

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Уральский федеральный университет
Институт естественных наук и математики
Уральское отделение Российской академии наук

XXXI Зимняя школа по химии твердого тела

Материалы



Екатеринбург

9–11 февраля 2022 года

Екатеринбург

Издательство Уральского университета

2022

УДК 544.2(063)
ББК 24.5я43
З-62

Печатается по решению
оргкомитета Зимней школы

Редакционная коллегия:
Е. С. Буянова, Л. Я. Гаврилова, А. Ю. Зуев,
М. В. Морозова, В. А. Черепанов

XXXI Зимняя школа по химии твердого тела, Екатеринбург, 9–11 февраля
З-62 2022 г. : материалы. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2022. – 95 с. : ил. –
ISBN 978-5-7996-3455-1 – Текст: электронный

В сборнике представлены краткие конспекты лекций ведущих ученых, прочитанных ими на Зимней школе по химии твердого тела, а также результаты исследований молодых ученых, представленных на молодежной секции в виде устных докладов.

Адресовано студентам, аспирантам, преподавателям, научным работникам вузов и институтов Академии наук.

УДК 544.2(063)
ББК 24.5я43

ISBN 978-5-7996-3455-1

© Уральский федеральный университет, 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

Материалы лекций ведущих ученых	6
<i>Isaac Abrahams and Yajun Yue.</i> Exploring the Local Structure of Solid Electrolytes	7
<i>Belik A. A.</i> New subfamily of perovskites with triple ordering	12
<i>Jing Hou.</i> Application of liquid phase transmission electron microscopy to study electrochemical processes	14
<i>Maignan A., Hébert S., Daou R., Lebedev O.</i> Thermopower: principles and modern development	17
<i>Merkle R.</i> Protonic ceramic fuel cells – electrolyte and cathode materials, and their defect chemistry	21
<i>Tarakina N. V.</i> Amorphous materials: Crystallography beyond crystals	25
<i>Истомин С. Я.</i> Термическое расширение твердых оксидных материалов: природа и способы влияния на него	26
<i>Гржегоржевский К. В.</i> Хаотропный эффект: тайная сила в мире молекул	27
<i>Клындюк А. И.</i> Слоистые кобальтиты: особенности структуры, свойства и области применения	29
<i>Корытцева А. К., Навроцки А.</i> Изучение кристаллизации карбонатов лантаноидов	32
<i>Немудрый А. П.</i> Твердооксидные топливные элементы	36
Материалы молодежной секции	38
<i>Акрамов Д. Ф., Селезнева Н. В., Баранов Н. В.</i> Исследование влияния размерного эффекта на магнитные свойства Fe_7S_8 и Fe_7Se_8	39
<i>Булатов В. А., Щапова Ю. В.</i> Анализ химического состава и структуры поверхностных слоев и покрытий минералов и функциональных материалов зондовыми методами	41

- Бурдукова О. А., Носова Н. М., Шерокалова Е. М.* Структура и физические свойства соединений $\text{Cr}_3(\text{Se,Te})_4$ с замещением по подрешетке халькогена 45
- Давлетшина А. А., Замятин Д. А., Ковалева Е. И.* Применение сканирующей электронной микроскопии и метод дифракции отраженных электронов (EBSD-SEM) для исследования деформаций в зернах циркона 47
- Добровольский Ю. О., Мазо Г. Н., Лысков Н. В.* Электрохимические характеристики ТОТЭ с катодом на основе Pr_2CuO_4 51
- Карпов О. Н., Тимофеева А. С., Тугова Е. А.* Формирование нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в условиях глицин-нитратного синтеза 55
- Кислов Е. В., Селезнева Н. В., Баранов Н. В.* Исследование фазового состава и транспортных свойств соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$, допированного дихалькогенидами титана 59
- Климова А. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С.* Синтез и свойства (Bi+V) катиондефицитных допированных молибдатов кальция и стронция 62
- Комарова В. А., Ключарев М. Д., Шерокалова Е. М.* Влияние катионного замещения на структуру и физические свойства соединений $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ 65
- Михайловская З. А., Климова А. В., Буянова Е. С.* Фотокаталитические характеристики катиондефицитных висмутзамещенных молибдатов стронция на примере окисления родамина В в водных растворах 67
- Мозговых С. Н., Селезнева Н. В., Баранов Н. В.* Исследование магнитных свойств железозамещенного Fe_7Se_8 70
- Пермякова А. Е., Русских О. В., Остроушко А. А.* Влияние условий синтеза и процессов ускоренного старения на структуру и каталитическую активность перовскитов $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_3$ (M – щелочной металл Li-Cs) 73
- Русакова Д. С., Калинина Е. Г., Пикалова Е. Ю.* Изучение свойств суспензий микроразмерного порошка на основе церата бария для применения в технологии электрофоретического осаждения барьерных слоев на несущем электролите ТОТЭ 76

<i>Рябин А. А., Пелегов Д. В.</i> Индуцированная лазерным излучением деградация отдельных частиц железofосфата лития	80
<i>Тимчук А. В., Шуваева Е. Б., Альмяшев В. И.</i> Синтез сцинтилляционного материала на основе $GdAlO_3-Al_2O_3$ эвтектики методом индукционной плавки в холодном тигле	81
<i>Упорова Н. С., Упоров С. А.</i> Создание новых магнитных твердотельных хладагентов на основе объемно-аморфных сплавов	85
<i>Chebanenko M. I., Omarov Sh. O., Popkov V. I.</i> Ultrasonic and steam exfoliation of g- C_3N_4 nanopowders	88
<i>Чернюк С. Д., Бушкова О. В.</i> Влияние температуры на степень набухания мембраны НАФИОН	91
<i>Меркулов О. В., Марков А. А., Шамсутов И. В.</i> Разработка термоэлектрических элементов на основе оксидов с прямым электрическим соединением	93

МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ ВЕДУЩИХ УЧЕНЫХ

Isaac Abrahams, Yajun Yue
Queen Mary University of London
e-mail: i.abrahams@qmul.ac.uk

EXPLORING THE LOCAL STRUCTURE OF SOLID ELECTROLYTES

Solid electrolytes are materials which show fast ion conduction in the solid state in the absence of significant electronic conductivity. They are the key components of devices such as fuel cells and gas separation membranes as well as all solid state batteries. Their structures are often characterised by significant disorder on the mobile ion sublattice. This disorder makes characterisation of the local defect structure challenging since such details are lost within the average structure afforded by crystallographic analysis.

In conventional crystallographic analysis using X-ray or neutron diffraction data, generally only the long-range ordering contained in the Bragg scattering is considered, yielding an average structure from which details of the local structure can only be inferred. In disordered systems, information on short-range order is contained in the diffuse scattering, which is typically ignored in conventional crystallographic analysis. The total scattering approach utilizes both the Bragg and diffuse scattering to give a more complete picture of the defect structure in crystalline systems that show extensive disorder. Recent developments in the field of total scattering analysis have allowed for relatively complex systems to be characterised using reverse Monte Carlo (RMC) modelling of these data.

RMC analysis of total scattering data involves the fitting of the total scattering structure factor, $S(Q)$, and the total radial distribution function, $G(r)$, using the Bragg scattering data as a constraint on the long-range order. Large models in the order of 10000 atoms are used under periodic boundary conditions with adjustments to the model made using a derivation of the Metropolis Monte Carlo algorithm. Both X-ray and neutron total scattering data can be analysed using this approach.

The advantage of this method is that it allows for details of vacancy ordering to be explored, information that is simply unavailable using conventional crystallographic analysis.

In this presentation, the application of RMC analysis of total scattering data to the oxide ion conducting BIMEVOX systems is presented. The BIMEVOXes are a family of oxide ion conducting solid electrolytes based on substitution of V and/or Bi in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$. They have exceptionally high oxide ion conductivity at low (*ca.* 300 °C) and intermediate (*ca.* 600 °C) temperatures [1, 2]. In the parent compound, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11-\delta}$, three main polymorphs have been identified: the tetragonal γ -phase at high temperatures ($> ca.$ 570 °C), the orthorhombic β -phase at intermediate temperatures (*ca.* 450–570 °C) and the monoclinic α -phase at lower temperatures ($< ca.$ 450 °C) polymorphs [3, 4]. The highest conductivity is seen in the fully disordered γ -phase with conductivities in the order of 0.1 S cm^{-1} at 600 °C [5].

Substitution of V^{5+} by iso- or alio- valent cations can lead to stabilisation of the highly conducting γ -phase to room temperature. The resulting BIMEVOX solid solution systems have a general formula of $\text{Bi}_2\text{ME}_x^l\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-(5-l)x/2-\delta}$ (where ME = dopant, l = valency). However, the phases obtained through this route usually show additional weak superlattice reflections associated with an incommensurate modulation (γ' phase) [6, 7] and only above *ca.* 450 °C is the fully disordered tetragonal γ -phase is observed. A huge variety of cations can be successfully substituted for V^{5+} , the best known being the Cu^{2+} substituted system, BICUVOX, which shows conductivities of $1.0 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ at 600 °C at 10% substitution [8]. The tetravalent cation substituted systems also show high conductivities, but have been less well studied. In these systems, smaller cations such as Ge^{4+} are expected to adopt tetrahedral geometry, while larger cations such as Sn^{4+} might be expected to adopt higher coordination numbers. We have previously shown that the preferred coordination geometry of the substituent cation and the position of vacancies (equatorial bridging or apical non-bridging) can have an important effect on the defect structure leading to different theoretical solid solution limits [9].

In this study the average and local structures of two tetravalent substituted BIMEVOX systems have been studied: BIGEVOX and BISNVOX. Both BIGEVOX10 and BISNVOX05 show ordered α -phases in monoclinic symmetry at room temperature, with reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ and $\beta \leftrightarrow \gamma$ phase transitions at elevated temperatures. Average structure analysis for both α -phase compositions shows four Bi and four V/ME crystallographically distinct sites, with the coordination number for V/ME generally lower than theoretical values. The high-temperature γ -phase shows only a single crystallographically distinct site for V/ME, which may consist of tetrahedral, pentacoordinate and octahedral geometries. This has been confirmed in RMC simulation, with the use of combined neutron and X-ray total scattering data at 25 °C and 700 °C. At both temperatures, vanadium atoms mainly adopt four, five and six coordinate geometries, which was also evidenced in ^{51}V solid state NMR analysis. Ge was found mainly to show tetrahedral geometry at the two studied temperatures, while Sn shows octahedral geometry at 25 °C and tetrahedral geometry at 700 °C. The different polyhedral geometries for Ge and Sn leads to distinct oxygen and vacancy distributions in the vanadate layer in BIGEVOX10 and BISNVOX05. Oxygen vacancies are mainly found distributed in equatorial sites for both compositions at both the studied temperatures, with an increase in the concentration of apical vacancies at 700 °C. Vacancy ordering differs in these two compositions, with a non-random deficiency in vacancy pairs in the second-nearest shell for BIGEVOX10 along the $\langle 100 \rangle$ tetragonal direction, and long-distance ($> 8 \text{ \AA}$) ordering of equatorial vacancies for BISNVOX05 at room temperature.

Both BIGEVOX35 and BISNVOX15 show incommensurately modulated γ' phases at 25 °C and fully disordered γ -phases at 700 °C, with reversible $\gamma' \leftrightarrow \gamma$ transitions observed for both compositions at elevated temperatures. Similar to the high-temperature γ -phase for BIGEVOX10 and BISNVOX05, the cations in the vanadate layer in the room-temperature γ' -phase and high-temperature γ -phase consist of four, five and six coordinate geometries. A variety of vanadate species were identified in ^{51}V solid-state NMR spectra of the BISNVOXes, with the

octahedral:pentacoordinate ratio in good agreement with the RMC analysis. Ge shows dominant tetrahedral geometry at the studied temperatures, while Sn shows a predominant octahedral geometry, as also confirmed by the ^{119}Sn solid-state NMR spectra. No evidence was found for cationic clustering, but some evidence was seen for vacancy ordering. As in BIGEVOX10, a preferential ordering of equatorial vacancies in the $\langle 100 \rangle$ or $\langle 010 \rangle$ directions is found for BIGEVOX35. In contrast, vacancy ordering for BISNVOX15 is observed among the apical sites, likely associated with the γ' -phase modulation at room temperature, while for the fully disordered γ -phase at high temperature, it shows a more random vacancy distribution.

References

1. Electrochemical characterization of BIMEVOX oxide-ion conductors / T. Iharada et al. // *Solid State Ionics*. – 1991. – V. 48. – P. 257–265. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(91\)90040-I](https://doi.org/10.1016/0167-2738(91)90040-I)
2. Yan J., Greenblatt M. Ionic conductivities of $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x/2}$ (M = Ti, Zr, Sn, Pb) solid solutions // *Solid State Ionics*. – 1995. – V. 81. – P. 225–233. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00187-B](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00187-B)
3. Crystal structure determination of α , β and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part I: γ and β - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ / G. Mairesse et al. // *Solid State Sciences*. – 2003. – V. 5. – P. 851–859. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00015-3)
4. Crystal structure determination of α -, β - and γ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ polymorphs. Part II: crystal structure of α - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ / G. Mairesse et al. // *Solid State Sciences*. – 2003. – V. 5. – P. 861–869. [https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(03\)00016-5](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(03)00016-5)
5. Abraham F., Debreuille-Gresse M., Mairesse G., Nowogrocki G. Phase transitions and ionic conductivity in $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ an oxide with a layered structure // *Solid State Ionics*. – 1988. – V. 28. – P. 529–532. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(88\)80096-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(88)80096-1)
6. Structural and electrical characterisation of BINIVOX / F. Krok et al. // *Solid State Ionics*. – 1998. – V. 111. – P. 37–43. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00188-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00188-X)

7. *Abrahams I., Krok F., Nelstrop J. A. G.* Defect structure of quenched γ -BICOVOX by combined X-ray and neutron powder diffraction // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 90. – P. 57–65. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00390-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00390-6)
8. *Simner S. P., Suarez-Sandoval D., Mackenzie J. D., Dunn B.* Synthesis, Densification, and Conductivity Characteristics of BICUVOX Oxygen-Ion-Conducting Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1997. – V. 80. – P. 2563–2568. DOI:10.1111/j.1151-2916.1997.tb03158.x
9. *Abrahams I., Krok F.* Defect chemistry of the BIMEVOXes // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 3351–3362. <https://doi.org/10.1039/B203992N>

NEW SUBFAMILY OF PEROVSKITES WITH TRIPLE ORDERING

Perovskite-structure materials are a very important part of today technologies. High-dielectric constant, ferroelectric, and giant magnetoresistance properties of perovskites are used on memory elements, the largest piezoelectric activity is utilized in different actuators and other devices. Perovskites show ferromagnetic, catalytic, and even superconducting properties. The most studied and used perovskites have the ABO_3 stoichiometry (Fig. 1a), where different functionalities are controlled by chemical compositions at A and/or B sites, but A and B cations are usually completely different and bear different functions.

There is a special class of perovskite materials with the general composition of $AA'_3B_4O_{12}$ – the so-called A-site ordered quadruple perovskites – which have a 12-fold-coordinated A site and a square-planar-coordinated A' site due to strong tilts (Fig. 1b). Therefore, the A' site is typically occupied by 3d Jahn-Teller cations [such as, Cu^{2+} and Mn^{3+} , or other cations which allow a square-planar coordination: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , and Pd^{2+}] and most of the $AA'_3B_4O_{12}$ compounds need high-pressure and high-temperature for their preparation. The $AA'_3B_4O_{12}$ quadruple-perovskite subfamily of the perovskite family has also numerous representatives with A = Na^+ , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , R^{3+} (R = rare earths), and Bi^{3+} and B = $Mn^{3+/4+}$, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , V^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} , Ru^{4+} , Ir^{4+} , Ta^{5+} , Nb^{5+} , Sb^{5+} , and others. This subfamily was discovered in 1960s in $CaCu_3Ti_4O_{12}$. The presence of 3d-5d transition metals at both A' and B sites of $AA'_3B_4O_{12}$ gives new functionalizes such as inter-site charge transfer and disproportionation, negative thermal expansion, giant dielectric constant, multiferroic properties, and high catalytic activity.

In this presentation, we will introduce another special class of perovskite materials with the general composition of $A_2A'A''B_4O_{12}$ (Fig. 1c). They are called A-site columnar-ordered quadruple perovskites, where A' is a site with a square-planar coordination and A'' is a site with a tetrahedral coordination. The first representative of this subfamily, $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$, was discovered just in 1995. $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ was the only representative of such quadruple perovskites for almost 20 years until in 2014 was another representative reported, $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$. In the last few years, this area of perovskite research is exploded with a great potential for further development. This is because the A and B sites in $A_2A'A''B_4O_{12}$ can be occupied by a large number of elements similar to ABO_3 and $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ perovskites. On the other hand, the A' site should contain cations that allow a square-planar coordination (e.g., Mn^{3+} and Cu^{2+} and others), and the A'' site should contain cations that allow a tetrahedral coordination (e.g., Mn^{2+} and Fe^{2+} and others). The presence of $3d$ - $5d$ transition metals at three sites – A' , A'' , and B – with original columnar-type arrangements of A cations (Fig. 1c) will lead to new functionalizes because of unusual exchange pathways not seen in other perovskites.

