complex at invariant points E and M(Q). The peculiarity of phase diagram is the surface of liquid immiscibility containing two maximum points (k, k⁰) on the borders of edge kk⁰ and two minimum points (M, Q) at the same temperature. Solidus surface Cc_{AC}Q_{CE}C_B includes the fold c_{k0}c_Q and the adjoining solvus c_{AC}Q_{CE}c_E⁰c_A has five points on counter.

The use of computer model permits to find the error in the visualization of phase diagrams with liquid immiscibility gap [11]. In [9] the solvus surfaces have orthogonal position of some lines on the contours (Fig. 2c-d – solvus lines C_AC_A⁰, C_BC_B⁰ and C_EC_E⁰ are projected into the points C_A(C_A⁰), C_B(C_B⁰) и C_E(C_E⁰)). At that the projections of solvus surfaces with five points have not closed contour: line C_A(C_A⁰)-C_E(C_E⁰) is absent (Fig. 2d).

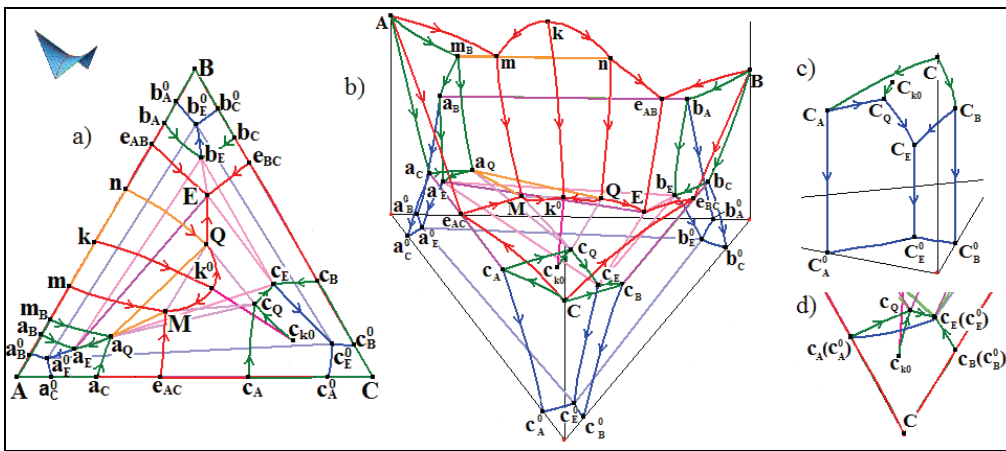


Fig. 2. XY projection (a) and 3D model (b) of phase diagram with invariant monotectic equilibrium; fragment with orthogonal position of lines on the contours of solvus surfaces (c-d)

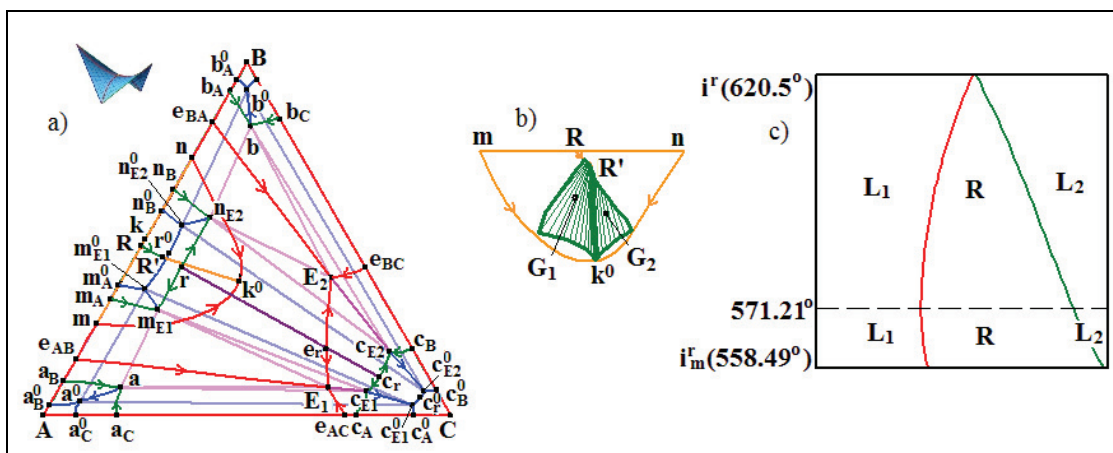


Fig. 3. XY projection of phase diagram with monovariant syntectic equilibrium (a), surfaces of two-phase reaction for phase region L₁+L₂+R (b) and the material balances for points G₁ (c)

