

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

## **XXXIII Зимняя школа по химии твердого тела**

### **Материалы**



Екатеринбург

6–9 февраля 2024 года

Екатеринбург

Издательство Уральского университета

2024

УДК 544.2(063)  
ББК 24.5я43  
З-62

Печатается по решению  
оргкомитета Зимней школы

Редакционная коллегия:  
Е. С. Буянова, А. Ю. Зуев,  
В. А. Черепанов, Е. Е. Соломахина

XXXIII Зимняя школа по химии твердого тела. Екатеринбург, 06–09 февраля  
З-62 2024 г. : материалы / Уральский федеральный университет, Институт естествен-  
ных наук и математики ; Уральское отделение Российской академии наук. – Екате-  
ринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2024. – 103 с. : ил. – ISBN 978-5-7996-3839-9 –  
Текст: электронный.

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

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

УДК 544.2(063)  
ББК 24.5я43

ISBN 978-5-7996-3839-9

© Уральский федеральный университет, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Материалы лекций ведущих ученых</b>	7
<i>Киселев Е. А.</i> Анализ порошковых рентгеновских дифрактограмм	8
<i>Куликова Т. В., Майорова А. В.</i> Стойкие органические загрязнители. Проблемы и пути их решения	9
<i>Остроушко А. А., Русских О. В., Пермякова А. Е., Кудюков Е. В., Жуланова Т. Ю., Тонкушина М. О., Гагарин И. Д.</i> Синтез сложнооксидных материалов в реакциях горения нитрат-органических прекурсоров с генерированием зарядов	11
<i>Ремпель А. А.</i> Коллоидные квантовые точки, синтез и оптические свойства	15
<i>Сунцов А. Ю., Юрченко М. В., Тропин Е. С., Антонова Е. П.</i> Электрохимические свойства катодов ТОТЭ на основе слоистых кобальтитов и модифицированных композитов	16
<i>Хван А. В.</i> Разработка базы данных чистых элементов CALPHAD 3-го поколения	19
<i>Цветков Д. С.</i> Исследование термодинамики образования оксидных материалов для высокотемпературных электрохимических устройств	22
<i>Чарикова Т. Б.</i> Внутренний эффект Джозефсона в высокотемпературных сверхпроводниках	24
<b>Материалы молодежной секции</b>	27
<i>Акулов Д. А., Калинин М. О., Абашев Р. М., Сюрдо А. И., Келлерман Д. Г.</i> Новые термолюминесцентные материалы на основе литий-магниевого фторфосфата, допированного РЗЭ	28
<i>Гробовой И. С., Политов Б. В., Сунцов А. Ю.</i> Комбинированный подход для исследования термодинамики дефектообразования в слоевых кобальтитах	30

- Гусева Е. М., Иванова А. С., Семкин М. А., Сунцов А. Ю., Филонова Е. А.* Среднеэнтропийный подход модификации материалов на основе  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  32
- Давыдова М. В., Волкова Н. Е., Черепанов В. А.* Фазовые равновесия в системе  $\text{Pr} - \text{Fe} - \text{Co} - \text{O}$  35
- Добрыненко Е. С., Брюзгина А. В., Иванова И. В.* Синтез и кристаллохимические свойства твердого раствора  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$  37
- Желунцын И. А., Вотяков С. Л., Михайловская З. М., Панкрушина Л. А.* К вопросу об ионной проводимости многокомпонентного граната  $(\text{Y}, \text{Ln})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  40
- Жуланова Т. Ю., Пикалова Е. Ю., Филонова Е. А., Иванова А. С.* Структура и содержание кислорода в материалах  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0-0,4$ ) 43
- Закирьянов П. О., Цветков Д. С., Иванов И. Л.* Кислородная нестехиометрия  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ) 46
- Ильин В. А., Петрова Ю. С., Лебедева Е. Л.* Сорбционное концентрирование триптофана сульфэтилированными аминополимерами 48
- Климова А. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С.* Структура и электропроводность шеелитоподобных твердых растворов состава  $(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{V}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{V}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  с дефектной структурой 51
- Коряков А. Д., Никитин С. С., Меркулов О. В., Шалаева Е. В., Леонидов И. А., Патракеев М. В.* Влияние радиуса катиона РЗЭ на свойства ферритов  $\text{R}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{FeO}_{3-\delta}$ , ( $\text{R} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Ho}$ ) 54
- Литвинов В. А., Константинова Е. И., Коряков А. Д., Рыжков М. А., Леонидов И. А.* Термоэлектрические свойства манганитов  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  с перовскитоподобной структурой 56
- Мазурин М. О.* Метод оценки термодинамических функций солей с органическими катионами на основе молекулярных характеристик 58

- Меленцова А. А., Литина О. А., Чуфаров А. Ю., Тютюнник А. П., Зубков В. Г.* Структурно-химический дизайн и люминесцентные свойства германатов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  61
- Мельник Е. А., Петрова Ю. С., Неудачина Л. К., Сысолятина А. А., Пестов А. В., Осипова В. А.* Исследование влияния типа модификатора при твердофазном модифицировании поли-3-аминопропилсилсесквиоксана на его селективные свойства по отношению к серебру (I) 64
- Минко К. Д., Лакиза Н. В.* Извлечение ионов тяжелых металлов анионитом АВ-17 в виде смешанно-лигандных комплексов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином 67
- Никитина М. М., Лакиза Н. В., Терзиян Т. В.* Кинетика сорбции ионов свинца (II) гелевыми материалами на основе альгината натрия 69
- Пермякова А. Е., Жуланова Т. Ю., Меленцова А. А., Русских О. В., Остроушко А. А.* Влияние условий синтеза в реакциях горения на морфологию и перспективные антибактериальные свойства наночастиц серебра 72
- Протасова Д. А., Брюзгина А. В.* Сложные оксиды в ряду  $\text{Y}_{2-5}\text{Ba}_s\text{FeO}_4$  ( $0,9 < s < 1,0$ ) 75
- Райда М. К., Власова М. А., Волкова Н. Е., Черепанов В. А.* Синтез, кристаллическая структура и кислородная нестехиометрия сложных оксидов в системе  $\text{PrO}_x - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$  77
- Скормных А. Н., Спиридонова Т. С., Хайкина Е. Г.* направленный синтез тройных молибдатов и вольфраматов состава  $\text{M}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{ЭO}_4)_9$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}; \text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$ ) и сопутствующих им фаз 80
- Соболев А. Н., Танхаева А. С., Субанакоев А. К., Ковтунец Е. В.* Фазовые равновесия в тройных оксидных системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{In}, \text{Sc}, \text{Yb}$ ) 83
- Соболь М. Е., Суханов К. С., Гилев А. Р., Киселев Е. А., Черепанов В. А.* Синтез и изучение функциональных свойств сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) как катодных материалов ТОТЭ 86