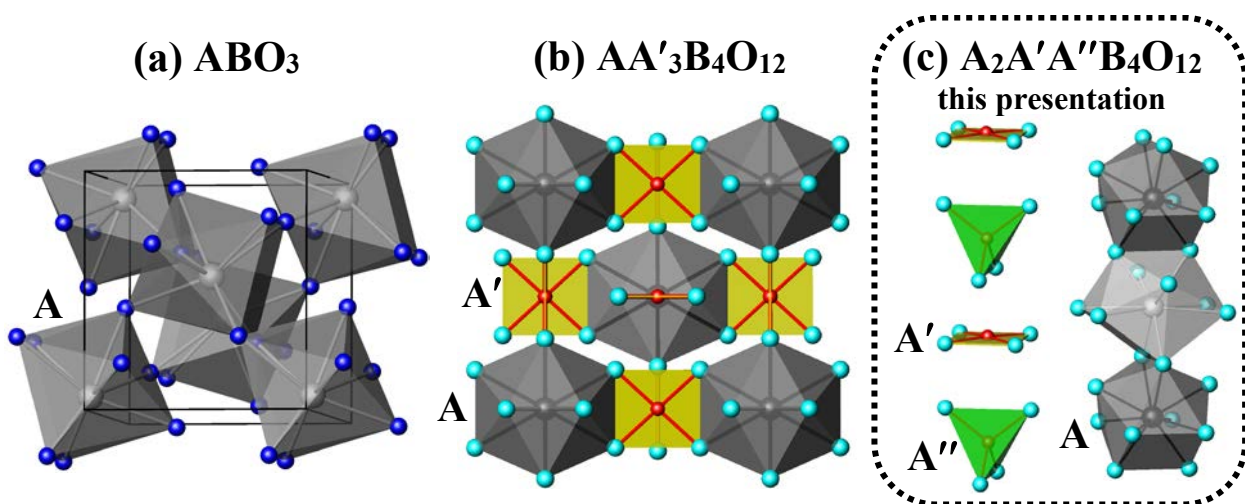


Fig. 1. Connections of AO_n polyhedra in classical (a) ABO_3 perovskites, (b) $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ quadruple perovskites, and (c) $\text{A}_2\text{A}'\text{A}''\text{B}_4\text{O}_{12}$ quadruple perovskites (this presentation)

APPLICATION OF LIQUID PHASE TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY TO STUDY ELECTROCHEMICAL PROCESSES

The energy demand in our society has boosted energy-storage material development, making analytical techniques capable of studying a material's response in its operational conditions especially important for understanding fundamental aspects of the physio-chemical processes and for further development of new technological solutions. The development of a chip-based closed liquid-cell enabled observations of liquids inside a transmission electron microscope (TEM) with simultaneous application of other stimuli (e.g. mechanical force, electric field, heat, and light). This opened the way to perform in-situ/in-operando studying of dynamic phenomena in the liquid phase with high temporal and spatial resolution (micro-/nanoscale). In my talk, I will focus on electrochemical processes, which lead to battery performance decay, and show how we can scale down the standard battery set-up to perform in-situ liquid-phase electrochemical experiments in a TEM. As illustrated in Figure 1a, the liquid phase electrochemical TEM holder is specifically designed for sealing a liquid environment between two electron transparent 50nm thick silicon nitride windows supported by Si chips. Electrodes patterned on the chip are used for introducing electrical biasing to the enclosed liquid phase system. By integrating electrochemistry into liquid phase TEM, we can investigate diverse relevant applications, such as batteries working and failing mechanism, the evolution and degradation of catalysts, and corrosion processes. Herein, the procedures for studying electrode degradation and energy storage mechanism in batteries using liquid phase TEM will be discussed in this talk.

Chip-based micro-batteries assembly, electrochemical control evaluation, and

electron beam effects are three critical aspects in having a representative and reproducible setup for in-situ examination of batteries using liquid phase transmission electron microscopy. In order to overcome the size restriction and mimic the real battery testing system at the micro scale, microelectrodes modification using mechanical or electrochemical methods was tested. The use of electrochemically tailored $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$ (LFP) simultaneously as counter and reference electrode has turned out to be a practical and reliable way for lithium ion battery assembly in the liquid cell with $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ (NMC) as working electrode (Fig. 1a) [1]. The degradation path of the electrode material after cycling battery in the liquid cell prepared as such using pulse galvanostatic charge/discharge (Fig. 1b-f) was proved associated with mechanisms concluded from bulk cell systems under certain electron dose threshold. Moreover, this versatile setup is promising for studying batteries' energy storage mechanisms through tracing selective elemental signals on specific sites under a certain stage of cycling.

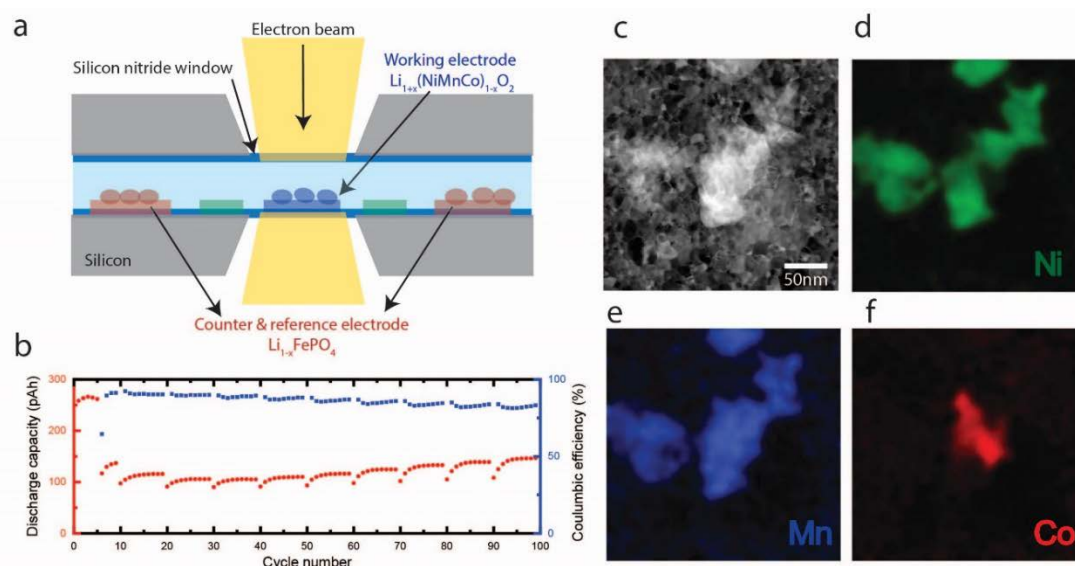


Fig. 1. a) Liquid cell setup for micro-battery assembly NMC as the working electrode and LFP as the counter and reference electrode. b) Galvanostatic charge/discharge of this micro-battery in the liquid cell with constant current of 100nA for 100 cycles. c) Scanning transmission electron microscopy of a cycled NMC particle. e-f) Elemental mapping of Ni (green), Mn (blue) and Co (red) of the particle in (c)

In-situ liquid phase transmission electron microscopy can reliably reveal both the working and the failure mechanisms of batteries, thereby bringing essential insights for realization of more versatile battery system improvement.

References

1. Charge/discharge cycling of $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{1-x}\text{O}_2$ primary particles performed in a liquid microcell for transmission electron microscopy studies / J. Hou, A. Freiberg et al // Journal of Physics: Energy. – 2020. – V. 2(3). – P. 034007. DOI: 10.1088/2515-7655/ab979c.

Antoine Maignan^{1,2}, Sylvie Hébert¹,

Ramzy Daou¹ and Oleg Lebedev¹

¹ Laboratoire CRISMAT, UMR 6508 CNRS/NORMANDIE UNIVERSITE,
6 bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex 4, France

² Institute of Natural Science and Mathematics, Ural Federal University,
Lenin av. 51, Yekaterinburg 620000, Russia.

e-mail: antoine.maignan@ensicaen.fr

THERMOPOWER: PRINCIPLES AND MODERN DEVELOPMENT

Did you know that the heat produced by your vehicle by fuel combustion in the engine or during braking is lost for more than 70%? The recovery of this so-called fatal heat to save fossil fuels is therefore the subject of much research. This is where thermoelectric (TE) materials are of interest, as they have the particularity of producing an electrical voltage under the effect of a flow of heat passing through them (effect discovered by Thomas Johann Seebeck). A TE generator (Figure 1) combines two types of materials in the form of two bars thermally mounted in parallel, and these pairs of bars are connected in series to electrodes to generate a voltage which is the sum of the Seebeck voltages of each pair.

However, there are still steps to take to improve the efficiency of such devices and the first one lies in the performance of materials: they should be good enough electrical conductor for electricity to flow through it, but not too good a thermal conductor to maintain a temperature gradient between hot and cold sides. The TE power of a material is defined by the Seebeck coefficient ($S = \Delta V / \Delta T$ in V/K), which reflects the voltage ΔV created between hot and cold ends under the effect of a temperature difference ΔT . This coefficient must be high. The properties sought for these materials are therefore antagonistic: a metal is not suitable because its thermal conductivity is too high and its coefficient S too low, neither is an insulating material

because although its thermal conductivity (κ) is low, its electrical resistivity (ρ) is gigantic and therefore opposes the passage of the current!

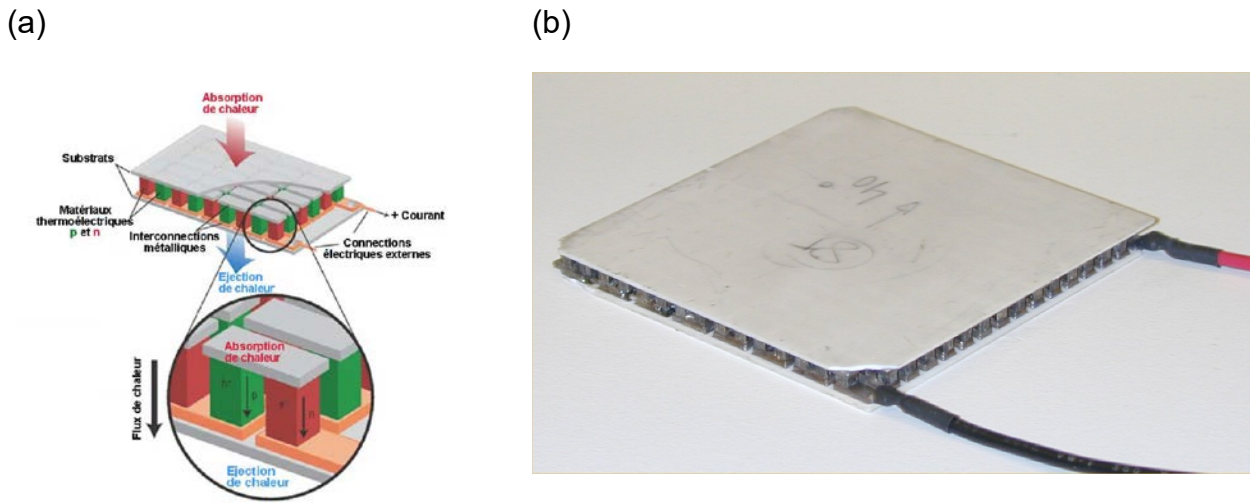


Fig. 1. TE generator: (a) block diagram and (b) commercial device. In (a), when the heat flow passes through the module, a temperature gradient is created between the faces (hot and cold sides). The bars of TE materials mounted thermally in parallel and in series electrically generate a voltage by Seebeck effect between the 2 connectors.

Copyrights: (a) after the thesis of Driss Kenfaui, University of Caen (2011),

(b) Thermoelectricity Wikipedia

The known materials responding to this compromise are therefore all semiconductors which thus have a high coefficient S of the order of a few tenths of mV/K , the sign and absolute value of which can be adjusted by checking for doping impurities, an electrical resistivity of the order of $m\Omega.cm$ and a thermal conductivity that is often still too high (a few $W/(Km)$). This explains why the most widely used commercial material in current applications is bismuth telluride (Bi_2Te_3 doped with electrons (n type) or holes (p type)).

As the concentration of charge carrier increases, the electrical resistivity ρ and S decrease. This is why there is an optimum concentration of charge carriers in the

material corresponding to the best power factor, $PF = S^2/\rho$. The chemist therefore strives to find the best dopants to approach this optimum.

For that, he/she can exploit the different nature of the transport mechanisms of electrons (electricity) and heat (thermal conductivity, κ). In the great majority of TE materials, the heat transport is mainly done by vibrations of the atomic network called "phonons". At high conversion temperatures, it is mainly so-called "acoustic" phonons - because they are typical of the propagation of sound in the material - which transport heat. At an equivalent power factor, the chemist can play on the structure of the material at different scales from the atom, to reduce the contribution of phonons to thermal conductivity. This path to follow consists in decoupling the transport of electric charges (ideally that of a perfect crystal "electronic crystal") from that of phonons (ideally that of a glass "phonon glass liquid"). Thus, among the best known TE performances, those of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattices can be explained by this decoupling: by periodically depositing atomic layers of these two materials with similar electrical properties, the electrons moving according to the stacking direction are not disturbed by the coherent interfaces between these materials, the PF therefore remains unchanged. Conversely, the difference in atomic mass of the bismuth and antimony atoms very strongly disturbs the vibrations of the network, reducing the contribution of phonons to thermal conductivity. The performance of the resulting material is improved by more than a factor of 2 compared to the two constituent materials.

The inter-growth between two TE materials shows in a very educational way how to approach the lower limit of thermal conductivity which corresponds to that of a glass. There are therefore several chemical strategies to control the size of the crystallites within the material in order to create interfaces which are coherent for the electrons but de-coherent for the phonons: thus in ZnO-type oxide ceramics, the introduction of planar defects created by the presence of indium atoms (Figure 2) breaks the propagation of phonons, the thermal conductivity at room temperature is then divided by 5! These results show that the search for new TE materials has only just begun. This will be illustrated by the n- and p-type transport asymmetry found in

transition metal oxides, the strongly correlated physics of the latter having led to study a lot of new oxides in connection with their anomalous TE power. Also, the coupling between magnetism and TE power, recently established in transition metal TE sulfides, pyrites and thiospinels, opens another route to seek for multi-functional materials.

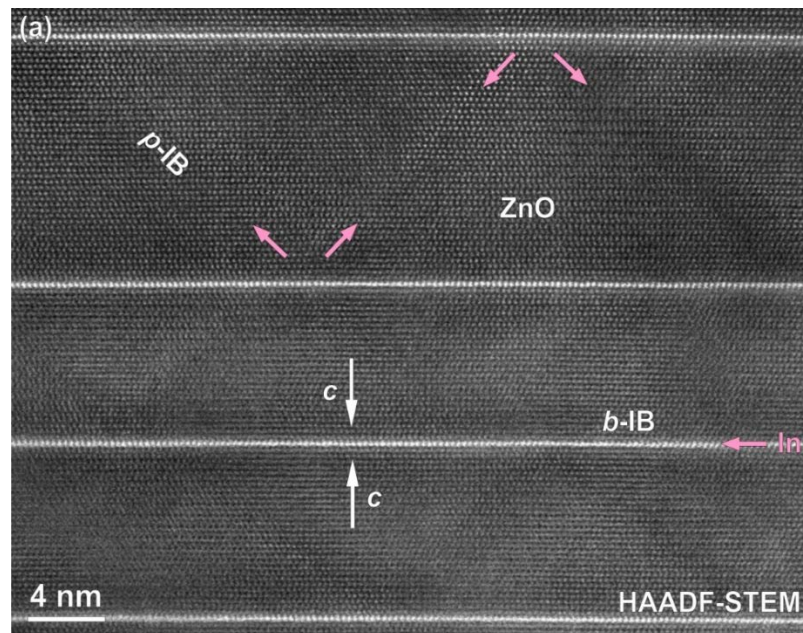


Fig. 2. High resolution electron microscopy image of a ZnO oxide ceramic showing the presence of planar defects (noted p-IB and b-IB) formed by indium ions voluntarily substituted during the synthesis of the material. As these defects hinder the propagation of phonons, thermal conductivity is divided by a factor of 5 at ambient temperature. White dots represent heavy atoms, zinc and indium. From: ACS Appl. Mater. Interfaces 2018, 10, 7, 6415-6423

Acknowledgments: Antoine Maignan thanks the funds coming from the MEGAGRANT 075-15-2019-1924 and the CNRS for the book entitled “Etonnante Chimie”, CNRS Edition, Paris 2021, chapter “Récupération de chaleur fatale, la chimie au service de la thermoélectricité”, p. 159-164.

PROTONIC CERAMIC FUEL CELLS - ELECTROLYTE AND CATHODE MATERIALS, AND THEIR DEFECT CHEMISTRY

Ceramic fuel cells based on oxide ion conducting electrolytes (SOFC) are well-known and technologically mature (i.e. commercially available). They have the advantage of fuel flexibility, in addition to hydrogen they can also be operated on natural gas, liquid fuels, and even coal powder. However, the use of oxide ion conducting electrolytes implies comparably high operation temperatures (typically > 600 °C), and the H_2O , CO_2 product gases are formed at the anode side and dilute the fuel. If operated in electrolysis mode (to utilize excess renewable solar or wind electricity) the hydrogen is delivered as a mixture with unreacted steam.

Therefore, fuel and electrolyzer cells based on proton conducting ceramic electrolytes (PCFC, PCEC) [1] gained interest in research and are rapidly developing also at the technological level [2]. The conductivity of protonic ceramic electrolytes has a lower activation energy than that of oxide ion conductors, enabling operation in an intermediate temperature range 300–600°C. Since water is formed at the air side, the fuel remain undiluted and high fuel utilization is easier. In electrolysis mode, dry hydrogen is formed and can even be compressed to 10-50 bar by the PCEC.

The majority of protonic ceramic electrolyte materials has a perovskite structure. Oxygen vacancies ($\text{V}_{\text{O}^{\cdot\cdot}}$) are formed by acceptor doping (e.g. Y^{3+} on Zr^{4+} site in BaZrO_3). Water can dissociatively be incorporated according to



which forms two protonic defects $\text{OH}_{\text{O}^{\cdot}}$ (hydroxide ion on an oxide ion site). The proton is attached by a short covalent bond to one O, and has longer hydrogen bonds to two neighboring oxygens. The proton can easily rotate around the O to

which it is bound. On a slightly slower time scale it can be transferred along one of the hydrogen bonds to a neighboring O, with an activation energy of about 0.5 eV [1]. Some issues with high impedance of grain boundaries and sintering procedures will briefly be discussed.

The cathode material for a PCFC needs a combination of p-type electronic and proton conductivity in order to make the whole cathode surface active for the reduction of O₂ to H₂O. They are typically oxides with perovskite or related structure (double perovskite, Ruddlesden-Popper phase), and redox-active cations such as Fe, Co, Ni on the B-site [3, 4]. Their defect chemistry is determined by the combination of the hydration reaction (1) with the oxidation reaction



which forms electron holes h[•] that are more or less localized at the redox-active B-site cations [5]. The proton uptake of differently substituted BaFeO₃ perovskites was measured by thermogravimetry [6]. In contrast to Ba(Zr,Ce,Y)O_{3-z} electrolytes which are fully hydrated below about 400 °C, the degree of hydration remains much lower for PCFC cathode materials. It is also seen that the degree of hydration decreases when the materials are more oxidized, although holes do not appear in the hydration reaction (1). Therefore, defect interactions - proton-hole, but also hole-hole interactions – have to be considered in the defect chemistry. With the help of DFT calculations, this behavior can be understood [7]. The holes are not strictly localized at Fe, but to a large degree shared with the neighboring oxygens ions. This decreases the negative charge density of the O, thus also the basicity, and therefore the feasibility of becoming protonated. Interestingly, doping of the B-site with oversized and redox-inactive cations such as Zn²⁺, Y³⁺ strongly increases the proton uptake [6]. EXAFS measurements showed that this doping leads to strong local distortions, such that many Fe-O-Fe connections become bent [8]. This decreases the hybridization between Fe3d and O2p orbitals and thus the hole delocalization from Fe to O. Consequently, the oxygens keep a more basic character and favor proton uptake.

It is challenging to determine the proton conductivity of mobility in cathode materials, because the electronic conductivity is several order of magnitude higher,

and also the $V_{O^{\bullet}}$ conductivity must be separated out. So far there are not many data about proton mobility in BaFeO₃-based cathode materials available, but preliminary experiments indicate the mobility is only slightly lower than in BaZrO₃ electrolytes. From measured proton concentrations and this estimated mobility one obtains a proton conductivity for the cathode materials in the range of 10⁻⁵-10⁻⁴ S/cm, which suffices to make large parts of the cathode surface area active for the oxygen reduction reaction.