2.3. Monovariant syntectic equilibrium.

T-x-y diagram with monovariant syntectic equilibrium has intermediate compound R in the AB binary system (Fig. 3a-b) and forms a surface of liquid immiscibility, 4 liquidus surfaces, 4 solidus surfaces, 10 solvus surfaces, 24 ruled surfaces ($3i^r+10Q^r+5S^r+6V^r$) and 2 horizontal planes at temperatures of the ternary eutectics (E_1 and E_2). The solidus surface $S_R(m_A R n_B n_{E_2} r m_{E_1})$ has the fold RR' (the point R' is located at a temperature corresponding to the lower point k^0 of the liquid immiscibility surface) and maximum point r. The surfaces of liquid $Q_R(e_{AB} m k^0 n_{E_2} e_{E_1})$ and solidus $S_C(Cc_{AC_{E_1}} c_r c_{E_2} c_B)$ contain maximum points e_r and c_r .

A transition of syntectic equilibrium $L_1+L_2\rightleftharpoons R$ in monotectic one ($L_1\rightleftharpoons L_2+R$ or $L_2\rightleftharpoons L_1+R$) occurs in the phase region L_1+L_2+R [7-8]. In this case two surfaces with three-phase reaction type change having a common tie-line k^0R' are appeared (Fig. 3b-c). One, two or three surfaces of two-phase reaction can appear at the deformation of phase region L_1+L_2+R in such way that the line RR' is beyond the contour of line mk^0n in projection [7]. Usually this surface forms in the area of lines RR' and mk^0n intersection. More powerful transformation gives else two surfaces of two-phase reaction adjoining to tie-line Rk^0 .

Using the mathematical methods of phase diagrams elements descriptions at the computer software allow to simulate all geometrical structure of diagram on a basis of minimum initial information. At that the effectiveness of corresponding physics-chemical systems study is increased: the visualization of diagram geometrical model and its sections has been possible, the founding of information about the results of initial components interaction for the work content reduction of new materials creation has become available. Such software makes possible to solve the problem of heterogeneous materials computer simulation.

References:

1. Gurin V., Burkhardt U., Grin Yu. J. Phys. Conference Series. 2009. V. 175. P. 012012.
2. Gurin V.N, Grin' Yu., Burkhardt U., Konovalov M.V. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2009. V. 73. P. 1386-1390.
3. Kaptay G. Calphad. 2005. V. 29. P. 56-67.
4. Malakhov D.V., Liu X.J., Ohnuma I., Ishida K. J. Phase Equilib. 2000. V. 21. P. 520-514.
5. Vizdal J., Braga M.H., Kroupa A., Richter K.W., Soares D., Malheiros L.F., Ferreira J. Calphad. 2007. V. 31. P. 448-438.
6. Lutsyk V.I., Zyryanov A.M., Zelenaya A.E. Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 5. P. 858-863.
7. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Crystallography Reports. 2009. V. 7. P. 1300–1307.
8. Khaldoyanidi K.A. Phazovye diagramy heterogennnykh sistem s transformatsiyami. – Novosibirsk: SB RAS Publ. Comp, 2004. 382 P.
9. Prince A. Alloy phase equilibria. – Amsterdam-London-N.Y.: Elsevier Publ. Comp., 1966. 290 P.
10. Vogel R. Die Heterogenen Gleichgewichte. – Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1959. 613 S.
11. Lutsyk V., Zelenaya A., Vorob'eva V. Abs. Calphad XXXVIII. 2009. P. 146.

Синтез катодных материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ для литий-ионных аккумуляторов

Куриленко К.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: kostik_msu@mail.ru

Электрохимические характеристики литиевых аккумуляторов определяются, прежде всего, свойствами электродных материалов. В последнее время активно исследуются материалы на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$, которые обладают потенциально более высокими электрохимическими характеристиками, а также более предпочтительны с экологической и экономической точек зрения, чем традиционный LiCoO_2 .