<i>Соломатов В. О., Брюзгина А. В.</i> Химический состав трехслойного перовскита в системе $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$	89
<i>Соломахина Е. Е., Шадрина М. А.</i> Свойства и кислородная нестехиометрия оксидов, образующихся в системе $Pr - Co - Ni - O$	92
<i>Толстов К. С., Сунцов А. Ю.</i> Влияние содержания железа на свойства и дефектную структуру $YSr_2Cu_{2-x}Fe_{1+x}O_{7+\delta}$	94
<i>Чернюк С. Д., Сафронов А. П.</i> Термодинамика взаимодействия литированной формы мембраны Нафион с полярными растворителями	96
<i>Шаламова А. М., Сунцов А. Ю.</i> Дефектообразование, термодинамика кислородного обмена и особенности существования слоистых перовскитов $LnBaMn_2O_{6-\delta}$ ( $Ln = Pr, Nd, Sm$ )	98
<i>Яговитин Р. Е., Иванов И. Л., Цветков Д. С., Малышкин Д. А., Серeda В. В., Зуев А. Ю.</i> Синтез и изучение свойств кобальтитов празеодима-бария	101

## **МАТЕРИАЛЫ ЛЕКЦИЙ ВЕДУЩИХ УЧЕНЫХ**

## **АНАЛИЗ ПОРОШКОВЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ДИФРАКТОГРАММ**

Современные тенденции развития материаловедения, а именно химии или физики твердого тела, требуют более детального и точного исследования фазового состава и кристаллической структуры исследуемых объектов. В современных лабораториях до сих пор самым популярным, легкодоступным и рутинным методом, с помощью которого решаются вышеуказанные задачи, является порошковая рентгеновская дифракция.

В настоящей работе обсуждаются различные уровни обработки данных порошковой рентгеновской дифракции, начиная с рентгенофазового анализа (РФА) и заканчивая полнопрофильным методом Ритвелда. В зависимости от применяемых методов обработки и качества дифракционных данных можно извлечь информацию не только о фазовом составе и/или кристаллической структуре, но и микроструктурные характеристики образца – средний размер и/или усредненную форму кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и максимальную величину микронапряжений кристаллической решетки. Для этих целей нужно максимально точно знать инструментальные параметры дифрактометра в особенности функцию разрешения профильной линии, относительно которой рассчитываются уширения и параметры микроструктуры исследуемого образца.

Показано, что при прочих равных условиях точное описание профильной функции является одним из решающих факторов успешности уточнения порошковых рентгеновских дифрактограмм полнопрофильными методами, реализуемыми по алгоритму Лебейла (бесструктурный метод) или Ритвелда (структурный метод).



## **СТОЙКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЗАГРЯЗНИТЕЛИ. ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ**

Одной из глобальных проблем современного мира является загрязнение окружающей среды техногенными отходами, образованными как при промышленном производстве, так и в результате запрета использования произведенных ранее материалов. Ко второй группе отходов относятся стойкие органические загрязнители (СОЗ). Это суперэкоотоксиканты, обладающие высокой токсичностью, канцерогенностью, персистентностью, высокой способностью к биоаккумуляции и склонностью к миграции в биосфере. В ряду СОЗ особое место занимают полихлорбифенилы (ПХБ) как одни из самых крупномасштабно произведенных электроизоляторов. Соединения полихлордibenзо-*p*-диоксины (ПХДД) и полихлордibenзофураны (ПХДФ) обладают самыми высокими коэффициентами токсичности и образуются в основном при эксплуатации и хранении ПХБ.

В связи с негативными свойствами СОЗ материалы на основе ПХБ подлежат уничтожению до 2028 г. согласно Стокгольмской конвенции (2001). Российская Федерация ратифицировала данный документ в 2011 г., и поэтому любые попытки утилизировать ПХБ во вторичные полезные материалы являются безосновательными. Анализ разработанных ранее способов уничтожения ПХБ показывает, что термический метод является самым перспективным и востребованным, но его осуществление сопряжено с использованием дорогостоящего высокотехнологичного оборудования, что требует значительной господдержки и немалого финансирования со стороны предприятий, способных реализовать процесс обезвреживания токсичных хлораренов. В то же время существует возможность организации процесса уничтожения ПХБ силами хорошо развитой в РФ

металлургической отрасли с применением, например, стандартного доменного оборудования.

Однако для реализации термического метода уничтожения ПХБ в условиях доменного производства сегодня нет никакой теоретической базы. Отметим, что сегодня особое значение приобретают комплексные методы, которые позволяют на первом этапе (I) моделировать процессы утилизации и прогнозировать состав выбросов, а также их формирование и поведение при различных исходных условиях (температура, среда, давление и т. д.). На втором этапе (II) проводить подготовку исходных соединений – частичное или полное удаление атомов хлора из структуры конгенов полихлорбифенилов, опираясь на расчетные данные. Третий этап (III) включает термическое разложение полученных производных ПХБ в высокотемпературных процессах, например пирометаллургических (рис. 1).