Unfortunately, some trends in PCFC cathode materials are conflicting, e.g. a higher electronic conductivity is typically related with decreased proton uptake. Thus, further approaches for the optimization of PCFC cathodes are required.

References

1. *Kreuer K. D.* Proton-conducting oxides // Annual Review of Materials Research. – 2003. – V. 33. – P. 333–359. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091825>

2. *Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R.* Proton-conducting oxides for energy conversion and storage // Applied Physics Reviews. – 2020. – V. 7. P. 011314. <https://doi.org/10.1063/1.5135319>.

3. *Papac M., Stevanovic V., Zakutayev A., O'Hayre R.* Triple ionic–electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices // Nature Materials. – 2021. – V. 20. – P. 301–313. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00854-8>.

4. *Merkle R., Hoedl M. F., Raimondi G., Maier J.* Annual Review of Materials Research. – 2021. – V. 51. – P. 461–493. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-091819-010219>.

5. *Poetsch D., Merkle R., Maier J.* Stoichiometry variation in materials with three mobile carriers—thermodynamics and transport kinetics exemplified for protons, oxygen vacancies, and holes // Advanced Functional Materials. – 2015. – V. 25. – P. 1542–1557. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402212>.

6. *Zohourian R., Merkle R., Raimondi G., Maier J.* Mixed-conducting perovskites as cathode materials for protonic ceramic fuel cells: understanding the

trends in proton uptake // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – V. 28. – P. 1801241. <https://doi.org/10.1002/adfm.201801241>.

7. *Hoedl M. F., Gryaznov D., Merkle R., Kotomin E. A., Maier J.* Interdependence of oxygenation and hydration in mixed-conducting (Ba,Sr)FeO_{3-δ} perovskites studied by density functional theory // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – V. 124. – P. 11780–11789. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01924>.

8. X-ray Spectroscopy of (Ba,Sr,La)(Fe,Zn,Y)O_{3-δ} Identifies Structural and Electronic Features Favoring Proton Uptake / G. Raimondi, F. Giannici et al. // *Chemistry of Materials*. – 2020. – V. 32. – P. 8502–8511. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02655>.

AMORPHOUS MATERIALS: CRYSTALLOGRAPHY BEYOND CRYSTALS

Amorphous materials (non-crystalline materials) are usually defined as materials that do not possess the long-range order (periodicity) characteristic of crystals. In this talk I would like to approach the concept of crystallinity in a different way, starting from glasses – materials that are generally considered to be completely disordered – and look at what levels of order they possess and how we can describe their structure. The delicate balance between order and disorder is essential for designing new materials. The introduction of defects in semiconductors to modify their band structure, cation-disorder in oxides to facilitate ion diffusion in rechargeable lithium batteries, and defect engineering in metal-organic frameworks in order to develop sorbents are just a few examples of defect/disorder engineering in solid-state chemistry. In this context, it is worth noting that in biology, the concept of structure is less dependent on periodicity, suggesting that other principles can underlie molecular organization. To guide you through the organization of amorphous materials, I will introduce the concepts of short- and medium-range order, dense random stacking of identical spheres and the Voronoi cell. I will show by means of which scattering methods we can describe glasses, and what direct methods can be used to visualize local atomic order. Several examples of the application of these methods to metallic, organic and inorganic glasses will be given.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ПРИРОДА И СПОСОБЫ ВЛИЯНИЯ НА НЕГО

Хорошо известно, что подавляющее большинство твердых тел расширяются с увеличением температуры. Это связано с тем, что зависимость потенциальной энергии системы от расстояния между составляющими ее частицами имеет асимметричный вид. В лекции затрагиваются вопросы о взаимосвязи между природой химической связи, кристаллической структурой и термическим расширением твердых неорганических соединений, и в первую очередь оксидов. На примере кобальтсодержащих перовскитоподобных оксидов обсуждаются электронные факторы, такие как термически активированные переходы между различными спиновыми состояниями катионов d-металла (спин-кроссовер), оказывающие сильное воздействие на величину термического расширения. Рассматривается высокотемпературное «химическое» расширение перовскитов, содержащих в своем составе катионы переходных металлов, которые способны легко менять как свою степень окисления, так и координационное окружение. В заключительной части лекции обсуждается явление отрицательного термического расширения, затрагиваются различные классы соединений, в которых оно проявляется. Основное внимание уделяется анизотропии термического расширения вдоль различных кристаллографических направлений и необходимости учета этой анизотропии при рассмотрении термического расширения керамики, полученной из соединений с аномально высокой анизотропией термического расширения.

ХАОТРОПНЫЙ ЭФФЕКТ: ТАЙНАЯ СИЛА В МИРЕ МОЛЕКУЛ?

Фундаментальные вопросы сольватации органических молекул и неорганических ионов являются одним из ключевых аспектов химии растворов. Открытые Хофмейстером лиотропные ряды, устанавливающие связь между растворимостью белков и типом неорганических анионов, приводящих к их высаливанию, до сих пор представляют собой сложный объект с точки зрения физической химии. Лежащий в основе наблюдаемых Хофмейстером явлений хаотропный эффект, т. е. эффект, связанный с разрушением водородных связей в растворителе (воде), находит применение и в современных подходах супрамолекулярной химии. В частности, неорганические полиоксоанионы, изо- и гетерополиоксометаллаты, типа Кеггина ($[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) и Доусона ($[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$), способны адсорбироваться на поверхности мицелл из ПАВ и образовывать надмолекулярные ансамбли стехиометрического состава (1:1, 1:2) с циклическими олигосахаридами – циклодекстринами (α , β , γ). Подобным поведением, как было обнаружено в недавних работах проф. Cadot, обладают и более сложные полиоксоанионы – $\{\text{Mo}_{154}\}$ с тороидальным строением.

С позиции термодинамики, хаотропный эффект, приводящий к формированию надмолекулярных ансамблей, имеет характерные отпечатки: отрицательное изменение обоих термодинамических функций ΔH и ΔS , что отличает его, например, от гидрофобного эффекта, приводящего к росту энтропии при образовании мицеллярных структур. При этом возникает вопрос: почему энтропия свободных молекул растворителя оказывается ниже, чем энтропия молекул в сольватной оболочке хаотропного аниона? Кроме того, если говорить с позиции того, что при хаотропном эффекте происходит

разрушение водородных связей растворителя, т. е. его разупорядочение, то почему энтропия все равно отрицательна? Наконец, не существует единой шкалы хаотропного эффекта. На сегодняшний день предложен метод оценки величины хаотропности анионов посредством определения концентрационной зависимости температуры помутнения (Cloud Point) раствор ПАВ в присутствии соответствующих неорганических солей. Насколько этот подход универсален, особенно когда речь идет об оценке влияния анионов на растворимость белков? Этот вопрос остается дискуссионным.

Таким образом, несмотря на неоднозначность в установлении причин хаотропного эффекта, он является мощным инструментом в управлении не только растворимостью компонентов в водных системах, но и в создании целого спектра новых супрамолекулярных ансамблей с заданной архитектурой. Такие ансамбли могут быть использованы как для дизайна материалов, создания систем молекулярного распознавания «хозяин – гость», так и для моделирования сложных процессов самоорганизации, проходящих в живых системах.

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ: ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Слоистые кобальтиты натрия известны довольно давно, однако значительный интерес к ним начал проявляться с 1997 г., после открытия И. Тerasаки с сотрудниками высокой термоэлектрической производительности у монокристаллов NaCo_2O_4 . К настоящему времени синтезирован широкий ряд сложных оксидов этого класса, основными представителями которых являются слоистые кобальтиты натрия (Na_xCoO_2), кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$), висмута-кальция (стронция, бария) ($\text{Bi}_2\text{Me}_2\text{Co}_x\text{O}_y$, где $\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}$ или Ba) и их различные производные. Объединяющим элементом структуры этих фаз являются слои $[\text{CoO}_2]$ (стр. тип CdI_2), разделенные слоями Na , $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ (стр. тип NaCl) и $[\text{BiMeO}_2]_2$ (стр. тип NaCl) соответственно.

Слоистые кобальтиты характеризуются высокими значениями электропроводности (σ) и коэффициента Зеебека (S), низкой теплопроводностью (λ) и устойчивостью на воздухе при повышенных температурах, и поэтому рассматриваются как в качестве перспективной основы для разработки материалов p -ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов (ТЭГ).

Функциональные характеристики керамических образцов слоистых кобальтитов уступают таковым для монокристаллов, но могут быть улучшены путем допирования их оксидами различных металлов, модифицирования микро- и наночастицами оксидов металлов, полупроводников, металлов, использованием растворных методов синтеза, а также специальных методик

спекания (плазменно-искровое спекание, горячее прессование, двухстадийное спекание и др.), позволяющих получить низкопористую текстурированную керамику.

В докладе рассмотрены особенности кристаллической структуры слоистых кобальтитов, фазовые равновесия и фазовые превращения в квазибинарных и квазитройных системах, в которых образуются эти фазы, их электротранспорные, магнитные, термические, термомеханические, термоэлектрические и иные функциональные свойства. Обсуждено влияние замещения катионов в различных позициях структуры слоистых кобальтитов различных типов на параметры их кристаллической структуры, зарядовое и спиновое состояния ионов кобальта в их составе, физико-химические свойства и функциональные характеристики этих сложных оксидов.

Сравнительно охарактеризованы различные методики синтеза и спекания термоэлектрической керамики на базе слоистых кобальтитов, позволяющие получать текстурированную керамику с пониженной пористостью и повышенными значениями фактора мощности ($P = S^2 \cdot \sigma$) и параметра термоэлектрической добротности ($ZT = P \cdot T / \lambda$).

Показано, что эффективным способом улучшения термоэлектрических свойств керамики является создание в ней фазовой неоднородности, а направленное регулирование состава керамики в совокупности с должным образом подобранными методиками синтеза и спекания позволяет получить материалы, характеризующиеся высокой термоэлектрической производительностью ($ZT > 1$) и пригодные для непосредственного использования при конверсии высокопотенциального тепла в электроэнергию.

Обсуждена возможность применения слоистых кобальтитов не только в качестве высокотемпературных термоэлектриков; так, производные слоистого кобальтита натрия (Na_xCoO_2) могут быть использованы в качестве катодных материалов натрий-ионных аккумуляторов (НИА), а материалы на основе слоистого кобальтита кальция ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$) – в качестве катодных материалов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

В докладе использованы литературные данные, а также результаты, полученные автором лично либо при его непосредственном участии.

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАРБОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ

Соединения, принадлежащие к тройной системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ (где Ln – лантаноид), представляют значительный интерес для исследователей. Карбонаты лантаноидов являются промежуточными фазами, которые образуются при эксплуатации материалов на основе Ln_2O_3 во влажном воздухе. Кроме того, кристаллогидраты простых карбонатов $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8$ для La, 4 для Nd, 2–3 для Sm, Dy–Yb) встречаются в природе в виде минералов лантанита и тангерита. Гидрокарбонаты $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, принадлежащие к группе минералов бастнезита и козоита, являются одними из важнейших источников получения лантаноидов в мире. Также известно, что многие из перечисленных выше соединений являются современными функциональными материалами: катализаторами, люминесцентными биомаркерами, магнитами и т. д. Состав карбонатов лантаноидов очень зависит от условий их получения: температуры, давления, парциального давления воды и углекислого газа, кислотности реакционной среды. Таким образом, знание условий их кристаллизации и энергетики их образования важно как для минимизации их деградации в ходе эксплуатации, так и для оптимизации синтеза карбонатов лантаноидов заданного состава, кристалличности и размера частиц.

Настоящее исследование посвящено аморфным карбонатам лантана, неодима, диспрозия и иттербия. Соединения получали прямым осаждением из раствора соответствующего Ln^{3+} карбонатом натрия, а также гомогенным гидролизом мочевины. Их аморфный характер подтвержден рентгенофазовыми экспериментами, термическое разложение изучено методом дифференциальной

сканирующей калориметрии и термогравиметрии с масс-спектральным анализом выделяющихся газов. Мы установили, что все аморфные образцы имеют более низкое содержание CO_2 , чем гипотетический стехиометрический кристаллический простой карбонат $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, и более высокое, чем гидроксокарбонат $\text{Ln}(\text{OH})(\text{CO}_3)$, поэтому мы назвали их аморфными прекурсорами, а не аморфными карбонатами.

Термохимические параметры определяли методом высокотемпературной дроп-калориметрии. На основе экспериментально определенных энтальпий растворения аморфных карбонатов лантаноидов в расплаве молибдата натрия при $700\text{ }^\circ\text{C}$ по соответствующим термоциклам были рассчитаны их энтальпии образования из оксидов и из элементов. Энтальпии образования из оксидов (рис. 1) становятся более отрицательными в ряду: $\text{Nd}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Nd}(\text{OH})_3 \rightarrow 2\text{NdO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Nd}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Nd-1 аморфный} \rightarrow \text{Nd-2 аморфный} \rightarrow 2\text{гекс-}(\text{NdOHCO}_3) \rightarrow \text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

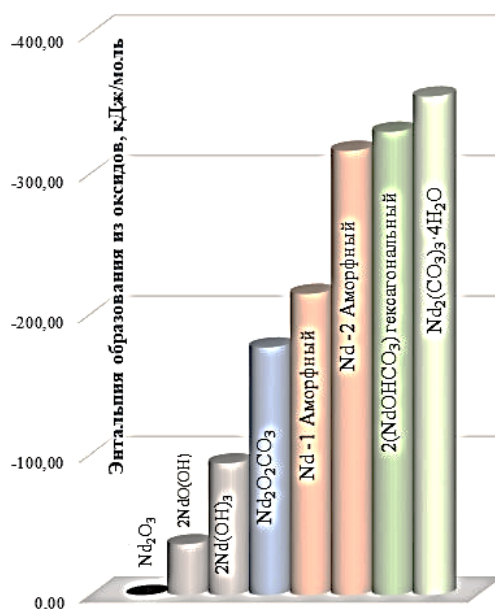


Рис. 1. Энтальпийная диаграмма для системы $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Аналогичные последовательности и энтальпийные диаграммы были получены для всех остальных объектов исследования [1, 2]. Очевидно

увеличение их энергетической стабильности по сравнению с бинарным оксидом, водой и двуокисью углерода по отдельности. Заметим, что введение H_2O и CO_2 связано со значительным уменьшением энтропии, поэтому для того, чтобы любая бинарная или тройная фаза была стабильной по свободной энергии, ее энтальпия образования должна быть экзотермической, и все измеренные значения удовлетворяют этому требованию. Фазы, содержащие только CO_2 или только H_2O , энергетически стабилизированы, но в меньшей степени, чем тройные фазы, содержащие Ln_2O_3 , H_2O и CO_2 . Во всех случаях аморфный прекурсор энергетически менее стабилен, чем любое из соответствующих кристаллических тройных соединений. Эти данные подтверждают, что аморфные фазы для всех исследованных Ln являются промежуточными по энтальпии между бинарными и тройными фазами и могут рассматриваться как истинные промежуточные фазы для образования гидратированных кристаллических фаз в изучаемой системе.

Рассчитаны энтальпии возможных превращений аморфных прекурсоров в кристаллические фазы и сделан вывод, о том, что, все реакции чувствительны к парциальному давлению углекислого газа и воды. Образование специфических фаз в тройной системе $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ может быть результатом конкуренции термодинамических и кинетических факторов. Зависимость продуктов от температуры и парциального давления воды и углекислого газа определяется термодинамикой. Тройные фазы, содержащие как H_2O , так и CO_2 , тесно конкурируют друг с другом с точки зрения термодинамических движущих сил.

Полученный сложный энергетический ландшафт возможных фаз расширяет знания о процессах кристаллизации карбонатов, а также способствует обоснованию целенаправленного синтеза карбонатов заданного состава и кристалличности.

Список литературы

1. *Koryttseva A., Navrotsky A.* Energetic Insights into the Crystallization of Lanthanum Carbonate Amorphous Precursors // *Thermochimica Acta.* – 2020. – |V. 688. – P. 178605. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178605>.

2. *Koryttseva A. K., Navrotsky A.* Formation and energetics of amorphous rare earth (RE) carbonates in the $\text{RE}_2\text{O}_3\text{--CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ system // *Thermochimica Acta.* – 2020. – V. 692. – P. 178753. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178753>.

ТВЕРДООКСИДНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Сокращение запасов традиционных энергоресурсов, экологические проблемы и связанные с ними климатические изменения делают весьма актуальными задачи повышения энергоэффективности и энергосбережения. Одним из наиболее перспективных решений является создание топливных элементов, которые эффективно (~60–80 % КПД) преобразуют водород (или углеводородное топливо) в электричество, минуя малоэффективные процессы горения. Преимуществами твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) являются возможность замены дорогостоящей платины на оксиды со смешанной ионной и электронной проводимостью, а также использование различных видов топлива, в том числе природного газа и биогаза. Конструкции ТОТЭ делятся на планарные, трубчатые, сегментные, блочные, монолитные и др. Планарные ТОТЭ считаются более эффективными при создании стационарных установок большой мощности (> 1 кВт). Однако для легковых автомобилей, военной и бытовой техники, различных гаджетов необходимы портативные электрогенераторы (10 Вт – 1 кВт), для которых важными параметрами являются скорость запуска ТОТЭ, стойкость к термоциклированию и электрической нагрузке. Микротрубчатые ТОТЭ отвечают этим требованиям.

В докладе будут представлены результаты разработки микротрубчатых ТОТЭ с анодной подложкой. Анодные микротрубки с внешним и внутренним диаметром около 2 и 1 мм, соответственно, были изготовлены методом фазовой инверсии. Это позволяет получать высокопористые аноды, не создающие газодиффузионных затруднения при работе ТОТЭ. Электролитный, анодный и

катодный функциональные слои, компенсирующие коэффициенты теплового расширения между электролитом и электродами, а также барьерный GDC и катодный слой наносились методом погружения (рис. 1).

