

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

XXXII Зимняя школа по химии твердого тела

Материалы



Екатеринбург

7–10 февраля 2023 года

Екатеринбург

Издательство Уральского университета

2023

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

XXXII Зимняя школа по химии твердого тела. Екатеринбург, 7–10 февраля
З-62 2023 г. : материалы / Уральский федеральный университет, Институт есте-
ственных наук и математики ; Уральское отделение Российской академии наук. –
Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. – 97 с. : ил. – ISBN 978-5-7996-3650-0 –
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 работни-
кам вузов и институтов Академии наук.

УДК 544.2(063)
ББК 24.5я43

ISBN 978-5-7996-3650-0

© Уральский федеральный университет, 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Материалы лекций ведущих ученых	7
<i>Альмяшева О. В.</i> «Мягкая» химия – синтез «низкоэнтальпийных» фаз	8
<i>Бушкова О. В.</i> Литий-ионные и пост-литий-ионные аккумуляторы	10
<i>Волегов А. С.</i> Химия и магнетизм	12
<i>Ильина Е. А.</i> Физико-химические основы создания литиевых и литий-ионных химических источников тока	14
<i>Пелегов Д. В.</i> Рост рынка электромобилей и проблемы, которые он ставит перед промышленностью и исследователями	17
<i>Цветков Д. С., Иванов И. Л., Малышкин Д. А., Цветкова Н. С., Серeda В. В., Зуев А. Ю.</i> Термодинамика кислородного обмена и химия дефектов оксидных материалов	19
Материалы молодежной секции	21
<i>Акулов Д. А., Калинин М. О., Абашев Р. М., Сюрдо А. И., Келлерман Д. Г.</i> Новые термолюминесцентные материалы на основе литий-магниевых фторфосфатов	22
<i>Бастрон И. А., Волкова Н. Е., Черепанов В. А.</i> Кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложнооксидного соединения $Dy_{0,4}Ba_{0,6}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$	25
<i>Богданова Л. И., Щанова Ю. В.</i> Определение кристаллографической ориентации алмаза методом спектроскопии комбинационного рассеяния света	27
<i>Гусева Е. М., Филонова Е. А.</i> Апробация твердых растворов $La_{2-x}Sm_xNiO_{4+\delta}$ в качестве катодов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов	30

<i>Давлетшина А. А., Замятин Д. А.</i> Законы микродвойникования циркона ($ZrSiO_4$) в условиях высоких ударных давлений по данным дифракции отраженных электронов (EBSD-SEM)	33
<i>Давыдова М. В., Волкова Н. Е., Черепанов В. А.</i> Исследование фазовых равновесий в системе Pr-Ba-Fe-O при 1100 °С на воздухе	36
<i>Долгих И. Ю., Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Пестов А. В.</i> Селективность сорбции ионов серебра (I) сульфозетилованным аминотетраметилполистиролом	39
<i>Завьялов М. А., Леонидов И. А., Марков А. А., Меркулов О. В., Шалаева Е. В., Никитин С. С., Ципис Е. В., Патракев М. В.</i> Структурные особенности и равновесие дефектов в $PrBa_{1-x}Sr_xFe_2O_{6-\delta}$	42
<i>Закирьянов П. О., Иванов И. Л.</i> Кристаллическая структура $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ ($x = 0,4; 0,6$)	45
<i>Иванова А. С., Филонова Е. А.</i> Влияние технологии изготовления катода $Pr_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,6}Cu_{0,4}O_{4+\delta}$ на его электрохимическую активность	47
<i>Климова А. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С.</i> Исследование физико-химических свойств твердых растворов типа шеелита на основе $AMoO_4$, замещенных висмутом и ванадием	50
<i>Комарова В. А., Мозговых С. Н., Шерокалова Е. М., Селезнева Н. В.</i> вращательный магнитокалорический эффект в монокристалле $Fe_{6,85}Se_8$	53
<i>Мазурин М. О.</i> Перовскитная фотовольтаика: векторы развития и подводные камни	55
<i>Меленцова А. А., Липина О. А., Чуфаров А. Ю., Тютюнник А. П., Зубков В. Г.</i> Микроволновый синтез оливинов $NaYb_{1-x}Er_xGeO_4$, $NaY_{1-y}Yb_{3y/4}Er_{y/4}GeO_4$ и их спектрально-люминесцентные свойства	58
<i>Михалевский Г. Б., Замятин Д. А.</i> Спектроскопия комбинационного рассеяния света и катодолюминесценция минерала циркона ($ZrSiO_4$) и его полиморфа со структурой шеелита (кратер Кара, Урал)	61
<i>Никитина М. М., Лакиза Н. В., Терзиян Т. В.</i> Альгинат натрия – уникальный природный полисахарид и его применение	64

- Пермякова А. Е., Русских О. В., Остроушко А. А.* Влияние процессов старения на каталитические свойства перовскитов на основе манганита лантана 66
- Протасова Е. И., Потапова О. С., Мазурин М. О., Цветков Д. С.* Синтез и исследование структуры многослойных хлоридов свинца-метиламмония-бутиламмония 69
- Разгуляева В. М., Леонидова О. Н.* перенос ионов натрия в двойных ванадатах $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$, где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$ 72
- Рыжов Д. А., Меркулов О. В.* Разработка кислородных аккумуляторов $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ba}$) для генерации водорода в процессах химического циклирования 74
- Созыкин Н. Е., Протасова Е. И., Потапова О. С., Мазурин М. О., Цветков Д. С.* Термодинамика образования гидрохлоридов ряда ω -аминокислот 77
- Соломахина Е. Е.* Сложные оксиды, образующиеся в системе $\text{Pr} - \text{Ca} - \text{Ni} - \text{O}$ при 1100°C 79
- Суханов К. С., Гилев А. Р., Киселев Е. А., Черепанов В. А.* Допированные никелаты лантана как катодные материалы для ТОТЭ 81
- Трушников А. А., Волкова Н. Е., Головачев И. Б.* Изучение структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1-0,9$) 83
- Упорова А. М., Деева Ю. А., Чупахина Т. И., Янченко М. Ю.* Слоистые оксиды типа Раддлесдена-Поппера в качестве фотокатализаторов 86
- Хрусталева М. А., Кошкина А. А., Ярославцева Т. В., Бушкова О. В.* Боратное покрытие для стабилизации электрохимического поведения литий-марганцевой шпинели 88
- Чебыкин Н. С., Замятин Д. А.* Изменение химического состава минерала титанита (CaTiSiO_5) в условиях высоких ударных давлений (метеоритный кратер Кара, Урал) 91

Черемисина П. В., Абакумова Е. В., Бедарькова А. О., Тарасова Н. А., Анимица И. Е. Протонный транспорт в изовалентно-допированных $\text{BaLa}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{InO}_4$ (M=Nd, Gd) и $\text{BaLaIn}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{O}_4$ (M=Sc, Y) 94

Шамсутов И. В., Меркулов О. В., Марков А. А. Оксидный термоэлектрический π -элемент с композитным соединением, полученный методом гидростатического прессования 96

МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ ВЕДУЩИХ УЧЕНЫХ

О. В. Альмяшева

Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет

«ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

e-mail: almjasheva@mail.ru

«МЯГКАЯ» ХИМИЯ – СИНТЕЗ «НИЗКОЭНТАЛЬПИЙНЫХ» ФАЗ

Проанализирован вклад энтропийной составляющей при оценке возможности протекания процессов фазообразования при температурах ниже температуры плавления двумерной неавтономной фазы. Показано, что при $T_{\text{процесса}} < T_{\text{m2D}}$ возможность протекания процесса определяется в большой степени кинетическими факторами и энтальпийной составляющей энергии Гиббса.

Методы синтеза, обеспечивающие возможность реализации процессов фазообразования при температурах ниже T_{m2D} , относятся к группе методов «мягкой химии», отличительной особенностью которых является наличие подвижной среды, способствующей массопереносу и установлению равновесия между твердофазными компонентами системы. К таким методам, в частности, можно отнести различные вариации метода осаждения из растворов, золь-гель процессы, процессы в гидро- и сольво-термальных условиях, в сверхкритических флюидах и в низкотемпературных расплавах.

На примере процессов формирования наночастиц ряда простых оксидов анализируется роль строения предзародышевых кластеров, ограничений процессов массопереноса, безбарьерного зародышеобразования и размеров критических зародышей на механизм формирования нанокристаллов, их структуру и характер распределения частиц по размерам при фазообразовании в условиях методов «мягкой» химии. Анализируются причины стабилизации вещества в неравновесной для объемной фазы структурной форме. Рассмотрен механизм зародышеобразования путем агрегации метастабильных кристаллических

кластеров в подвижных средах с аккомодационной перестройкой их внутри агрегата.

Проанализированы ограничения классической термодинамики при анализе формирования наночастиц, и в том числе кристаллических наносвитков.

Проанализированы возможности самоорганизации ограничений роста оксидных частиц на различных этапах процессов их синтеза методами «мягкой» химии. Рассмотрена возможность формирования оксидных наночастиц переменного состава в виде структур «кристаллическое ядро – аморфная оболочка» при дегидратации гидроксидов переменного состава со слоистым строением. Показано, что образование структур «ядро – оболочка» может быть следствием изменения пределов смесимости компонентов при переходе от квазидвумерных структур переменного состава к трехмерным с перераспределением компонентов между объемной фазой и квазидвумерной неавтономной фазой. Оболочка является барьером для роста частиц.

Автор выражает искреннюю благодарность Гусарову Виктору Владимировичу и научной группе «Химического конструирования материалов» за ряд предоставленных для сообщения экспериментальных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-63-47016).

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ И ПОСТ-ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Аккумуляторы прочно вошли в нашу жизнь. Суммарная мощность, производимая химическими источниками тока, в настоящее время сопоставима с суммарной мощностью всех остальных источников электроэнергии. Роль электрохимической энергетики в обозримом будущем будет только возрастать, поэтому актуальной проблемой остается разработка новых высокоэнергоемких электрохимических систем для аккумуляторов. Максимальные удельные характеристики достижимы в системах, в которых отрицательный электрод гальванического элемента изготовлен непосредственно из электрохимически активного металла. С точки зрения удельной емкости и величины стандартного электродного потенциала, наибольший интерес представляют щелочные и щелочноземельные металлы, а также Al (рис. 1). Самым сильным восстановителем является литий, обладающий электрохимическим эквивалентом 7 и стандартным электродным потенциалом -3,045 В.

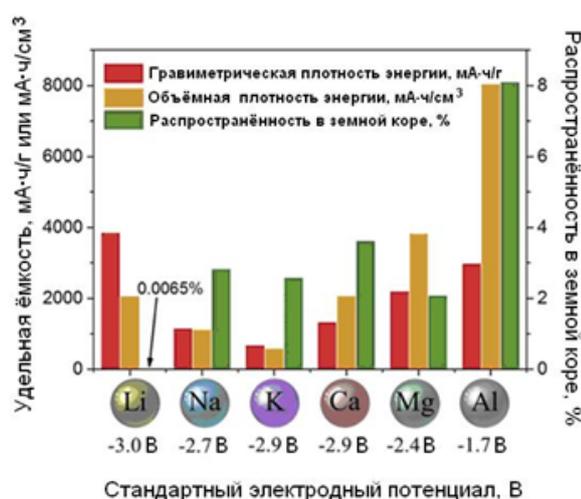


Рис. 1. Сопоставление характеристик электрохимически активных металлов

Разработки литиевых источников тока начались еще в 1912 году, однако успех пришел только в конце 1960-х, когда было установлено, что поверхность металлического лития покрывается пассивирующей пленкой в среде апротонных органических и неорганических жидкостей. В 1970-х на рынке появились первичные (одноразовые) источники тока с анодом из металлического лития, тогда как создание вторичных (перезаряжаемых) литиевых источников тока (ЛИТ) оказалось проблематичным: при заряде аккумулятора литий, восстанавливающийся на аноде, формирует дендриты (игольчатые кристаллы), пронизывающие слой электролита и создающие риск короткого замыкания и взрыва. Решением проблемы оказалось использование вместо металлического лития его интеркаляционных соединений с углеродными материалами; активными материалами положительного электрода также служат интеркаляционные соединения лития. Такие аккумуляторы получили название литий-ионных (ЛИА); они впервые были выпущены японской фирмой «Sony» в 1991 г. В настоящее время идет активный поиск альтернативных ЛИА пост-литий-ионных электрохимических систем, превосходящих их по удельным энергетическим характеристикам. В этом качестве рассматривают литий-серные и литий-кислородные (воздушные) аккумуляторы, натрий- и калий-ионные системы, а также аккумуляторы с отрицательными электродами из металлов, образующих многозарядные катионы и не склонных к дендритообразованию при анодном осаждении (Mg, Ca, Al). На сегодняшний день высокая степень готовности к практическому применению имеется только у натрий-ионной системы; следующими за ней будут, по всей вероятности, литий-серные аккумуляторы. Дальнейшее развитие всех направлений технологии пост-литий-ионных аккумуляторов подразумевает направленный кристаллохимический дизайн новых материалов для обратимой интеркаляции катионов, развитие синтетических подходов для получения материалов и композитов с заданными характеристиками, а также поиск соответствующих электролитов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием ИХТТ УрО РАН по теме №0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

ХИМИЯ И МАГНЕТИЗМ

Химия и магнетизм на первый взгляд кажутся достаточно далекими друг от друга областями естествознания, однако они связаны гораздо теснее, чем это кажется. Магнетизм как раздел физики занимается исследованием особой формы материальных взаимодействий, возникающих между движущимися электрически заряженными частицами. При этом все без исключения материалы и вещества в той или иной степени магнитны. Химия, с точки зрения физика, занимается исследованием веществ и материалов, их состава, строения, свойств, зависящих от состава и строения, а также превращениями этих веществ и материалов, ведущим к изменению состава — химическими реакциями. Также изучаются законы и закономерности, которым эти превращения подчиняются. Предметом исследования обеих наук являются любые вещества и материалы, что представляет собой один из основных объединяющих моментов.

Следующим объединяющим моментом является тот факт, что фундаментальные истоки обеих наук связаны с электронами и особенностями их конфигураций в отдельных атомах и соединениях. Все химические свойства обусловлены особенностями строения электронной оболочки и энергиями связи электронов. Магнетизм всех соединений также обусловлен особенностями электронного строения входящих в их состав ионов. Особый интерес с точки зрения магнитных свойств представляют собой элементы переходных подгрупп, поскольку у них внутренние электронные подуровни имеют неспаренные электроны, магнитный момент которых может быть использован при создании магнитных материалов с особыми свойствами.

В области исследования магнитных материалов практически невозможно обходиться без использования физико-химических методов. Очень часто магнитологами используются методы аналитической химии для определения содержания тех или иных атомов в матрице. Только независимое определение концентрации магнитоактивных атомов и ионов позволяет устанавливать степень окисления и вид обменного взаимодействия между ионами. С другой стороны, при исследованиях строения веществ часто используют методы ядерного магнитного резонанса и электронного парамагнитного резонанса. Оба эти метода являются «магнитными» по своей сути. Еще одним объединяющим моментом является взаимное использование методов для повышения количества информации об исследуемых объектах.

Развитие магнетизма и химии с точки зрения качественного объяснения природы химической связи и магнитного упорядочения берут свое начало в 1927 году с работы В. Гайтлера и Ф. Лондона. В рамках этой модели было получено объяснение энергии связи в молекуле водорода. В. Гейзенберг, обобщив модель Гайтлера — Лондона, предложил качественное объяснение механизма магнитного упорядочения в металлах и сплавах. Формирование химической связи и магнитного порядка обусловлено существенно квантовой природой этих явлений, что является еще одним объединяющим фактором химии и магнетизма как разделов естествознания.

Несмотря на кажущуюся «удаленность» двух наук друг от друга, между ними гораздо больше общего, чем может показаться на первый, а иногда и второй взгляд.

Выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-72-10104).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) нашли широкое применение в настоящее время, благодаря их высокой удельной энергоемкости. Они используются в ноутбуках, мобильных телефонах, электроинструменте и других компактных устройствах. Однако при применении ЛИА для создания электротранспорта возникла проблема, связанная с их масштабированием. Если современные портативные аккумуляторы, несмотря на использование жидких электролитов, практически не склонны к газообразованию и вздутию, то у их больших аналогов разогревание электролитов, их закипание и даже взрывы далеко не редки. Одним из вариантов решения этой проблемы является замена жидкого электролита на твердый. Полностью твердофазный источник тока обладает целым рядом преимуществ по сравнению с коммерциализованными ЛИА: повышенной безопасностью, более широким рабочим температурным диапазоном; повышенной инертностью к агрессивным средам и действию высоких давлений; работоспособностью в экстремальных условиях; большей стабильностью при разгерметизации.

Литий-проводящие твердые электролиты для полностью твердофазных источников тока должны отвечать основным требованиям – обладать высокой ионной электропроводностью в области комнатных температур при пренебрежимо малой доле электронной составляющей, совместимостью с электродными материалами и низкой пористостью. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) и соединения на его основе рассматриваются в качестве перспективных электролитов для использования в подобных источниках тока, так как кубическая модификация данного

твердого электролита обладает высокой литий-ионной проводимостью ($\sim 10^{-4}$ См/см при 25 °С) в сочетании с устойчивостью к металлическому литию.

В рамках разработки подобных источников тока были проведены исследования по оптимизации состава, проводимости и методик синтеза перспективных твердых электролитов на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Была разработана методика получения высокоплотной керамики на основе тетрагонального и кубического LLZ путем получения композиционных электролитов с добавлением литий-проводящих стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{Li}_2\text{O}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Доказано, что стеклообразная добавка повышает проводимость оксидного керамического материала за счет уплотнения электролита и улучшения межзеренного контакта.

В настоящий момент основным направлением является разработка стратегий по оптимизации границы твердый электрод | твердый электролит с целью снижения сопротивления полуэлемента. В ходе проводимых исследований было установлено, что напыление алюминия с толщиной слоя 150 нм на поверхность керамики улучшает контакт между твердым электролитом и Li анодом, что приводит к снижению сопротивления на данной границе и стабильности процесса пропускания тока через собранные ячейки. Другим возможным способом оптимизации границы с анодным материалом является использование вместо металлического лития литий-индиевого сплава. Было установлено, что индий и литий-индиевый сплав лучше смачивает твердые электролиты на основе LLZ, чем литий, что, как следствие, приводит к лучшему контакту Li-In анода с твердым электролитом и снижению сопротивления на границе раздела двух фаз.

Показана перспективность использования стеклообразных электролитов ($\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) либо легкоплавких добавок (Li_3BO_3) для решения проблемы высокого сопротивления на границе между двумя твердыми фазами, так как при их размягчении (либо плавлении) представляется возможным «склеить» электрод и электролит. Подобраны условия термообработки и требуемое количество вводимой добавки, приводящее к организации плотного контакта между

электродом и электролитом и снижению сопротивления на границе электролит |
электрод.