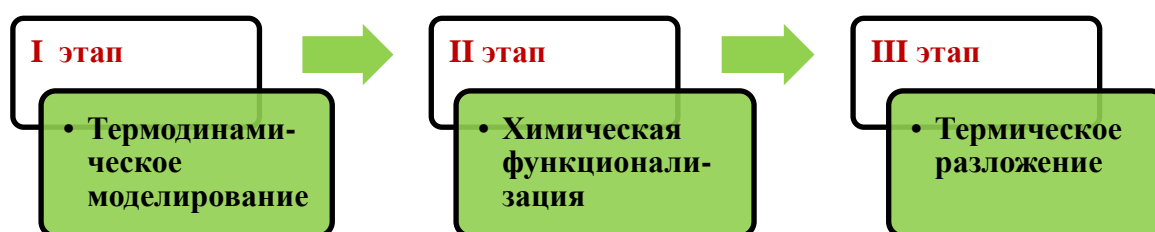


Рис. 1. Этапы комплексного метода переработки хлорсодержащих техногенных отходов

Как установлено в настоящем исследовании, продуктами термической деструкции (III этап) производных ПХБ являются минеральные вещества:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $HCl$  и условно  $[Cl]$ . Термодеструкция замещенных производных ПХБ характеризуется меньшей энергозатратностью, приводит к снижению токсичности полученных газообразных продуктов и уменьшению выбросов хлорсодержащих веществ. Предлагаемая схема утилизации является перспективной с точки зрения физико-химического обоснования, но нуждается в экологической и промышленной экспертизе.

*А. А. Остроушко<sup>1</sup>, О. В. Русских<sup>1</sup>, А. Е. Пермякова<sup>1</sup>, Е. В. Кудюков<sup>1</sup>,  
Т. Ю. Жуланова<sup>1,2</sup>, М. О. Тонкушина<sup>1</sup>, И. Д. Гагарин<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: alexander.ostroushko@urfu.ru

## **СИНТЕЗ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НИТРАТ-ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ С ГЕНЕРИРОВАНИЕМ ЗАРЯДОВ**

Метод синтеза оксидных и сложнооксидных материалов большого круга составов и структурных типов, основанный на реакциях горения нитрат-органических прекурсоров (в английской версии чаще – Solution Combustion Synthesis), используется достаточно широко как в научных исследованиях, так и в практических целях. К преимуществам метода относится простота и экспрессность собственно синтеза и достижения результатов по получению таких продуктов, как твердые растворы. Получаемые материалы, как правило, являются активными наноразмерными порошками, возможен вариант реализации метода с получением керамических покрытий непосредственно на носителях.

Синтезируемые полифункциональные сложные оксиды (манганиты, кобальтиты, ферриты, молибдаты и др.) используются в качестве магнитных, СВЧ-ферритовых, пьезоэлектрических, каталитических материалов, компонентов биомедицинских систем, твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и т. п. В качестве солей используются обычно нитраты соответствующих металлов, а органическими (водорастворимыми) компонентами прекурсоров служат такие вещества, как глицин, глицерин, мочевины, поливиниловый спирт, поливи-

нилпирролидон и т. д. Эти компоненты выступают как в качестве комплексообразователей, предотвращающих дробную кристаллизацию солей при удалении растворителя, так и топливом в реакциях горения.

Для изучения процессов синтеза в реакциях горения используются термоанализаторы, в т. ч. с контролем состава выделяющихся газов, температуру горения измеряют при помощи инфракрасных пирометров или термопар. Процесс термического разложения простой смеси солей протекает ступенчато, сопровождается последовательными эндоэффектами, что приводит к нарушению гомогенности прекурсоров. Экзотермическое горение нивелирует температуру деструкции солей разных по природе металлов, облегчает синтез однородного по составу продукта, требующего для завершения синтеза относительно низкотемпературную термообработку (например, при 650 °С).

В нитрат-органических прекурсорах нами обнаружено новое явление генерирования зарядов высокой плотности. Даже если состав прекурсора рассчитан по стехиометрической реакции горения с образованием в качестве газообразных продуктов азота, углекислого газа и паров воды, то такой процесс протекает неидеально с возникновением некоторого количества других веществ (оксиды азота, монооксид углерода и пр.). Причиной генерирования зарядов является выделение во внешнюю среду ионизированных молекулярных группировок, к которым относятся отрицательно заряженные молекулы воды, карбонатоподобные частицы, положительные ионы  $\text{NO}^+$  и др. Прекурсор приобретает, соответственно, противоположный знак. Оценить интенсивность генерирования зарядов можно по разности потенциалов земля – прекурсор ( $U$ ), которую мы определяем при помощи измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1. Величина  $U$  варьируется в положительной или отрицательной области от близкой к нулю до значений в сотни вольт, в зависимости от состава прекурсора и соотношения компонентов в нем. Анализ процессов горения, таким образом, приобретает еще одну измеряемую координату помимо изменения массы, температуры реакционной смеси.

Возникновение зарядов в прекурсорах, по-видимому, носит каталитический характер, так как заряды образуются в том случае, когда в состав синтезируемого продукта входят ионы металлов, достаточно легко и обратимо меняющих степень окисления (в отличие от таких ионов, как алюминий (III), цирконий (IV) и др., со стабильной степенью окисления). Наличие высоких зарядов в композициях приводит к взаимному отталкиванию получаемых наночастиц, увеличению удельной поверхности порошков, повышению запаса избыточной поверхностной энергии. Такие материалы обладают существенно более низкой температурой интенсивного спекания. Данный момент может быть использован для точной «подгонки» друг к другу хода кривых спекания (дилатометрические кривые) разнородных материалов. Так, при изготовлении слоистых материалов (в частности, композиций для ТОТЭ, включающих ион-проводящую мембрану, анод и катод) возможен процесс одновременного спекания компонентов без нарушения их сплошности. Процессом генерирования зарядов в прекурсорах за счет выноса ионизированных группировок можно в значительной мере управлять под действием внешних магнитных и электрических полей, что наблюдается уже при наличии электромагнитного поля спирального нагревателя электроплитки. Оценка потенциала взаимодействия между частицами при условии наличия зарядов и магнитного взаимодействия между ними (например, при синтезе манганитов лантана, гексаферритов бария, стронция и т. п.), а также внешнего поля указывает, в частности, на возможность получения устойчивых высококоэрцитивных цепочечных агрегатов частиц. Это позитивно влияет на магнитные характеристики материалов. Использование глицин-нитратных прекурсоров получения гексаферритов дает возможность синтеза волокнистых магнитных материалов, в т. ч. имеющих размерность на сантиметровом уровне.