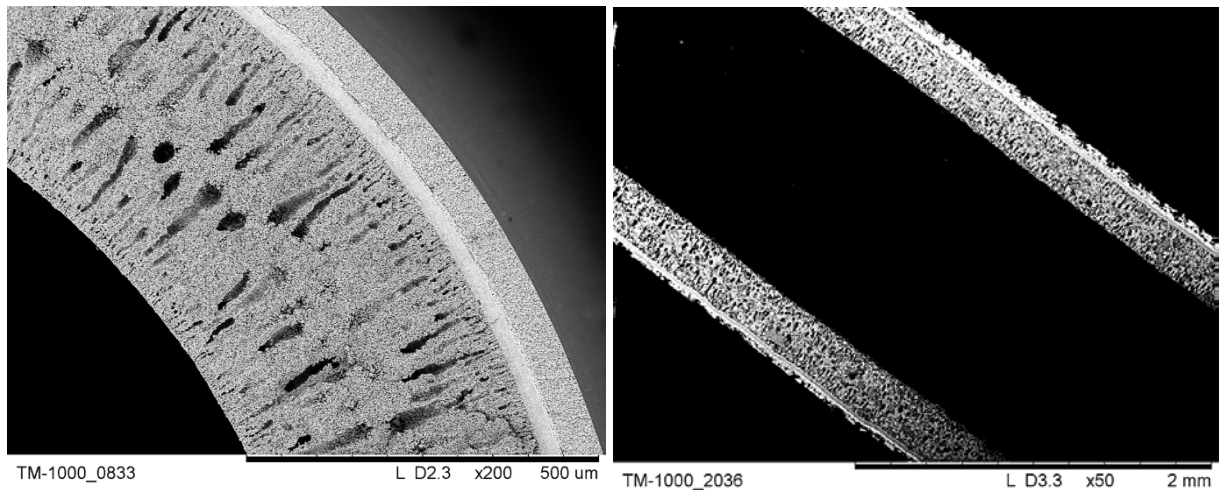


Рис. 1. Микротрубчатые анод-несущие ТОТЭ

Исследование вольтамперных характеристик микротрубчатых ТОТЭ показало их высокую эффективность; они способны генерировать до 450 мВт/см^2 (рис. 2).

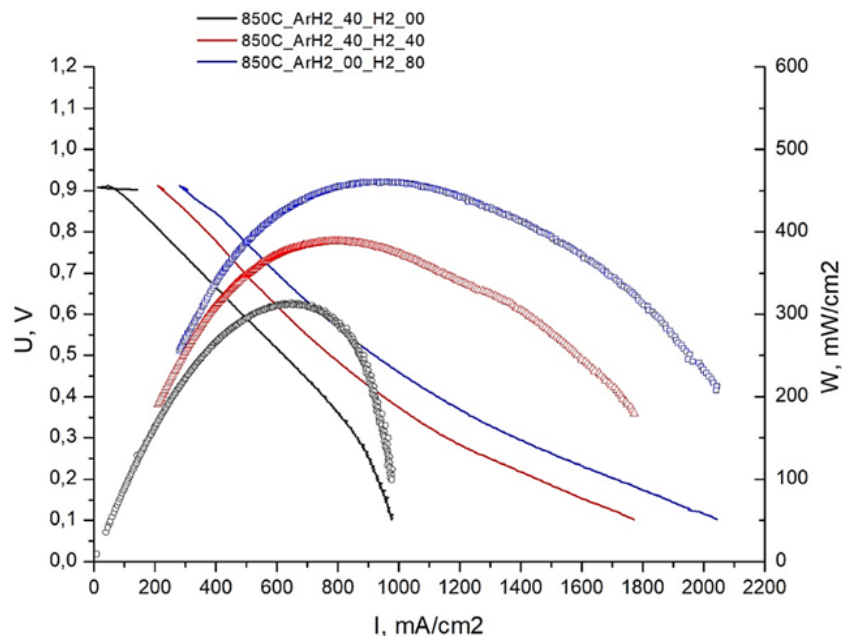


Рис. 2. Вольтамперные характеристики микротрубчатых ТОТЭ

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-79-30051.

МАТЕРИАЛЫ МОЛОДЕЖНОЙ СЕКЦИИ

Д. Ф. Акрамов¹, Н. В. Селезнева¹, Н. В. Баранов^{1,2}

¹ Институт естественных наук и математики УрФУ

² Институт физики металлов УрО РАН

e-mail: dmaster96@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА Fe_7S_8 И Fe_7Se_8

Халькогениды железа $Fe_{1-x}Ch$ ($Ch = S, Se$) обладают дефектной структурой типа NiAs. В таких соединениях катионные вакансии могут образовывать различные сверхструктуры с увеличенным периодом решетки по сравнению со структурой NiAs. Так, в зависимости от условий синтеза, соединение Fe_7Se_8 может быть получено либо со сверхструктурой 3C гексагональная сингония, либо 4C моноклинная сингония, что будет отражаться на физических свойствах. Помимо вакансионного упорядочения, в соединениях $Fe_{1-x}Ch$ ($0 \leq x \leq 0,125$) размер частиц оказывает значительное влияние на магнитные характеристики. Например, в соединении Fe_7S_8 при уменьшении размера зерна до ~ 1 мкм значение коэрцитивной силы увеличивается до 880 Э. Целью работы являлось изучение влияния размерного эффекта на структурные и магнитные характеристики соединений Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 .

Поликристаллические соединения Fe_7S_8 и Fe_7Se_8 были получены методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Рентгенографическая аттестация синтезированных образцов проводилась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (CuK α -излучение). Измельчение осуществлялась в латунной шаровой вибрационной мельнице в атмосфере аргона для предотвращения окисления соединений. Время помола составляло $\tau = 1, 3$ и 7 часов. Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов в температурном интервале 2–300 К и в магнитных

полях до 70 кЭ проводились на СКВИД-магнитометре MPMS (QuantumDesign).

Рентгенографическая аттестация показала, что синтезированные соединения являются однофазными. Образец Fe_7S_8 кристаллизуется в моноклинной сингонии (пространственная группа $C2/c$) с 4С сверхструктурным упорядочением, Fe_7Se_8 обладает гексагональной сингонией (пространственная группа $P3_121$) с 3С упорядочением. Измельченные образцы Fe_7S_8 оставались однофазными. На дифрактограммах Fe_7Se_8 при обработке более 1 часа наблюдается возникновение дополнительных пиков, относящихся к фазе на основе CuSe (возникшей входе реакции с материалом мельницы) и значительный сдвиг рефлексов основной фазы. С помощью метода Вильямсона – Холла были оценены размеры области когерентного рассеяния (ОКР) и величины микронапряжений ϵ в образцах в ходе измельчения. Обнаружено, что значительное уменьшение ОКР для обоих соединений происходит при времени размола $\tau = 1$ ч, дальнейшая обработка не приводит к существенному изменению ОКР. Вместе с ростом времени размола наблюдается монотонное увеличение ϵ в изучаемых образцах. Обработка синтезированных соединений также приводит к уменьшению намагниченности и к немонотонному изменению значений коэрцитивной силы H_c . Так размол Fe_7S_8 в течение $\tau = 1$ ч приводит к росту H_c от 2,2 кЭ до 3,1 кЭ при $T = 2$ К и падению до 0,3 кЭ при дальнейшей обработке. В случае Fe_7Se_8 при трехчасовой обработке происходит существенное увеличение H_c от 1,6 кЭ до 14 кЭ при $T = 2$ К. Возможно, что такой значительный рост H_c в Fe_7Se_8 связан с неоднородностью химического состава вследствие возникновения второй фазы.

Работа подготовлена при финансовой поддержке ППК 3.1.1.1.2-20.

В. А. Булатов, Ю. В. Щапова

Институт геологии и геохимии

им. академика А. Е. Заварицкого УрО РАН

e-mail: vladislavtalica@mail.ru

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ И ПОКРЫТИЙ МИНЕРАЛОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗОНДОВЫМИ МЕТОДАМИ

Поверхностные слои минералов и материалов могут существенно отличаться от объема по составу, структуре и свойствам. Минеральные поверхностные покрытия образуются за счет компонентов минерала-хозяина и флюидов, таким образом анализ поверхности минералов может быть использован для реконструкции геологических обстановок. В материаловедении целенаправленная модификация состава и структуры приповерхностных слоев и создание на их поверхности тонких пленок, гетероструктур, наноразмерных образований является одним из инструментов управления функциональными свойствами. Отработка и совершенствование методик исследования состава и структуры тонких пленок и покрытий является актуальной задачей.

В настоящей работе отработана методика комплексного анализа химического состава и структуры пленок толщиной порядка первых единиц мкм на кристаллических и стеклообразных подложках методами электронно-зондового микроанализа (ЭЗМА) на микроанализаторе Cameca SX100 и конфокальной микроспектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution. На примере пленки состава $MgAl_2O_4$ с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.) переменной толщины (1–3 мкм) на поверхности кварцевого стекла, полученной методом магнетронного напыления, оптимизированы операционные параметры оборудования; оценены

возможности и ограничения методики.

В методе ЭЗМА толщина анализируемого слоя зависит от глубины проникновения первичных электронов, размера области генерации рентгеновского излучения характеристических линий, коэффициента поглощения и глубины выхода характеристического излучения. Выполнены расчетные оценки и измерения зависимости толщины анализируемого слоя от ускоряющего напряжения ($U = 5 \div 20$ кВ), тока и диаметра пучка пленки $MgAl_2O_4$. Согласно расчетам, количественный анализ пленки толщиной 2–3 мкм возможен при U в диапазоне $5 \div 20$ кВ, как и для образца сравнения – монокристалла $MgAl_2O_4$, тогда как при толщине ~ 1 мкм – только при $U = 5 \div 7$ кВ. Экспериментально содержание основных элементов определялось по линиям $K\alpha$, для примесных элементов при снижении U ниже удвоенного значения края поглощения элементов – по $L\alpha$ линиям. Ток зонда и время сбора сигнала были оптимизированы с целью получения необходимого отношения сигнал/шум и сохранения аналитических характеристик метода в условиях малого объема анализируемого вещества и низкого U , расфокусировку пучка проводили для обеспечения сохранности пленки в течение единичного анализа. Экспериментально установлено изменение вида зависимости отношения Al/Si интенсивности сигнала в области аналитических эмиссионных линий при варьировании ускоряющего напряжения при переходе от пленки толщиной 3 мкм к пленкам толщиной 1–2 мкм (рис. 1). Химический состав пленок толщиной 2 и 3 мкм согласуется с данными синтеза и соответствует составу $MgAl_2O_4$ с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.); слабый сигнал $Si K\alpha$, соответствующий 0,08 и 0,62 мас.% Si при толщине пленки 2 и 3 мкм, соответственно, интерпретирован как связанный с возбуждением характеристической флуоресценции из подложки.

Для обеспечения высокой поверхностной чувствительности метода КРС оценена зависимость степени конфокальности спектрометра от операционных параметров с использованием зеркальной поверхности кристалла Si, обладающего высоким сечением КРС и малой глубиной проникновения света

$\sim 1/\alpha = 1/11.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1} \approx 900 \text{ нм}$ (α -коэффициент оптического поглощения при длине волны $\lambda \sim 514 \text{ нм}$). С учетом полученных данных выбор лазерного излучения 514 нм , объектива $100X/NA = 0,9$, значения конфокального отверстия $30 \div 100 \text{ мкм}$ при анализе пленок MgAl_2O_4 обеспечивал пространственное разрешение по глубине от 2 мкм ; шаг сканирования по глубине составлял $0,3 \div 1,0 \text{ мкм}$. Типичный 2D-массив спектров КРС системы пленка MgAl_2O_4 + подложка SiO_2 , измеренный послойно в направлении от поверхности покрытия, $z = 0 \text{ мкм}$, вглубь образца до $z = 14 \text{ мкм}$ (рис. 2) имеет суперпозиционную структуру при $z = 0 \div 5 \text{ мкм}$; спектры более глубоких слоев соответствуют спектру кварцевого стекла. Для получения необходимого отношения сигнал/шум измерения проводили при достаточно больших значениях времени сбора сигнала и количества накоплений (~ 40 мин на 1 слой). Спектры пленки, восстановленные из суперпозиционных спектров, удовлетворительно описываются максимумами $555, 647, 732, 775 \text{ см}^{-1}$, характерными для структуры частично обращенной шпинели; высокие значения ширины FWHM пиков ($\sim 100 \text{ см}^{-1}$) указывают на ее значительное структурное разупорядочение.

Таким образом, на примере пленки MgAl_2O_4 с примесями (Fe, Ni, Ti, Ca и др.) переменной толщины ($1\text{--}3 \text{ мкм}$) отработана методика анализа химического состава и структуры поверхностных слоев минералов и материалов. В общем случае оптимальные условия анализа определяются не только толщиной, но и свойствами покрытия, в частности, в методе КРС – сечением рассеяния пленки и подложки, перекрытием их спектров; возможен анализ субмикронных покрытий.

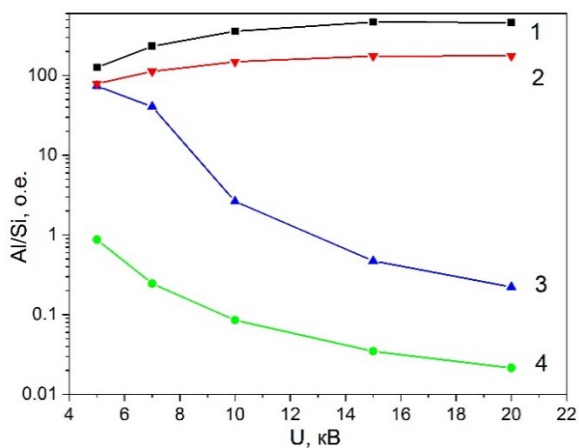


Рис. 1. Отношение Al/Si интенсивности сигнала в области аналитических эмиссионных линий при варьировании ускоряющего напряжения в монокристалле $MgAl_2O_4$ (1) и пленках $MgAl_2O_4$ на SiO_2 толщиной 3 мкм (2), 2 мкм (3), и 1 мкм (4)

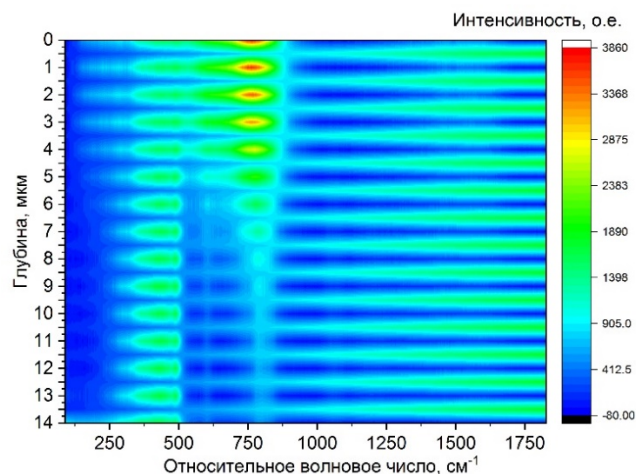


Рис. 2. 2D-массив спектров КРС пленки $MgAl_2O_4$ толщиной 3 мкм на SiO_2 , нормированных на интенсивность линии D_1 кварцевого стекла при 487 см^{-1}

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (темы № АААА-А18-118053090045-8 и № АААА-А19-119071090011-6) на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Дооснащение и комплексное развитие ЦКП осуществляется при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ (№ 075-15-2021-680). Авторы благодарны коллегам из ФТИ УрФУ Кирякову А. Н. и Зацепину А. Ф. за предоставленные тестовые образцы пленок.

СТРУКТУРА И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Cr}_3(\text{Se},\text{Te})_4$ С ЗАМЕЩЕНИЕМ ПО ПОДРЕШЕТКЕ ХАЛЬКОГЕНА

Соединения M_3Ch_4 , где M – атом переходного металла, а Ch – атом халькогена, кристаллизуются в слоистом структурном типе никелина (NiAs). Этот структурный тип представляет собой чередование гексагональных слоев вдоль оси c , состоящих из катионов хрома и анионов халькогена. В каждом втором катионном слое присутствуют вакансии, упорядочение которых обеспечивает образование моноклинной сверхструктуры с пространственной группой $I2/m$. Соединения Cr_3Te_4 и Cr_3Se_4 имеют одинаковую кристаллическую структуру со сравнительно небольшой разницей в размерах элементарной ячейки. При этом Cr_3Se_4 является антиферромагнетиком с температурой Нееля 80 К, а Cr_3Te_4 является ферромагнетиком с температурой Кюри 320 К.

Наличие магнитного упорядочения при температуре вблизи комнатной и достаточно высокая намагниченность ($\sim 20 \text{ см}^3 \cdot \text{Гс/г}$) в соединении Cr_3Te_4 позволяет рассматривать группу соединений $\text{Cr}_3\text{Te}_{4-y}\text{Se}_y$ как перспективные материалы, обладающие значительным магнитокалорическим эффектом с удобной рабочей температурой. Важно отметить также, что соединение Cr_3Te_4 не содержит дорогостоящих элементов, химически стабильно и легко синтезируемо.

В представленной работе подробно исследована система соединений $\text{Cr}_3\text{Te}_{4-y}\text{Se}_y$ с малыми замещениями по подрешетке теллура: $y = 0; 0,25; 0,5$. Для выявления изменений кристаллической структуры соединений проведен рентгеноструктурный анализ с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance. Для получения информации об изменении магнитных свойств в результате

замещения выполнены измерения температурных и полевых зависимостей намагниченности на вибромагнитометре Lake Shore VSM 7407. Тип проводимости и величина электросопротивления определялись с помощью четырехконтактного метода. Для синтеза материалов использовался метод твердофазных реакций с суммарной выдержкой при температуре 950 °С в течение 350 часов. Установлено, что соединения $\text{Cr}_3\text{Te}_{4-y}\text{Se}_y$ ($y = 0; 0,25; 0,5$) обладают моноклинной структурой и описываются пространственной группой $I2/m$. С уменьшением концентрации теллура наблюдается линейное изотропное уменьшение параметров элементарной ячейки. На температурных зависимостях электросопротивления (рис. 1) обнаружена аномалия в виде изменения наклона, температура которой монотонно меняется от 320 К для Cr_3Te_4 до 260 К для $\text{Cr}_3\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{0,5}$. Согласно результатам исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности, ниже указанных значений температур в соединениях $\text{Cr}_3\text{Te}_{4-y}\text{Se}_y$ ($y = 0; 0,25; 0,5$) формируется дальний магнитный порядок.

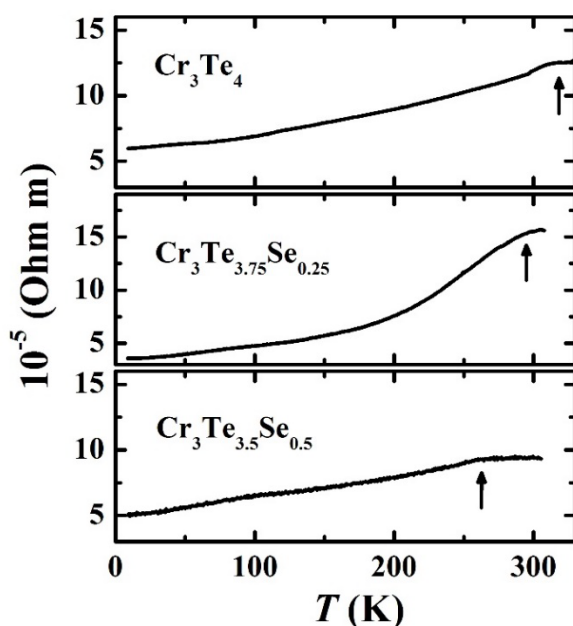


Рис. 1. Температурные зависимости электросопротивления соединений $\text{Cr}_3\text{Te}_{4-y}\text{Se}_y$ ($y = 0; 0,25; 0,5$)

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0054).