Исследование структуры $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ показало возможность частичного обмена ионов Li^+ и Ni^{2+} между катионными подрешетками структуры типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ благодаря сходству их ионных радиусов (0,69 Å и 0,76 Å). Появление ионов никеля в литиевой подрешетке приводит к затрудненному транспорту ионов лития и, как следствие, к снижению удельной электрохимической емкости материала. $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ обладает также недостаточной электропроводностью, вследствие чего наблюдаемые значения электрохимической емкости часто значительно меньше ожидаемых. Для решения этой проблемы необходимо нанести электропроводящее покрытие на частицы $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ и уменьшить их размер для сокращения среднего расстояния диффузии ионов лития [1, 2].

В связи с этим целями данной работы явились изучение влияния условий фазообразования на катионное упорядочение, морфологию и электрохимические свойства материалов на основе $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$, а также поиск методов получения композитов « $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{O}_{2+\delta}$ – углерод» с повышенными значениями электронной проводимости.

В результате работы с помощью криохимического метода получены катодные материалы состава $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ с удельной электрохимической емкостью более 160 мАч/г. По данным рентгеноструктурного анализа по методу Ритвельда, оптимизация условий синтеза позволяет уменьшить количество ионов Ni^{2+} в позициях Li^+ с 8 % до 5,5 %. При этом, однако, наблюдается увеличение размера кристаллитов с 200 до 800 нм.

Обнаружено и исследовано не описанное в литературе интенсивное взаимодействие $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ с углеродом и промежуточными продуктами пиролиза органических соединений. При этом первой стадией взаимодействия является катионное разупорядочение $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. Установлена низкотемпературная граница восстановительной деградации $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$ при нанесении пироуглеродных покрытий. Показано, что интенсивность взаимодействия снижается при использовании органических прекурсоров с высокими температурами плавления ($T > 200^\circ\text{C}$). В результате проведенных исследований предложен способ получения инертных проводящих покрытий путем пиролиза поливинилового спирта в инертной атмосфере в присутствии $\text{Li}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$. При помощи спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что содержание проводящей sp^2 -формы углерода в покрытии составляет более 70%, что благоприятствует достижению высоких электрохимических показателей.

[1] Fergus J.W. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 939 – 954.

[2] Hashem A.M., Ashraf E., Ghany A., Nikolowsky K., Ehrenberg H. // Ionics. 2010. V. 16. P. 305 – 310.

Структура и магнитные свойства новых членов гомологического ряда $A_nB_nO_{3n-2}$

Тябликов О.А., Батук М.М., Абакумов А.М., Розова М.Г., Хадерманн Й.,
Антипов Е.В.

Лаборатория неорганической кристаллохимии, кафедра неорганической химии,
химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
e-mail: olegtyablikov@icr.chem.msu.ru

Недавно мы открыли новое семейство анион-дефицитных перовскитов с общей формулой $A_nB_nO_{3n-2}$ [1], в которых кислородный дефицит реализуется вследствие образования плоскостей кристаллографического сдвига (КС). Плоскости КС в данных соединениях располагаются параллельно и эквидистантно, тем самым «разрезая» исходную перовскитную структуру на квазидвумерные блоки с толщиной n . Эти блоки разделены между собой аниондефицитными слоями состава $A_2B_2O_4$. В данной работе представлены два новых члена гомологического ряда с $n = 5$ ($Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ [2] и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ [3]), а также исследование их структурных и магнитных особенностей.

Однофазные образцы составов $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ были приготовлены стандартным керамическим методом синтеза. Кристаллические структуры полученных соединений были определены с использованием таких дифракционных методов, как порошковая синхротронная рентгеновская дифракция, электронная дифракция, *high-angleannulardark-fieldscanningtransmissionelectronmicroscopy* (HAADF-STEM), а также мессбауэровской спектроскопии.

Из изображений электронной дифракции при комнатной температуре была определена центрировка A для обоих соединений, а также данные изображения могут быть проиндексированы в ромбической сингонии с параметрами элементарных ячеек $a \approx 5.5 \text{ \AA}$, $b \approx 4.0 \text{ \AA}$, $c \approx 27.0 \text{ \AA}$, которые связаны с параметрами исходной перовскитной субъячейки следующими взаимоотношениями: $a \approx \sqrt{2}a_p$, $b \approx a_p$, $c \approx (n - 2)\sqrt{2}a_p$. Нами была выбрана для данных соединений пространственная группа $Ammm$, поскольку она обладает наивысшей симметрией. Некоторые рефлексы на изображениях электронной дифракции слабо расщеплены, что свидетельствует о слабом моноклинном искажении ромбической структуры.