РОСТ РЫНКА ЭЛЕКТРОМОБИЛЕЙ И ПРОБЛЕМЫ, КОТОРЫЕ ОН СТАВИТ ПЕРЕД ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ И ИССЛЕДОВАТЕЛЯМИ

Электромобили сегодня являются популярным символом перехода к экологически чистому обществу и устойчивому развитию. Рост рынка электромобилей был обусловлен комплексом экологических, политических и экономических причин [1–3], но есть один критический элемент, без которого у электромобилей не было бы перспектив. Изобретение и массовое производство литиевых аккумуляторов в 1990-х годах сделало возможным возрождение электромобилей, которое и произошло два десятилетия спустя, в начале 2010-х годов. В настоящее время, после более чем десяти лет роста рынка электромобилей, возникают вопросы, как этот рост влияет на индустрию литиевых аккумуляторов? Какие проблемы это ставит перед научным сообществом? Существуют ли технологии, способные изменить правила игры? Какие перспективы есть у твердотельных аккумуляторов, натрий- и калий-ионных аккумуляторов, многовалентных ионных аккумуляторов, аккумуляторов на «миллион миль», переработки литиевых аккумуляторов или популярной станет какая-то иная технология? Попробуем рассмотреть исследования литиевых аккумуляторов с точки зрения промышленности.

Список литературы

1. *Pelegov D. V., Pontes J. Main Drivers of Battery Industry Changes: Electric Vehicles—A Market Overview // Batteries. – 2018. – Vol. 4. P. 65. <https://doi.org/10.3390/batteries4040065>*

2. *Пелегов Д. В., Еременко Г. А.* Государственная поддержка электрического транспорта в Китае: причины, меры и перспективы // Экономика региона. – 2020. – Т. 16, №3. – С. 921–934. <https://doi.org/10.17059/ekon.reg.2020-3-19>

3. *Pelegov D. V., Chanaron J.-J.* Electric Car Market Analysis Using Open Data: Sales, Volatility Assessment, and Forecasting // Sustainability. – 2023. – Vol. 15. – P. 399. <https://doi.org/10.3390/su15010399>

*Д. С. Цветков, И. Л. Иванов, Д. А. Малышкин,
Н. С. Цветкова, В. В. Серeda, А. Ю. Зуев*
Уральский федеральный университет
e-mail: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru

ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА И ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Оксиды привлекают внимание исследователей как материалы для самых передовых технологий и устройств, в том числе связанных с получением и преобразованием энергии. В этом контексте оксидные материалы интенсивно изучаются для использования в топливных элементах, мембранах для парциального окисления углеводорода, разделения газов и электрохимического синтеза, устройствах для расщепления воды, основанных на термохимических циклах, и во многих других приложениях.

Наибольший интерес представляют оксидные материалы с высокой смешанной (ионно-электронной) электропроводностью, способные к обратимому кислородному обмену. Последнее свойство обуславливает как непосредственное применение оксидных материалов, например в термохимическом цикле расщепления воды, так и сильную зависимость их состава, а значит, и других характеристик, от условий (температура, состав окружающей атмосферы) эксплуатации. Изучение термодинамики процессов окисления-восстановления оксидных материалов, таким образом, приобретает особое значение как с практической точки зрения, так и с фундаментальной, поскольку является источником информации о реальной (дефектной) структуре.

В докладе на ряде практических примеров будут продемонстрированы возможности различных методов определения термодинамических параметров кислородного обмена оксидных материалов со смешанной проводимостью и приложение этих методов к анализу реальной (дефектной) структуры оксидных

материалов и к объяснению и прогнозированию их практически важных свойств.

МАТЕРИАЛЫ МОЛОДЕЖНОЙ СЕКЦИИ

Д. А. Акулов¹, М. О. Калинин¹, Р. М. Абашев², А. И. Сюрдо², Д. Г. Келлерман¹

¹Институт химии твердого тела УрО РАН

²Институт физики металлов УрО РАН

e-mail: akulov@ihim.uran.ru

НОВЫЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-МАГНИЕВЫХ ФТОРФОСФАТОВ

Литий-магниевый фосфат LiMgPO_4 относится к классу оливинов и благодаря прозрачности в широком диапазоне длин волн, химической и термической стабильности является перспективной матрицей для создания материалов для оптической дозиметрии.

В настоящей работе проведено исследование термолюминесцентных (ТСЛ) свойств новой фторсодержащей фазы $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ и возможности усиления ТСЛ LiMgPO_4 путем дополнительного отжига фосфата в присутствии легкоплавкой фазы фторида лития. Установлен ряд оптических и функциональных характеристик новых термолюминесцентных материалов, а также проведен поиск способов их улучшения.

Проведено исследование термолюминесцентных свойств (рис. 1) литий-магниевых фосфатов с добавкой фторида лития. Показано, что добавление 2 % LiF позволяет повысить интенсивность сигнала термолюминесценции LiMgPO_4 практически на порядок. Существенное воздействие ионов фтора на термолюминесценцию LiMgPO_4 , вероятно, обусловлено тем, что присутствие фтора способствует ионизации кислородных вакансий, выступающих в роли ловушек при воздействии ионизирующего излучения.

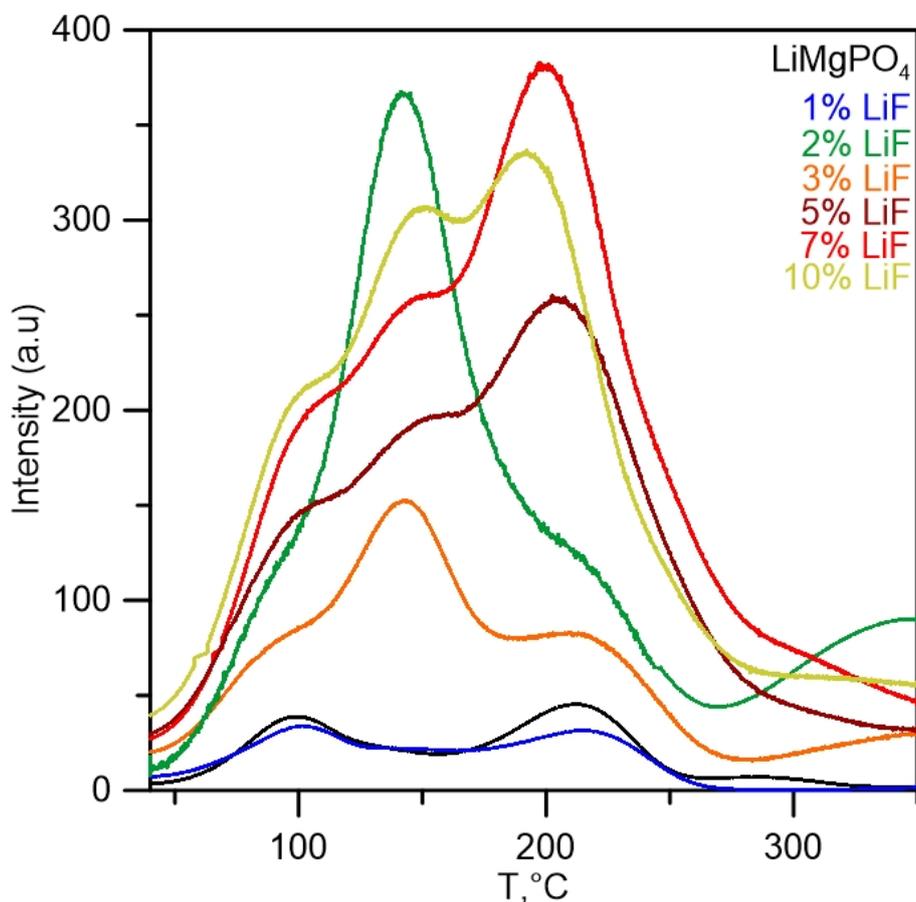


Рис. 1. Кривые ТСЛ для $\text{LiMgPO}_4 + \text{LiF}$

В работе проведен синтез образцов состава $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ двумя методами: твердофазным и микроволновым. Поскольку данная фаза ранее практически не исследовалась, нами был впервые изучен ряд его характеристик. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии впервые определена температура плавления фторфосфата, которая составила $853,2^\circ\text{C}$. Также для литий-магниевое фторфосфата рассчитан эффективный номер, равный 10,5, значение которого близко к таковому для тканей человеческого тела, что делает данный материал пригодным для персональной дозиметрии.

Исследования ТСЛ показали, что образец $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$, полученный микроволновым методом, имеет интенсивность ТСЛ значительно выше, чем у образца того же состава, но синтезированного классическим твердофазным способом (рис. 2).

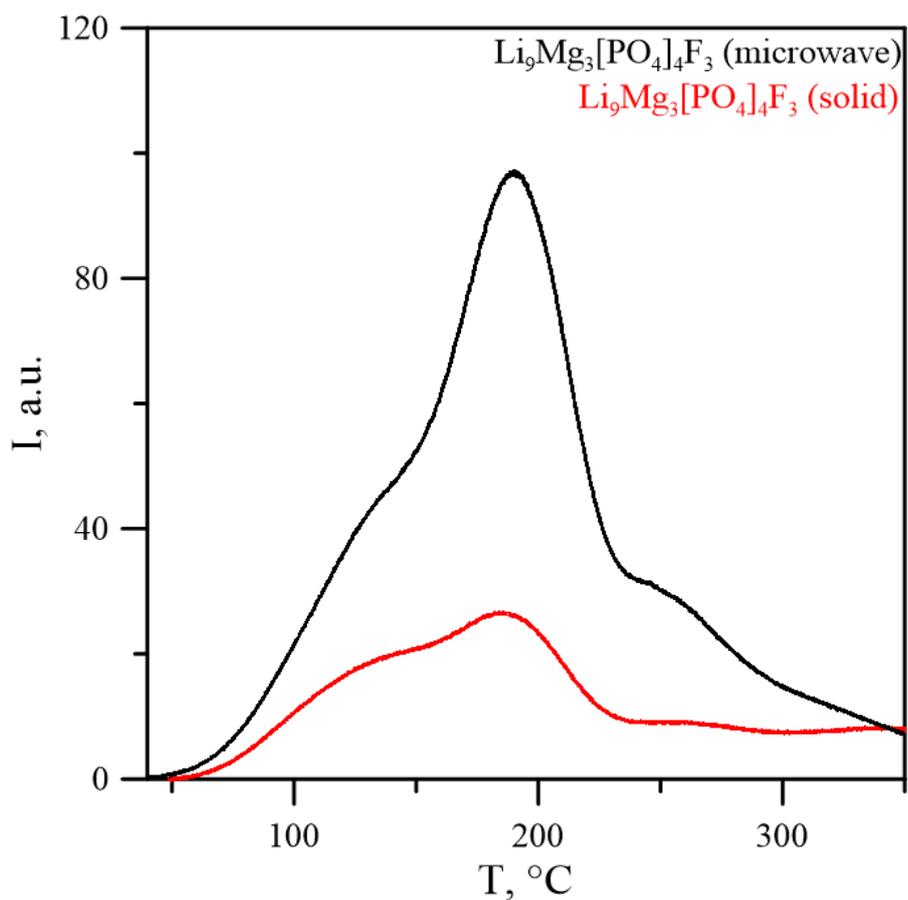


Рис. 2. Кривые ТСЛ для $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) установлено, что при микроволновом синтезе в образце литий-магниевый фторфосфата возникает большее количество заряженных дефектов, которые являются ловушками для электронов и дырок, что позволяет повысить чувствительность ТСЛ.

И. А. Бастрон, Н. Е. Волкова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет

e-mail: i.a.bastron@urfu.ru

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНООКСИДНОГО СОЕДИНЕНИЯ



Твердые растворы на основе ферритов и кобальтитов редкоземельных и щелочноземельных металлов являются перспективными материалами для применения в различных областях техники. Благодаря химической и термической устойчивости, а также высокой электропроводности и подвижности кислородной подрешетки, данные материалы используются в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов. Поэтому целью настоящей работы стало получение, изучение кристаллической структуры и кислородной нестехиометрии сложного оксида $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$.

Синтез образца осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Отжиг прекурсоров проводили в течение 120 часов при 1100 °С с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученного оксида устанавливали методом порошковой рентгеновской дифракции. Определение параметров элементарной ячейки из дифрактограмм проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Образец $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ был получен по вышеуказанной технологии. Из полученных данных порошковой дифрактограммы (рис. 1) синтезированного образца $Ba_{0,6}Dy_{0,4}Fe_{0,7}Co_{0,3}O_{3-\delta}$ было установлено, что в данном образце, помимо основной фазы, содержится 0,1 % примеси: Fe_2CoO_4 и $DyFeO_3$. Установлено, что исследуемая нами основная фаза кристаллизуется в

тетрагональной ячейке $a_p \times a_p \times 3a_p$ (где a_p – параметр ячейки кубического перовскита) пространственной группы $R4/mmm$ со следующими параметрами: $a = 3,9028(1) \text{ \AA}$, $c = 11,6846(5) \text{ \AA}$. Утроение параметра c относительно параметра идеального кубического перовскита связано с большим различием ионных радиусов диспрозия и бария ($r_{\text{Dy}^{3+}} = 1,223 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ba}^{2+}} = 1,61 \text{ \AA}$ для к.ч. = 9), вследствие чего наблюдается последовательное чередование слоев, содержащих только атом диспрозия или бария. Данное упорядочение было доказано методом ПЭМ.

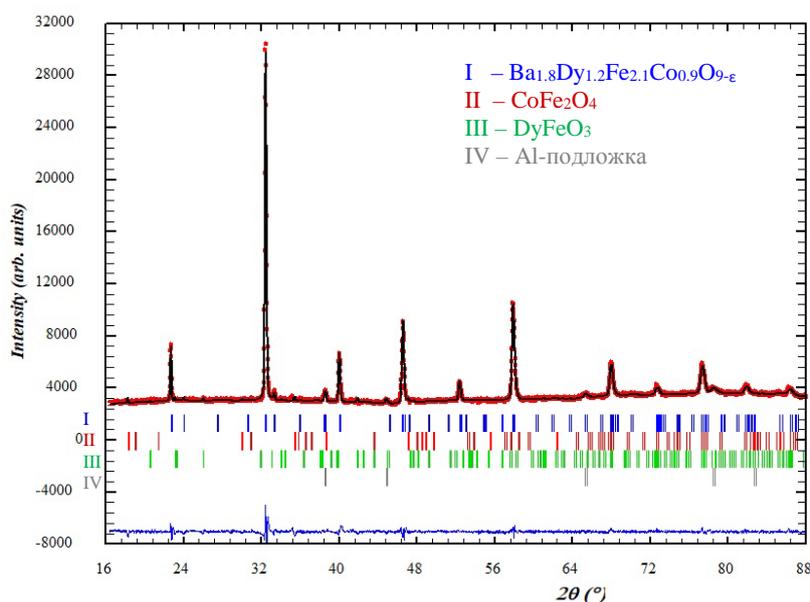


Рис. 1. Рентгенограмма $\text{Ba}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$

Методом окислительно-восстановительного титрования сложного оксида $\text{Ba}_{0,6}\text{Dy}_{0,4}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$ были определены содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа была изучена зависимость кислородной нестехиометрии данного образца от температуры. Было установлено, что образец слабо обменивается кислородом с окружающей средой в изученном температурном интервале.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ОРИЕНТАЦИИ АЛМАЗА МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Определение кристаллографической ориентации минералов актуально в рамановской упругой термобарометрии и при определении динамики роста кристаллов. Преимуществами спектроскопии комбинационного рассеяния света является тот факт, что она представляет собой неразрушающий метод, не требующий пробоподготовки и простой в постобработке результатов. Измерения можно проводить на глубине порядка 1–2 мкм, что имеет большое значение в исследовании включений в образце.

Эффект комбинационного рассеяния представляет собой рассеяние электромагнитного излучения $E = E_0 \cos(\omega t)$ материалом с изменением частоты излучения ω . В рамках классического подхода под действием электромагнитной волны в материале индуцируется дипольный момент $P = \alpha E$, где α представляет собой поляризуемость молекулы, которая в общем виде имеет вид тензора $\tilde{\alpha}$. Интенсивность, излучаемую колеблющимся диполем в телесный угол Ω , можно представить в виде:

$$I_s = I_i k \int (e_i \tilde{\alpha} e_s)^2 d\Omega, \quad (1)$$

где I_s , I_i и e_s , e_i – интенсивности и векторы электрического поля рассеянного и падающего света соответственно. Константа $k = 4\pi^2 a^2 \omega_s^4$, $a^2 = 1/137$ – постоянная тонкой структуры. Поскольку алмаз обладает симметрией O_h с двумя атомами в элементарной ячейке, в спектре комбинационного рассеяния наблюдается трижды вырожденная мода F_{2g} , а тензор рассеяния $\tilde{\alpha}$ имеет вид:

$$F_{2g}(x) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, F_{2g}(y) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, F_{2g}(z) = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Целью данной работы является отработка экспериментальной методики определения кристаллографической ориентации образцов алмаза, ориентированных произвольным образом относительно лабораторной системы координат. Для этого необходимо совместить систему координат, связанную с образцом, с осями лабораторной системы координат. Это осуществляется поворотом Z-Y-Z на соответствующие углы Эйлера α, β, γ . Интенсивность можно определить как:

$$I_s = C_1(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) + C_2(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i)\sin(2\psi_s) + C_3(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i)\cos(2\psi_s), \quad (3)$$

где ψ_i, ψ_s – угол падения падающего и рассеянного света соответственно, а C_i – коэффициенты, зависящие от определяемых углов Эйлера.

Методика основана на измерении угловой зависимости спектров комбинационного рассеяния и сопоставления результатов с выражением (3). Для анализа результатов создана компьютерная программа в среде MATLAB, основанная на нелинейной минимизации, с помощью функции `fmincon`, разницы между уравнением (3) и экспериментальными данными. Методика и ее программная реализация иллюстрируются на примере образцов алмаза с заданной ориентацией [100] и [111]. Полярные фигуры для ориентации [100] (рис. 1) характеризуются тремя соответствующими углами Эйлера (40, 0, 0). В данном случае для совмещения кристаллографических ориентаций с лабораторной системой координат образец необходимо один раз повернуть относительно оси Z на 40°.

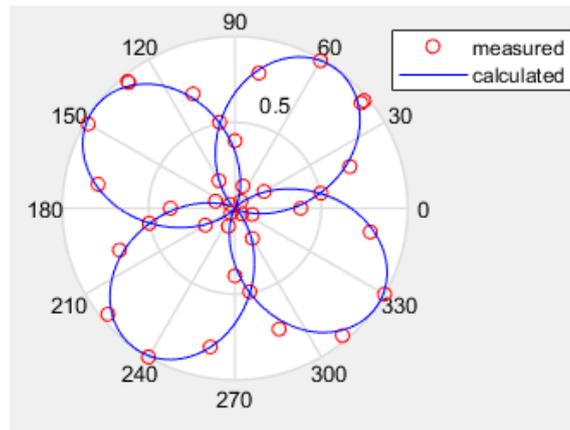


Рис. 1. Зависимость интенсивности от угла падения рассеянного света для образца с ориентацией [100]

Для двух ориентированных алмазных пластин с ориентацией [111] (рис. 2) полученные углы Эйлера составляют (46, 46, 44) и (11, 60, 56), что также согласуется с заданной ориентацией. Это объясняется расположением плоскости (111) вдоль диагоналей куба.