А. А. Давлетшина^{1,2}, Д. А. Замятин¹, Е. И. Ковалева¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН

² Уральский федеральный университет

e-mail: alina.davletshina.2000@gmail.com

ПРИМЕНЕНИЕ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МЕТОД ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD-SEM) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЕФОРМАЦИЙ ВЗЕРНАХ ЦИРКОНА

Цирконы из импактных метеоритных кратеров, претерпевших преобразование при давлениях до 100 ГПа, как правило, содержат разного типа деформации. Циркон ($ZrSiO_4$) является тугоплавким минералом и зачастую сохраняет накопленные деформации с начала своей кристаллизации, что позволяет использовать ударно-деформированный циркон в идентификации и дальнейшем определении режимов и условий формирования кратеров. Работа посвящена применению метода дифракции отраженных электронов (EBSD-SEM) для диагностики и исследования микродеформаций в зернах циркона в ЦКП «Геоаналитик».

Образец исследования представляет собой плоско-полированный прозрачный шлиф Les04b фрагмента импактных пород из астроблемы Вредефорт (ЮАР) – гранитогнейс из прямого контакта дайки импактного расплава Лесотоскрааль, координата GPS -26,956307, 27,378836 – покрыт токопроводящим углеродным покрытием.

Исследовалось зерно циркона нерегулярной субидиоморфной формы, размером 100×150 мкм (рис. 1). Регистрация BSE- и FSD-изображений выполнялась на сканирующем электронном микроскопе Jeol-6390LV, оснащенный приставками Oxford Instruments EDS X-max80. Исследование методом обратно рассеянных электронов проводили с использованием детектора Oxford EBSD Nordlys Nano, установленном на СЭМ. Изображения и

EBSD-карты получены разверткой пучка электронов в растр при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Оптимизированы условия регистрации изображений BSE (обратно рассеянные электроны) и FSE (вперед рассеянные электроны) для достижения максимального отношения сигнал/шум при достаточно высоком пространственном разрешении для выявления микродвойников и полос планарных деформаций (planar deformation bands) размером от 1 мкм. Подобраны параметры регистрации дифракционных изображений Кикучи. Выполнен анализ EBSD-карт (рис. 1 а, б, в) и соответствующих полюсных фигур (рис. 1д) для групп плоскостей $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Диагностированы полосы планарных деформаций и следы более тонких планарных микроструктур (возможно, микродвойников – см. далее) в зерне с диапазоном внутренних разориентировок более 30° (рис. 1д, 2).

На границе между полосами деформаций присутствуют группы точек с нулевыми решениями (черные точки, рис. 1 а, б, в, или белые точки на рис. 2, расположенные в параллельные линии), в которых не были расшифрованы дифракционные изображения. Это может быть связано с присутствием микродвойников, которые не выявлены из-за недостаточного пространственного разрешения сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с вольфрамовым катодом.

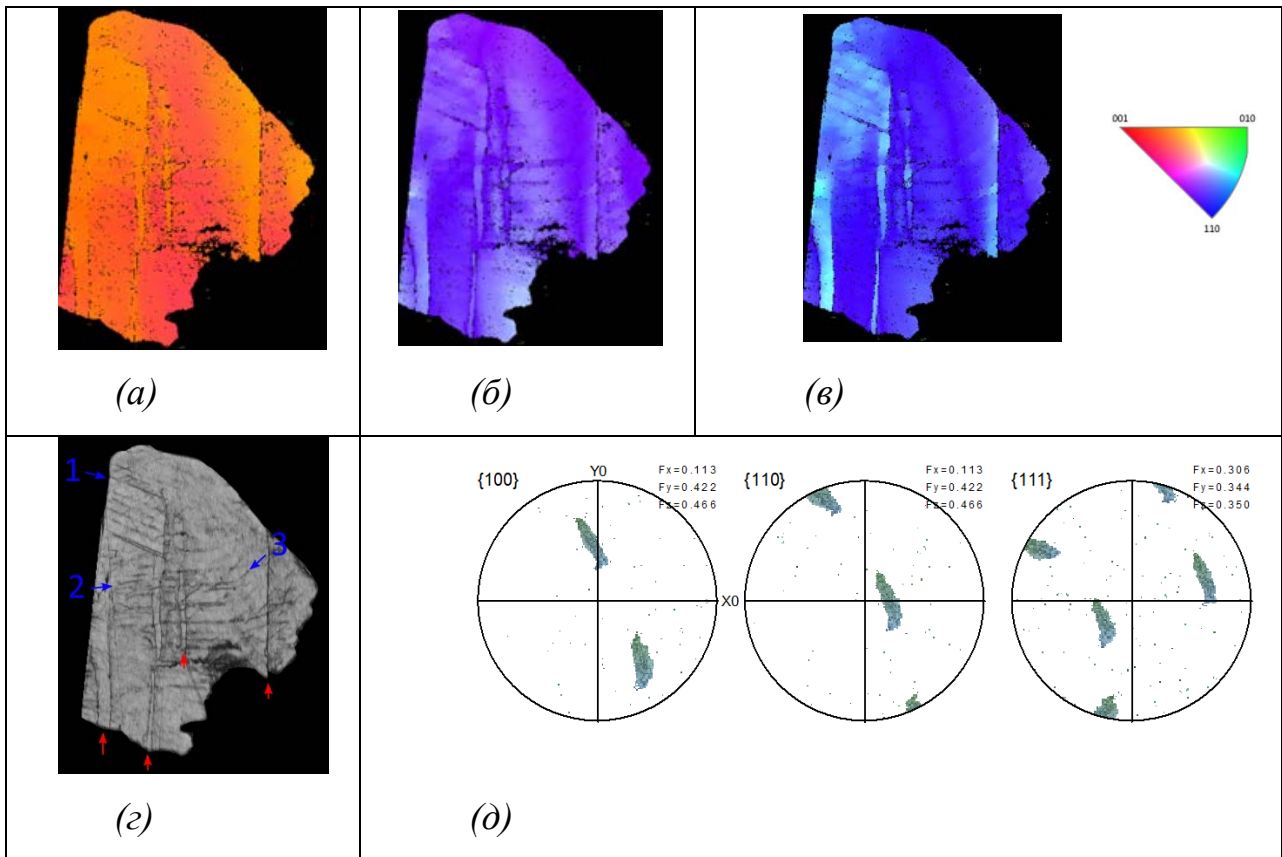


Рис. 1. Карта EBSD с цветовой кодировкой относительно оси X (а), Y (б), Z (в), цвет задан обратной полюсной фигурой; контраст полос изображений Кикучи (г), где синим цветом показаны три набора предполагаемых микродвойников, красным – полосы планарных деформации (planar deformation bands); полюсные равноугольные фигуры (д) для {100}, {110}, {111}

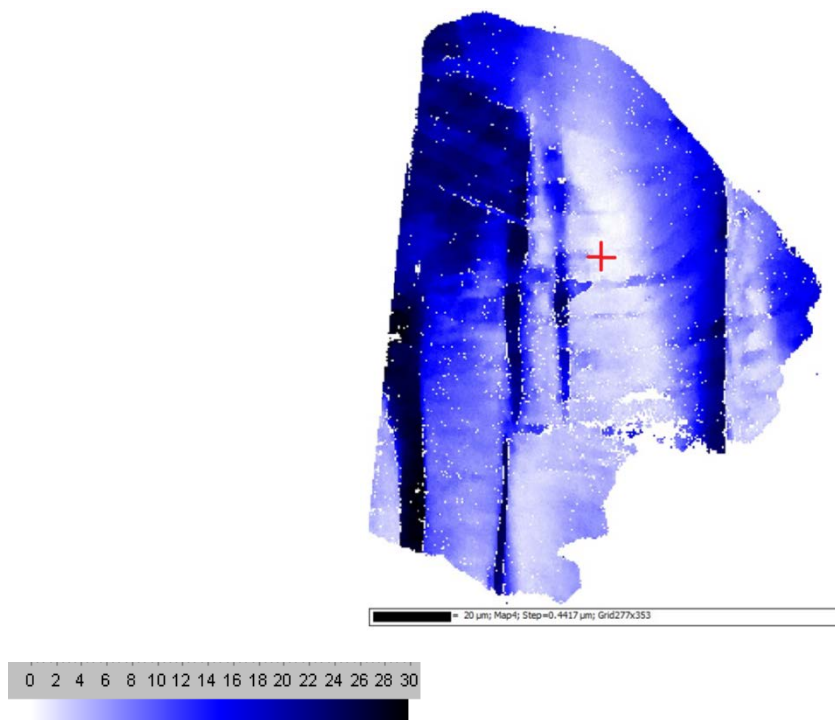


Рис. 2. Карта отклонения ориентации относительно произвольно выбранной точки (красный крестик), где градиент от белого до синего составляет 30° . Хорошо видны полосы планарных деформаций (planar deformation bands)

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН «Геоаналитик» и поддержана Российским научным фондом, проект №21-77-10019, <https://rscf.ru/project/21-77-10019/>.

Ю.О. Добровольский¹, Г.Н. Мазо¹, Н.В. Лысков²

¹Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова

²Институт проблем химической физики РАН

e-mail: burstvine@gmail.com

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОТЭ С КАТОДОМ НА ОСНОВЕ Pr₂CuO₄

В настоящее время остро стоит задача разработки и внедрения возобновляемых источников энергии, что в первую очередь связано с постоянным ростом ее потребления. Значительный интерес представляют устройства, преобразующие химическую энергию топлива в электрическую с высоким коэффициентом полезного действия. Такой принцип высокоэффективной работы выполняется при использовании твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Однако работа таких альтернативных источников энергии осуществляется при высоких температурах (800–1000 °С), вследствие чего происходит их деградация за счет химического взаимодействия между смежными компонентами. Поэтому весьма актуальной задачей остается снижение рабочей температуры ТОТЭ до среднетемпературного интервала 500–800 °С, что позволит решить проблемы с герметизацией, снизит скорость деградации материалов и даст возможность применить более рентабельные конструкционные материалы. Однако переход к новым условиям эксплуатации требует использования новых катодных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами [1].

Традиционными методами повышения эффективности работы катода в условиях средних температур являются оптимизация его микроструктуры за счет использования порообразователя, варьирование толщины электродного слоя и переход к композитному составу. В данной работе в качестве перспективного катодного материала ТОТЭ был рассмотрен сложный оксид

Pr_2CuO_4 (PCO). Купрат празеодима имеет высокую электропроводность (~ 100 См/см при 900 °C), термохимическую стабильность и термомеханическую совместимость (коэффициент термического расширения (КТР) = $11,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) со стандартными твердыми электролитами GDC (КТР = $12,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и YSZ (КТР = $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [2].

Для исследования зависимости электрохимических характеристик ТОТЭ от способа организации микроструктуры катода были приготовлены тестовые ячейки ТОТЭ электролит-несущей конструкции состава NiO-YSZ/YSZ/GDC/катод. Толщина мембраны твердого электролита YSZ составляла ~ 500 мкм. Нанесение электродных слоев на мембрану твердого электролита осуществляли методом трафаретной печати. Катодный слой формировали несколькими способами: а) добавлением в PCO рисового крахмала (10 масс.%); б) созданием композитного катода PCO-GDC (соотношение компонентов 60/40 масс.%, соответственно).

Исследование вольтамперных и мощностных характеристик единичных ячеек ТОТЭ проводили с помощью керамической измерительной ячейки ProboStat NORECS (Норвегия) в интервале температур $500\text{--}900$ °C. В качестве окислителя использовалась смесь кислорода с аргоном в соотношении 2:1, а топливом являлась смесь увлажненного водорода с аргоном в таком же соотношении.

Результаты анализа микроструктуры методом электронной микроскопии показали, что введение порообразователя в состав катодной пасты способствуют образованию развитой системы пор, а использование композитного состава обеспечивает хороший контакт между частицами и равномерное распределение пор в электродном слое, что позволило увеличить количество реакционных центров на трехфазной границе (рис. 1).

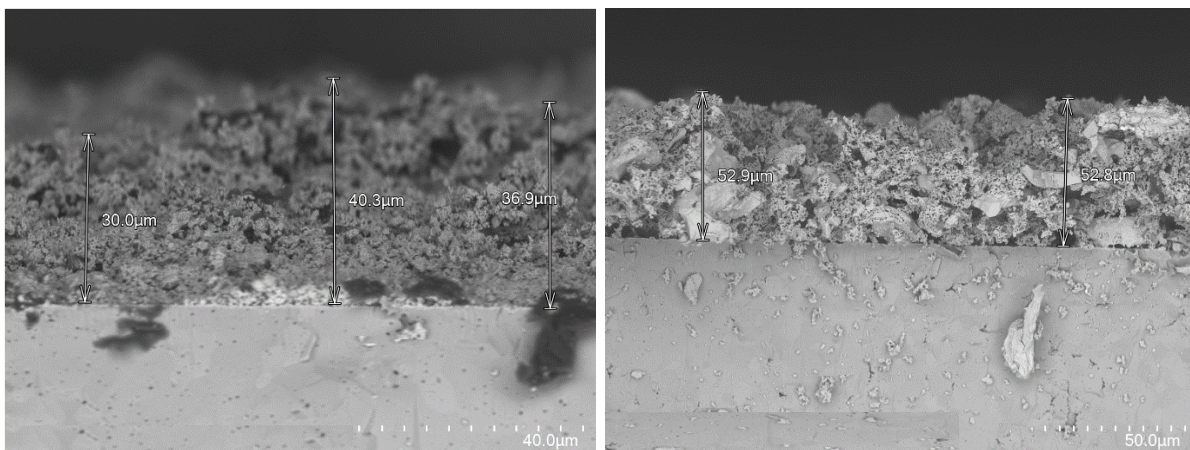


Рис. 1. Микроструктура границы катод-YSZ (поперечное сечение) для ячеек с катодом PCO, модифицированным введением порообразователя (слева), и композитным катодом PCO-GDC (справа)

Изучение электрохимических характеристик полученных топливных ячеек показало, что добавление порообразователя в электродный слой улучшает их мощностные характеристики, а использование композитного состава значительно увеличивает удельную мощность (до ~ 200 мВт/см² при 900 °С). Исследование образцов ТОТЭ методом импедансной спектроскопии при 850 °С показало, что для образца с композитным составом PCO-GDC наблюдаются наименьшие величины поляризационных потерь. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использованных методов модификации катода для улучшения эффективности работы ТОТЭ в интервале средних температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 20-08-00454.

Список литературы

1. Лысков Н. В., Колчина Л. М., Галин М. З., Мазо Г. Н. Оптимизация состава композитных катодных материалов на основе купрата празеодима для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов // *Электрохимия*. – 2015. – V. 51. – P. 520–528. <http://dx.doi.org/10.7868/S0424857015050072>

2. *Kolchina L. M., Lyskov N. V., Petukhov D. I., Mazo G. N.* Electrochemical characterization of $\text{Pr}_2\text{CuO}_4\text{-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite cathodes for solid oxide fuel cells // *J. of Alloys and Compounds.* – 2014. – V. 605. – P. 89–95.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.03.179>

О. Н. Карпов^{1,2}, А.С. Тимофеева¹, Е.А. Тугова¹

¹ ФТИ им. А. Ф. Иоффе

² СПбГЭТУ им. В. И. Ульянова «ЛЭТИ»

e-mail: o_karpov@list.ru

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО СИНТЕЗА

Повышенный интерес к нанокристаллам феррито-кобальтитов редкоземельных элементов $\text{LnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{РЗЭ}$) обусловлен перспективой их практического использования в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1]. Материалы на основе системы $\text{NdFeO}_3 - \text{NdCoO}_3$ могут рассматриваться как наиболее потенциально интересные для применения в качестве катодных материалов для ТОТЭ. Прогресс химической технологии новых наноструктурированных материалов, в том числе на основе рассматриваемой системы, тесно связан с развитием понимания физико-химических основ их формирования. Поэтому целью работы являлось определение условий и процессов формирования $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в широком интервале концентраций при синтезе методом глицин-нитратного горения и установление границ фазовой стабильности нанокристаллов переменного состава.

$\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$, шаг 0,2) были получены методом глицин-нитратного горения. В качестве исходных реагентов были использованы нитраты железа (III), неодима, кобальта (II): $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.) и $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а), которые были взяты в стехиометрическом соотношении, и глицин – $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (х. ч.), количество которого по отношению к нитратам металлов варьировалось в диапазоне параметра G/N от 0,35 до 0,75. Процедура синтеза методом глицин-нитратного горения фаз со структурой перовскита описана в работе [2].

Показано, что условием образования однофазных нанокристаллов с минимально возможными размерами кристаллитов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ во всем концентрационном интервале является проведение глицин-нитратного синтеза в условиях избытка окислителя ($G/N = 0,35$) с последующей термической обработкой рентгеноаморфных продуктов горения при $600\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. В этом случае формирование нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с размером кристаллитов 5–40 нм происходит без кристаллизации промежуточных продуктов горения (табл. 1). Формирование нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при термической обработке продуктов горения, представляющих кристаллические фазы различного состава, образовавшихся в условиях горения, как при стехиометрическом глицин-нитратном соотношении ($G/N = 0,55$), так и избытке восстановителя ($G/N = 0,75$), затруднено (табл. 1). Это связано со ступенчатым характером образования NdCoO_3 в реакционной системе, содержащей оксид железа (III), и последующим изоморфным замещением атомов кобальта и железа в перовскитовой структуре с образованием твердого раствора задаваемого по синтезу состава $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. В рассматриваемых условиях, т. е. при образовавшихся пространственных разделениях фаз, получение $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ определяются процессами массопереноса твердофазных продуктов синтеза, образовавшихся на этапе процесса горения. Термическая обработка при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 50 ч продуктов горения, полученных в условиях избытка восстановителя, приводит к формированию непрерывного ряда твердых растворов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Все исследуемые твердые растворы $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ кристаллизуются в ромбической сингонии. Определены параметры их кристаллических решеток. Проведенные рентгеновские исследования при повышенных температурах показали, что во всех исследуемых образцах $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ отсутствуют как фазовые, так и химические превращения, что может свидетельствовать о термической устойчивости материалов.

Таким образом, показано влияние соотношения G/N , варьируемого в интервале 0,35–0,75, на процессы формирования нанокристаллов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. Определены условия получения однофазных нанокристаллов

$\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при глицин-нитратном горении, позволяющие проводить направленный синтез указанных составов. Описан процесс формирования нанокристаллических твердых растворов $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$).