Исследования дают возможность оптимизации условий синтеза сложнооксидных материалов, объясняют влияние материала реакционных сосудов и других условий на результаты синтеза, в некоторых случаях также влияние способа нагрева образцов на ход термического анализа. Так, при термическом разложе-

нии нанокластерных ацетат-аммонийных полиоксометаллатов  $\text{Mo}_{132}$  в зависимости от наличия или отсутствия (нагрев спиртовкой) внешнего поля выделяющийся амфифильный ацетамид получает положительный либо отрицательный заряд ( $U$  меняется вплоть до  $\pm 100$  В).

## **КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Квантовые точки являются яркими представителями наноматериалов. Их синтез осуществляется современными методами нанотехнологий с использованием как неорганической, так и органической химии. Квантовые точки обладают уникальными оптическими свойствами, поэтому используются в самых разнообразных областях физики, химии, биологии, микроэлектроники, техники и медицины. Неслучайно, что в 2023 году Нобелевская премия по химии была дана за открытие и синтез квантовых точек.

В данной лекции приводится анализ современных методов синтеза коллоидных квантовых точек в твердой и жидкой матрицах, атомистической структуры квантовых точек, их функциональных свойств и практического применения.

*Автор лекции благодарен своим коллегам за совместные исследования и публикации по квантовым точкам Кузнецовой Ю. В., Беловой-Кожевниковой Н. С., Вороху А. С., Ремпель С. В., Вайнштейну И. А., Магерлю А., Лабыриной Д. В., Лемке-Подкорытовой А. А. и Попову И. Д.*

*А. Ю. Сунцов<sup>1</sup>, М. В. Юрченко<sup>1,2</sup>, Е. С. Тропин<sup>3</sup>, Е. П. Антонова<sup>2,4</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

<sup>4</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

e-mail: [suntsov@ihim.uran.ru](mailto:suntsov@ihim.uran.ru)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДОВ ТОТЭ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КОБАЛЬТИТОВ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ**

Сложные оксиды на основе кобальтитов щелочноземельных металлов и редкоземельных элементов являются объектами интенсивного изучения в области дизайна новых материалов для твердотельных устройств, работающих при высоких температурах. В таких условиях кобальтиты демонстрируют повышенную активность при взаимодействии с газовой фазой, обеспечивая обратимые процессы интеркаляции и выделения кислорода. При этом происходит образование дефектов кристаллической и электронной структуры, в совокупности обеспечивающих высокие значения электронной и кислород-ионной проводимости. Таким образом, нестехиометричные по кислороду кобальтиты относятся к классу смешанных полупроводников, обладающих привлекательным сочетанием функциональных характеристик для катодных материалов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Обзор литературы показывает, что наиболее перспективными соединениями для таких приложений являются кобальтиты со структурой мисфита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$  (ССО) и перовскитоподобные оксиды с общей формулой  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (LBCO), где Ln – элемент лантаноидного ряда. Данные оксиды, несмотря на различную кристаллическую структуру, обладают общей особенностью, а именно слоистым расположением структурных элементов, что



обеспечивает устойчивую анизотропию переноса заряда и диффузии ионов кислорода.

Кобальтит кальция обладает умеренным коэффициентом температурного расширения (КТР), сопоставимым с большинством твердооксидных электролитов. Это обеспечивает конкурентные преимущества данного оксида в сравнении с другими кобальтитами, поскольку близкие значения КТР способствуют высокому качеству твердотельного интерфейса электролит/катод, минимизируя механические напряжения и продлевая ресурс ячеек в условиях термоциклирования. Однако довольно низкий уровень электронной проводимости ССО приводит к появлению поляризационных потерь на электроде и предполагает использование дополнительного коллекторного слоя. Перовскитоподобные кобальтиты отличаются высокими значениями электропроводности, достигающими  $10^3$  См/см, однако обладают чрезвычайно высоким КТР, что делает практически невозможным получение качественной границы с твердым электролитом и требует использования дополнительных приемов для улучшения адгезионных характеристик. Обзор литературы показывает, что наиболее эффективным и популярным подходом является создание композиционных структур, где вторым компонентом, помимо LSCO, является материал электролита. Реализация такого подхода приводит к некоторому снижению электротранспортных характеристик, однако позволяет решить основную проблему, связанную с припеканием функционального слоя к электролиту.

В рамках настоящей работы были исследованы композитные материалы, где основной компонент, оксид  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (PBCO), был частично разбавлен кобальтитом ССО. Исследование химической стабильности показало образование устойчивой на воздухе композитной структуры, состоящей из двух исходных компонентов, не взаимодействующих между собой. Таким образом, был получен широкий ряд смесей, содержащих от 10 до 90 массовых % ССО в PBCO с шагом в 20 %. Показано, что наиболее благоприятным соотношением фаз обладает композит в соотношении 70/30 в пользу PBCO. Такая смесь демонстрирует прием-

лемый баланс между умеренными значениями КТР и высокой электропроводностью. Измерение поляризационного сопротивления катодов РВСО/ССО в составе симметричных электрохимических ячеек на несущем слое  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{1,8}$  (SDC) показало, что данный состав также обладает наименьшими поляризационными потерями при температуре 700 °С, что выгодно отличает исследуемый композит от аналогичных систем РВСО/SDC. Установлено, что одним из определяющих факторов высокой электрохимической активности композита является развитая пористость, обусловленная специфической формой частиц ССО. Таким образом, совокупность проведенных исследований позволяет рекомендовать композит РВСО/ССО в соотношении 70/30 для использования в качестве катодного функционального слоя в среднетемпературных ТОТЭ.