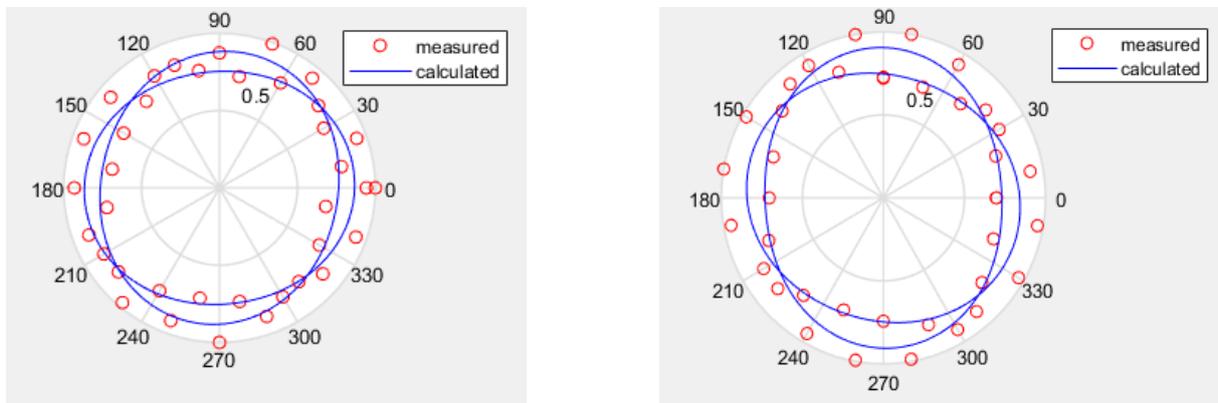


Рис. 2. Зависимость интенсивности от угла падения рассеянного света для образца с ориентацией [111]

Созданная программа будет использована для определения разориентировок природного алмаза для решения задач его генезиса. Кроме того, планируется адаптация действующей программы для исследования других минералов на основе учета мод, активных в комбинационном рассеянии, и соответствующих тензоров рассеяния.

**АПРОБАЦИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ В КАЧЕСТВЕ
КАТОДОВ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В настоящее время продолжают исследования по созданию и аттестации новых функциональных материалов, которые могут быть использованы в качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), работающих в среднетемпературном интервале. К данному типу соединений принадлежат твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, обладающие кристаллической структурой фаз Раддлесдена – Поппера. При подборе оптимального допирования $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ возможно решение проблем химической и механотермической совместимости катодного материала с материалом электролита, а также высоких значений поляризационного сопротивления на трехфазной границе, что вызывает деградацию ТОТЭ при долговременной эксплуатации.

В настоящей работе в качестве элемента, замещающего лантан в $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, выбран самарий. Выбор допанта обусловлен, с одной стороны, сохранением высокого содержанием избыточного кислорода в $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, с другой – отсутствием образования карбонатов, блокирующих доступ кислорода к поверхности катода.

Ряд сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0,0-0,8$) был синтезирован методом пиролиза органическо-нитратных прекурсоров. Лимонная кислота использовалась в качестве хелатного агента при растворении и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Отжиги полученных после

пиролиза порошков проводили ступенчато в несколько стадий с промежуточными перетираниями шихты в агатовой ступке в среде этилового спирта: 10 часов при 900 °С, по 13 часов при 1000 и 1100 °С, 15 часов при 1170 °С.

Фазовую и структурную аттестацию сложных оксидов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на воздухе при 25 °С на дифрактометре Inel Equinox 3000 в CuK_α излучении. Расчет параметров элементарных ячеек $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили в программе CELREF, уточнение параметров кристаллической структуры проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного пакета *FullProf*.

Для измерения физико-химических свойств порошки $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ прессовали при помощи гидравлического пресса под давлением 40–60 атм, полученные компактные образцы спекали при 1500 °С в течение 4 часов. Относительная плотность образцов составила 92–95 %. Измерение электрической проводимости образцов проводили четырехконтактным методом на постоянном токе на воздухе в температурном интервале 200–900 °С. Изменение линейных размеров компактных образцов с увеличением температуры измеряли на dilatометре DIL 402 C Netzsch GmbH в температурном интервале 25–1000 °С.

Из синтезированных порошков были приготовлены электродные шликеры, методом трафаретной печати были изготовлены электроды для симметричных ячеек с электролитом $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, которые припекали при 1200 °С в течение часа. Поверх функционального слоя наносили коллекторный слой из $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta} + 3\% \text{CuO}$, который припекали при 900 °С в течение 2 часов. Поляризационное сопротивление электродов $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата и электрохимического интерфейса Solartron Industries Inc.

Показано, что все синтезированные сложные оксиды $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ являются однофазными и имеют тетрагональную структуру (пр. гр. $I4/mmm$). Концентрационные зависимости профильных и структурных параметров свидетельствуют, что с увеличением замещения лантана на самарий в ряду

$\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдается уменьшение всех рассчитанных параметров, что объясняется размерным эффектом.

Полученные данные по электропроводности в ряду $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ показывают, что при увеличении содержания самария электропроводность образцов увеличивается. Значения электропроводности для состава $\text{La}_{1,2}\text{Sm}_{0,8}\text{NiO}_{4+\delta}$ при 500 и 700 °С составляет 118 (максимальное значение) и 97 См/см соответственно. Установлено, что $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ по величине коэффициента термического расширения ($12,3\text{--}12,8 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$) близки к соответствующему значению для электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ ($12,2 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$), что свидетельствует об их термомеханической совместимости.

По данным измерения электрохимической активности симметричных ячеек, составленных из двухслойных электродов из $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ с коллекторным слоем на подложке из электролита $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$, были получены значения поляризационного сопротивления R_p , которые при 700 °С для составов $x = 0,2; 0,4; 0,6$ составили 0,954; 0,860 и 1,212 Ом \times см² соответственно. Однако эти значения выше, чем величина R_p , даже для немодифицированного катода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (0,22 Ом \times см² при 700 °С), что позволяет сделать вывод о том, что $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ могут быть рассмотрены как катоды для среднетемпературных ТОТЭ, но необходимы дальнейшие исследования по снижению величины R_p .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00083).

**ЗАКОНЫ МИКРОДВОЙНИКОВАНИЯ ЦИКРОНА ($ZrSiO_4$)
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ УДАРНЫХ ДАВЛЕНИЙ ПО ДАННЫМ
ДИФРАКЦИИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ (EBSD-SEM)**

Циркон ($ZrSiO_4$, пр. гр. $I4_1/amd$) является устойчивым минералом, способным сохранять микроструктуры деформаций до давлений 80 ГПа. Это позволяет использовать его для определения РТ-условий образования метеоритных кратеров. Микродвойники в цирконе являются индикатором ударных воздействий при давлении выше 20 ГПа. В работе на основе литературных данных рассматриваются законы микродвойникования и кристаллографические взаимоотношения с цирконом в условиях ударных давлений и их построение в обратных полюсных фигурах по данным дифракции отраженных электронов (EBSD-SEM).

В цирконе реализуется четыре возможных различных набора параллельных микродвойников (рис. 1), что обусловлено кристаллической структурой и тензором упругости циркона. Формируются микродвойники вдоль плоскостей $\{112\}$ путем поворота структуры на угол 65° вокруг вектора $\langle 110 \rangle$ кристалла циркона [1]. Кристаллический циркон сильно анизотропен по своим упругим свойствам: модуль Юнга $E = 88 \%$, модуль сдвига $G = 74 \%$, коэффициент Пуассона $\nu = 130 \%$ [1]. Формирование микродвойников по плоскости $\{112\}$ и направлению $\langle 111 \rangle$ сдвига обусловлено наименьшим значениям $G_{\langle 111 \rangle}$ и ν . Минимальное значение $G_{\langle 111 \rangle}$ при ~ 4 и ~ 16 ГПа могут указывать на образования двойников именно при таких давлениях [1]. Формирование того или иного набора двойников в кристалле определяется направлением распространения ударной волны.

Ранее нами было обнаружено зерно циркона, в котором параллельно направлению хрупкого сдвига проявляется два набора полисинтетических микродвойников, секущиеся третьей группой микродвойников [2].

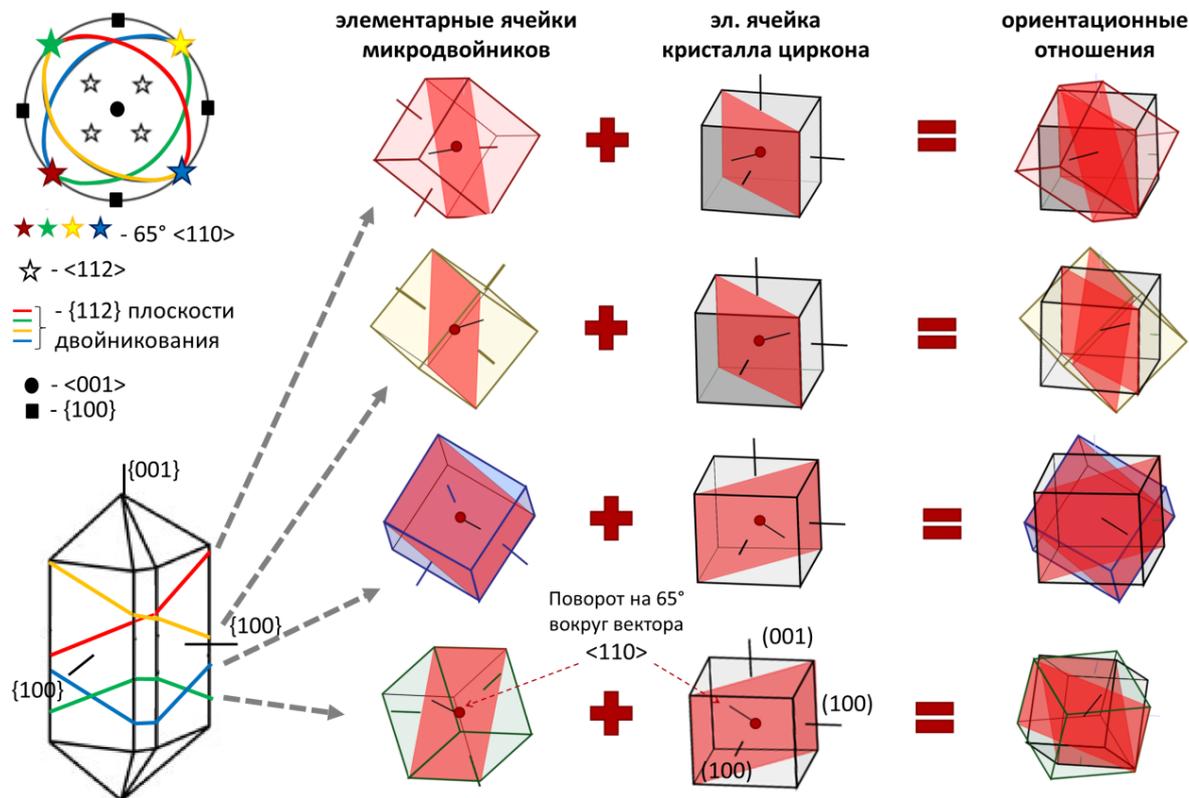


Рис. 1. Схематическая диаграмма, показывающая кристаллографические ориентационные отношения кристалла циркона (серый цвет) и набор из четырех возможных микродвойников (красный, зеленый, желтый, синий)

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН (проект 075-15-2021-680) при поддержке МНВО РФ, проект АААА-А19-119071090011-6.

Список литературы

1. Role of Elastic Anisotropy in the Development of Deformation Microstructures in Zircon / N. E. Timms et al. // Microstructural Geochronology: Planetary Records Down to Atom Scale. – 2017. – P. 183–202. <https://doi.org/10.1002/9781119227250.ch8>

2. Давлетшина А. А. Замятин Д. А. Ковалева Е. И. Деформации циркона и

апатита из импактного кратера Вредефорт по данным EBSD-анализа // Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л. Л. Перчука (ISES-2022), 7–19 сентября 2022 г. – Петропавловск-Камчатский : ИВиС ДВО РАН, 2022. – С. 35

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ Pr-Ba-Fe-O ПРИ 1100 °С НА ВОЗДУХЕ

Сложные оксиды состава $AA'BB'O_3$ (где А – РЗЭ, А' – ШЗЭ, В, В' – 3d-металлы), формирующие структуру перовскита, обладают химической и термической стабильностью в широком диапазоне парциального давления кислорода, а также высоким значением электропроводности. Поэтому материалы на их основе находят свое применение в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), кислородных мембран, катализаторов и газовых сенсоров. В данной работе рассмотрены сложные оксиды на основе феррита-кобальтита бария, допированного ионами Pr^{3+} . Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определение состава фаз в системах PrO_x - Fe_2O_3 -BaO при температуре 1100 °С на воздухе.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Аттестацию образцов проводили с использованием рентгенографии.

В системе PrO_x -BaO-1/2 Fe_2O_3 при 1100 °С на воздухе обнаружено образование нескольких сложных оксидов. Кристаллическая решетка и параметры элементарных ячеек данных оксидов представлены в таблице 1.

По результатам рентгенофазового анализа в системе PrO_x -BaO-1/2 Fe_2O_3 при 1100 °С на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$: $BaFe_{0,9}Pr_{0,1}O_{3-\delta}$, $PrBa_3Fe_2O_{7,5}$, $Pr_{1,95}Ba_{1,05}Fe_2O_{7-\delta}$.

Таблица 1

Кристаллическая структура и параметры элементарных ячеек
квазибинарных оксидов

Оксид	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
PrFeO ₃	<i>Pbnm</i>	5,4861(2)	5,5727(2)	7,7888(3)
PrBaO _{2.5}		6,1927(5)	6,2200(1)	8,7399(7)
Pr _{0,9} Ba _{1,1} O _{3-δ}		6,1718(1)	6,2048(1)	8,7162(1)
BaFeO ₃	<i>P2₁2₁2</i>	5,989(1)	16,442(1)	11,063(1)
BaFe ₂ O ₄	<i>Pnma</i>	19,014(1)	5,374(1)	8,435(1)
BaFe ₁₂ O ₁₉	<i>P6₃mmc</i>	5,89022(5)	5,89022(5)	23,1876(4)

Твердые растворы Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} образуются в двух интервалах составов $0,1 \leq x \leq 0,5$ и $0,9 \leq x \leq 1,0$. Рентгенограммы однофазных оксидов, обогащенных барием ($0,1 \leq x \leq 0,5$), описывается в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). Сложные оксиды Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-δ} с высоким содержанием празеодима ($0,9 \leq x \leq 1,0$) кристаллизуются в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*) и являются изоструктурными ферриту празеодима PrFeO_{3-δ}. Установлено, что 10 % Pr замещает железо в феррите бария BaFeO_{3-δ} с образованием кубической структуры.

Установлено, что в системе образуется сложный оксид состава PrBa₃Fe₂O_{7,5±δ} с гексагональной структурой (пр. гр. *P6₃mc*) и параметрами элементарной ячейки $a = 11,8157(1) \text{ Å}$, $c = 7,0513(1) \text{ Å}$. По данным РФА определено, что образец состава Ba_{1,05}Pr_{1,95}Fe₂O_{7±δ} является однофазным. Параметры кристаллической структуры, вычисленные из рентгеновских данных, составили $a = 3,9254(1) \text{ Å}$ и $c = 20,4940(1) \text{ Å}$ (пр. гр. *I4/mmm*).

По результатам РФА всех полученных 81 образцов, закаленных на комнатную температуру, фазовая диаграмма квазитройной системы

$\text{PrO}_x\text{-BaO-1/2Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °C на воздухе была разбита на 18 фазовых полей (рис. 1).

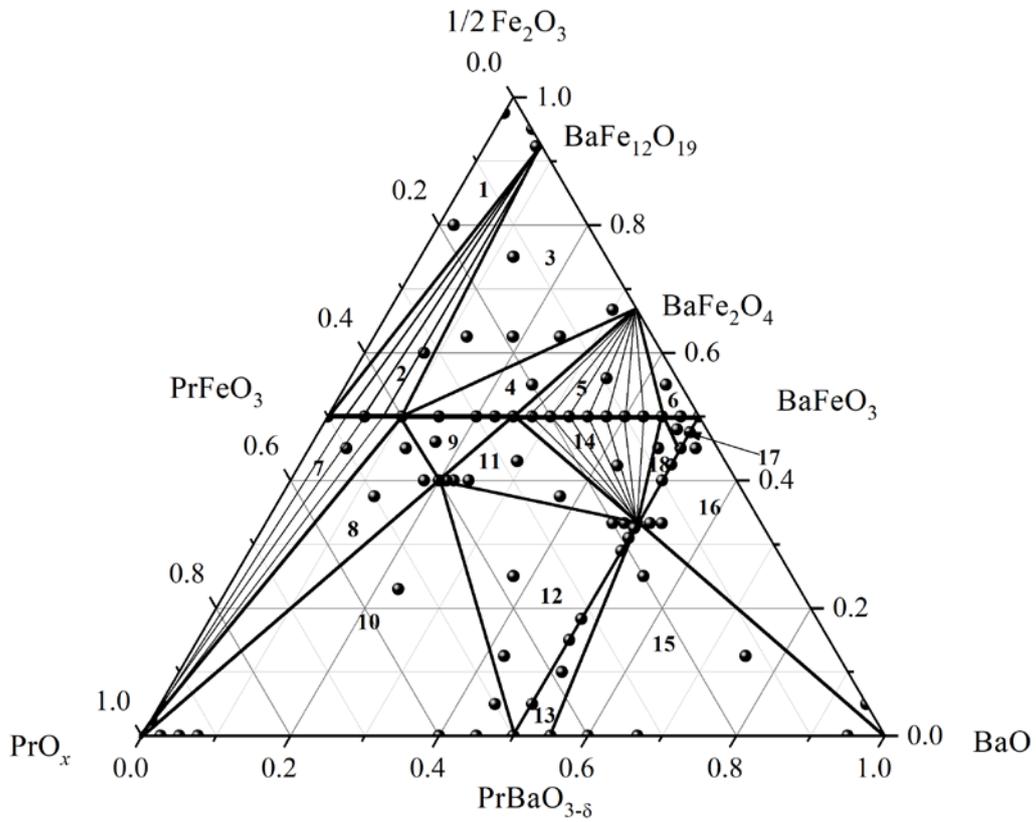


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\text{PrO}_x\text{-BaO-1/2 Fe}_2\text{O}_3$ при 1100 °C на воздухе

И. Ю. Долгих¹, Ю. С. Петрова¹, Л. К. Неудачина¹, А. В. Пестов²

¹Уральский федеральный университет

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН

e-mail: inessa-dolgh@mail.ru

СЕЛЕКТИВНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОМЕТИЛПОЛИСТИРОЛОМ

Серебро – металл, применяемый во многих отраслях промышленности. В связи с этим в настоящее время развиваются эффективные методы его извлечения из различных объектов. Для данных целей применяют сорбционный метод концентрирования комплексообразующими материалами на основе полистирола. Сульфозэтилирование аминополимерных матриц позволяет получить материалы, обладающие высокой эффективностью и селективностью по отношению к ионам серебра (I) [1–3]. Перспективным материалом, который потенциально может быть использован для селективного извлечения ионов серебра (I), является сульфозэтилированный аминометилполистирол со степенью замещения 0,35 (СЭАМПС 0,35). Целью данной работы являлось изучение селективности сорбции ионов серебра (I) СЭАМПС 0,35 из многокомпонентных растворов.

Объект исследования – сульфозэтилированный аминометилполистирол (рис. 1) – был впервые синтезирован и идентифицирован в ИОС УрО РАН.