Таблица 1

Процессы формирования $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ в условиях глицин-нитратного горения и с последующей термической обработкой на воздухе

Т, (°С)	G/N		
	0,35 (избыток окислителя)	0,55 (стехиометрическое соотношение)	0,75 (избыток восстановителя)
Продукты горения	Рентгеноаморфные образцы	Фаза на основе NdFeO_3 , $h\text{-Nd}_2\text{O}_3$, CoO_x , Nd_2CoO_4	Фаза на основе NdFeO_3 , $h\text{-Nd}_2\text{O}_3$, CoO_x
Основные этапы, приводящие к получению целевых продуктов синтеза			
600–800, 2 ч	$\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)	1. Формирование NdCoO_3 2. Последующее изоморфное замещение атомов кобальта и железа в перовскитовой структуре с образованием твердого раствора задаваемого по синтезу состава $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$	
1000, 50 ч	–	$\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ $x = 0,2,$ 0,8	$\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

Список литературы

1. Phase equilibria, structure and properties of complex oxides in the $\text{NdFeO}_{3-\delta} - \text{SrFeO}_{3-\delta} - \text{SrCoO}_{3-\delta} - \text{NdCoO}_{3-\delta}$ system as potential cathodes for SOFCs / Sh. I. Elkalashy et al. // Solid State Ionics. – 2018. – V. 316. – P. 85–92. DOI: 10.1016/j.ssi.2017.12.028.

2. *Tugova E. A., Karpov O. N.* Glycine-nitrate combustion engineering of neodymium cobaltite nanocrystals // *Rare Metals*. – 2021. – V. 40. – P. 1778–1784.
DOI: 10.1007/s12598-020-01544-9 10.1007/s12598-020-01544-9.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СОЕДИНЕНИЯ $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$, ДОПИРОВАННОГО ДИХАЛЬКОГЕНИДАМИ ТИТАНА

Известно, что замещения по подрешеткам железа и халькогена в соединениях FeX ($X = \text{Se}, \text{Te}$) с тетрагональной кристаллической структурой типа PbO и пространственной группой $P4/nmm$ могут существенно влиять на их свойства. Среди халькогенидов железа наиболее устойчивой является фаза FeTe с небольшим избытком железа. Известно, что FeTe является антиферромагнетиком с температурой магнитного упорядочения $T_N = 70 \text{ K}$ и не демонстрирует перехода в сверхпроводящее состояние.

Целью настоящей работы является изучение влияния допирования дихалькогенидами титана $(\text{TiX}_2)_y$ ($X = \text{S}, \text{Se}; y = 0,1; 0,2$) на возможность индуцирования сверхпроводящего перехода и формирование сверхпроводящих свойств несверхпроводящего соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$, так как из проведенных ранее исследований было известно, что частичное замещение теллура серой или селеном приводило к появлению сверхпроводимости. Соединения TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) обладают слоистой кристаллической структурой типа CdI_2 и, согласно имеющимся данным, не обладают сверхпроводимостью при нормальном давлении. Предполагалось, что при допировании атомы S и Se будут частично занимать позиции теллура, а атомы Ti – позиции железа в тетрагональной структуре FeTe , и при этом будет происходить уменьшение отношения металл/халькоген. Кроме того, можно было ожидать, что при появлении сверхпроводимости присутствие атомов титана будет оказывать влияние на

пиннинг сверхпроводящих вихрей и значения критических токов полученных образцов.

Синтез образцов $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}(\text{TiX}_2)_y$ ($X = \text{S}, \text{Se}; y = 0,1; 0,2$) проводился в два этапа: на первом этапе были получены матрицы состава $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ плавлением при температуре $920\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением до $700\text{ }^\circ\text{C}$ и закалкой; на втором этапе было проведено допирование матриц дихалькогенидами титана с аналогичной термообработкой. Исследование структуры и фазового состава полученных соединений проводилось при помощи дифрактометра Bruker AXS D8 Advance. Измерение температурных зависимостей электрического сопротивления производилось стандартным четырехконтактным методом с использованием рефрижератора CryoFree204 в интервале температур $5\text{--}310\text{ K}$.

Согласно данным рентгеновского анализа, полученные нами образцы исходного соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ являются однофазными и обладают тетрагональной структурой, которая описывается пространственной группой $P4/nmm$. Допирование образцов $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ дихалькогенидами титана привело к появлению дополнительных фаз и к изменению параметров решетки тетрагональной фазы. Как оказалось, помимо тетрагональной фазы FeTe , в допированных образцах присутствует фаза $\delta\text{-FeTe}_{1,5}$, а также обогащенные теллуrom фазы Fe_7Se_8 или FeS в зависимости от допируемого дихалькогенида.

Известно, что в ряду $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ наибольшее значение температуры сверхпроводящего перехода достигается при значении $x = 0,5$ с параметром c тетрагональной решетки порядка $c = 5,952\text{ \AA}$. Ожидалось, что при допировании соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$ дисульфидом TiS_2 и диселенидом TiSe_2 из-за меньших ионных радиусов серы и селена будет происходить сжатие решетки и уменьшение параметра c в тетрагональной фазе и появление перехода в сверхпроводящее состояние. Действительно, как следует из данных таблицы 1, введение небольших количеств TiS_2 и TiSe_2 привело к заметному уменьшению параметра c , в то время как изменения параметра a незначительны. Измерение температурных зависимостей электросопротивления показало, что, в отличие от исходного соединения $\text{Fe}_{1,1}\text{Te}$, в котором отсутствует переход в

сверхпроводящее состояние, на зависимостях $\rho(T)$ для всех допированных образцов при понижении температуры до критических значений наблюдается резкое падение электросопротивления, что свидетельствует о начале сверхпроводящего перехода.

Таблица 1

Температура начала сверхпроводящего перехода T_C^{onset} , а также кристаллографические параметры a и c тетрагональной фазы исследованных образцов

No	Образец	T_C^{onset} , К	a , Å	c , Å
1	Fe _{1,1} Te	–	3,817	6,272
2	Fe _{1,1} Te(TiS ₂) _{0,1}	8,6	3,805	6,236
3	Fe _{1,1} Te(TiS ₂) _{0,2}	9,6	3,809	6,249
4	Fe _{1,1} Te(TiSe ₂) _{0,1}	11,6	3,809	6,214
5	Fe _{1,1} Te(TiSe ₂) _{0,2}	11,6	3,809	6,214

Критическая температура начала перехода T_C^{onset} составляет от 8,6 до 11,6 К, однако нулевого значения электросопротивления ни для одного из образцов при понижении температуры вплоть до 2 К достичь не удалось, что указывает на незавершенность перехода в сверхпроводящее состояние. Такое поведение может быть связано с неоднородностью допированных образцов, присутствием посторонних фаз и гранулированным характером сверхпроводимости, возникающей при температурах ниже T_C^{onset} . В связи с этим представляет интерес проведение более детального исследования перехода от антиферромагнетизма в соединении Fe_{1,1}Te к сверхпроводящему состоянию в зависимости от концентрации допирующих халькогенидных соединений, методики синтеза и обработки образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № FEUZ-2020-0054).

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ (Bi+V) КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ МОЛИБДАТОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ

В настоящей работе исследованы висмут и ванадий-замещенные молибдаты кальция и стронция, имеющие структуру шеелита. Твердофазным методом получены серии твердых растворов $(Ca/Sr)_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}V_yO_4$ ($0 < x \leq 0,66$, $0 < y \leq 0,1$), где Φ -вакансия. Синтез образцов проведен по стандартной керамической технологии с отжигом в две стадии при 773 и 973 К. Для определения границ областей существования твердых растворов и структурной аттестации образцов использовали метод РФА.

Граница области гомогенности твердых растворов $Ca_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}V_yO_4$ находится при $y \leq 0,05$ ($x=0$), твердых растворов $Sr_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}V_yO_4$ – при $y \leq 0,2$ ($x=0$) и $0 < x \leq 0,66$ ($0 < y \leq 1$). Согласно расчетам параметров элементарной ячейки, для образцов на основе $CaMoO_4$ наблюдается ее расширение, а для составов на основе $SrMoO_4$ – сжатие, что соответствует размерному соотношению радиусов катиона кальция или стронция к радиусу висмута.

Полученные твердые растворы на основе $CaMoO_4$ и $SrMoO_4$ при низкой концентрации висмута x кристаллизуются в структуре шеелита. При увеличении x наблюдается сверхструктурное упорядочение, связанное с селективным заселением атомами висмута одной из возможных A -позиций в ячейке. На рисунке 1 приведены фазовые диаграммы тройных систем $CaMoO_4 - BiVO_4 - Bi_2Mo_3O_{12}$ (а) и $SrMoO_4 - BiVO_4 - Bi_2Mo_3O_{12}$ (б).

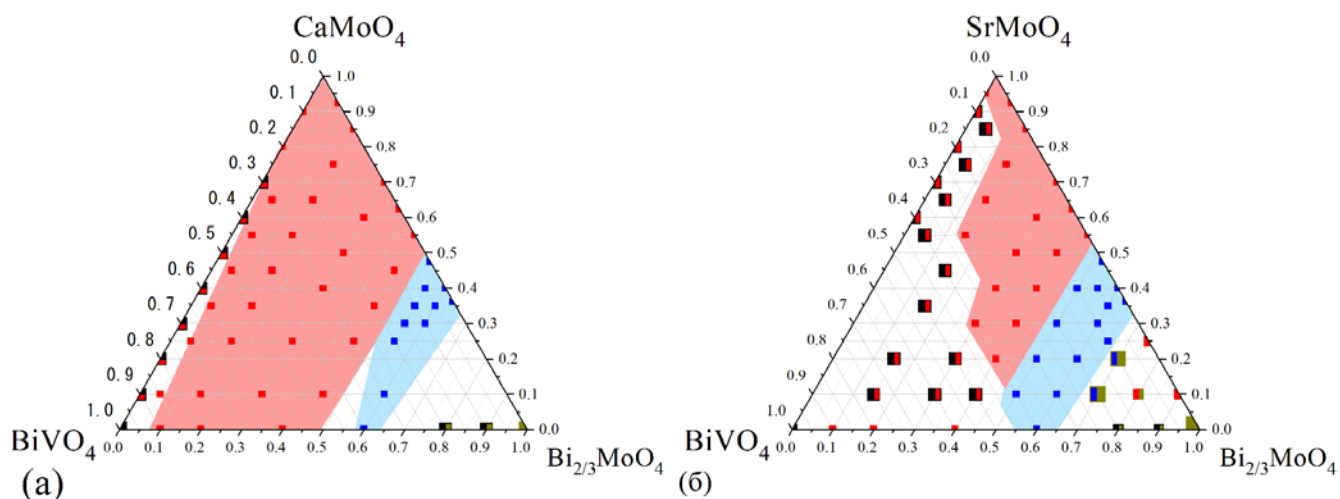


Рис. 1. Области твердых растворов со структурой шеелита (красный цвет), сверхструктурных твердых растворов типа шеелита (синий цвет) на фазовой диаграмме тройной системы CaMoO₄ – BiVO₄ – Bi₂Mo₃O₁₂ (а) и SrMoO₄ – BiVO₄ – Bi₂Mo₃O₁₂ (б)

Методом рамановской спектроскопии изучены структурные изменения твердых растворов при варьировании их состава. На рамановских спектрах всех образцов обнаружены полосы, соответствующие связи Mo-O. С ростом x наблюдается увеличение полуширины полос и появление новых линий, вызванных искажением молибден-кислородной подрешетки. Для составов на основе CaMoO₄, по сравнению с SrMoO₄, наблюдается меньшее искажение молибден-кислородной подрешетки, при этом тетраэдры MoO₄ в SrMoO₄ не испытывают значительных изменений при замещении ванадием, в отличие от CaMoO₄. Для сверхструктурных твердых растворов типа шеелита особых эффектов не наблюдается.

Методом Кубелки – Мунка для однофазных $(Ca/Sr)_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}V_xMo_{1-y}V_yO_4$ на основе спектров диффузного рассеяния рассчитана ширина запрещенной щели (E_g) кристаллов, уменьшающаяся с ростом концентрации висмута и ванадия в образцах. Уменьшение ширины запрещенной зоны может происходить за счет появления дополнительных зон бр-электронов Bi и модификации состояний 4d-электронов Mo, вызванных искажением полиэдров MoO₄.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что твердые растворы состава $(\text{Ca/Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{F}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ могут быть использованы в качестве фотокатализаторов для создания перспективных фотохимических реакторов из-за поглощения энергии как УФ, так и видимой части спектра. Уменьшение ширины запрещенной зоны коррелирует с повышением фотокаталитической активности $(\text{Ca/Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{F}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$ как катализаторов процесса окисления роданина В водном растворе при этом активность молибдатов кальция выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-73-10048.

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$

Соединение Fe_3Se_4 имеет слоистую моноклинную структуру (пространственная группа $I2/m$), ионы селена и железа занимают чередующиеся слои вдоль оси c , при этом в элементарной ячейке в каждом втором слое Fe возникают вакансии. Такая особенность кристаллической структуры приводит к тому, что магнитные моменты на атомах железа, ориентированные ферромагнитно в слое и антиферромагнитно в соседних слоях, оказываются нескомпенсированы. Ниже критической температуры, значение которой в литературе варьируется от 303 до 338 К, в соединении Fe_3Se_4 формируется дальний ферримагнитный порядок. Такое различие в значении температуры Нееля, вероятно, связано с отклонением от стехиометрии, поскольку данное соединение имеет довольно широкую область гомогенности (55,1–58,5 ат. % Se). Замещение железа другими 3d-элементами (M) приводит к существенным изменениям структуры и магнитных характеристик соединений $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ [1].

В данной работе представлены результаты исследования кристаллической структуры и физических свойств замещенных соединений $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$. Все соединения $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,5; 1$) были получены методом твердофазного синтеза при температуре 800 °С. Исследована кристаллическая структура с помощью рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Bruker D8 Advance), электросопротивление с помощью четырехзондового метода и поведение намагниченности в зависимости от величины магнитного поля и температуры с помощью измерений на вибромагнитометре Lake Shore VSM 7407.

Полученные соединения системы $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ кристаллизуются в моноклинной сингонии с пространственной группой $I2/m$. При замещении железа на никель до $x = 1$ наблюдается анизотропное изменение параметров кристаллической решетки.

Анализ температурных и полевых зависимостей намагниченности показал, что соединения $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,5; 1$), как и исходный Fe_3Se_4 являются ферромагнетиками. Однако, температура магнитного упорядочения при замещении железа никелем существенно снижается и составляет 220 К при $x = 0,5$ и 104 К при $x = 1$.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ для соединений $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Se}_4$ ($x = 0; 0,03; 0,05; 0,5; 1$) выше температуры магнитного упорядочения имеют вид, характерный для металлического типа проводимости, а значение ρ при комнатной температуре снижается на два порядка в сравнении со значением для исходного Fe_3Se_4 .

Список литературы

1. *Regnard J. R., Chappert J. Délocalisation des électrons 3d dans les composés semi-métalliques MFe_2Se_4 avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ // Le journal de physique. – 1973. – V. 34. – P. 721–731. <https://doi.org/10.1051/jphys:01973003408-9072100>.*

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0054).

З. А. Михайловская^{1,2}, А. В. Климова^{1,2}, Е. С. Буянова¹

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН

² Уральский федеральный университет

e-mail: zozoikina@mail.ru

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КАТИОНДЕФИЦИТНЫХ ВИСМУТЗАМЕЩЕННЫХ МОЛИБДАТОВ
СТРОНЦИЯ НА ПРИМЕРЕ ОКИСЛЕНИЯ РОДАМИНА В
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Молибдаты щелочноземельных металлов, отвечающие общей формуле ABO_4 и имеющие шеелитоподобную структуру, обладают широчайшим спектром физико-химических характеристик. Например, $SrMoO_4$ проявляет свойства фото- и электрофотокатализатора, люминофора и диэлектрика в широком частотном диапазоне, а также среднетемпературного кислородно-ионного проводника. Настоящая работа посвящена аттестации фотокаталитических свойств висмутзамещенных молибдатов стронция с общей формулой $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$. Порошки $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ были синтезированы по стандартной керамической технологии в диапазоне температур 650–925° С. Для определения фазового состава образцов на промежуточной и финальной стадии синтеза использовали метод рентгенофазового анализа. Выявлено, что образование твердых растворов на основе $SrMoO_4$, кристаллизующихся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $I4_1/a$), возможно, при $x \leq 0,15$, при больших x наблюдается сверхструктурное упорядочение, область гомогенности при этом ограничивается значением $x = 0,225$. Рассчитанные параметры элементарной ячейки соответствуют замещению меньшим (по сравнению со стронцием) ионом висмута. Структурные изменения в серии были изучены методом рамановской спектроскопии. Выявлено, что в обоих случаях на рамановских спектрах образцов присутствуют полосы, соответствующие Mo-O связи. С

ростом x наблюдается увеличение полуширины полос и появление новых линий, что вызвано искажением молибден-кислородной подрешетки. Для образцов со сверхструктурным упорядочением искаженность структуры несколько падает. Ширина запрещенной щели кристаллов была рассчитана из спектров диффузного рассеяния, для $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ наблюдается линейное уменьшение запрещенной щели с 4,25 до 3,27 эВ с уменьшением количества висмута, при $x = 0$ – 0,225 эВ. Такое значение запрещенной щели диэлектрика при максимальных x соответствует краю поглощения излучения 379 нм, т. е. образцы с большим содержанием висмута способны эффективно поглощать ближний УФ-свет. Поэтому для измерения фотокаталитических характеристик твердых растворов был выбран источник света с ультрафиолетовым спектром – модифицированная ртутная лампа. Так как для серии $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ величина запрещенной щели меняется линейно, а 96 % излучения источника света приходится на 365 нм, составы с малыми x ($<0,175$), поглощающие небольшую часть излучения, не рассматривались, анализ проведен для серии $x = 0,175$ – $0,225$.

Фотокаталитические свойства $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ исследованы на примере окисления родамина В (RhB) с содержанием 25 мг/л в водном растворе, в стационарном коаксиальном реакторе, с внешней водяной системой охлаждения, принудительным перемешивании аэрацией и температуре 38–40 °С, содержание катализатора – 1 г/л реакционной смеси, предварительная выдержка до облучения – 30 минут, предельное время эксперимента – 30 минут. Для изучения природы активных частиц в реакционную смесь добавляли поглотители радикалов в соответствующих концентрациях: оксалат аммония 0,002 моль/литр, трет-бутанол 0,01 моль/литр, аскорбиновую кислоту (0,05 моль/литр). Зависимости степени превращения от времени для $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ представляют собой кривые с насыщением. Максимальная степень превращения $\text{Sr}_{1-3x}\text{Vi}_{2x}\text{MoO}_4$ соответствует составу $x = 0,225$ и составляет 80 % через полчаса облучения, что больше, чем для аналогичных составов на основе молибдата кальция. Для оценки констант

скоростей реакции построены зависимости логарифма относительной концентрации RhB от времени, зависимости линейны, т. е. реакция имеет псевдопервый порядок. Рассчитаны константы скорости реакции для разных образцов, различающиеся между собой до двух раз. Для исследования механизма действия катализатора в реакционную смесь вводили поглотители радикалов и анализировали изменение вида спектров RhB. Обнаружено, что независимо от природы радикала реакции окисления идут без образования устойчивых полупродуктов, имеющих полосы поглощения в наблюдаемой области спектра. Для $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ предложен механизм действия их как фотокатализаторов, включающий в себя следующие стадии: адсорбция органического загрязнителя на поверхности; фотогенерация электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне; образование радикала $\cdot OH$, который является активным окисляющим агентом; окисление загрязнителя. Исследование влияния кислотности среды на процесс окисления показало, что оптимальный уровень pH составляет около 5, что соответствует значениям точек нулевого заряда и адсорбции нейтральной молекулы RhB. Циклическое использование фотокатализаторов показало некоторое снижение их активности после двух циклов, а затем полную воспроизводимость свойств в третьем цикле и далее. Низкая (ниже ПДК) концентрация молибдена и отсутствие ионов висмута и стронция в конечной водной фракции реакционной смеси позволяют рекомендовать использование $Sr_{1-3x}Bi_{2x}MoO_4$ в качестве катализатора для очистки сточных вод.