## **РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ЧИСТЫХ ЭЛЕМЕНТОВ. CALPHAD 3-го ПОКОЛЕНИЯ**

Начиная со второй половины XX века, бурное развитие компьютерных технологий привело к развитию моделирования в материаловедении, и в частности расчетной химической термодинамике. Большая часть исследований в области расчетной термодинамики объединилось в научную область и научное сообщество под названием «Расчет фазовых диаграмм состояния и термохимия» (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, сокращенно Calphad).

В данном подходе на входе мы используем имеющиеся экспериментальные и теоретические данные о свойствах фаз малой размерности, с помощью которых определяются параметры термодинамических моделей, представляющих собой аналитические зависимости энергии Гиббса от естественных переменных – температуры и состава, при необходимости – и давления. Эти аналитические функции могут быть разными, но наилучшие результаты получаются, если при их построении использованы физически обоснованные допущения. Затем выбирается способ экстраполяции свойств систем малой размерности на более сложные, оцениваются его экстраполяционные возможности, и при необходимости модель усложняется. Эти модели могут быть использованы для расчетов равновесий, расчетов функций свойств, анализа кристаллизации, а также для построения диаграмм состояния. В результате на выходе мы получаем термодинамические функции, с помощью которых рассчитываются фазовые превращения или свойства материалов с целью решения практических прикладных задач. Особым этапом в развитие Кальфада стало создание Аланом Динсдейлом под эгидой SGTE базы данных чистых

элементов в 1989–1991 годах. Эта база данных является фундаментом для практически всех ныне существующих термодинамических моделей многокомпонентных систем и абсолютно для всех коммерческих баз данных. Эти базы данных широко используются как исследователями в области прикладного материаловедения для прогнозирования свойств материалов и разработки новых материалов, так и инженерами на промышленных предприятиях для контроля и оптимизации рутинных производственных процессов.

Развитие компьютерного моделирования в материаловедение в XXI веке пришло к возможности полного внедрения основных материаловедческих принципов, заложенных в конце XIX начале XX века, показывающих зависимость свойств от структуры материалов, которая, в свою очередь, зависит от кинетических процессов, фазовых равновесий и физико-химических свойств.

Современные запросы со стороны прикладного материаловедения в возможности моделирования различных свойств материалов, развитие термодинамического моделирования, и в частности методов Кальфад (Calphad), расчетов из первых принципов и получение более точных экспериментальных данных обосновывают необходимость серьезного обновления базы данных чистых элементов. Использование обновленной базы данных должно дать толчок в развитии термодинамического моделирования и, как следствие, компьютерного моделирования в целом.

Что же не так с существующей базой данных чистых элементов?

База данных создавалась 25 лет назад, и она содержит лучшее, что могло быть сделано на тот момент. Однако на сегодняшний день у нас есть новые экспериментальные данные. Мы можем больше доверять теоретическим расчетным данным (первопринципным данным), 25 лет назад эти данные использовать было нельзя.

Нам нужна база данных, позволяющая достаточно надежно прогнозировать свойства и фазовые превращения от 0 K, в то время как существующая сейчас база данных работает от 298,15 K.

В базе данных есть некоторые неизбежные артефакты в прогнозировании теплоемкости, которые сохраняются при переходе к многокомпонентным системам и создают там серьезные проблемы.

Нам нужны более физически обоснованные модели для моделирования свойств, которые мы сейчас не можем прогнозировать.

Нам нужны модели, которые позволят делать надежные экстраполяции в области за пределами области стабильности фаз.

Обзору решений этих вопросов посвящен настоящий доклад.

Во всех указанных высокотемпературных электрохимических устройствах, как правило, несколько оксидных материалов работают в контакте друг с другом и с атмосферой, т. е. имеются условия для протекания различного рода химических взаимодействий. Такие взаимодействия в некоторых случаях могут положительно сказываться на работе электрохимического устройства, например обеспечивать получение своеобразного переходного контактного слоя между разнородными материалами. Однако в большинстве случаев наличие химического взаимодействия приводит к отрицательным последствиям, в особенности при долговременной эксплуатации. Таким образом, прогнозирование стабильности материалов в рабочих условиях является весьма актуальной задачей. Эта задача может быть решена только методами химической термодинамики, что предполагает получение надежных термодинамических величин для широкого класса оксидных материалов, перспективных для изготовления высокотемпературных электрохимических устройств.

В докладе будут обобщены различные методы экспериментального определения разнообразных термодинамических функций оксидов, а также на ряде практических примеров показаны возможности прогнозирования химического поведения оксидных материалов, перспективных для применения в твердооксидных топливных элементах.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

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.

Во всех указанных высокотемпературных электрохимических устройствах, как правило, несколько оксидных материалов работают в контакте друг с другом и с атмосферой, т. е. имеются условия для протекания различного рода химических взаимодействий. Такие взаимодействия в некоторых случаях могут положительно сказываться на работе электрохимического устройства, например обеспечивать получение своеобразного переходного контактного слоя между разнородными материалами. Однако в большинстве случаев наличие химического взаимодействия приводит к отрицательным последствиям, в особенности при долговременной эксплуатации. Таким образом, прогнозирование стабильности материалов в рабочих условиях является весьма актуальной задачей. Эта задача может быть решена только методами химической термодинамики, что предполагает получение надежных термодинамических величин для широкого класса оксидных материалов, перспективных для изготовления высокотемпературных электрохимических устройств.

В докладе будут обобщены различные методы экспериментального определения разнообразных термодинамических функций оксидов, а также на ряде практических примеров показаны возможности прогнозирования химического поведения оксидных материалов, перспективных для применения в твердооксидных топливных элементах.

## **ВНУТРЕННИЙ ЭФФЕКТ ДЖОЗЕФСОНА В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКАХ**

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 году знаменитым голландским физиком Хейке Камерлинг-Оннесом [1]. Исследуя, как меняется удельное сопротивление ртути при изменении чистоты вещества, он обнаружил, что при  $T = 4,15\text{ K}$  электрическое сопротивление твердой ртути становится равным нулю. Через несколько лет в 1933 году Вальтер Мейснер и Роберт Оксенфельд открыли у сверхпроводников удивительный эффект: оказывается, что сверхпроводники способны «выталкивать» магнитное поле из объема образца [2].