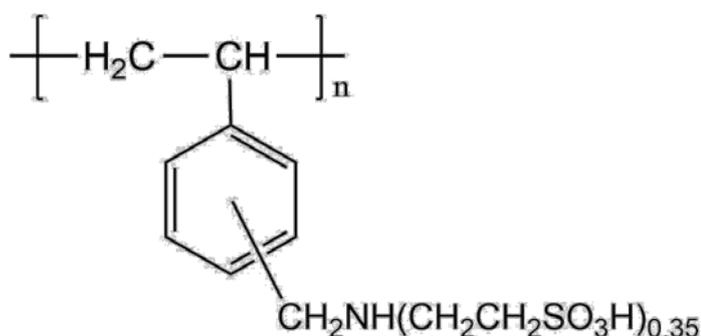


Рис. 1. Структурная формула СЭАМПС 0,35

Исследование влияния кислотности среды на селективность сорбции ионов серебра (I) проводили в статических условиях методом ограниченного объема в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора в интервале рН от 4,0 до 8,5. Масса навески сорбента составляла 0,0200 г. Концентрацию ионов металлов определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Thermo Electron Solaar M6. Содержание ионов серебра (I), меди (II), цинка (II), никеля (II), кобальта (II), кадмия (II), кальция (II) и магния (II) в исходных растворах объемом 50,0 см³ составляло 1×10⁻⁴ моль/дм³. По результатам сорбционного эксперимента (рис. 2) видно, что из всех ионов, содержащихся в растворе, СЭАМПС 0,35 сорбирует только ионы серебра (I), меди (II) и цинка (II).

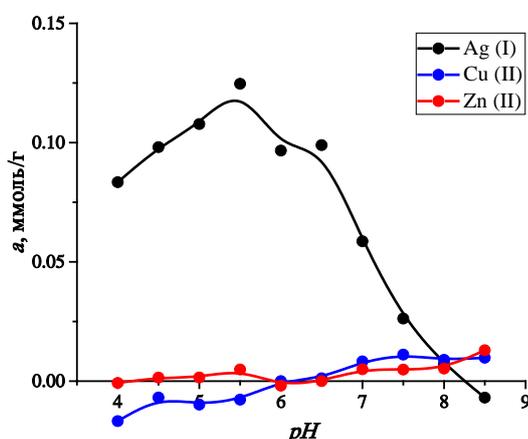


Рис. 2. Зависимость количества сорбированных ионов металлов СЭАМПС 0,35 от рН ($g_{\text{СЭАМПС}} = 0,0200$ г, $V_{\text{раствора}} = 50,0$ см³, C_0 (Me) = 1×10⁻⁴ моль/дм³, аммиачно-ацетатный буферный раствор)

Максимальное извлечение ионов серебра (I) осуществляется при рН 5,5. При относительно высоких концентрациях аммиака в системе (рН ≥ 7) наблюдается уменьшение сорбции ионов серебра (I) из-за образования устойчивых аммиакатов. Степень извлечения ионов серебра (I) при рН 5,5 составляет 48,02 %.

По полученным данным рассчитаны коэффициенты селективности $K_{\text{Ag (I)/Cu (II)}}$ СЭАМПС 0,35, которые наряду с соответствующими значениями для других сульфозетилированных аминополимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов селективности сульфоэтилированных аминополимеров к ионам серебра (I) в присутствии ионов меди (II)

Сорбент	pH	$K_{Ag(I)/Cu(II)}$	Источник
СЭАМПС 0,35	5,5	47,2	Наст. работа
СЭПАС 0,5	5,5	34,7	[1]
СЭХ 0,5	6,0	5,4	[2]
СЭПАА 0,5	6,0	3,6	[3]

В сравнении с другими сорбентами с близкими значениями степени сульфоэтилирования, СЭАМПС 0,35 характеризуется большими значениями коэффициента селективности по отношению к ионам серебра (I).

Таким образом, сульфоэтилированный аминометилполистирол со степенью замещения 0,35 селективно извлекает ионы серебра (I) из многокомпонентных растворов при pH 5,5.

Список литературы

1. Sulfoethylated polyaminostyrene – polymer ligand with high selective interaction with silver ions in multicomponent solutions / L. M. k. Alifkhanova et al. // J. Environmental Chemical Engineering. – 2019. – V. 7. – № 102846. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102846>

2. Petrova Yu. S., Pestov A. V., Usoltseva M. K. Selective adsorption of silver(I) ions over copper(II) ions on a sulfoethyl derivative of chitosan // J. Hazardous Materials. – 2015. – V. 299. – P. 696–701. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.08.001>

3. Sulfoethylated poly(allylamine) – a new highly selective sorbent for removal of silver (I) ions in the presence of copper (II) ions / L. M. K. Alifkhanova et al. // Separation Science and Technology. – 2021. – V. 56. № 8. – P. 1303–1311. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1781175>.

М. А. Завьялов^{1,2}, И. А. Леонидов², А. А. Марков², О. В. Меркулов²,
Е. В. Шалаева², С. С. Никитин³, Е. В. Ципис³, М. В. Патракев^{2,3},

¹Уральский федеральный университет

²Институт химии твердого тела, УрО РАН

³Институт физики твердого тела, РАН

e-mail: mazavyalov@gmail.com

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И РАВНОВЕСИЕ ДЕФЕКТОВ

В $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{6-\delta}$

$\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6+\delta}$ демонстрирует хорошую электрокаталитическую активность и химическую стабильность в атмосфере H_2 . Это позволяет рассматривать оксиды на основе $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6+\delta}$ в качестве перспективных анодных материалов ТОТЭ. Особенностью $\text{Pr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{FeO}_{3-\delta}$ является большая разница в размерах катионов, находящихся в А-подрешетке, что может приводить к их упорядочению. В зависимости от условий синтеза оксиды с низкой симметрией получают при относительно низких температурах – 950 или 1000 °С, тогда как синтез при 1330 или 1350 °С обеспечивает образование $\text{PrBaFe}_2\text{O}_{6+\delta}$ с кубической структурой (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Это необходимо учитывать для достижения воспроизводимых эксплуатационных свойств материалов.

Синтез сложных оксидов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($x = 0; 0,25; 0,50$) проводили глицин-нитратным методом. Чтобы свести к минимуму неопределенности, связанные с возможным структурным упорядочением, конечная температура отжига оксидов составляла 1350 °С. Для определения стабильности материала в восстановительных условиях образцы подвергались температурной обработке в газовой смеси 89 % Ar-1 % CO-10 % CO_2 при 950 °С ($p_{\text{O}_2} \sim 10^{-15}$ (атм)). Порошковая рентгеновская дифракция использовалась для фазового анализа и уточнения структурных параметров.

Локальная структура оксидов изучена при помощи просвечивающей электронной микроскопии. Содержание кислорода в образцах измерялось при 750–950 °С в интервале парциальных давлений кислорода от 10^{-19} до 0,5 атм.; полученные данные использовались для моделирования дефектной структуры оксидов.

Для всех составов $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{6-\delta}$, полученных на воздухе и подвергнутых восстановительной обработке, рентгеновская дифракция свидетельствует о формировании однофазной структуры типа кубического перовскита (пр. гр. $Pm\bar{3}m$). Это показывает, что неупорядоченное состояние А-подрешетки, достигнутое при синтезе при высокой температуре, является устойчивым и не может быть изменено восстановительной обработкой, однако данные электронной микроскопии позволили обнаружить дополнительные диффузные сателлиты, указывающие на первичные несоизмеримые модуляции с волновыми векторами $\pm 0,43 \mathbf{a}^*$. Полученные результаты интерпретированы как признак упорядочения как в А-катионной, так и в анионной подрешетках в наноразмерных областях, что является промежуточным состоянием перед образованием упорядоченной сверхструктуры. Модель точечных дефектов предполагала, что оксиды состоят из хаотически ориентированных доменов с упорядоченной структурой перовскита. Учет реакций распределения кислородных вакансий между неэквивалентными позициями и их захвата в кластеры с ионами Pr^{3+} , помимо реакций окисления и диспропорционирования железа, позволил получить соответствующее согласие с экспериментальными данными. Концентрации ионов железа, рассчитанные с учетом полученных термодинамических параметров реакций дефектообразования, представлены на рис. 1. Показано, что увеличение содержания стронция подавляет упорядочение кислородных вакансий, увеличивает энергию связи ионов кислорода в оксидах и приводит к увеличению концентрации носителей *p*-типа.

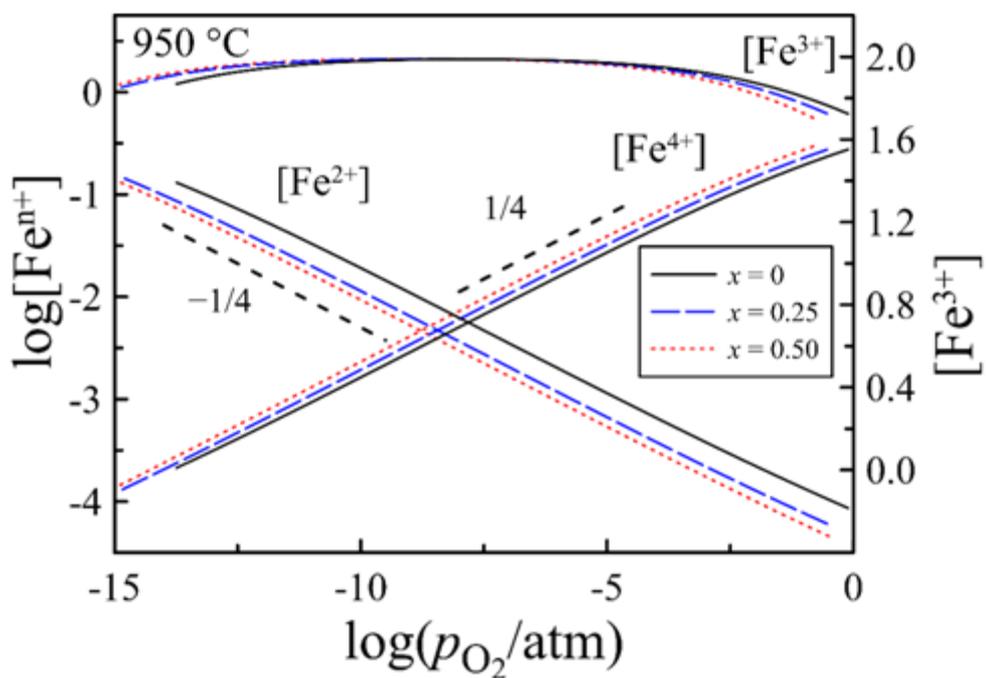


Рис. 1. Концентрация ионов железа в различных степенях окисления в $\text{PrBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления

Авторы благодарны Российскому научному фонду (проект № 17-79-30071) за поддержку работы.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0,4; 0,6$)

$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ принадлежит к классу двойных перовскитов, характеризующихся упорядочением перовскитных слоев, содержащих атомы Pr и Ba. Наличие в перовскитных слоях различных атомов А-подрешетки обуславливает неэквивалентность данных слоев по своим свойствам. В частности, кислородная нестехиометрия реализуется в основном за счет атомов кислорода, находящихся в перовскитном слое, содержащем атомы РЗЭ ($\text{RO}_{1-\delta}$). Также возможно существование различных кристаллических модификаций за счет упорядочения O_o^x и $V_o^{\cdot\cdot}$ в подрешетке кислорода.

Исследуемые соединения были синтезированы методом пиролиза смеси нитратов соответствующих элементов в присутствии органического комплексообразователя с последующей серией отжигов и перетираний в этаноле. Температура конечного отжига составила 1100 °С. Однофазность полученных соединений установлена методом РФА. Из результатов рентгеноструктурного анализа выявлено, что полученные соединения имеют кристаллическую структуру $P4/mmm$, соответствующую образованию сверхструктуры $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$.

Высокотемпературные дифрактограммы исследуемых соединений были получены на дифрактометре Shimadzu XRD7000S с высокотемпературной приставкой Anton Paar НТК1200N. Рентгеноструктурный анализ проводили методом Ритвельда с применением программного обеспечения Rietica.

Результаты высокотемпературного рентгеноструктурного анализа $\text{PrBaCo}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCF4) и $\text{PrBaCo}_{1,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_{6-\delta}$ (PBCF6) приведены на рис. 1.

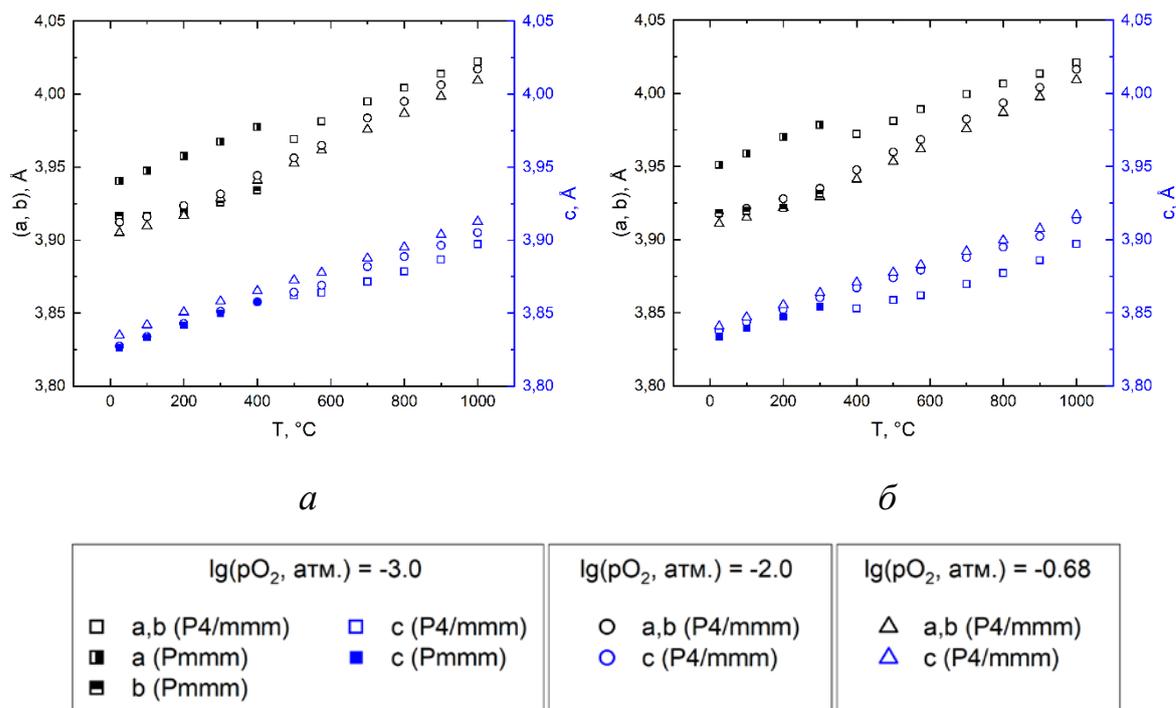


Рис. 1. Параметры элементарной ячейки PBCF4 (а) и PBCF6 (б). Приведены в псевдокубических координатах. Квадраты – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -3,0$; круги – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -2,0$; треугольники – $\lg(pO_2, \text{атм.}) = -0,68$

Из результатов РСА установлено наличие фазового перехода $P4/mmm - Pmmm$ в интервале температур 300–400 и 400–500 °С для PBCF6 и PBCF4 соответственно. Кристаллическая структура $Pmmm$ соответствует упорядочению в подрешетке кислорода с образованием сверхструктуры $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$. Установлено, что с увеличением степени допирования железом в подрешетку кобальта, увеличивается область существования сверхструктуры $1a_p \times 1a_p \times 2a_p$.

В ходе РСА при уточнении заселенности кристаллографических позиций кислорода было установлено, что кислородная нестехиометрия реализуется в основном за счет атомов кислорода, находящихся в перовскитном слое, содержащем атомы РЗЭ ($RO_{1-\delta}$), что и обеспечивает возможность существования сверхструктуры $1a_p \times 2a_p \times 2a_p$ $Pmmm$

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФ №22-23-00834.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КАТОДА

$\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Наиболее известным электрохимическим устройством устойчивой энергетики является твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ), преобразующий энергию водорода или углеводородного топлива в электрическую. Основной проблемой разработанных к настоящему моменту ТОТЭ является высокий интервал их рабочих температур, что обуславливает высокую стоимость эксплуатации и их деградацию и приводит к необходимости разработки новых катодных материалов.

В настоящей работе объектом исследования был выбран никелат празеодима, со-допированный кальцием и медью, $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ (PCNCO). Такой выбор обусловлен тем, что замещение празеодима на кальций увеличивает количество электронных дырок, что приводит к увеличению электропроводности. Кроме того, так как известно, что купрат лантана характеризуется высокой электрохимической активностью, замещение никеля на медь будет способствовать как понижению температуры спекания материала, так и снижению R_p . Перед настоящей работой была поставлена цель по изготовлению катодов PCNCO с высокими электрохимическими характеристиками. Для реализации поставленной цели сформулированы следующие задачи: осуществить синтез порошковых образцов PCNCO, изучив влияние состава реагирующей смеси на фазовый состав и кристаллическую структуру полученных оксидов; провести структурную аттестацию; измерить поляризационное сопротивление электродов PCNCO в паре с электролитом $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,9}$ (SDC).

Синтез образцов PCNCO осуществляли методом пиролиза органическо-нитратных композиций, влияние метода синтеза на функциональные свойства изучали путем варьирования состава пиролитической смеси при помощи параметров φ и R . Органическое топливо при синтезе варьировали и использовали лимонную кислоту, глицин и поливиниловый спирт (ПВС). В процессе синтеза сложных оксидов исследовали явление термохимического генерирования зарядов с целью установления его влияния на морфологию полученных порошков. Температуры финальных отжигов порошковых образцов составляли 1100 °С и 900 °С в зависимости от методики синтеза. Химическую совместимость PCNCO с электролитом SDC изучали методом контактных отжигов при 900, 1000 и 1100 °С.

Фазовый состав образцов PCNCO определяли методом рентгенофазового анализа, проведенном на дифрактометре Inel Equinox 3000 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении при 25 °С на воздухе. Анализ распределения частиц по размерам исследуемых оксидов выполняли методом лазерного светорассеяния на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Оценки величины удельной поверхности порошков проводили на автоматическом анализаторе поверхности и пористости SoftSorbi-IIver.1.0, используя метод тепловой десорбции азота. Поляризационное сопротивление электродов PCNCO в паре с электролитом SDC измеряли методом импедансной спектроскопии на симметричных ячейках PCNCO/SDC/PCNCO с помощью потенциостата и электрохимического интерфейса Solartron Industries Inc.

При синтезе образцов PCNCO непосредственно во время пиролиза были измерены максимальные температуры и получены температурные зависимости от времени реакции горения. Показано, что максимальные температуры реакции горения при синтезе с глицином лежат в интервале 510–580 °С, для лимонной кислоты – в интервале 280–350 °С, для ПВС – от 220 до 330 °С.

Согласно данным рентгеновской порошковой дифракции, все синтезированные порошки PCNCO, полученные различными методами, были однофазными и имели орторомбическую кристаллическую структуру (пространствен-

ная группа *Bmcb*). На основании анализа распределения частиц сложного оксида PCNCO по размерам было установлено, что образцы, имеющие одинаковый фазовый состав, различались по размерам частиц. Установлено, что размер частиц оксидов после отжига при 1100 °С меньше. Результаты измерений величин удельной поверхности для образцов PCNCO, полученных разными методами, показали, что удельная поверхность исследуемых образцов увеличивается с уменьшением температуры синтеза. Установлено, что материалы PCNCO и SDC не взаимодействуют друг с другом вплоть до температуры 1100 °С

Значения поляризационного сопротивления R_p для образцов PCNCO, синтезированных при 1100 и при 900 °С, в паре с электролитом SDC составляют 3,7 и 2,7 Ом×см² при 700 °С соответственно. Это позволяет сделать вывод, что уменьшение температуры синтеза порошков приводит к повышению удельной поверхности и повышению электрохимической активности электродов. Тем не менее полученные значения значительно выше, чем $R_p = 0,22$ Ом×см² при 700 °С для традиционного катода $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, следовательно, сложные оксиды $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ могут рассматриваться как катоды для среднетемпературных ТОТЭ, но необходимы дальнейшие исследования по повышению их электрохимической активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №23-23-00083).