Данные синхротронной дифракции при различных температурах для $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ показали, что при изменении температуры происходит значительное уширение некоторых групп рефлексов, таких как 115, 213, 2010. Аналогичные эксперименты для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ не проводились, но мы ожидаем схожего поведения для него. Данные расщепления рефлексов не позволяют корректно описать профиль дифрактограмм, в связи с этим, структура обоих соединений была определена из данных

высокотемпературного синхротронного эксперимента (900 К), когда ромбическая фаза устойчива.

Кристаллическая структура данных соединений состоит из 2 структурных фрагментов: анион-дефицитный состава $Pb_2Fe_2O_4^{2+}$ и трех октаэдрических слоев с общим составом $n ABO_3$ [$n = 3$, $A = Ba, Bi$; $B = Fe (Fe, Sc)$].

Данные мессбауэровской спектроскопии были получены для образцов, обогащенных изотопом ^{57}Fe (степень обогащения – 20%). Они показали, что соединение содержит катионы железа только в степени окисления +3 в двух неэквивалентных кристаллографических позициях в соотношении 50:50 и 60:40 для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$, соответственно. Кристаллическая структура $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ может быть уточнена с получением двух решений с близкими значениями факторов недоверности (R_p, R_I, R_{wp}). В первом уточнение заселенностей катионов Fe^{3+} и Sc^{3+} показало, что позиции в центральном перовскитном слое заняты исключительно катионами скандия, в то время как для второго решения позиции в центральном и граничном октаэдрических слоях заняты катионами Fe^{3+} и Sc^{3+} статистически. Данные мессбауэровской спектроскопии были получены в широком температурном диапазоне. Оказалось, что спектры соединений при температурах ниже 370 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и 555 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$ магнитно расщеплены.

Переход от парамагнитного до антиферромагнитного состояния для обоих соединений происходит в широком температурном диапазоне, в котором оба состояния сосуществуют. Температуры Нееля из данных измерения температурных зависимостей магнитных восприимчивостей показали значения 350 К и 623 К для $Pb_2Ba_2BiFe_4ScO_{13}$ и $Pb_2Ba_2BiFe_4O_{13}$, соответственно.

Литература

- [1]Artem M. Abakumov, Joke Hadermann, Maria Batuk, Hans D'Hondt, Oleg A. Tyablikov, Marina G. Rozova, Konstantin V. Pokholok, Dmitry S. Filimonov, Denis V. Sheptyakov, Alexander A. Tsirlin, Daniel Niermann, Joachim Hemberger, Gustaaf Van Tendeloo and Evgeny V. Antipov // Inorg. Chem. 2010. V. 49. Issue 20. P. 9508–9516.
- [2]Maria Batuk, Oleg A. Tyablikov, Alexander A. Tsirlin, Sergey M. Kazakov, Marina G. Rozova, Konstantin V. Pokholok, Dmitry S. Filimonov, Evgeny V. Antipov, Artem M. Abakumov, Joke Hadermann // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. Issue 9. P. 3459–3465.
- [3]A. M. Abakumov, M. Batuk, A. A. Tsirlin, O. A. Tyablikov, D. V. Sheptyakov, D. S. Filimonov, K. V. Pokholok, V. S. Zhidal, M. G. Rozova, E. V. Antipov, J. Hadermann and G. Van Tendeloo // Inorg. Chem. 2013. V. 52. Issue 14. P. 7834–7843.

Синтез, структура и свойства новых комплексов 3d-металлов с N-донорными лигандами, содержащими пиразольный фрагмент

Курносов Н.М.

Факультет наук о материалах, Химический факультет, Московский Государственный
Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: nikon.kurnosov@gmail.com

Координационные соединения переходных элементов с N-донорными лигандами имеют широкое применение в катализе, в спинтронике (как молекулярные переключатели), в энергетике (в качестве красителей для солнечных элементов). Поиск координационных соединений с подходящими свойствами ведёт к необходимости синтеза новых лигандов и исследованию подходов к получению комплексов с заданной структурой. С точки зрения наличия магнитных свойств и для применения в качестве катализаторов особый интерес представляют комплексы, имеющие два и более металлических центров, поскольку для таких соединений возможно взаимодействие металл—металл.