Работа выполнена в рамках госзадания ИГГ УрО РАН, тема АААА-А19-119071090011-5. Рамановские спектры были получены в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН, модернизация и развитие ЦКП «Геоаналитик» осуществляется при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 075-15-2021-680.

С. Н. Мозговых¹, Н. В. Селезнева¹, Н. В. Баранов^{1,2}

¹ Институт естественных наук и математики УрФУ

² Институт физики металлов УрО РАН

e-mail: stepan.mozgovykh@urfu.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗОЗАМЕЩЕННОГО Fe₇Se₈

В последние годы широко исследуются халькогениды переходных металлов со структурой типа NiAs в связи с большим разнообразием их физических свойств, которые проявляют сильную зависимость от состава, температуры, давления, а также от концентрации и распределения вакансий. Согласно данным предыдущих исследований, халькогениды железа типа Fe₇X₈ (X = S, Se) могут представлять интерес для применения в качестве анодов для литиевых и натриевых батарей, бифункциональных катализаторов для расщепления воды, композитов для хранения и транспортировки водорода. В ферромагнитном соединении Fe₇Se₈ обнаружен магнитокалорический эффект как в области низкотемпературного спин-переориентационного перехода ($T \sim 120$ K), так и при температуре перехода от магнитоупорядоченного к парамагнитному состоянию при $T_C \sim 450$ K. Изменение характера распределения катионных вакансий и замещение атомами других 3d-элементов в соединениях Fe₇X₈ вызывает существенные изменения свойств. Например, при замещении в соединениях Fe_{7-y}Ti_yX₈ катионов железа на атомы титана, которые по имеющимся данным не обладают магнитным моментом, происходит монотонное снижение температуры магнитного упорядочения, однако намагниченность и коэрцитивная сила изменяются немонотонно.

Учитывая необычный характер изменения магнитных состояний, в настоящей работе был выполнен синтез соединений Fe_{6,5}M_{0,5}Se₈ (M = Ti, Ni, Cu) и проведено исследование их кристаллической структуры, поведения

намагниченности и гистерезисных свойств на монокристаллических образцах с целью установления влияния замещающих элементов на магнитную анизотропию и гистерезисные свойства.

Монокристаллы $\text{Fe}_{6,5}\text{M}_{0,5}\text{Se}_8$, выращены модифицированным методом Бриджмена с использованием двойных вакуумированных кварцевых ампул. Аттестация образцов проводилась рентгенографическим методом. Измерения намагниченности проводились в магнитном поле до 17 kOe с помощью вибромагнетометра Lake Shore VSM 7407 в интервале от 80 до 550 K.

В качестве замещающих элементов выбраны элементы из начала и конца ряда 3d-металлов Ti, Ni и Cu. Установлено, что образцы $\text{Fe}_{6,5}\text{M}_{0,5}\text{Se}_8$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Ni}$) остаются в том же структурном типе NiAs и кристаллизуются в гексагональной сингонии (пространственная группа $P3_121$) с упорядочением вакансий. Однако замещение железа медью не приводит к образованию однородного твердого раствора; в образцах $\text{Fe}_{6,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Se}_8$ выявлено двухфазное состояние, в котором наряду с фазой типа Fe_7Se_8 наблюдается фаза Cu_2Se .

При замещении железа титаном в $\text{Fe}_{7-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ до $y = 0,5$ наблюдается рост параметров a и c , в то время как при замещении никелем происходит сильное уменьшение среднего межслоевого расстояния, а межатомные расстояния в плоскости изменяются незначительно.

Измерения магнитных свойств показали, что замещение железа в $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ титаном или никелем до $y = 0,5$, приводит к исчезновению низкотемпературного магнитного перехода типа «спиновая переориентация» и к значительному (до 40 %) уменьшению намагниченности. Кроме того, обнаружено, что в случае замещения никелем температура магнитного упорядочения падает на 30 K, тогда как при замещении титаном снижение T_C составило лишь около 5 K.

Учитывая, что как атомы титана, так и атомы никеля в этих системах не обладают магнитным моментом, а магнитный момент атомов Fe зависит от локального окружения, обнаруженные различия в поведении магнитных свойств могут быть связаны с различиями в деформациях решетки и в

распределении катионных вакансий при замещениях атомов железа атомами 3d-металлов разного сорта.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FEUZ-2020-0054).

А. Е. Пермякова¹, О. В. Русских¹, А. А. Остроушко¹

¹Уральский федеральный университет

e-mail: nastia2605permiakova@yandex.ru

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ПРОЦЕССОВ УСКОРЕННОГО
СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ
ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_3$ (M – щелочной металл Li-Cs)**

Катализаторы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: свыше 80 % всех химических процессов являются каталитическими. При этом из них около 90 % – это процессы, в которых реагирующие вещества находятся в виде газовой или жидкой фазы, а катализаторы – в виде пористых твердых тел. Протекающие каталитические реакции в этом случае относятся к явлению гетерогенного катализа. Гетерогенный катализ широко применяется в промышленности благодаря наиболее простым методам отделения катализаторов от реакционной смеси, возможности регулировать скорость процесса изменением состава и структуры активных центров и другими свойствами. Научно-исследовательские работы последнего времени направлены на усовершенствование существующих и разработку новых катализаторов и каталитических процессов. Перовскитоподобные сложные оксиды (СО), благодаря своим каталитическим свойствам, находят применение в различных областях техники в качестве компонентов каталитических систем, таких как терموкаталитические устройства для защиты атмосферы от токсичных выбросов. Манганиты лантана, допированные ионами щелочных металлов, представляют интерес в качестве каталитических материалов для окисления углеродсодержащих веществ. Благодаря их высокой каталитической активности становится возможным значительно снизить содержание металлов платиновой группы в реальном каталитическом устройстве, что в свою очередь

существенно снижает его стоимость и делает его более доступным. Условия синтеза сложных оксидов важны для обеспечения требуемых характеристик материалов, таких как каталитическая активность, стабильность в рабочих средах, устойчивость к процессам старения и т. д.

Сложные оксиды со структурой перовскита $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) были синтезированы методом пиролиза ПСК. В качестве исходных реагентов использовали нитраты соответствующих металлов и поливиниловый спирт или поливинилпирролидон. Для изучения влияния состава исходного прекурсора на характеристики процесса горения и свойства сложного оксидного материала готовили композиции, содержащие органический компонент в стехиометрическом соотношении ($\varphi = 1$), а также при его двукратном ($\varphi = 2$) и четырехкратном ($\varphi = 4$) избытке. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции. Кроме того, сложные оксиды были получены в нанесенном виде. В качестве субстрата использовался пеноникель (диаметр пор – 2–3 мм). Проводили предварительный обжиг пеноникеля при 550 °С для получения промежуточного слоя NiO, защищающего субстрат от деградации, обеспечивающего адгезию катализатора. Было изучено влияние состава ПСК на характеристики процессов горения (максимальную температуру, интенсивность образования термохимического заряда, состав пиролитических газов), структуру, каталитические свойства и устойчивость к процессам старения получаемых сложных оксидов. Максимальную температуру пиролиза измеряли в процессе синтеза с помощью пирометра (Testo 835, Германия). Измерение интенсивности генерирования заряда (разности потенциалов «прекурсор – земля») проводили путем нагрева исходного прекурсора на электрической плите (под воздействием ее электромагнитного поля), спиртовой горелке и при горении без подвода тепла от внешнего источника (т. е. без воздействия внешнего поля). Возникновение разности потенциалов приводит к взаимному отталкиванию наночастиц (20–100 нм), влияет на формирование морфологии

как самих частиц и их размеров, удельную поверхность, так и на возможность образования более плотного контакта с частицами сажи. Более интенсивно генерирование зарядов положительного знака происходило под действием электромагнитного поля, облегчающего, в частности эмиссию электронов наночастицами и образование уносимых ионизированных молекулярных частиц. Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, CuK α), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр. гр. *R-3c*), морфологию – электронным микроскопом AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатором TRISTAR 3020 (Micromeritics). Исследована каталитическая активность в реакции окисления сажи из турбодвигателей кислородом воздуха (гравиметрический метод) в диапазоне температур 200–450 °С. Обеспечивался плотный контакт сажи с катализатором (соотношение 1/4). Введение ионов щелочного металла повышает каталитическую активность манганита лантана. Обнаружена корреляция зависимостей каталитической активности и термической устойчивости карбонатов щелочных металлов от их ионного радиуса, что может указывать на механизм каталитического окисления сажи через образование неустойчивых карбонат-подобных комплексов. Изучено влияние органического компонента, входящего в состав ПСК, и параметра ϕ . При нанесении сложных оксидов на пеноникель, каталитические свойства повышаются. Проведено ускоренное старение катализаторов путем отжига при температуре 1150 или 900 °С во влажной атмосфере, моделирующее длительную эксплуатацию. Изучено влияние процессов старения на структуру и каталитические свойства манганитов лантана, допированных щелочными металлами. Исследованы каталитические свойства сложных оксидов при циклическом проведении процесса окисления «реальной» сажи кислородом воздуха с промежуточной регенерацией катализатора при 650 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ – грант № 22-23-00718.

Д. С. Русакова¹, Е. Г. Калинина¹, Е. Ю. Пикалова^{1,2}

¹ Институт электрофизики УрО РАН

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: r.dasha.ds@yandex.ru

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ СУСПЕНЗИЙ МИКРОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА НА ОСНОВЕ ЦЕРАТА БАРИЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ БАРЬЕРНЫХ СЛОЕВ НА НЕСУЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ТОТЭ

Применение барьерных слоев на основе церата бария, нанесенных на МІЕС-электролит со смешанной электронной и ионной проводимостью, позволяет повысить энергоэффективность ячеек ТОТЭ за счет блокирования электронного тока утечки в МІЕС-электролите, который возникает в электролитах на основе диоксида церия в восстановительных условиях. В настоящей работе рассматривается комплекс вопросов, связанных с технологией электрофоретического осаждения (ЭФО) из суспензии микроразмерного порошка $\text{BaCe}_{0,8}\text{Sm}_{0,19}\text{Cu}_{0,01}\text{O}_3$ (BCSCuO) на несущую плотную подложку твердого электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC). Основной проблемой осуществления ЭФО на плотную подложку SDC является отсутствие электрической проводимости подложки в условиях проведения процесса осаждения. Цель настоящей работы заключалась в проведении исследования различных методов создания проводящего подслоя на поверхности подложки SDC, а именно, нанесение пористого слоя мелкодисперсной платины, а также синтез проводящей полимерной пленки полипиррола (PPy) на поверхности подложки. Были рассмотрены особенности приготовления суспензии порошка BCSCuO для осуществления стабильного процесса ЭФО: исследована кинетика дезагрегации, дисперсный состав, электрокинетический потенциал, а также влияние добавки йода в суспензию на

эти параметры.

Синтез электролита BCSCuO проводили цитратно-нитратным методом, используя в качестве исходных компонентов BaCO₃ (99,2 масс.%), Ce(NO₃)₃·6H₂O (99,9 масс.%), Sm(NO₃)₃·6H₂O (99,0 масс.%) и CuO (99,0 масс.%). По данным РФА, порошковый материал BCSCuO являлся однофазным и характеризовался орторомбической структурой с пространственной группой *Pnma* (62) и параметрами решетки $a = 6,2305(9) \text{ \AA}$, $b = 8,8010(14) \text{ \AA}$, $c = 6,22681(11) \text{ \AA}$ (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Япония). Удельная поверхность порошка BCSCuO определена методом БЭТ и составила 6,3 м²/г (СОРБИ N 4.1, Мета, Россия). Несущая плотная подложка SDC была сформирована методом полусухого прессования из микроразмерного порошка, синтезированного по двухстадийной керамической технологии, и спечена при температуре 1600 °С, 3 ч. Рассчитанная геометрическая плотность электролитных подложек SDC составляла 97–98 % от теоретической. Суспензию на основе порошка BCSCuO концентрацией 10 г/л в смешанной дисперсионной среде изопропанол/ацетилацетон (70/30 об. %) готовили по навеске сухого порошка, обрабатывали ультразвуком в течение 5–125 мин (ультразвуковая ванна УЗВ-13/150-ТН, Россия). Поскольку из исходной суспензии процесс ЭФО не осуществлялся, в суспензию была проведена добавка молекулярного йода в количестве 0,4 г/л, что позволило проводить стабильный процесс осаждения. Методом динамического рассеяния света (ZetaPlus, Brookhaven Instruments Corporation, США) было выполнено определение дисперсного состава агрегатов частиц в суспензии порошка BCSCuO. Эффективный гидродинамический диаметр агрегатов d_{eff} в суспензии уменьшался с начального значения 1179 нм до финального значения 900 нм при времени ультразвуковой обработки (УЗО) 125 мин. Значение d_{eff} в суспензии с добавкой 0,4 г/л йода после 125 мин УЗО составило 871 нм. Показано, что распределение агрегатов в суспензии по размерам после УЗО в течение 125 мин является мономодальным: средний размер агрегатов основной фракции и их доля составили 1058 нм (70 %). Добавление йода в суспензию существенно не

сказалось на фракционном составе суспензии. Измерения дзета-потенциала в суспензии порошка BCSCuO проводили методом электроакустического анализа (DT-300, Dispersion Technology, США), значения ζ -потенциала и pH составили +11 мВ (pH = 4,3). Добавление йода не оказало влияния на значение дзета-потенциала, однако pH сместился в более кислую сторону и составил 3,7. Были проведены исследования влияния режимов ЭФО на модельном электроде (Ni-фольга) для получения сплошных пленок необходимой толщины, без наличия трещин и пор. Получены зависимости осажденной массы от времени при фиксированном напряжении 80 В и от напряжения в диапазоне 20–80 В при фиксированном времени осаждения 1 мин. Полученные зависимости характеризовались некоторой нелинейностью. По данным СЭМ (JSM-6390 LA, JEOL, Япония), было установлено, что неспеченное покрытие BCSCuO является сплошным и не содержит трещин, состоит из крупных частиц неправильной формы размером 1–4 мкм, что соответствует морфологии исходного порошка. На несущих подложках SDC был сформирован подслоя Pt, состоящий из частиц размером 2–3 мкм, на который методом циклического ЭФО был нанесен слой BCSCuO и спечен при температуре 1500 °С, 3 ч. В результате спекания было получено плотное покрытие BCSCuO толщиной 17,6 мкм с размерами зерен до 10 мкм. По данным EDX-анализа состав покрытия соответствовал номинальному для электролита BCSCuO. Было показано, что применение подслоя Pt позволяет проводить многократные циклы осаждение-спекания при однократном первоначальном нанесении проводящего подслоя.

Был исследован другой вариант формирования проводящего подслоя на подложке SDC, а именно, на поверхности подложки проводили синтез PPy методом химической полимеризации пиррола в водном растворе окислителя – персульфата аммония, допанта – натриевой соли пара-толуолсульфокислоты, а также мономера пиррола. На поверхности подложки SDC с проводящей пленкой PPy было проведено ЭФО слоя электролита BCSCuO. В результате спекания при температуре 1530 °С, 5 ч получено плотное покрытие BCSCuO

толщиной 18,3 мкм. Показано, что применение как подслоя мелкодисперсной Pt, так и проводящего полимера PPy может быть эффективно применено в технологии ЭФО при формировании барьерных слоев BCSCuO на несущих плотных подложках МІЕС-электролита SDC при создании ячеек ТОТЭ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00066, <https://rscf.ru/project/22-23-00066/>.

ИНДУЦИРОВАННАЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ДЕГРАДАЦИЯ ОТДЕЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (СКРС) часто используется для изучения электродных материалов литий-ионных аккумуляторов. Однако использование данного метода осложняется индуцированной лазерным излучением деградацией, которая приводит к структурным изменениям материалов. Данные эффекты усложняют интерпретацию полученных результатов и потому должны быть изучены.

Среди электродных материалов наиболее интересным объектом является LiFePO_4 (LFP) со структурой оливина. LFP – один из самых популярных катодных материалов на сегодняшний день, характеризуется информативным СКРС спектром, производится в форме порошка, а также является прозрачным.

В рамках работы были проведены СКРС измерения отдельных частиц LFP микронного размера на кремниевой подложке. В итоге были обнаружены ранее неописанные в литературе параметры кинетики и продукты декомпозиции. СКРС картирования показали неоднородное фазовое распределение продуктов деградации внутри частиц. Анализ параметров спектров КР частиц при длительном воздействии лазерного излучения не выявил их нагрева.

Полученные результаты могут быть полезны для изучения термической стабильности LFP или для понимания кинетики деградации LFP при электрохимическом циклировании.

А. В. Тимчук^{1,2}, Е. Б. Шуваева², В. И. Альмяшев^{2,3,4}

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»

² ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова»

³ СПбГЭТУ «ЛЭТИ»

⁴ ИХС РАН

e-mail: tricktimy@yandex.ru

СИНТЕЗ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $GdAlO_3-Al_2O_3$ ЭВТЕКТИКИ МЕТОДОМ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКИ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ

Доклад посвящен способу получения направленно-отвержденной эвтектики $GdAlO_3/\alpha-Al_2O_3$ методом индукционной плавки в холодном тигле для использования ее в качестве керамического сцинтилляционного материала.

Актуальность создания новых сцинтилляционных материалов связана с необходимостью расширения порогов детектирования, увеличения пространственного разрешения, обеспечения работоспособности в широком диапазоне температур, условиях повышенной радиационной нагрузки и агрессивной среды, в которых классические сцинтилляционные материалы быстро теряют свои эксплуатационные свойства.

Сцинтилляционный материал на основе эвтектики $GdAlO_3/\alpha-Al_2O_3$ представляет интерес в первую очередь благодаря своей микроструктуре, близкой по свойствам к оптическому волокну. В волокнах с разделенными фазами субмикронного диаметра испускаемые фотоны переносятся строго вдоль нитей сцинтиллятора $GdAlO_3(GAP)$, благодаря чему может быть достигнуто высокое пространственное разрешение сигнала. Такой сцинтиллятор может найти применение в томографах и других системах рентгеновской визуализации высокого разрешения. Также достоинствами

данного материала является негигроскопичность, короткое время затухания, отличные механические свойства и термическая устойчивость [1].