А. В. Климова^{1,2}, З. А. Михайловская², Е. С. Буянова¹

¹Уральский федеральный университет

²Институт геологии и геохимии УрО РАН

e-mail: bbgiongchy@gmail.com

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИПА ШЕЕЛИТА НА ОСНОВЕ АМоО₄, ЗАМЕЩЕННЫХ ВИСМУТОМ И ВАНАДИЕМ

Настоящая работа посвящена синтезу и аттестации по электропроводящим характеристикам шеелитоподобных сложных оксидов на основе АМоО₄ (А = Са, Sr). В ходе исследования получен ряд твердых растворов с общими формулами $(Ca/Sr)_{1-1,5x-y}Bi_{x+y}\Phi_xMo_{1-y}V_yO_4$ и $Sr_{1-1,5x-y}Bi_x\Phi_xMo_{1-y}V_yO_{4-d}$, где Φ -катионная вакансия.

Все исследуемые образцы синтезированы по стандартной твердофазной технологии из следующих, предварительно отожженных, исходных оксидов и солей: СаСО₃, SrСО₃, Вi₂О₃, МоО₃ и V₂О₅. В полученные смеси в качестве гомогенизатора добавляли этиловый спирт, после чего тщательно перетирали в агатовой ступке на протяжении 30 минут. Отжиг проводили при температурах от 500 до 700 °С в несколько стадий. Температуру при отжиге повышали ступенчато каждые 100 °С и выдерживали на каждой стадии 9–12 часов. После каждой стадии отжига повторяли промежуточные перетирания.

Фазовый состав и особенности структуры исследуемых соединений определяли методом РФА. Согласно результатам РФА, при концентрации висмута $x \leq 0,4$ все составы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. I_4/a). При дальнейшем увеличении содержания висмута в системе структура образцов может быть описана в рамках сверхструктурного упорядочения (пр. гр. I_4/a), связанного с заселением ионами висмута определенной позиции в А-подрешетке.

Параметры ячейки образцов со сверхструктурным упорядочением соответствуют следующим соотношениям: $a' = \sqrt{5}a$, $b' = \sqrt{5}b$, $V' = V/5$.

Как следует из зависимости параметров элементарной ячейки от содержания допантов, введение висмута и ванадия привело к немонотонному изменению параметров элементарной ячейки. В отличие от составов $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$, для твердых растворов на основе SrMoO_4 наблюдается сжатие элементарной ячейки за счет меньшего радиуса ионов висмута и ванадия.

Анализ распределения частиц порошков по размерам методом дифракции лазерного излучения показал, что все образцы состоят из крупных и мелких зерен размером 0,5–50 мкм. Объемная плотность образцов была исследована методом гидростатического взвешивания. Согласно данным денситометрического анализа, плотность полученных твердых растворов находится в диапазоне 4,99–5,49 г/см³.

Электропроводящие характеристики всех исследуемых серий твердых растворов изучены методом импедансной спектроскопии в интервале температур 650–300 °С в режиме охлаждения. Для всех составов годографы представляют собой окружность, исходящую из начала координат, что может быть описано схемой «конденсатор с утечкой». По полученным данным построены линейные аррениусовские зависимости общей электропроводности. Допирование висмутом и ванадием увеличивает подвижность ионов кислорода из-за деформации полиэдров MoO_4 , что приводит к улучшению электропроводящих характеристик систем $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$. Противоположная зависимость наблюдается у составов $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$. Понижение проводимости в анион-дефицитной системе можно связать с тем, что анионные вакансии не дают междуузельному кислороду, который вносит основной вклад в проводимость шеелитоподобных систем, участвовать в переносе заряда.

В ходе исследования проведена оценка электронного и протонного вклада в общую электропроводность составов. Из зависимости проводимости от парциального давления кислорода следует, что при понижении $p\text{O}_2$ электропро-

водность исследуемых составов растет. Данный эффект можно объяснить частично обратимым восстановлением Mo^{6+} до $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$ на поверхности зерен. Измерение электропроводящих характеристик во влажной атмосфере позволило подтвердить наличие протонной проводимости в сложных оксидах в диапазоне температур 400–500 °С. Протонная проводимость в изучаемых системах осуществляется с помощью кислородных вакансий, атомов кислорода и адсорбированной воды, что приводит к локализации протонов на полиэдрах VO_n . Наибольшее влияние на величину протонной проводимости оказывает замещение подрешетки В, т. е. содержание ванадия в системах.

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

ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $\text{Fe}_{6,85}\text{Se}_8$

Соединение Fe_7Se_8 имеет структуру типа NiAs, слои железа чередуются со слоями селена, пространственная группа $R\bar{3}m$. По причине того, что в каждом втором слое железа возникают вакансии, а магнитные моменты в соседних слоях противоположно направлены, ниже температуры $T_N \sim 450$ К в соединении формируется дальний ферромагнитный порядок. Известно также, что в данном соединении наблюдается так называемый спин-переориентационный переход (СПП), происходящий скачкообразно при температуре $T_{\text{spo}} \sim 120$ К. Выше этой температуры результирующий вектор намагниченности направлен вдоль осей конуса легкого намагничивания, а ниже – вдоль плоскости легкого намагничивания [1].

В данной работе исследуется влияние отклонения от стехиометрии на физические свойства монокристаллов Fe_7Se_8 и $\text{Fe}_{6,85}\text{Se}_8$. Образцы получены с помощью модифицированного метода Бриджмена в вакуумированных кварцевых ампулах. Основные направления кристаллографических осей определены методом Лауэ, порошковый рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Bruker D8 Advance, температурные и полевые зависимости намагниченности в области температур (5–350) К измерены на DynaCool PPMS в полях до 90 кЭ, в области температур (350–550) К на вибромагнитометре Lake Shore VSM 7407. Магнитокалорический эффект оценен косвенным методом из температурных зависимостей намагниченности в области спин-переориентационного перехода при изменении величины магнитного поля до 20 кЭ.

Анализ рентгенограмм, полученных для порошковых образцов Fe_7Se_8 и $\text{Fe}_{6,85}\text{Se}_8$ (перетертые монокристаллы), показал, что увеличение числа вакансий не приводит к смене пространственной группы. В результате исследования магнитных свойств монокристаллов установлено, что соединение $\text{Fe}_{6,85}\text{Se}_8$, так же, как и Fe_7Se_8 , является ферромагнетиком ниже температуры 450 К. Стоит отметить, что в составе $\text{Fe}_{6,85}\text{Se}_8$ наблюдается размытие спин-переориентационного перехода. Максимальная величина вращательного магнитокалорического эффекта в области СПП составила $|\Delta S_M| = 0,30$ Дж/К×кг. Для соединения Fe_7Se_8 ранее была получена величина $|\Delta S_M| = 0,65$ Дж/К×кг [2]. Однако изменение состава образца привело к увеличению хладопроизводительности, что перспективно с прикладной точки зрения.

Список литературы

1. *Andresen A. F., Leciejewicz J. A neutron diffraction study of Fe_7Se_8 // Journal de Physique. – 1964. – Vol. 25, №. 5. – P. 574–578. <https://doi.org/10.1051/jphys:01964002505057401>*
2. *Structural, magnetic, and magnetocaloric properties of Fe_7Se_8 single crystals / I. Radelytskyi et al. // J. Applied Physics. – 2018. – Vol. 124, №. 14. – P. 143902. <https://doi.org/10.1063/1.5042344>*

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-13-00158).

ПЕРОВСКИТНАЯ ФОТОВОЛЬТАИКА: ВЕКТОРЫ РАЗВИТИЯ И ПОДВОДНЫЕ КАМНИ

Как известно, солнечное излучение является на сегодняшний день одним из самых перспективных источников «чистой» и возобновляемой энергии. Несмотря на то, что возможность и рентабельность внедрения технологий солнечной энергетики сильно зависят от множества факторов – в том числе природных и географических, – эти технологии продолжают развиваться в направлении увеличения эффективности преобразования энергии солнца в другие виды энергии, и прежде всего в электрическую.

Сегодня 85–90 % рынка устройств преобразования солнечной энергии в электрическую – солнечных, фотовольтаических ячеек – занимают элементы на основе кристаллического (по большей части монокристаллического) кремния. Эффективность преобразования энергии таких фотоэлементов в среднем находится на уровне 18 % (хотя в отдельных случаях может достигать и более высоких значений порядка 25 %). Одним из главных преимуществ использования кремниевых ячеек является достаточный уровень отработанности технологии их производства. В то же время трудоемкость этого процесса (энергоёмкость получения и добротной очистки кремния, выращивания монокристаллов) является одним из самых больших минусов. В связи с последним обстоятельством, усилия множества научных групп на протяжении десятков лет направлены на разработку альтернативных материалов для фотовольтаики, с одной стороны, позволяющих реализовать более высокую эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую, а с другой – более удобные и дешевые в производстве.

Ряд органо-неорганических и неорганических тройных галогенидов со структурой перовскита стал одним из наиболее активно развивающихся альтернатив кремнию, среди которых особо выделяется йодид свинца-метиламмония $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Этот материал обладает наиболее подходящими характеристиками: более оптимальная ширина запрещенной зоны, широкий спектр поглощения практически во всем видимом диапазоне, высокая подвижность носителей заряда, а также простота формирования тонких пленок данного материала доступными и недорогими методами. В зависимости от конструкции солнечного элемента, модификаторов материала и прочих условий эффективность конверсии энергии в ячейках на основе этого и некоторых подобных материалов достигает 25 и более процентов! Однако основной преградой, препятствующей внедрению фотоэлементов на его основе, остается неустойчивость самого материала по отношению к факторам окружающей среды и в процессе работы фотоэлемента. Наибольшую проблему составляет крайне быстрая деградация материала во влажной атмосфере, в присутствии кислорода воздуха и при нагревании, что приводит к резкой потере выходной мощности устройств. К негативным эффектам также можно отнести химическое взаимодействие с другими компонентами фотоэлемента.

Основная часть доклада посвящена разбору возможных путей преодоления этих проблем, предложенных различными исследователями, прежде всего способов химической модификации материалов данного класса. Одни методы направлены на модификацию поверхности материала и межфазных контактов, например полимерными молекулами или двумерными перовскитоподобными материалами, с целью изоляции чувствительных слоев от контактов с молекулами воды и кислорода. Ряд других – на увеличение структурной, термической стабильности. Прежде всего сюда относится формирование и использование в качестве основного компонента не индивидуальных тройных галогенидов, а твердых растворов замещения на их основе.

Последние заслуживают особого внимания, т. к. перовскитные фотоэлементы, показывающие сегодня наивысшие показатели эффективности и ста-

бильности, основаны именно на смешанных галогенидных системах. Относительная «гибкость» перовскитной структуры позволяет в достаточно широких пределах замещать в исходном соединении атомы сразу в нескольких подрешетках и, как следствие, варьировать различные свойства материала – оптические, электрические и термические. Однако детальное понимание многих эффектов, проявляющихся в твердых растворах, на сегодняшний день, к сожалению, отсутствует. В докладе также будут освещены некоторые проблемы, сопряженные с использованием твердых растворов в перовскитной фотовольтаике, например явление фазового расслоения, а также некоторые вопросы и проблемы термодинамического описания подобных соединений.

А. А. Меленцова, О. А. Липина, А. Ю. Чуфаров, А. П. Тютюнник,

В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: amelentsova@gmail.com

**МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ ОЛИВИНОВ $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$,
 $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
СВОЙСТВА**

Представленное исследование направлено на разработку метода синтеза с применением СВЧ-печи и изучение новых оптических материалов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$, $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ со структурой оливина. Метод отжига с использованием микроволнового излучения обладает рядом преимуществ: высокая скорость спекания, низкая инерционность нагрева, отсутствие прямого контакта нагреваемого тела и нагревателя, что может позволить оптимизировать условия синтеза. Необходимость допирования ионом Yb^{3+} вызвана его достаточно широкой полосой поглощения, что позволяет эффективно возбуждать образцы излучением коммерческого лазерного диода с $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм. Материалы, содержащие ионы эрбия (активатор) и иттербия (сенсбилизатор), многофункциональны и могут быть применены в различных областях, таких как бесконтактная термометрия, биомедицинские исследования, компоненты дисплеев и лазеров.

В ходе данной работы раствором методом с использованием микроволнового излучения были получены две серии твердых растворов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0,0 - 0,35$), $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ ($y = 0,06 - 0,6$), в качестве комплексообразователя применялась лимонная кислота. Промежуточные продукты синтеза были подвергнуты ступенчатому отжигу (800–850 °С) в СВЧ-печи с промежуточным перетирированием и прессованием. Конечные продукты синтеза имели орторомбическую структуру с пространственной группой $Pnma$ ($Z = 4$).

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности порошков, определены средние размеры частиц.

Оценка люминесцентных свойств была проведена при возбуждении $\lambda_{\text{ex}} = 980$ нм в видимом и ближнем ИК диапазоне 400–900 нм. Основные линии в спектрах апконверсионной люминесценции обусловлены переходами Er^{3+} : $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (400–425 нм), $^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (525–600 нм) $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (625–725 нм), $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (760–870 нм) (рис. 1а). В серии $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ наибольшей интенсивностью обладал образец с соотношением $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+} = 1/3$ (рис. 1б). Исходя из него, была рассчитана концентрация допантов в серии твердых растворов $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$. В данной серии максимальной интенсивностью люминесценции обладал образец $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,05}\text{GeO}_4$ (рис. 1с), для него были измерены температурные и мощностные зависимости оптических характеристик.

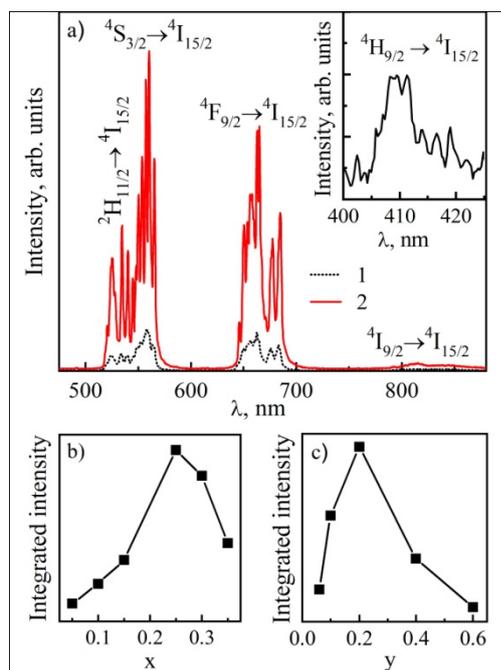


Рис. 1. а – характерный спектр апконверсионной люминесценции образцов 1 – $\text{NaYb}_{0,75}\text{Er}_{0,25}\text{GeO}_4$, 2 – $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,05}\text{GeO}_4$. Зависимость интегральной интенсивности образцов $\text{NaYb}_{1-x}\text{Er}_x\text{GeO}_4$ (b), $\text{NaY}_{1-y}\text{Yb}_{3y/4}\text{Er}_{y/4}\text{GeO}_4$ (c) от концентрации допанта соответственно

Исследование температурной зависимости показало, что в образце $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,5}\text{GeO}_4$ падение интегральной интенсивности люминесценции с ростом температуры до 225 °С минимально (9 %) (рис. 2а). Максимумы абсолютной и относительной чувствительности составили $S_a = 0,66 \text{ K}^{-1}$ при 200 °С, $S_r = 1,05 \text{ \% K}^{-1}$ при комнатной температуре (рис. 2с).

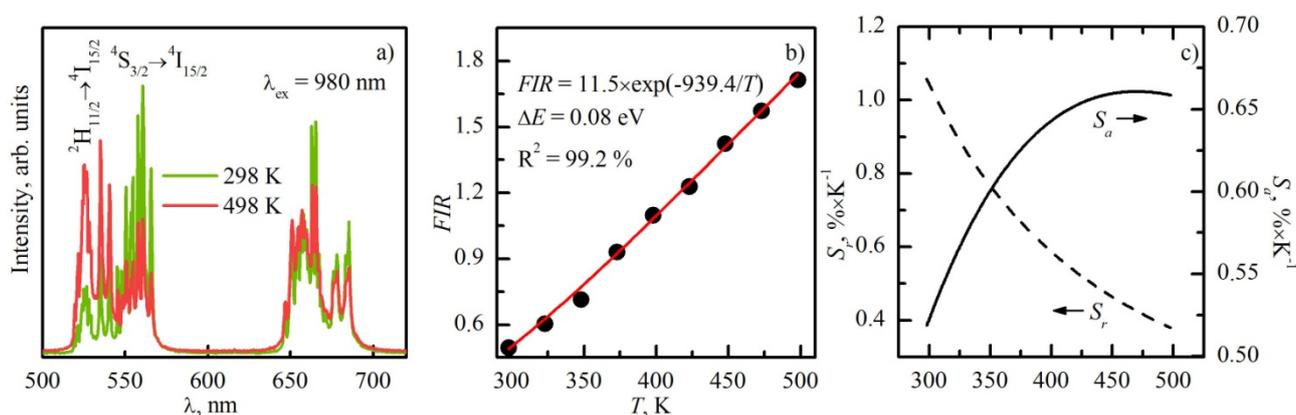


Рис. 2. *a* – спектры апконверсионной люминесценции образца $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,05}\text{GeO}_4$, снятые при различных температурах; *b* – отношение интенсивностей двух аналитических полос с максимумами при 534 и 560 нм; *c* – абсолютная и относительная чувствительности

В рамках работы успешно применено микроволновое излучение для получения люминофоров, что позволило сократить в 10 раз время синтеза и температуру спекания на 200 °. Предложены механизм концентрационного тушения и схема электронных переходов в полученных образцах. На основании температурной зависимости сделаны выводы о перспективности использования $\text{NaY}_{0,8}\text{Yb}_{0,15}\text{Er}_{0,5}\text{GeO}_4$ в качестве активной среды для бесконтактных термометров.

Работа выполнена в рамках ГЗ ИХТТ УрО РАН тема-АААА-А19-119031890025-9.

**СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА
И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИНЕРАЛА ЦИРКОНА ($ZrSiO_4$)
И ЕГО ПОЛИМОРФА СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА (КРАТЕР КАРА,
УРАЛ)**

Минерал циркон ($ZrSiO_4$) обладает высокой стойкостью к температурным, барическим и химическим воздействиям. Применяется в качестве хронометра и термобарометра в геологии, а также термоизолятора, пигмента и люминофора в промышленности. При воздействии высоких давлений (>30 ГПа) циркон (пр. гр. $I4_1/amd$) преобразуется в полиморф со структурой шеелита (пр. гр. $I4_1/a$) – рейдит. Актуально развитие и применение микроаналитических методов для исследования рейдита, образующегося в виде микронных включений в зернах циркона при ударном воздействии крупных метеоритов на планету. В работе сопоставлены спектры комбинационного рассеяния (КР) и катодолюминесценции (КЛ) циркона и рейдита из образцов метеоритного кратера Кара, Урал.