Целью настоящей работы является исследование координационных возможностей N-донорных лигандов, содержащих пиразольный фрагмент, в комплексах с 3d-элементами. В качестве лигандов используются 2,6-бис(пиразолил)пиридины. Преимуществом этих соединений является возможность получения большого набора лигандов с разными заместителями в пиразольном кольце. Для создания мостиковых систем применяются органические [производные 3,6-бис(3,5-диметилпиразолил)-1,2,4,5-тетразина] и неорганические (галогенид- и азид-анионы) мостиковые лиганды.

Синтезированные в работе лиганды были использованы для получения комплексов с переходными элементами – железом, кобальтом, никелем и медью. Состав, структура и свойства выделенных соединений охарактеризованы рядом методов – элементный анализ, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭПР-спектроскопия, магнитные измерения, ИК- и КР-спектроскопия. Показано, что для комплексов железа и кобальта образуются только мономерные комплексы, в то время как для меди возможна широкая координационная геометрия как для ближайшего окружения, так и для всего комплекса в целом. В случае никеля возможно образование, как комплексов состава металл—лиганд 1 : 1, так и 1 : 2.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 13-03-00972а.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абакумов А.М.	99	Кнотько А.В.	42
Алёшин В.А.	17	Колчина Л. М .	53
Амиров Р.Р.	37	Копица Г.П.	49
Антипов Е.В.	51, 99	Кузнецова И.В.	22
Артамонова И.В.	46	Куратова Н.С.	86
		Куриленко К.А.	98
Бабюк А.В.	54	Курносов Н.М.	101
Баранчиков А.Е.	49	Кустова Т.П.	44
Барбин Н.М.	31	Кутырева М.П.	37
Батук М.М.	99		
Бердоносков П.С.	35	Лаврентьева О.В.	30
Брылев О.А.	41	Лисов Н.И.	30
Булатов М.Ф.	88	Локтев А.С.	65
		Лукашин А. В.	11
Ванецев А.С.	49	Луцик В.И.	48
Вискова Е.Г.	31	Луцык В.И.	54, 60,
Воробьева В.П.	54, 60		
Воробьева Н. А.	52	Мазо Г. Н.	53
		Макаревич А.М.	28
Гаркушин И.К.	30	Массалимов И.А.	92
Гаршев А.В.	42	Метлин Ю. Г.	11
Горячева И.Ю.	75	Миронович Л.М.	45
Гофтман В.В.	75	Морозов И.В.	35, 39
Григорьев А.Н.	39	Мустафина А.Р.	37
Григорьева А. В.	11		
Гудилин Е.А.	11, 26	Напольский К.С	86
Дедов А.Г.	65	Огородникова Н.П.	32, 91
Добрынина Н.А.	28	Один И.Н.	35
Долженко В.Д,	35		
Дрожжин О.А.	51	Панин Р.В.	35
Дроздов А.А.	27	Пархоменко К.В.	65
		Путляев В.И.	11, 42
Еремин В.В.	15, 26,		
Еремина Е.А.	11, 26, 27	Розова М.Г.	99
		Росляков И.В.	86
Жиров А.И.	41	Румянцев Е.В.	20
		Рябухин Ю.И.	18, 32
Забенькина Е.О.	46		
Зайнитдинова Р. М.	92	Сенотрусова Е.И.	60
Захаров А.Г.	20	Сибиркин А.А.	29
Зломанов В.П.	13, 28, 35	Соболев А.Е.	48
Знаменков К.О.	35	Спесивцев Н.А.	65
		Сперанская Е.С.	75
Ивашкевич А.Н.	24	Спиридонов Ф.М.	35
Ильясов Ф.К.	88	Сутягин А.А.	33
Истомин С.Я.	35	Сырбу С.А.	44
Казин П.Е.	17, 28	Таланов В.М.	19
Калмыкова О.Ю.	30	Третьяков Ю.Д.	26
Кауль А. Р.	11	Тябликов О.А.	99

Улахович Н.А.	37	Щукин А.Е.	50
Федотов С.С.	51	Япрынцев А.Д .	84
Хадерманн Й.	99	Gutsche A.	49
Хасанова Н.Р.	51	Lamueva M.V.	94
Хмелев С.С.	22	Lutsyk V.I.	71, 94
Чувашова И.Г.	49	Osokina A.N.	94
Шайнурова А.Р.	92	Parfenova M.D .	71
Шевельков А.В.	27, 39, 40	Syngrapova T.B.	71
Шестимерова Т.А.	27	Zelenaya A.E.	71, 94
Шляхтин О. А.	11		
Шодорова С.Я.	54, 60		