На протяжении уже более 100 лет явление сверхпроводимости веществ привлекает огромное внимание исследователей. Новый подъем интереса к проблеме сверхпроводимости произошел в 1986 году, когда Йоханнес Беднорц и Карл Мюллер (Швейцарская высшая техническая школа Цюриха) синтезировали первый высокотемпературный сверхпроводник –  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  ( $T_c = 30\text{ K}$ ). В настоящее время рекордным значением критической температуры  $T_c = 135\text{ K}$  (под давлением  $T_c = 165\text{ K}$ ) обладает вещество  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ , открытое в 1993 г. С. Н. Путилиным и Е. В. Антиповым (МГУ им. М.В. Ломоносова) [3]. Сильно анизотропные высокотемпературные сверхпроводники можно рассматривать как «пакет» сверхпроводящих слоев  $\text{CuO}_2$ , связанных джозефсоновскими взаимодействиями. Новые свойства этих материалов по сравнению с одиночными джозефсоновскими переходами связаны с их многослойной структурой и атомной толщиной сверхпроводящих слоев. В эпитаксиальных пленках



электронно-легированного сверхпроводника  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4 / \text{SrTiO}_3$  ( $x = 0,145$  и  $0,15$ ) с ориентацией  $(1\bar{1}0)$ , ось  $c$  соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  направлена вдоль плоскости подложки  $\text{SrTiO}_3$ , исследованы вольтамперные характеристики для тока в направлении оси  $c$ . Для всех образцов установлено, что на вольтамперных характеристиках наблюдается несколько ветвей, соответствующих резистивным состояниям отдельных джозефсоновских переходов между слоями  $\text{CuO}_2$  (переходы сверхпроводник – диэлектрик – сверхпроводник). Было обнаружено, что в низкоразмерной сверхпроводящей системе  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , легированной электронами, с крупномасштабной квантовой когерентностью свойства сверхпроводящих слабых связей (джозефсоновских переходов) проявляются в макроскопическом масштабе. Полученные результаты подтверждают идею о туннельном механизме переноса в направлении оси  $c$  для исследованного соединения  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  [4].

В докладе будут рассмотрены вопросы, раскрывающие особенности свойств сверхпроводников, представлены основные положения микроскопической теории сверхпроводимости Бардина – Купера – Шриффера. Будут проанализированы различные классы высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) и их свойства, в частности внутренний эффект Джозефсона, который активно исследуется в последнее время.

*Работа выполнена в рамках государственного задания по теме «Электрон» № 122021000039-4.*

### **Список литературы**

1. Гинзбург В. Л., Андрюшин Е. А. Сверхпроводимость. М. : Педагогика, 1990. 112 с.
2. Ципенюк Ю. М. Физические основы сверхпроводимости. Магадан, 2012. 94 с.
3. Плакида Н. М. Высокотемпературные сверхпроводники. М. : Международная программа образования, 1996. 288 с.

4. *Чарикова Т. Б., Шелушинина Н. Г., Неверов В. Н., Попов М. Р.* Эффекты туннелирования в сильно анизотропных слоистых сверхпроводниках // УФН. Принята к публикации. DOI: 10.3367/UFNr.2023.11.039604.

## **МАТЕРИАЛЫ МОЛОДЕЖНОЙ СЕКЦИИ**

## **НОВЫЕ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛИТИЙ-МАГНИЕВОГО ФТОРФОСФАТА, ДОПИРОВАННОГО РЗЭ**

Фториды и фосфаты щелочных и щелочноземельных металлов, такие как  $\text{LiMgPO}_4$  и  $\text{LiF}$ , являются известными оптическими матрицами, хорошо зарекомендовавшими себя в области люминесцентной дозиметрии. Мы предположили, что одновременное присутствие обеих анионных группировок дает дополнительные возможности для формирования дефектов, являющихся ловушками для электронов и дырок, образующихся при ионизирующем облучении материала. При анализе литературы была обнаружена фторфосфатная фаза состава  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ , оптические свойства которой ранее никем не исследовались.

В настоящей работе проведено исследование ряда оптических и функциональных характеристик  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$ , а также предложены способы их улучшения. Обнаружено, что  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3$  обладает интенсивным сигналом термолюминесценции (ТЛ), линейностью дозовой зависимости и низким значением фединга. Однако ТЛ-выход литий-магниевого фторфосфата недостаточен для его практического применения.

Усиление дозиметрических характеристик достигалось при помощи термообработки с использованием микроволнового излучения (СВЧ) и введения редкоземельных элементов (РЗЭ, RE) в структуру фторфосфата. Исследование ТЛ-свойств показало, что оба метода действительно способствуют улучшению чувствительности матрицы литий-магниевого фторфосфата. Наилучшие характеристики получены для образца, допированного Dy при СВЧ-обработке, при этом удалось достигнуть суммарного усиления ТЛ-сигнала примерно в 20 раз (рис. 1).