Образец – зерно циркона из импактных пород метеоритного кратера Кара, хребет Пай-Хой, Урал. КР-спектры получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evo. КЛ-спектры – на спектрометре Horiba H-CLUE i550.

Исследованное зерно циркона содержит ламели рейдита шириной 0,5–1 мкм. КР-спектр циркона (рис. 1а) представлены решеточными колебаниями ($202,1; 213,5; 224,9; 356,3$ см⁻¹), внутренними колебаниями растяжения и изгиба SiO_4 -тетраэдров ($\nu_2 - 438,9, \nu_1 - 974,8, \nu_3 - 1007,7$ см⁻¹). КР-спектры рейдита (рис. 1а) состоят из решеточных колебаний ($202,1; 213,5; 224,9; 296,5; 326,5$ и $406,7$ см⁻¹), колебательных мод изгиба SiO_4 -тетраэдров ($\nu_2 - 438,9$ и $458,5, \nu_4 - 556,8$ и $605,6$ см⁻¹), растяжений ($\nu_1 - 974,8, \nu_3 - 887,9$ и $1007,7$ см⁻¹), а также

деформационно-активированной моды $848,6 \text{ см}^{-1}$ [1].

В КР-спектрах циркона и рейдита присутствует линии обоих минералов. Линия $\nu_3(\text{SiO}_4)$ циркона показывает слабую степень метамиктности.

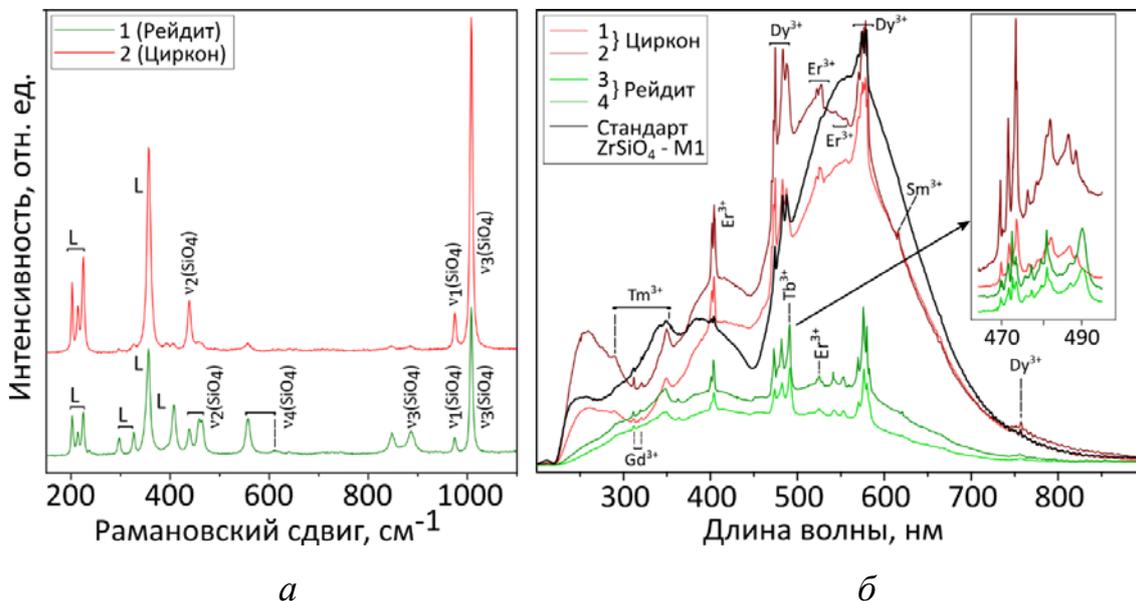


Рис. 1. Спектры КР (а) и КЛ (б) зерна циркона (красный) и пластинчатых включений рейдита (зеленый); L – решетчатые колебания

Спектры циркона и рейдита представлены несколькими широкими полосами и множеством узких полос редкоземельных элементов (РЗЭ) Dy^{3+} , Tb^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} (рис. 1б) [2]. Спектры циркона и рейдита существенно отличаются по положению и интенсивности узких и широких линий, что означает изменение окружения дефектных примесных центров, а также типов и концентрации собственных дефектных центров.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН (проект 075-15-2021-680) при поддержке МНВО РФ, проект АААА-А19-119071090011-6

Список литературы

1. *Gucsik A. Micro-Raman spectroscopy of reidite as an impact-induced high-pressure polymorph of zircon: experimental investigation and attempt to application // Acta Mineralogica Petrographica. – 2007. – Vol. 47. – P. 17–24. www.sei.u-szeged.hu/asvanytan/acta.htm*

2. Systematic Cathodoluminescence Spectral Analysis of Synthetic Doped Minerals: Anhydrite, Apatite, Calcite, Fluorite, Scheelite and Zircon / P. Blanc et al.// Cathodoluminescence in Geosciences. – 2000. – P. 127–160. doi:10.1007/978-3-662-04086-7_5

АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – УНИКАЛЬНЫЙ ПРИРОДНЫЙ ПОЛИСАХАРИД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Альгинат натрия – это извлекаемый из бурых водорослей природный полисахарид, состоящий из блоков 1–4, связанных α -L-гулурановой и β -D-маннурановой кислот (рис.1).

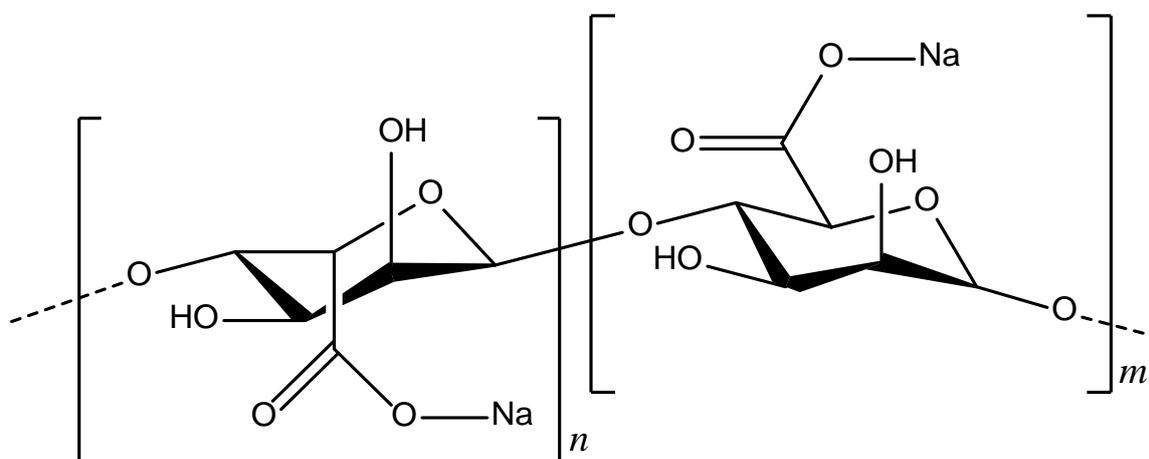


Рис. 1. Структурная формула альгината натрия

Альгинат натрия широко используется в пищевой промышленности как стабилизатор и загуститель и является одним из самых применяемых ингредиентов в молекулярной кухне из-за своей способности образовывать сшитые гелевые матрицы в присутствии ионов кальция. В косметологии альгинаты применяются в качестве влагоудерживающих компонентов, а в медицине альгиновая кислота и ее соли набирают популярность в качестве материалов для доставки лекарственных препаратов благодаря своей биосовместимости и чувствительности к изменению pH.

С точки зрения химических свойств наибольший интерес представляет способность альгината к комплексообразованию с ионами двухвалентных металлов благодаря наличию в структуре полимера карбоксильных и гидроксильных функциональных групп. Именно это позволяет рассматривать альгинат в качестве перспективного материала для очистки природных и сточных вод от ионов токсичных металлов, таких как свинец (II).

Для улучшения механических свойств и упрощения процесса эксплуатации сорбционного материала альгинаты могут подвергаться разного рода модификациям, таким как формирование различных композитов или систем со структурами взаимопроникающих и полувзаимопроникающих сеток.

Цель настоящей работы – изучение влияния состава и условий синтеза альгинатсодержащих гелевых материалов на их сорбционные свойства по отношению к ионам свинца (II).

В ходе работы методом радикальной полимеризации были синтезированы 12 составов гелей с различным мольным соотношением альгината натрия и акриламида. Синтез каждого состава был осуществлен 4 способами с применением лиофильной сушки на различных этапах.

Для образцов, синтезированных без применения лиофильной сушки, была изучена сорбционная способность по отношению к ионам свинца (II). Сорбция проводилась в статических условиях из индивидуальных растворов при значении $pH = 5,0$.

По результатам сорбционного эксперимента максимальная сорбируемость ионов свинца (II) составила $0,42$ ммоль/г для образца с наибольшим содержанием альгината натрия (5 %) и наименьшим содержанием акриламида ($0,8$ моль/дм³) в реакционной массе.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ СТАРЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА

Одной из важнейших причин снижения каталитической активности материалов являются процессы старения. К процессам старения относят процессы постепенного снижения каталитической активности вследствие естественного износа и деградации под воздействием таких факторов, как высокая температура, присутствие паров воды, механическое воздействие, включая абразивное (твердые частицы). Устойчивость каталитических материалов к процессам старения определяет срок службы катализатора, поэтому является важным параметром, характеризующим пригодность материала к использованию в реальных каталитических устройствах.

В данной работе изучены процессы старения сложных оксидов на основе манганита лантана, которые благодаря своим каталитическим свойствам являются перспективными катализаторами в реакциях окисления углеродсодержащих веществ. Варьируя условия синтеза сложных оксидов можно задавать требуемые характеристики получаемых материалов, такие как каталитическая активность, стабильность в рабочих средах, устойчивость к процессам старения и т. д.

Сложнооксидные соединения на основе манганита лантана $\text{La}_{0,9}\text{M}_{0,1}\text{MnO}_{3\pm y}$ (M – щелочной металл) были получены в реакциях горения полимерно-солевых композиций (метод Solution Combustion Synthesis). Исходной композицией являлся раствор нитратов соответствующих металлов и органический компонент, в качестве которого использовали поливиниловый спирт или поливинилпирролидон.

При синтезе использовали различные органические компоненты и их содержание (стехиометрическое соотношение ($\varphi = 1$), а также двукратный ($\varphi = 2$) и четырехкратный ($\varphi = 4$) избыток), чтобы изучить влияние состава исходного прекурсора на свойства сложного оксидного материала, устойчивость к процессам старения и циклическим испытаниям. Стехиометрическое соотношение было рассчитано по реакции горения с образованием азота, воды и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции.

Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, Cu_{Ka}), проводили расчет параметров элементарной ячейки и ее объема (пр. гр. *R-3c*), морфологию – на электронном микроскопе AURIGA CrossBeam (Carl Zeiss NTS), удельную поверхность – анализатором TRISTAR 3020 (Micromeritics).

Каталитическая активность образцов в реакции окисления «реальной» сажи (сажа из вертолетных турбодвигателей, образующаяся в пусковом режиме работы) кислородом воздуха была определена гравиметрическим методом в температурном диапазоне 200–450 °C. Для проведения эксперимента обеспечивали плотный контакт сажи с катализатором в соотношении $\frac{1}{4}$. Были получены политермические зависимости степени превращения сажи от температуры для образцов различного состава с различным временем экспозиции (10 и 60 мин). Изучено влияние органического компонента и его количества в исходной полимерно-солевой композиции на каталитическую активность получаемых сложных оксидов. Методом Фридмана определены энергии активации процесса окисления сажи кислородом воздуха для образцов различного состава.

Проведены циклические испытания сложнооксидных материалов, заключающиеся в измерении каталитической активности, при температуре 350 °C с последующим дожигом сажи при температуре 650 °C в течение 8 часов. После проведения пятого цикла испытаний каталитическая активность образцов была снижена, более значительное снижение каталитической активности наблюдалось для сложных оксидов, для синтеза которых использовался двукратный из-

быток поливинилового спирта. Для этих образцов морфология агрегатов наночастиц с развитой поверхностью оказалась менее стабильной.

Проведено ускоренное высокотемпературное старение катализаторов путем отжига при температуре 1150 °С в сухой атмосфере или 900 °С во влажной атмосфере, моделирующее длительную эксплуатацию. Рентгенофазовый анализ состаренных образцов показал, что фазовый состав материалов не изменился. Проведена оценка каталитической активности сложных оксидов после высокотемпературного старения. Наиболее устойчивым к воздействию высоких температур оказался недопированный манганит лантана, синтезированный с поливиниловым спиртом в качестве органического компонента в стехиометрическом соотношении. Наименее устойчивыми к процессам старения оказались образцы, содержащие цезий.

Исследования выполнены при финансовой поддержке по Госзаданию Министерства науки и высшего образования РФ – проект FEUZ-2023-0016.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ХЛОРИДОВ СВИНЦА-МЕТИЛАММОНИЯ-БУТИЛАММОНИЯ

За последние два десятилетия органо-неорганические металлогалогенидные перовскитные солнечные элементы превратились в одну из самых актуальных тем химического материаловедения. Наиболее перспективные для фотовольтаики соединения – галогениды свинца-метиламмония с общей формулой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – с одной стороны, обладают совокупностью уникальных фотоэлектрических характеристик, а с другой – являются соединениями, малоустойчивыми к различным факторам окружающей среды (кислороду и влаге воздуха, нагреванию, излучению и т. д.). Последнее обстоятельство в наибольшей степени затрудняет развитие и препятствует внедрению технологий перовскитных солнечных элементов в реальную практику.

Известно, что проблемы с устойчивостью выражены в значительно меньшей степени для различных тетрагалогенидов свинца с общей формулой A_2PbX_4 (A – объемный катион органического аммония), имеющих слоистую перовскитоподобную структуру; однако соединения данного ряда не обладают необходимыми физическими (оптическими и электрическими) свойствами из-за особенностей структуры и, следовательно, не подходят в качестве фоточувствительных материалов для солнечных элементов. В качестве одного из путей решения данной проблемы было предложено использовать так называемые многослойные перовскитоподобные галогениды (также часто именуемые галогенидами «смешанной размерности») состава $\text{A}_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{X}_{3n+1}$ ($n > 1$), структура которых одновременно сочетает в себе черты как классического

перовскита $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ (сочленяющиеся вершинами массивы октаэдров $[\text{PbX}_6]$), так и слоистых перовскитоподобных галогенидов A_2PbX_4 (монослои октаэдров $[\text{PbX}_6]$, чередующиеся с двойными слоями органических катионов A^+).

Поскольку наибольший интерес в соединениях данного ряда представляют закономерности изменения их устойчивости, возникает необходимость количественного описания стабильности и изучения термодинамических характеристик данных соединений. Последние, однако, представлены в литературе только для ограниченного круга соединений, например $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{I}_{3n+1}$, в то время как для аналогичных хлоридов отсутствуют не только термохимические данные, но даже структурные параметры данных соединений. Поскольку в дальнейшем нами планируется систематическое исследование термодинамики образования хлоридов свинца-метиламмония-бутиламмония состава $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{n-1}\text{Pb}_n\text{Cl}_{3n+1}$, целью данного этапа работы явилось исследование структуры соединений данного ряда.

Синтез первых двух членов ряда с $n = 2$ и 3 – $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ – проводили твердофазным методом путем отжига шихты бинарных хлоридов свинца, метиламмония и бутиламмония при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ в запаянных вакуумированных ампулах. Фазовый состав и кристаллическую структуру рассматриваемых соединений исследовали рентгенографически (дифрактометр Inel Equinox 3000, излучение $\text{Cu}_{K\alpha}$). Дифрактограммы синтезированных соединений были проиндексированы в пространственной группе $R\bar{3}m$ для $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ и в пространственной группе $C2cb$ для $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$. Получены и уточнены бесструктурным методом Ле Бейла параметры элементарной ячейки $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Cl}_7$ ($a = 39,7099(12)$, $b = 8,0378(4)$, $c = 7,8767(6)$, $Z = 4$, $V = 2514,10(22)$) и $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{Pb}_3\text{Cl}_{10}$ ($a = 51,1409(29)$, $b = 8,0030(5)$, $c = 7,8874(6)$, $Z = 4$, $V = 3228,2(5)$). Проанализированы инфракрасные спектры данных соединений.

Все структурные данные в целом согласуются с аналогичными, полученными ранее для тетрабромидов и тетрайодидов подобного состава.

ПЕРЕНОС ИОНОВ НАТРИЯ В ДВОЙНЫХ ВАНАДАТАХ $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$,

ГДЕ $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$

Двойные ванадаты $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$ относятся к семейству сложных оксидов $\text{M}_3\text{MeX}_2\text{O}_8$ (М – щелочной металл, $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Bi}, \text{Sc}, \text{Y}$, редкоземельный элемент, $\text{X} = \text{P}, \text{V}, \text{As}$) с глазеритоподобной структурой как у природного минерала $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$. Глазеритоподобные оксиды $\text{Na}_3\text{LnV}_2\text{O}_8$, содержащие ионы редкоземельных элементов, вызывают интерес как оптические материалы [1]. Также наличие в структуре изолированных друг от друга ванадиевых тетраэдров VO_4 , между которыми размещаются катионы R^{3+} и Na^+ , и наличие междоузельных позиций между позициями, занятыми натрием, способствуют образованию непрерывных путей для миграции ионов натрия.

Ванадаты $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$, где $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$, полученные методом твердофазного синтеза, имеют моноклинную структуру (пространственная группа $P2_1/n$) с параметрами элементарной ячейки для $a = 5,497 \text{ \AA}$, $b = 9,795 \text{ \AA}$, $c = 7,231 \text{ \AA}$ и $\beta = 92,84^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и $a = 5,492 \text{ \AA}$, $b = 9,696 \text{ \AA}$, $c = 7,209 \text{ \AA}$ и $\beta = 93,25^\circ$ для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$.

Рентгенографическую аттестацию проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 с $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ – излучением. Структурные параметры рассчитывали методом Ритвельда с помощью программного пакета FULLPROF. Электропроводность измеряли методом импедансной спектроскопии с использованием анализатора Solatron 1260 в интервале частот $1\text{--}10^6$ Гц. Термическое расширение образцов исследовали на дилатометре LINESIS L75V в интервале $30\text{--}1150$ °С. Термический анализ проводили на воздухе с использованием термоанализатора Seteram.

Температурные зависимости электропроводности ванадатов $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{VO}_4)_2$ имеют активационный характер. Резкое повышение электропроводности около $770\text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и $915\text{ }^\circ\text{C}$ для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ обусловлено фазовым переходом из моноклинной (пр. гр. $P2_1/n$) в тригональную (пр. гр. $P-3m$) структуру типа глазерита [1]. Энергия активации электропроводности до и после фазового перехода примерно одинакова и составляет 1,0 эВ для $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ и 0,8 эВ для $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$. Фазовый переход является причиной скачков на температурных зависимостях относительного удлинения и коэффициента термического расширения. Так как полиэдры NaO_n в моноклинной структуре связаны между собой обширными междоузлиями, становится возможным перенос ионов Na^+ по междоузельному механизму. В структуре глазерита натриевые полиэдры соединены между собой прямоугольными гранями, поэтому электропроводность в результате фазового перехода и расширения решетки увеличивается примерно в два раза. Наличие низкочастотного хвоста на годографах импеданса указывает на ионную природу проводимости при использовании ионно-блокирующих электродов [2]. Методом Тубандта установлен униполярный перенос заряда в $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{VO}_4)_2$ и $\text{Na}_3\text{Dy}(\text{VO}_4)_2$ катионами Na^+ . Ионные числа переноса составили $t_i \sim 1$.