Сцинтиллятор на основе GAP/Al_2O_3 также позволяет отказаться от применения оптоволоконных пластин в детекторах (рис. 1) и сам достаточно эффективно поглощает рентгеновское излучение, защищая ПЗС-матрицу.

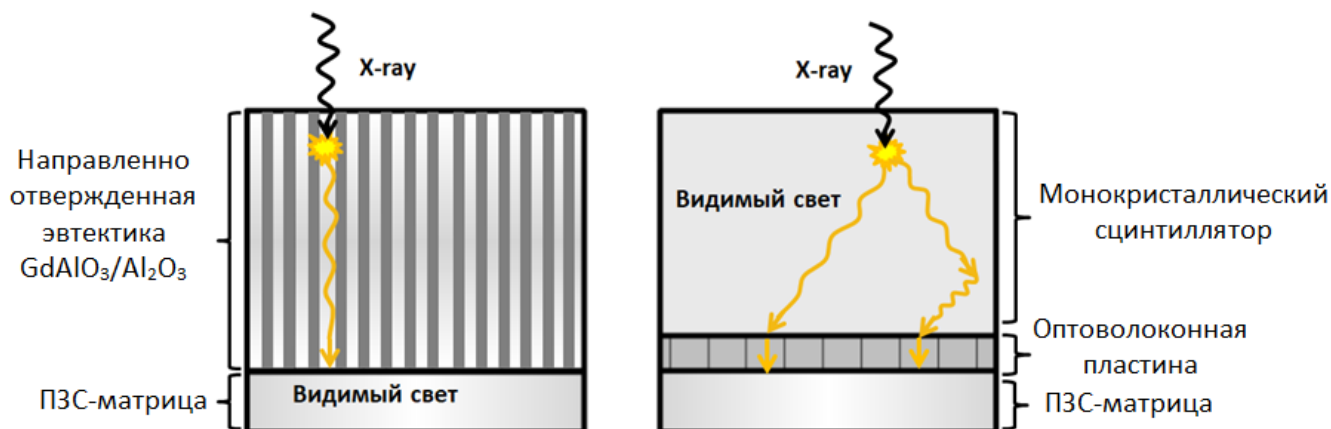


Рис. 1. Сравнение датчика на основе GAP/Al_2O_3 и классического датчика

Единственным описанным на данный момент методом получения данного сцинтиллятора в виде направленно отвержденной эвтектики является метод микровытягивания [1]. Данный способ направленного выращивания кристалла сцинтиллятора заключается в вытягивании расплава через микроотверстие в дне тугоплавкого тигля.

Предлагаемый вариант синтеза керамического сцинтиллятора на основе направленно отвержденной эвтектики $GdAlO_3:Ce^{3+}/\alpha-Al_2O_3$ был проведен методом индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Материал был допирован ионами Ce^{3+} в качестве активных центров люминесценции. Направленная кристаллизация расплава эвтектического состава производилось медленным выдвиганием холодного тигля с расплавом из индуктора. Ниже приведены вид поверхности расплава в процессе формирования ванны расплава и вытяжки, а также вид полученного слитка (рис. 2).

Полученный материал проанализирован методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Проанализирована микроструктура материала.

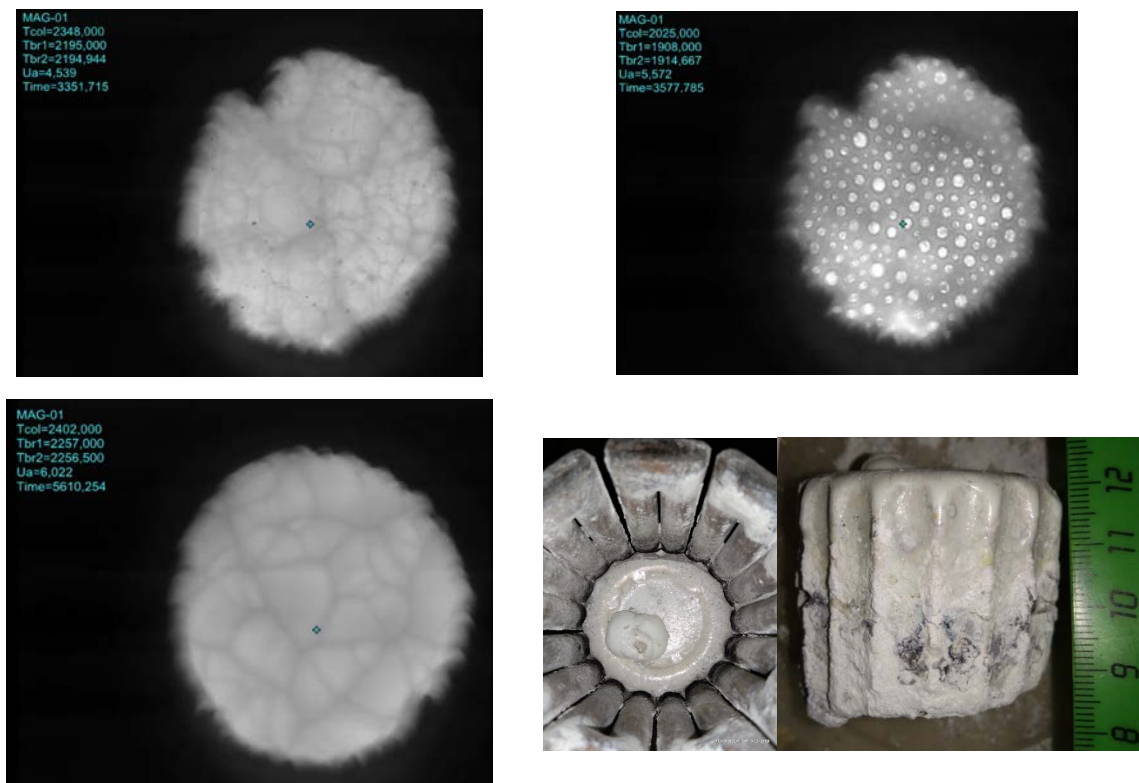


Рис. 2. Вид поверхности ванны расплава и полученного в эксперименте MAG-01 слитка

На основании анализа микроструктуры сделан вывод о перспективности использования полученного материала в качестве сцинтиллятора с высоким пространственным разрешением.

Список литературы

1. *Ohashi Y.* Submicron-diameter phase-separated scintillator fibers for high-resolution X-ray imaging / Y. Ohashi, N. Yasui, Y. Yokota et al. // *Applied Physics Letters*. – 2013. – V. 102. – № 5. – P. 051907. <https://doi.org/10.1063/1.4790295>.

Авторы выражают благодарность администрации ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» за поддержку работы, коллективу отдела исследований тяжелых аварий ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» за помощь в проведении синтеза и куратору инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ) Даниловичу Д. П. за предоставление возможности использования аналитической базы.

Н. С. Упорова¹, С. А. Упоров²

¹ Институт геологии и геохимии УрО РАН

² Институт металлургии УрО РАН

e-mail: nuporova84@gmail.com

СОЗДАНИЕ НОВЫХ МАГНИТНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ХЛАДАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОБЪЕМНО-АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Магнитное охлаждение – одна из современных экологически чистых технологий, развитие которой требует поиска новых функциональных материалов. Магнитное охлаждение на основе магнитокалорического эффекта (МКЭ) – очень многообещающая альтернатива сжатию пара, которая лежит в основе традиционных холодильных систем [1]. Таким образом, важной задачей в этой области является поиск новых хладагентов с улучшенными магнитокалорическими характеристиками. Металлические стекла на основе Gd являются многообещающими кандидатами на роль твердотельных хладагентов, но их магнитные свойства все еще далеки от оптимальных. Недавние исследования показали, что аморфные сплавы на основе Gd являются очень привлекательными кандидатами для этих целей [2].

Магнитное охлаждение на основе магнитокалорического эффекта (МКЭ) является очень перспективной технологией охлаждения, которая позволяет создавать экологически чистые устройства с увеличенным сроком службы и высокой надежностью. Эта технология успешно используется в ультранизких температурах криогенных приложений. Чтобы стать серьезной альтернативой наиболее распространенным парокомпрессионным холодильным устройствам (обычным газовым компрессорам) и заменить их в ближайшем будущем, магнитные системы охлаждения требуют материалов с улучшенными магнитокалорическими свойствами. Такие материалы должны демонстрировать значительные изменения температуры при умеренном магнитном поле,

создаваемом постоянными магнитами; обычно это меньше чем 2Т.

Цель настоящей работы – изучить влияние одновременного замещения Gd на Sc и Co на Ni на стеклообразующую способность, термическую стабильность, структуру, магнитные и магнитокалорические свойства объемно-аморфных сплавов на основе гадолиния Gd-Sc-Co-Ni-Al.

Путем электродугового сплавления и последующего вакуумного литья в медную изложницу были получены восемь образцов быстрозакаленных сплавов $(Gd_xSc_y)_{60}(Co_xNi_y)_{25}Al_{15}$ при различных соотношениях переходных элементов x/y . Быстрозакаленные сплавы получены электродуговым плавлением из исходных металлов чистотой более 99,9 мас.% и последующим вакуумным литьем в медную изложницу (электродуговая печь Centorr 5SA со специальным устройством для закалки расплава). Закаленные стержни диаметром 3 мм демонстрируют полностью стекловидную структуру. Анализ процессов кристаллизации образцов с номинальной толщиной в 1 мм проведен методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (анализатор NETZSCH STA 409, ток очищенного аргона, скорости сканирования 10, 15, 20 К/мин). Из полученных термограмм, снятых при различных скоростях сканирования, оценены температуры стеклования (T_g), кристаллизации (T_x1), начала и конца плавления (T_m , T_l).

Магнитные характеристики изучены на вибрационном магнитометре Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI и оригинальной экспериментальной установке, основанной на методе Фарадея. Магнитные измерения показывают, что выше точек Кюри все образцы являются парамагнетиками. Измеренная намагниченность при приложенном магнитном поле 100 Э показывает, что все стекла представляют собой сверхмягкие ферромагнитные материалы, коэрцитивная сила которых при 4 К не превышает 10 Э.

Рассчитанные магнитокалорические параметры для стекол демонстрируют превосходные характеристики, в том числе отличную относительную мощность охлаждения (RCP), которая значительно лучше, чем у стекол на основе Gd с аналогичным химическим составом.

Частичное замещение химически подобных элементов в сплаве может усилить его стеклообразующую способность для изготовления новых объемноаморфных сплавов Gd-Sc-Co-Ni-Al. Учитывая сплав $Gd_{60}Al_{15}Co_{25}$ в качестве базовой системы, мы частично заменили Gd на Sc и Co на Ni. В результате мы синтезировали серию сплавов с исключительной GFA. Полученные сплавы обнаруживают полностью аморфную структуру литых образцов, что позволяет оценить нижнюю границу их критического диаметра в 10 мм. Помимо высокой стеклообразующей способности, объемно-аморфные сплавы демонстрируют отличную охлаждающую мощность, которая значительно лучше, чем у стекол на основе Gd с аналогичным химическим составом. Наши результаты открывают перспективы использования замены элементов для производства новых объемно-аморфных сплавов с исключительными свойствами.

Список литературы

1. *Pecharsky V. K., Cui J., Johnson D. D. (Magneto)caloric refrigeration: is there light at the end of the tunnel? // Phil. Trans. Math. Phys. Eng. Sci. – 2016. – V. 374 (2074) – Article 20150305, DOI:10.1098/rsta.2015.0305.*
2. *Improving the refrigeration capacity of Gd-rich wires through Fe-doping/ J. Liu, Q. Wang et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 711. – P. 71–76. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.03.363. ISSN 0925–8388.*

Работа выполнена при поддержке темы государственного задания ИГТ УрО РАН 0316-2019-0004.

ULTRASONIC AND STEAM EXFOLIATION OF g-C₃N₄ NANOPOWDERS

Currently, hydrogen technology is one of the most discussed topics in the energy sector. The active usage of fossil energy sources (coal, oil and gas) inevitably leads to an increase in the greenhouse effect, and, as a result, climate change. Abstention from burning fuels in order to reduce the carbon footprint can be achieved by alternative energy sources obtained using low-carbon technologies. The use of wind turbines and solar panels cannot fully cope with this task due to the difficulties with long-term storage of the energy received. Therefore, the use of hydrogen today seems to be the only universal way to overcome problems that cannot be solved with the help of other renewable energy sources. It is possible to produce green hydrogen using electrolysis of water, as well as photocatalytic reforming of water, however, due to the lack of effective catalytic materials, this method has not yet received industrial application. Therefore, the search and development of environmentally friendly and highly efficient catalysts is an urgent and important task.

Graphite-like carbon nitride (g-C₃N₄) is widely known as an effective bifunctional catalytic material for photo- and electrocatalytic hydrogen production processes. It does not contain rare or noble elements in its composition, it is easily synthesized by thermolysis of nitrogen-rich precursors (melamine, urea, thiourea, dicyandiamide, etc.). The catalytic efficiency of g-C₃N₄ can be increased by modifying the morphology of its 2D nanocrystals and reducing their aggregation. Exfoliation of graphite-like carbon nitride makes it possible to obtain g-C₃N₄ monolayers, which leads to a significant increase in the specific surface area. The specific surface area is an important characteristic of catalytic materials, since it determines the specific amount of active sites on the g-C₃N₄ surface.

At present, methods of thermal, chemical, and electrochemical exfoliation are known, but template synthesis remains the most effective way to increase the specific surface area of g-C₃N₄. The use of a template makes it possible to obtain developed macroporous structures, but additional washing stage is necessary.

Therefore, this work is aimed at developing simple and effective method for the exfoliation of graphite-like carbon nitride (g-C₃N₄) nanopowders, as well as studying the structural features of exfoliation products in order to determine the prospects for their practical use as the basis for effective and affordable photo- and electrocatalytic materials.

Initial graphite-like carbon nitride was obtained by thermal treatment of urea at 550°C in air for 2 hours.

Two ways were used to carry out exfoliation process:

1. Using alternating ultrasonic and thermal treatments of the initial g-C₃N₄ nanopowder.
2. Using steam treatment of initial g-C₃N₄ nanopowder.

The phase composition of the synthesized products was determined by X-ray diffractometry, the morphology was analyzed by scanning electron microscopy, specific surface area and porosity were determined by low-temperature nitrogen adsorption-desorption, and diffusion reflection spectroscopy was used to evaluate the band gap.

As a result of the synthesis, a pale-yellow powder was obtained, the X-ray diffraction pattern of which corresponded to graphite-like carbon nitride. It was shown that ultrasonic exfoliation of the initial powder of graphite-like carbon nitride led to a decrease in the band gap from 2.93 eV to 2.85 eV and an increase in the specific surface area from 58.6 m²/g to 136.7 m²/g. The exfoliation of the initial powder using steam reforming was carried out at 400°C. The band gap of the obtained nanocrystalline graphite-like carbon nitride was 3.06 eV, and the specific surface area increased to 156.6 m²/g.

An increase in the specific surface area of the catalytic material and a shift of the absorption band edge to the visible region allows us to conclude that g-C₃N₄

exfoliated by the proposed methods can be considered as a promising basis for photo- and electrocatalytic materials.

Acknowledgments. This work was supported by the Russian Science Foundation (project No 21-73-10070).

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТЕПЕНЬ НАБУХАНИЯ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Полимерные электролиты являются перспективным материалом для создание новых литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с низкой пожароопасностью и расширенным диапазоном рабочих температур $-40\dots+80$ °С, подходящих для использования в электромобилях.

Целью данной работы являлась характеристика термодинамики и кинетики процесса поглощения литированной и протонированной формы мембраны Нафион различных растворителей и их смесей.

Химическое замещение подвижных протонов мембраны на ионы лития осуществлялось путем выдержки образцов в водном растворе LiOH. Зависимость степени набухания протонированной и литированной формы Нафиона от температуры была получена методом гравиметрии пленок, пластифицированных водой, этиленкарбонатом, сульфоланом и их смесью.

По данным кинетики набухания было оценено время релаксации процесса поглощения этиленкарбоната мембраной Li⁺-Нафион в зависимости от температуры.

Концентрационная зависимость энтальпии взаимодействия воды и порошка Нафиона, полученного методом криогенного измельчения, была получена методом микрокалориметрии.

Было установлено, что при увеличении температуры способность к набуханию мембраны Нафион увеличивается независимо от природы

растворителя. Время релаксации процесса поглощения этиленкарбоната составило 30 часов. Установлен вид зависимости энтальпии взаимодействия H^+ -Нафiona с водой, характерный для стеклообразных полимеров.

О. В. Меркулов¹, А. А. Марков², И. В. Шамсутов³

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН

² Институт химии твердого тела УрО РАН

³ Уральский федеральный университет

e-mail: shamsutovivan@mail.ru

РАЗРАБОТКА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ С ПРЯМЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СОЕДИНЕНИЕМ

Объектами исследования являются сложные оксиды на основе $\text{Ca}_{2,7}\text{V}_{10,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$. Цель исследования – разработка термоэлектрических элементов на основе оксидов с прямым электрическим соединением, предназначенных для высокотемпературных устройств по термоэлектрической конверсии.

Кобальтит $\text{Ca}_{2,7}\text{V}_{10,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и манганит $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$ синтезированы глицин-нитратным и твердофазным методами, соответственно. Порошковая рентгеновская дифракция использовалась для контроля фазового состава образцов. Измерены электропроводность и коэффициент Зеебека в зависимости от температуры на воздухе в диапазоне 50–900 °С. Оценена термоэлектрическая эффективность оксидов. Изготовлены термоэлектрические элементы на основе синтезированных оксидов, а также элементы с прямым электрическим соединением.

Получена карта распределения катионов и определен фазовый состав в элементе с прямым электрическим соединением. Для тестирования термоэлектрических элементов разработан и изготовлен высокотемпературный термоэлектрический генератор трубчатой конструкции.

На основании полученных экспериментальных и теоретических данных сделан вывод о потенциале применения термоэлектрических элементов на

основе $\text{Ca}_{2,7}\text{V}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ и $\text{CaMn}_{0,95}\text{Ta}_{0,05}\text{O}_3$ в устройствах по конверсии тепловой энергии в электрическую.

Грант Президента Российской Федерации МК – 4182.2021.1.3

Научное издание

Электронное сетевое издание

XXXI Зимней школы по химии твердого тела

Материалы

Ответственный за выпуск
Буянова Елена Станиславовна
Корректор Крамаревская Е. Е.

Оригинал-макет Буяновой Е. С.

Подписано 04.04.2022
Объем данных 2,66 Мб

Издательство Уральского университета
620000 Екатеринбург-83, ул. Тургенева, 4