Список литературы

1. Леонидова О. Н., Леонидов И. А., Патракеев М. В., Самигуллина Р. Ф. Натрий-ионный транспорт и фазовый переход в ванадате $\text{Na}_3\text{ErV}_2\text{O}_8$ с глазеритоподобной структурой // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, № 6. – С. 693–697. doi: 10.31857/S0044457X22060137.
2. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy / J. T. S. Irvine, et al. // Advanced Materials. – 1990. – Vol. 2. – P. 132–138. doi: 10.1002/ADMA.19900020304.

Д. А. Рыжов^{1,2}, О. В. Меркулов²

¹Уральский федеральный университет

²Институт химии твердого тела, УрО РАН

e-mail: kasper98563200@gmail.com

**РАЗРАБОТКА КИСЛОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ $AFe_{12}O_{19}$
($A=Sr, Ba$) ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ
ХИМИЧЕСКОГО ЦИКЛИРОВАНИЯ**

Современная энергетика большинства стран основана преимущественно на потреблении углеводородных ресурсов. В последние годы наметился переход на водородное топливо. Водород является привлекательным благодаря потенциально высокой экологичности и энергоэффективности. Однако водород доступен в ограниченных количествах, а стоимость производства по-прежнему высока. Один из перспективных методов получения водорода путем расщепления воды основан на процессе химического циклирования (CLHG-процесс). Основным функциональным компонентом такого процесса являются кислородные аккумуляторы, которые обладают переменным химическим составом и способны отдавать или поглощать кислород в зависимости от внешних условий. Исследования фундаментальных свойств функциональных материалов, определяющих эффективность CLHG-процесса, а также создание новых кислородных аккумуляторов является актуальной задачей.

Синтез оксидов $SrFe_{12}O_{19}$ и $BaFe_{12}O_{19}$ проводился глицин-нитратным методом. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют об образовании однофазных оксидов $(Sr, Ba)Fe_{12}O_{19}$ с гексагональной структурой (пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$). Измерения содержания кислорода в оксидах $(Sr, Ba)Fe_{12}O_{19}$ в зависимости от температуры и парциального давления кислорода в равновесной с образцом газовой фазе проводили методом кулонометрического титрования.

Полученные данные свидетельствуют о способности $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ отклоняться от кислородной стехиометрии. Ступенчатый характер изотерм предполагает наличия нескольких стадий фазового распада. В случае $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ распад протекает по схеме $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_{1-x}\text{O} \rightarrow \text{Fe}^0$, при этом на каждой стадии разложения присутствует инертная фаза на основе $\text{Sr}_4\text{Fe}_6\text{O}_{13}$. Для образца $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ фазовое разложение протекает по более сложному пути, что, наиболее вероятно, связано с образованием частиц состава BaFe_2O_4 и других трудно идентифицируемых фаз. Термогравиметрические исследования позволили оценить стабильность порошка оксида $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ в условиях циклических испытаний при поэтапном изменении атмосферы от воздуха до 5 % газовой смеси H_2/Ar и температуре 850 °C (рис. 1). На протяжении 9 окислительно-восстановительных циклов изменение массы и кинетика интеркаляции/деинтеркаляции кислорода для $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ оставались постоянными. Оцененная кислородная емкость гексаферрита стронция составила 25 %. В свою очередь, при проведении аналогичных испытаний для $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ были выявлены некоторые особенности. А именно, для полного окисления оксида требовалось больше времени на каждый последующий цикл. Это свидетельствует о деградации данного материала, возможно, связанной с процессом спекания частиц порошка, влияющим на кинетику процесса окисления.

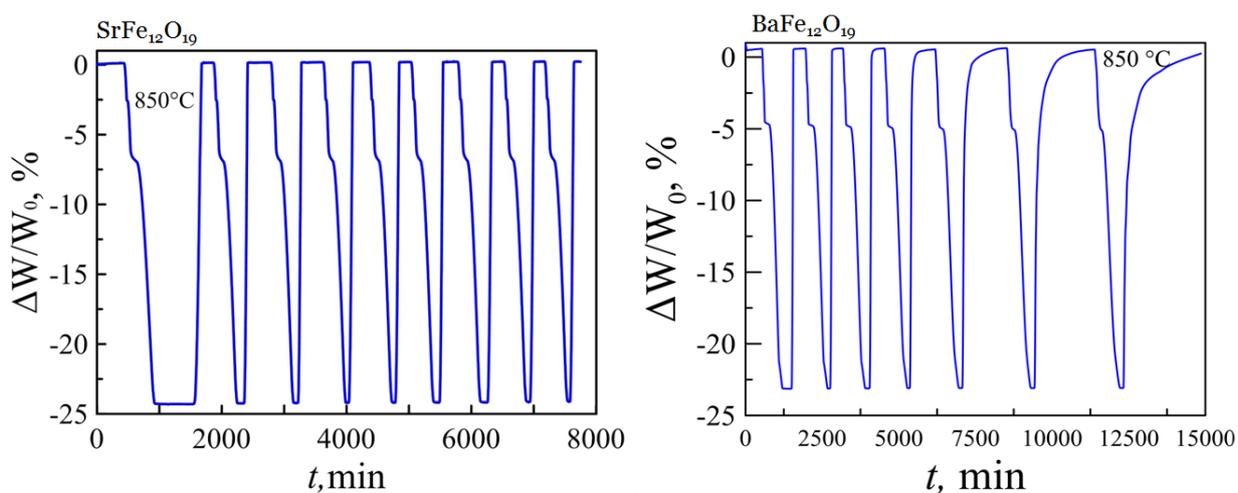


Рис. 1. Результаты термогравиметрического анализа $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ при окислительно-восстановительном циклировании

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект
№ 22-79-00229.*

*Н. Е. Созыкин, Е. И. Протасова, О. С. Потапова, М. О. Мазурин,
Д. С. Цветков*

Уральский федеральный университет

e-mail: nikita.sozykin@mail.ru

ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОХЛОРИДОВ РЯДА ω -АМИНОКИСЛОТ

Слоистые органо-неорганические перовскитоподобные галогениды состава A_2BX_4 (где А – катион органического аммония, В – двузарядный катион металла, Х – галогенид-анион) привлекают внимание исследователей своими уникальными физико-химическими свойствами (например, оптическими, магнитными, сорбционными и т. д.). Разнообразие свойств данных тетрагалогенметаллатов – по крайней мере отчасти – определяется природой органических катионов, входящих в их структуру. В качестве таковых могут выступать и катионы аминокислот, прежде всего – неразветвленных ω -аминокислот (т. е., содержащих аминогруппу в терминальном положении). Некоторые сложные галогениды, содержащие катионы аминокислот в структуре, ранее были синтезированы, описаны в литературе и представляются как перспективные материалы в области фотовольтаики. Поскольку одной из главных тем для обсуждения в области новых органо-неорганических материалов в фотовольтаике является вопрос стабильности получаемых соединений, возникает необходимость в количественном описании их термодинамической устойчивости и, как следствие, в экспериментальном определении их термодинамических характеристик.

Последние, однако, изучены достаточно слабо; ранее сотрудниками нашей кафедры было начато систематическое исследование термодинамики образования слоистых перовскитоподобных тетрахлоркупратов A_2CuCl_4 , в том числе содержащих в позиции А-протонированные катионы β -аланина, γ -аминомасляной и δ -аминокапроновой кислот. Для проведения расчетов стандартных энтальпий образования из простых веществ изучаемых

тетрахлоркупратов необходимо знание стандартных энтальпий образования гидрохлоридов соответствующих аминокислот, отсутствующих на сегодняшний день в литературе.

Настоящая работа посвящена экспериментальному установлению стандартных энтальпий образования гидрохлоридов β -аланина, γ -аминомасляной и δ -аминокапроновой кислот методом калориметрии растворения. В рамках работы были измерены теплоты растворения вышеуказанных аминокислот и соответствующих гидрохлоридов в водном растворе соляной кислоты с концентрацией 0,1 М; на основании полученных данных рассчитаны стандартные энтальпии образования соответствующих тетрахлоркупратов. В докладе представлены результаты проведенных экспериментов, обсуждаются полученные закономерности изменений термодинамических свойств данных соединений в зависимости от состава.

СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЕ

Pr – Ca – Ni – O ПРИ 1100 °C

Объектами настоящего исследования являются сложные оксиды, образующиеся в системе Pr – Ca – Ni – O при 1100 °C на воздухе. Образцы были синтезированы по глицерин-нитратному методу. Заключительный отжиг образцов проводили при 1100 °C на воздухе с промежуточными перетираниями и последующей закалкой на массивной металлической пластине со скоростью охлаждения 500 °/мин.

С помощью глицерин-нитратного метода было приготовлено 19 образцов с различным соотношением металлических компонентов. С помощью метода рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Inel Equinox 3000 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении было установлено, что однофазными являются 11 составов и образуется два ряда твердых растворов: твердые растворы на основе оксида празеодима и на основе никелата празеодима $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr – Ca – Ni – O при 1100 °C на воздухе, которая поделена на 5 областей.

Абсолютную кислородную нестехиометрию для твердого раствора $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ определяли с помощью дихроматометрического титрования и термогравиметрии. Точку эквивалентности при дихроматометрическом титровании фиксировали потенциометрически с использованием автоматического титратора Titroline 5000. При термогравиметрическом методе определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили

непосредственно в ТГ-установке в двух параллелях до исходных оксидов и металлических компонентов. Данные об абсолютной кислородной нестехиометрии, полученные двумя методами, хорошо коррелируют между собой.

Основываясь на результатах по восстановлению однофазных образцов в атмосфере водорода в ТГ-установке и йодометрическому титрованию оксидов, было установлено, что с увеличением содержания кальция в ряду $\text{Pr}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ уменьшается содержание кислорода в образцах.

Измерение относительного расширения керамических брусков с увеличением температуры проводили на dilatометре DIL402 C фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 25–1100 °С со скоростью нагрева и охлаждения 5 °/мин. Электротранспортные свойства были изучены четырех-контактным методом на воздухе в интервале температур 25–1100 °С.

ДОПИРОВАННЫЕ НИКЕЛАТЫ ЛАНТАНА КАК КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ

Твердооксидные электрохимические устройства (ЭХУ) представляют базис высокотемпературного направления водородной энергетики. Среди ЭХУ наибольшее внимание сосредоточено на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Твердые растворы на основе никелата лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ со структурой типа K_2NiF_4 могут найти потенциальное применение в качестве катодных материалов для ТОТЭ на основе кислород- и протон-проводящих электролитов.

Синтез образцов $\text{La}_{1,4}\text{A}_{0,6}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), условно обозначенных LANF0604, проводили с использованием цитратно-нитратной технологии. Результаты РФА показали, что исследуемые сложные оксиды получены однофазными, и их кристаллическая структура может быть описана в рамках тетрагональной структуры типа K_2NiF_4 (пр. гр. $I4/mmm$).

Для измерения общей удельной электропроводности (σ) и коэффициентов Зеебека (S) использовали четырехконтактный метод на постоянном токе. Общая электропроводность (σ) исследованных оксидов увеличивается при повышении температуры во всем исследуемом интервале температур и практически не зависит от размера катиона щелочноземельного металла ($\sigma \approx 30$ См/см при 1000°C). Энергия активации электропроводности для исследованных оксидов варьировалась в диапазоне 16,5–16,9 кДж/моль.

Спектры импеданса для симметричных ячеек LANF0604 ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)/ $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) были измерены двухконтактным методом в интервале частот от 300 кГц до 1 МГц с амплитудой сигнала 20 мВ

в интервале температур 600–800 °С на воздухе. Полученные годографы импеданса исследованных симметричных ячеек были использованы для расчета функций распределения времен релаксации. Расчет был выполнен в MATLAB с использованием регуляризации Тихонова. Анализ функций распределения времен релаксации при различных температурах указывает на то, что в полученных спектрах импеданса можно выделить не менее 3 вкладов для ячеек LCNF0604 и LBNF0604. Для ячейки LSNF0604 – не менее 4 вкладов. Поэтому аппроксимацию спектров импеданса осуществляли с использованием эквивалентной схемы, состоящей из последовательно соединенных сопротивления электролита R_1 и трех/четырех R_i -CPE элементов. Полученные в результате обработки спектров импеданса значения емкостей и энергий активаций указывают на то, что наблюдаемые вклады могут быть отнесены к следующим процессам: 1) перенос заряда через межфазную границу электрод/электролит (R_2); 2) перенос заряда через межфазную границу электрод/коллектор тока (R_3); 3) перенос заряда – ионная диффузия в электродном материале (R_4); 4) поверхностный кислородный обмен на границе электрод/газовая фаза (R_5). Основной вклад в поляризационное сопротивление всех исследуемых ячеек во всем исследуемом интервале температур связан с переносом заряда – ионной диффузией в электродном материале. Поляризационное сопротивление (R_p) электродов LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 при 800 °С равно 1,85; 2,61 и 0,42 Ом×см² соответственно.

Микроструктура электродов была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Катодные материалы имели пористую гомогенную микроструктуру. Средний размер частиц для LCNF0604, LSNF0604 и LBNF0604 составил 0,9; 0,4 и 0,2 мкм соответственно.

Наблюдаемые изменения значений R_p исследованных электродов при увеличении радиуса допанта не могут быть объяснены только микроструктурой катода. Для интерпретации полученных результатов необходимы провести исследования кислородно-ионного транспорта в изучаемых материалах.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА



Исследование перовскитоподобных фаз состава $A_{1-x}A'_xV_{1-y}V'_yO_{3-\delta}$ (где A – лантаноид, частично замещенный щелочноземельным металлом A' , а V и V' – атомы 3d-металла) является перспективной задачей современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться в качестве кислородных мембран, электродов топливных элементов и т. д. Поэтому целью данной работы является исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электротранспортных свойств перовскитоподобных оксидов общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,9$ при $\Delta x = 0,2$) в зависимости от температуры.

Образцы общего состава $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,1 - 0,9$) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводился при температуре 1100 °С на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в присутствии этилового спирта с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что кобальт-замещенные твердые растворы являются однофазными в интервале $x = 0,1 - 0,5$. Кристаллическая структура всех однофазных оксидов была описана в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. $Pm-3m$). Для образца $\text{Sm}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$ обнаружено присутствие посторонних фаз состава $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pmmm$), $\text{SmBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$ (пр. гр. $P63/mmc$), а для номинальных составов $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0,6; 0,7$) фазовый состав оказался следующим: $\text{Ba}_{0,9}\text{Sm}_{0,1}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{SmBa}(\text{Co}, \text{Fe})_2\text{O}_{6-\delta}$.

Кислородную нестехиометрию в оксидах $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0 - 0,5$), определяли термогравиметрически (рис. 1).

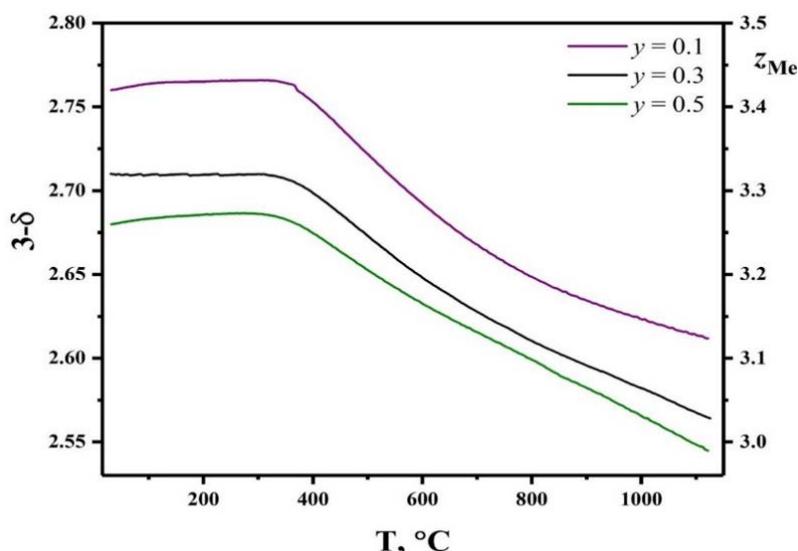


Рис. 1. Температурные зависимости содержания кислорода и средней степени окисления кобальта и железа в образцах $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

Увеличение содержания кобальта приводит к уменьшению содержания кислорода и средней степени окисления металлов. Данную тенденцию можно связать с разницей электроотрицательностей железа и кобальта ($\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1,64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1,70$ по шкале Полинга), которая обуславливает большую устойчивость высоких степеней окисления для железа, чем для кобальта.

Из однофазных образцов была получена керамика, для которой измерены зависимости линейного расширения от температуры и электропроводности от температуры (рис. 2) и парциального давления кислорода.

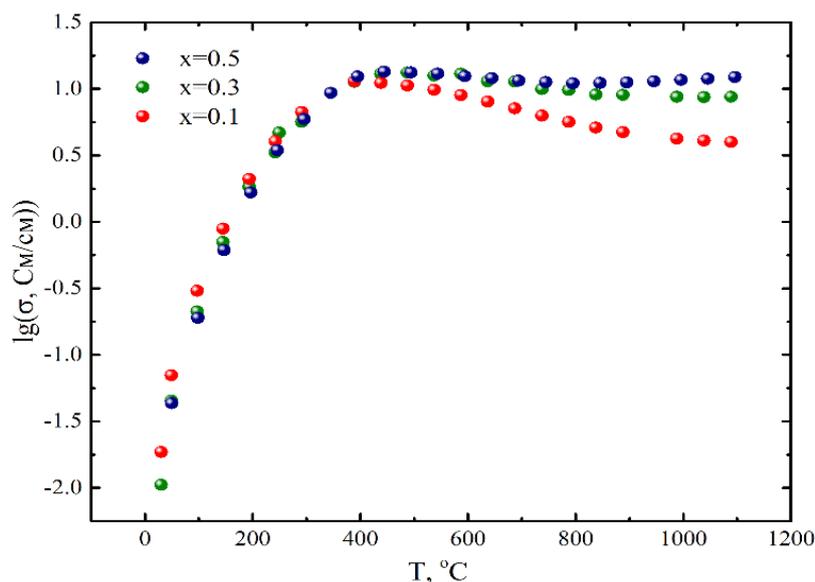


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности от температуры при постоянном давлении для $\text{Sm}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

На температурной зависимости проводимости наблюдается рост общей электропроводности, достигающий максимального значения при 400 °С, сопровождающийся уменьшением коэффициента термо-ЭДС. Данная тенденция связана с повышением концентрации вследствие протекания реакции электронного диспропорционирования 3d-металлов и увеличением подвижности электронных дырок, локализованных на 3d-металлах.

При дальнейшем повышении температуры электрическая проводимость образцов уменьшается. Понижение общей электропроводности с ростом температуры главным образом связано с ростом количества кислородных вакансий и, как следствие, с уменьшением концентрации наиболее подвижных носителей заряда – локализованных на атоме железа или кобальта электронных дырок, что компенсирует возникновение кислородных вакансий.

А. М. Упорова^{1,2}, Ю. А. Деева^{1,2}, Т. И. Чупахина², М. Ю. Янченко²

¹ Уральский федеральный университет

² Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: nastyauporova99@gmail.com

СЛОИСТЫЕ ОКСИДЫ ТИПА РАДДЛЕСДЕНА – ПОППЕРА В КАЧЕСТВЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Фенол и его производные являются опасными загрязнителями водных ресурсов. Попадание в водоем незначительного количества фенольных соединений приводит к уменьшению способности водного объекта к саморегенерации. Для удаления фенольных соединений из воды перспективно применение методов каталитического окисления в условиях УФ-облучения и облучение в спектральном диапазоне видимого света. В данной работе проведены исследования фотоокисления 1,4-диоксибензола (ГХ) под действием новых катализаторов на основе слоистых перовскитоподобных оксидов $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,3; 0,5$) и $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{1,9}\text{TiO}_4$.

Порошки $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ ($x = 0,2; 0,3; 0,5$) и $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{1,9}\text{TiO}_4$ синтезировали методом solution combustion (СВС). На рисунке 1 представлены кинетические кривые изменения концентрации ГХ под действием синего света и УФ-облучения на исследуемых образцах.

Незначительное количество Cu^{2+} в подрешетке Sr_2TiO_4 влияет на эффективность разделения фотогенерированных электронно-дырочных пар и расширяет ее спектральный рабочий диапазон в видимую область. Оптимальным составом для окислительного фотокатализа является твердый раствор $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. Увеличение концентрации Cu в $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$ (более 10 %) значительно снижает фотоактивность материала.

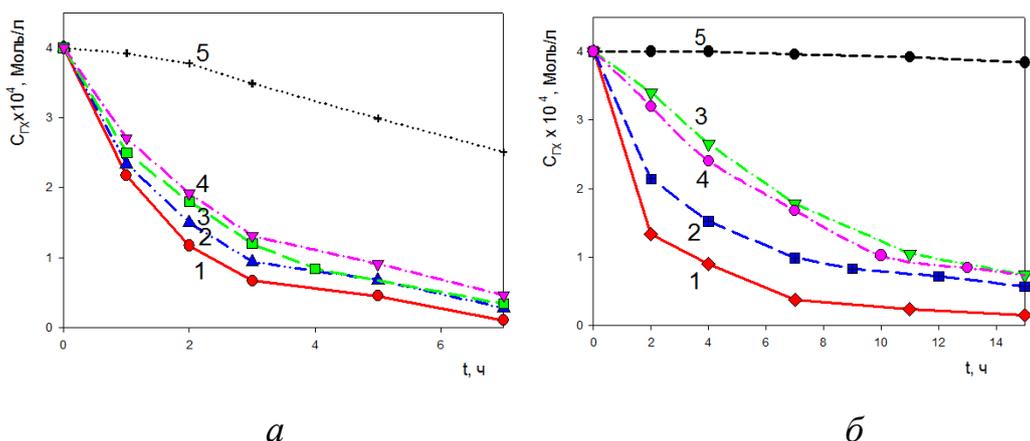


Рис. 1. Фотоокисление гидрохинона в присутствии $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{Ti}_{1-x/2}\text{Cu}_{x/2}\text{O}_4$:
 ($x = 0,2$ (1); $x = 0,3$ (2), $x = 0,5$ (3)), $\text{La}_{0,1}\text{Sr}_{1,9}\text{TiO}_4$ (4), в УФ свете (а);
 синем свете (б)

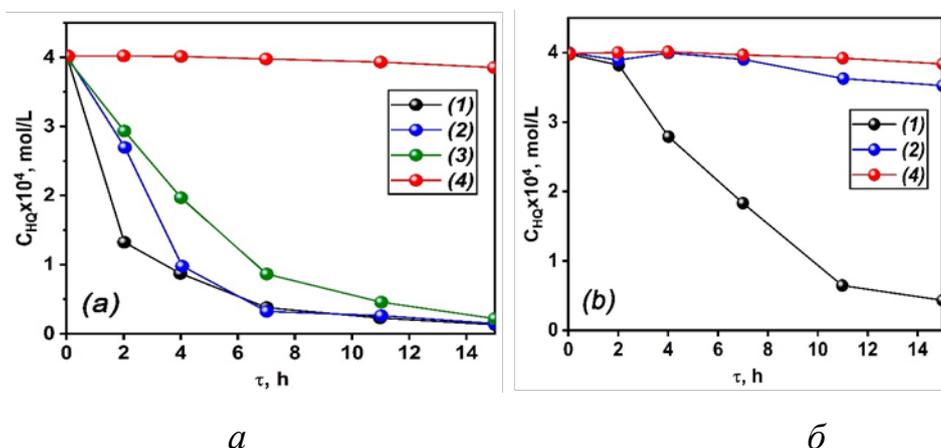


Рис. 2. Изменение концентрации гидрохинона (синий свет) в зависимости от цикла на катализаторах $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ (а) и $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{Ti}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_4$ (б)

Дальнейшие исследования по определению воспроизводимости каталитических характеристик образцов в рабочих растворах гидрохинона подтвердили фотоактивность образцов $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. На одной порции катализатора проводили несколько циклов окисления гидрохинона. Наиболее воспроизводимые результаты показал катализатор с минимальным количеством меди $\text{La}_{0,2}\text{Sr}_{1,8}\text{Ti}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. В синем свете только это соединение продолжало действовать как катализатор. Твердый раствор $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{1,7}\text{Ti}_{0,85}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_4$ уже во втором цикле окисления практически не работает.

М. А. Хрусталеv¹, А. А. Кошкина², Т. В. Ярославцева², О. В. Бушкова²

¹Уральский федеральный университет

²Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: mikhail.khrustalev@urfu.me

БОРАТНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO) является одним из коммерциализованных материалов положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря своей низкой стоимости и возможности заряда и разряда на высоких скоростях. Однако в производстве ЛИА LMO преимущественно используется не как самостоятельный материал, а в смеси с другими материалами положительного электрода, такими как $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) и $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA). Причиной этого является быстрая деградация шпинели не только в процессе длительной работы аккумулятора, но и без наложения напряжения вследствие побочных химических взаимодействий с раствором стандартного электролита (1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (EC/DMC) (1:1, масс. %)).

Одним из возможных решений этой проблемы является нанесение защитных покрытий различных составов на поверхность гранул LMO для пространственного разделения реагентов или хотя бы для уменьшения площади контакта электрода и электролита. В качестве защитных слоев могут быть использованы обладающие литий-ионной проводимостью соединения системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$: индивидуальные бораты лития, их смеси, а также литий-боратные стекла. В данной работе в качестве литий-боратного покрытия был выбран эвтектический состав системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$ с температурой плавления 650 °С,

отвечающий 53 масс. % B_2O_3 и 47 масс. % Li_2O . Материал покрытия и литий-марганцевая шпинель были получены методом твердофазного синтеза. Для исследования была приготовлена серия образцов с различным содержанием бора лития от 1 до 10 масс. %. Нанесение защитного слоя осуществляли путем приготовления механической смеси LMO и LBO, тщательной гомогенизации и последующей термообработки при температуре выше точки эвтектики ($700\text{ }^\circ\text{C}$), предполагая, что в таких условиях произойдет формирование равномерного защитного слоя LBO на поверхности частиц LMO. Полученные композиты LMO/LBO различного состава использовали для изготовления электродов (активное вещество/сажа/связующее (поливинилиденфторид) в массовом соотношении 8:1:1). На основе этих электродов были собраны ячейки с противоэлектродом из металлического лития, моделирующие катодный полуэлемент ЛИА. В качестве электролита использовали 1 М раствор $LiPF_6$ в EC/DMS (1:1, масс. %). При расчете токов заряда/разряда учитывали содержание LMO в каждом конкретном электроде.

Циклирование ячеек при нормированном токе заряда и разряда $0,1\text{C}$ (рис. 1) показало, что нанесение защитного слоя LBO действительно оказывает стабилизирующее воздействие на разрядную емкость, однако при этом заметно снижается первоначальная разрядная емкость LMO.

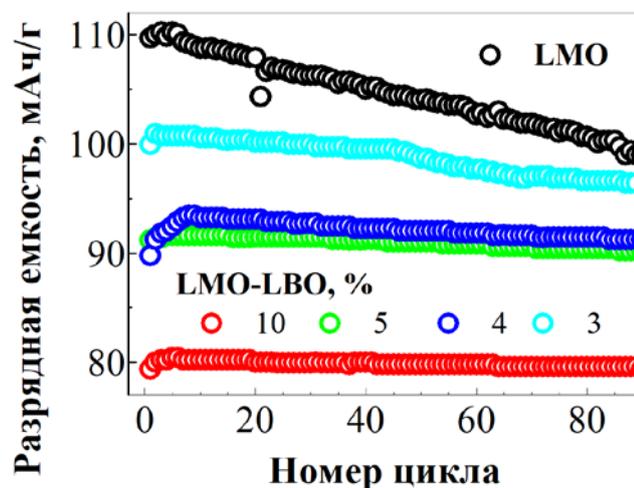


Рис. 1. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для композитов LMO/LBO при нормированном токе заряда и разряда $0,1\text{C}$

Как видно на рисунке, чем больше массовая доля LBO, тем выше стабильность электрода при длительном циклировании. Этот эффект наиболее выражен для композита с 10 % LBO, что говорит о высоких защитных свойствах слоя бората лития. Причины нежелательного снижения начальной разрядной емкости в композитах LMO/LBO будут установлены и по возможности устранены в ходе дальнейших исследований.

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН по теме №0320-2019-0005 (Рег. № НИОКТР АААА-А19-119102990044-6).

**ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА МИНЕРАЛА ТИТАНИТА
(CaTiSiO₅) В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ УДАРНЫХ ДАВЛЕНИЙ
(Метеоритный кратер Кара, Урал)**

Ударное воздействие космического тела на поверхность планеты приводит к мгновенному увеличению давления и температуры. Титанит (CaTiSiO₅) является тугоплавким и распространенным минералом, устойчивым вплоть до давлений 20 ГПа и температур 1650 К. Ранее нами обнаружена взаимосвязь химического состава с деформациями кристаллов титанита из кратера Кара, Урал [1]. Кроме того, матрицы на основе титанита считаются перспективными для иммобилизации радиоактивных отходов, а также используются как диэлектрики. В последнее время титаниту и его структурным аналогам уделяется большое внимание, однако мало данных о его поведении в условиях ударного метаморфизма. Настоящая работа посвящена анализу химического состава и изоморфизма титанита (CaTiSiO₅) из метеоритного кратера Кара.

С использованием электронно-зондового микроанализатора (ЭЗМА) CAMECA SX100, сканирующего электронного микроскопа TESCAN Mira LMS, оснащенного приставкой Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD NordlysNano, исследованы полированные образцы зювитов Карского метеоритного кратера с обнажения на реке Нганораха-Яха.

Элементное ЭДС-картирование демонстрирует, что распределение элементов неоднородно, и имеет связь с микроструктурой деформаций (рис. 1 а, б). Локальный химический анализ зональных образцов титанита на ЭЗМА показал присутствие примесных элементов: Mg до 0,17; Al до 2,92; Fe до 0,32; F до 1,3 и ОН-группы до 5,64 атом. %,

а также Na до 0,04; K до 0,05 и P до 0,08 атом. %. Выявлена обратно пропорциональная зависимость концентрации основных элементов Ti и Ca от примесей Al, Fe, F и OH-группы (рис. 1в).

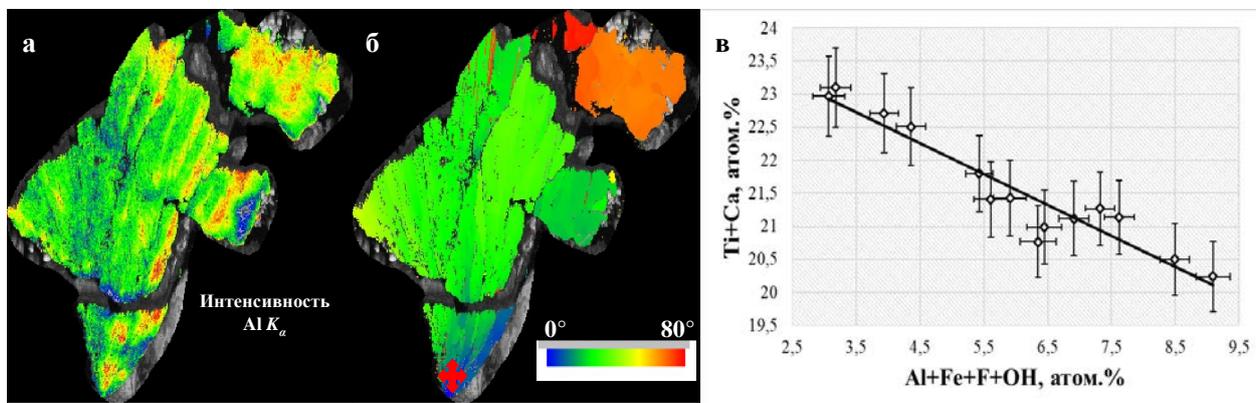
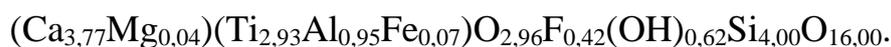


Рис. 1. Данные о химическом составе и ориентировках титанита кратера Кара: а – карта интенсивности Al K α (от синего до красного); б – разориентация относительно точки (красный крестик); в – зависимость концентрации (Ti + Ca) от (Al + Fe + F + OH)

Полученные данные о химическом составе позволяют предполагать реализацию четырех основных типов замещений, характерных для титанита: $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{TiO}^{2-} \rightarrow \text{AlF}^{2-}$, $\text{TiO}^{2-} \rightarrow \text{AlOH}^{2-}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Al}^{3+}$. Для участка с наибольшим содержанием алюминия рассчитана молекулярная формула:



Таким образом, экстремальные ударные условия, возникшие при импактном событии, привели к изменению концентраций Ca и Ti на 1,28 и 2,09 атом. % соответственно. Последнее указывает на высокую реакционную способность титанита в условиях ударных давлений и температур.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» УрО РАН (проект 075-15-2021-680) при поддержке МНВО РФ, проект АААА-А19-119071090011-6

Список литературы

1. Деформации титанита и монацита из импактного кратера Кара по данным EBSD-анализа / Н. С. Чебыкин и др. // Материалы XII Международной школы по наукам о Земле имени профессора Л. Л. Перчука (ISES-2022),

7–19 сентября 2022 г. – Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН, 2022. –
С. 96.

*П. В. Черемисина, Е. В. Абакумова, А. О. Бедарькова, Н. А. Тарасова,
И. Е. Анимица*

Уральский федеральный университет

e-mail: pv.cheremisina@urfu.ru

ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ИЗОВАЛЕНТНО-ДОПИРОВАННЫХ $BaLa_{0,9}M_{0,1}InO_4$ ($M = Nd, Gd$) И $BaLaIn_{0,9}M_{0,1}O_4$ ($M = Sc, Y$)

Развитие водородной энергетики включает в себя разработку и создание различных электрохимических устройств. Среди них особое место занимают твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), для работы которых необходимо создание новых материалов, характеризующихся комплексом функциональных свойств. В частности, сложных оксидов, обладающих высокими значениями ионной (O^{2-} , H^+) проводимости, выступающих в качестве материала электролита.

Использование протонных проводников в ТОТЭ, в отличие от кислородно-ионных проводников, позволяет понизить рабочую температуру и повысить эффективность ТОТЭ. Так как большинство протонпроводящих сложных оксидов характеризуются структурой перовскита ABO_3 или производной от нее, это делает блочно-слоевые сложные оксиды со структурой Раддлесдена – Поппера перспективными с точки зрения изучения их в качестве протонных проводников.

До недавнего времени в аспекте ионного переноса соединения со структурой Раддлесдена – Поппера изучались только как кислородно-ионные проводники. Однако в течение последних лет была показана возможность протонного переноса в этих соединениях, в том числе в составах на основе $BaLaInO_4$.

В структуре слоистых перовскитов $AA'BO_4$ чередование слоев соли $[AO]$ и слоев перовскита $[A'BO_3]$ приводит к появлению в структуре межслоевого пространства.

При обработке во влажной атмосфере в структуре данных фаз формируются протонные дефекты, что обуславливает возникновение протонной проводимости.

Было установлено, что при температурах ниже 500 °С во влажной атмосфере фазы на основе BaLaInO_4 демонстрируют протонный перенос $> 95 \%$, а допирование катионных подрешеток La и In приводит к росту значений электропроводности. Однако фундаментальные закономерности переноса протонов, в частности влияние природы допанта на количество поглощаемой воды, на настоящий момент еще не установлены.

Целью данной работы было установить влияние допанта на значение проводимости.

Введение в подрешетку La^{3+} (A'-подрешетка) ионов Nd^{3+} и Gd^{3+} с меньшими ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,216 \text{ \AA}$, $r_{\text{Nd}^{3+}} = 1,163 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}} = 0,938 \text{ \AA}$) радиусами и большими значениями электроотрицательности привело к увеличению параметров элементарной ячейки, что можно объяснить дополнительными эффектами отталкивания.

Подрешетку In^{3+} (B-подрешетка) изовалентно допировали ионами Sc^{3+} и Y^{3+} ($r_{\text{In}^{3+}} = 0,80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,745 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,90 \text{ \AA}$). Это также привело к увеличению параметров элементарной ячейки.

Электрические свойства были исследованы методом импедансной спектроскопии. Были рассчитаны значения электропроводности.

Для всех допированных образцов значения электропроводности наблюдались выше, чем для BaLaInO_4 .

Таким образом, было показано, что допирование сложного оксида BaLaInO_4 редкоземельными элементами приводит к увеличению межслоевого пространства, вследствие чего возрастает протонная проводимость.

И. В. Шамсутов¹, О. В. Меркулов², А. А. Марков²

¹Уральский федеральный университет

²Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: shamsutovivan@mail.ru

ОКСИДНЫЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ П-ЭЛЕМЕНТ С КОМПОЗИТНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ПРЕССОВАНИЯ

Целью работы является разработка термоэлектрических элементов с прямым электрическим соединением на основе оксидов $\text{Ca}_{0,9}\text{Bi}_{0,1}\text{MnO}_3$ (*n*-type) и $\text{Ca}_{2,7}\text{Bi}_{0,3}\text{Co}_4\text{O}_9$ (*p*-type). При помощи гидростатического прессования изготовлены *п*-образные термоэлектрические элементы. Интерконнектор состоит из композита на основе полученных оксидов с добавлением серебра в количестве, превышающем перколяционный порог. Измерены электрофизические характеристики, термо-ЭДС и удельная электропроводность, а также рассчитан коэффициент мощности для керамических образцов. Максимальная выходная мощность, наблюдаемая для изготовленного термоэлектрического модуля, содержащего один элемент, достигает 1,1 мВт при градиенте температуры 580 °С и температуре холодной стороны 37 °С. При помощи моделирования температурных характеристик термоэлектрического элемента определены значения сопротивления соединения между термоэлектрическим материалом и композитным интерконнектором. Сделан вывод, что гидростатическое прессование позволяет получать термоэлектрические элементы сложной формы без металлических соединений, являющихся наиболее уязвимой частью термоэлектрических модулей.

Грант Президента Российской Федерации МК – 4182.2021.1.3

Научное издание

Электронное сетевое издание

XXXII Зимней школы по химии твердого тела

Материалы

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

Оригинал-макет Буяновой Е. С., Соломахиной Е. Е.

Подписано 05.04.2023
Уч.-изд. л. 4,3. Объем данных 2,66 Мб

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