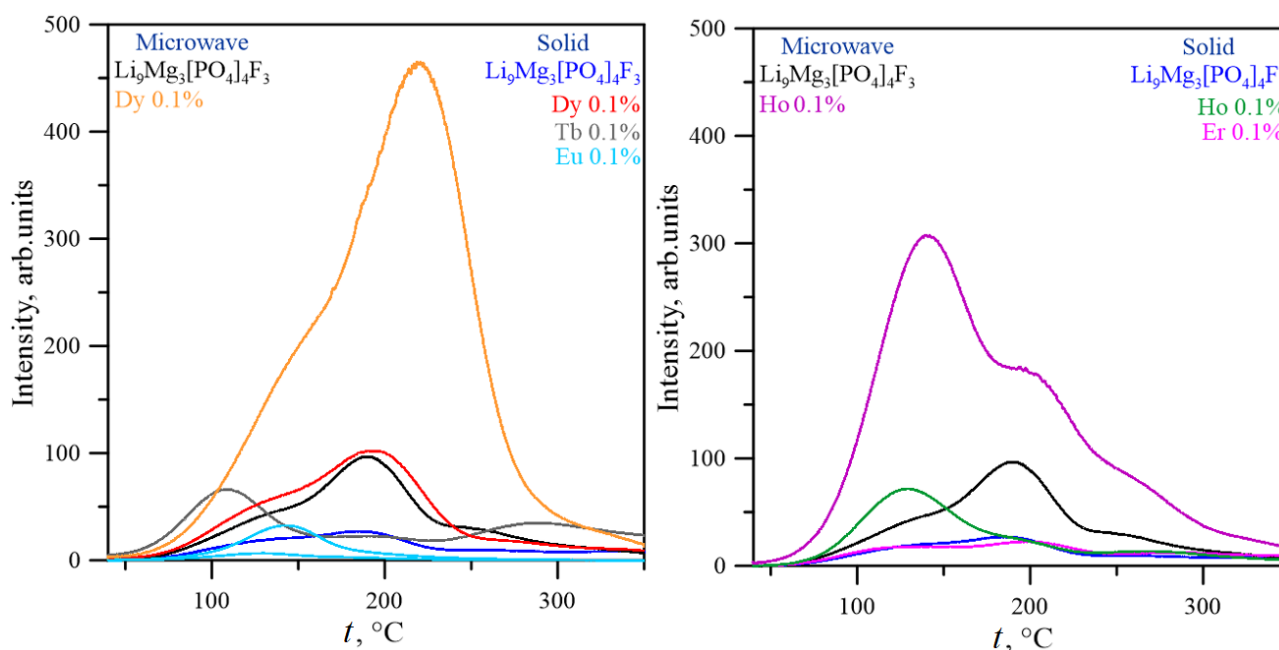


Рис. 1. Кривые ТЛ для  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}$  (RE = Dy, Tb, Eu, Ho, Er)

При изучении спектрального состава термолюминесценции  $\text{Li}_9\text{Mg}_3[\text{PO}_4]_4\text{F}_3:\text{RE}$  было обнаружено, что для различных РЗЭ усиление термолюминесценции может достигаться за счет двух различных механизмов высвечивания. В первом случае высвечивается сам ион-активатор, то есть РЗЭ, этот механизм наблюдается для Dy, Tb и Eu. В этом случае основной компонентой спектров являются линии, связанные с переходами в самих РЗЭ.

Второй механизм наблюдается для Ho и Er. В данном случае РЗЭ выступает в роли сенситизатора. На спектре отсутствуют эмиссионные полосы, характерные для данного РЗЭ, а высвечивается только многократно усиленная линия матрицы при 400 нм. В данном случае энергия, полученная редкоземельными элементами под действием ионизирующего излучения, передается дефектам матрицы с последующим их высвечиванием при термолюминесценции. Оба механизма высвечивания позволяют получить конкурентноспособный дозиметрический материал.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 20-13-00121-П).*

## **КОМБИНИРОВАННЫЙ ПОДХОД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В СЛОЕВЫХ КОБАЛЬТИТАХ**

Среди сложных оксидов огромный научный и практический интерес представляют кобальтиты со структурой двойного перовскита с общей формулой  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , где R – редкоземельный элемент. Эти вещества обладают уникальными свойствами, такими как высокая смешанная проводимость, выдающаяся электрокаталитическая активность, а также отличаются широким интервалом изменения кислородной нестехиометрии. Особое внимание к обозначенным соединениям вызвано возможностью тонкого варьирования их физико-химических свойств путем целенаправленного допирования в подрешетку кобальта и/или редкоземельного элемента, что позволяет получать материалы с желаемыми характеристиками.

На текущий момент большая часть исследований, посвященных данной тематике, опирается на феноменологический подход и направлена на изучение прикладных аспектов. Лишь небольшое число публикаций посвящено взаимосвязи дефектной структуры и функциональных свойств данных материалов. Теоретические представления о равновесиях дефектов в двойных кобальтитах остаются предметом дискуссий, поскольку в литературе встречаются противоречащие друг другу подходы к описанию и трактовке экспериментальных данных. По этим причинам анализ дефектной структуры кобальтитов  $R\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  является актуальной задачей. Для решения обозначенной проблемы в настоящей работе были применены первопринципные расчеты по методу функционала электронной плотности (DFT). Кроме того, для вычисления температурно-зависимых

характеристик был применен подход, известный как квазигармоническое приближение Дебая (QHDA). Комбинированный подход, учитывающий вклады в термодинамические функции, формируемые как электронной подсистемой кристалла, так и его фононными колебаниями, позволил получить достоверные результаты относительно высокотемпературных свойств, не требуя при этом исключительных компьютерных мощностей и временных затрат. В качестве объектов теоретического моделирования были выбраны слоистые кобальтиты  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}$  и  $\text{Y}$ ).

На основании результатов расчетов DFT-QHDA были определены энергетические параметры процессов дефектообразования в ряду  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , получены температурные зависимости фундаментальных термодинамических свойств, вычислены упругие константы. Полученные результаты были проанализированы и сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными. Установлено, что вычисленные значения параметров элементарной ячейки, низкотемпературной теплоемкости и объемного расширения находятся в разумном согласии с экспериментом. Первопринципный расчет параметров дефектообразования был сопоставлен с результатами моделирования экспериментальных  $p(\text{O}_2)\text{--}T\text{--}\delta$  диаграмм в рамках квазихимического подхода с использованием численной подгонки. Установлено, что предложенная модель подтверждается независимым методом. Выявлено, что размер редкоземельного элемента R является ключевым фактором, влияющим на термодинамику дефектообразования.

*Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ИХТТ УрО РАН № АААА-А19-119110190048-7.*

*Е. М. Гусева<sup>1</sup>, А. С. Иванова<sup>1</sup>, М. А. Семкин<sup>1,2</sup>,*

*А. Ю. Сунцов<sup>3</sup>, Е. А. Филонова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина

<sup>2</sup>Институт физики металлов УрО РАН

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: ekaterina.guseva@urfu.ru

## **СРЕДНЕЭНТРОПИЙНЫЙ ПОДХОД МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$**

Одними из перспективных материалов, используемых для создания воздушных электродов как среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), так и твердооксидных электролитических ячеек, являются  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) и  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM). Оптимальная замена в А- и В-подрешетках с использованием, например, стратегии легирования со средней и высокой энтропией может быть адекватным решением проблем химической и механико-термической совместимости с электролитами и высокого перенапряжения на границе раздела катод-электролит. Данный подход также эффективно решает проблему сегрегации стронция и отравления примесями LSCF-электродов, что в свою очередь снижает катодное перенапряжение.

В данной работе рассматривается вариант модификации материалов на основе LSCF с помощью LSMO-материалов, а именно определение области стабильности среднеэнтропийных фаз в системе  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3 - \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$  (ряд образцов LSCFM). Для достижения цели были поставлены следующие задачи: определение фазовой и структурной стабильности с помощью расчетов фактора толерантности Гольдшмидта  $t$ ; изменение энтропии смешения при образовании высокоэнтропийных материалов (или конфигурационной энтропии)  $\Delta S_{mix}$ ; структурный фактор стабильности



высокоэнтропийных материалов  $\delta$ ; зарядовый фактор стабильности высокоэнтропийных материалов  $\Delta\chi$ ; проверка расчетов при помощи анализа фазового состава и уточнение кристаллоструктурных параметров по данным порошковой рентгеновской и нейтронной дифракции синтезированных образцов.

В поисках оптимального метода получения сложнооксидных соединений синтез образцов LSCFM проводили по золь-гель-технологии и методом пиролиза органическо-нитратных композиций с использованием лимонной кислоты или глицерина в качестве хелатного агента и органического топлива с финальным отжигом при 1100 °C с последующей закалкой из печи на комнатную температуру.

На рентгенограмме, например образца  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_3$  (LSFCM333), были зафиксированы пики  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  с интенсивностью не более 3 %. Можно предположить, что использование более оптимальной методики синтеза (а именно синтез из нитратов солей) позволит получить данные составы однофазными.

С целью уточнения кристаллоструктурных параметров ряда образцов были впервые проведены эксперименты по нейтронной дифракции на порошковых образцах LSFCM333.

Обработку экспериментальных нейтронограмм образцов выполняли методом полнопрофильного анализа Ритвельда при помощи программного пакета «FullProf Suite». Экспериментальные и расчетные профили нейтронограмм в зависимости от вектора рассеяния ( $Q$ ) образца LSFCM333 представлены на рис. 1. Пересчет данных от углов рассеяния ( $2\Theta$ ) выполнен по формуле:

$$Q = 4\pi \cdot \sin(\Theta)/\lambda.$$

Значения параметров ячейки и объема элементарной ячейки исследованных образцов, уточненные из нейтронографических данных, хорошо согласуются с результатами, полученными из данных рентгеновской дифракции. Так, например, для сложного оксида с ромбоэдрической структурой  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Fe}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_3$  параметры и объем элементарной ячейки составили следующие значения:  $a = b = 5,4781(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 13,280(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 345,13(4) \text{ \AA}^3$ .

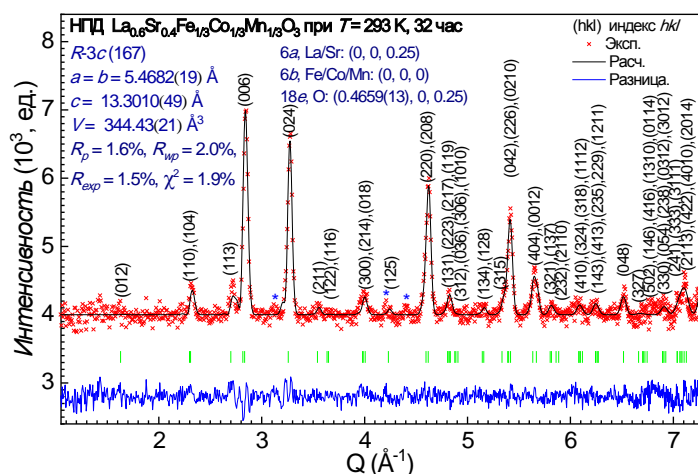


Рис. 1. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_3$ , где линия внизу – разностная кривая, вертикальные штрихи – положения Брегговских рефлексов, в круглых скобках обозначены  $(hkl)$  индексы рефлексов

Первопринципные расчеты электронной структуры образца были выполнены методами теории функционала электронной плотности (ТФП) в программном комплексе VASP. Проведенные расчеты кристаллической структуры образца с использованием различных модельных приближений показывают хорошее согласие с экспериментальными результатами, полученными из данных порошковой нейтронной дифракции. Следовательно, предложенный в работе метод аппроксимации профильных параметров граничных твердых растворов может быть использован при первичном прогнозировании параметров и объема элементарной ячейки для замещенных составов.

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

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Pr – Fe – Co – O

Сложнооксидные материалы, имеющие высокую электронную и ионную проводимость, находят широкое применение в качестве электродов топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов дожигания выхлопных газов и т. д. Особое внимание уделяется оксидам с перовскитоподобной структурой на основе редкоземельных элементов и *3d*-металлов, поэтому в рамках настоящей работы изучены область гомогенности и кристаллическая структура твердых растворов в системе Pr – Fe – Co – O.

Синтез образцов для исследования осуществлялся по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100 °С на воздухе с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировался рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CeIRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2016».

Согласно результатам РФА закаленных образцов установлено, что при 1100 °С на воздухе образуются непрерывный ряд твердых растворов  $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$   $0 \leq y \leq 1,0$ . Рентгенограммы однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках орторомбической ячейки пространственной группы *Pbnm*.

Для всех однофазных образцов в системе Pr – Fe – Co – O рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Установлено, что при увеличении концентрации кобальта в образцах  $\text{PrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  параметры и объем элементарной ячейки сложных оксидов монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы  $1/2\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе была разбита на шесть фазовых полей (рис. 1).

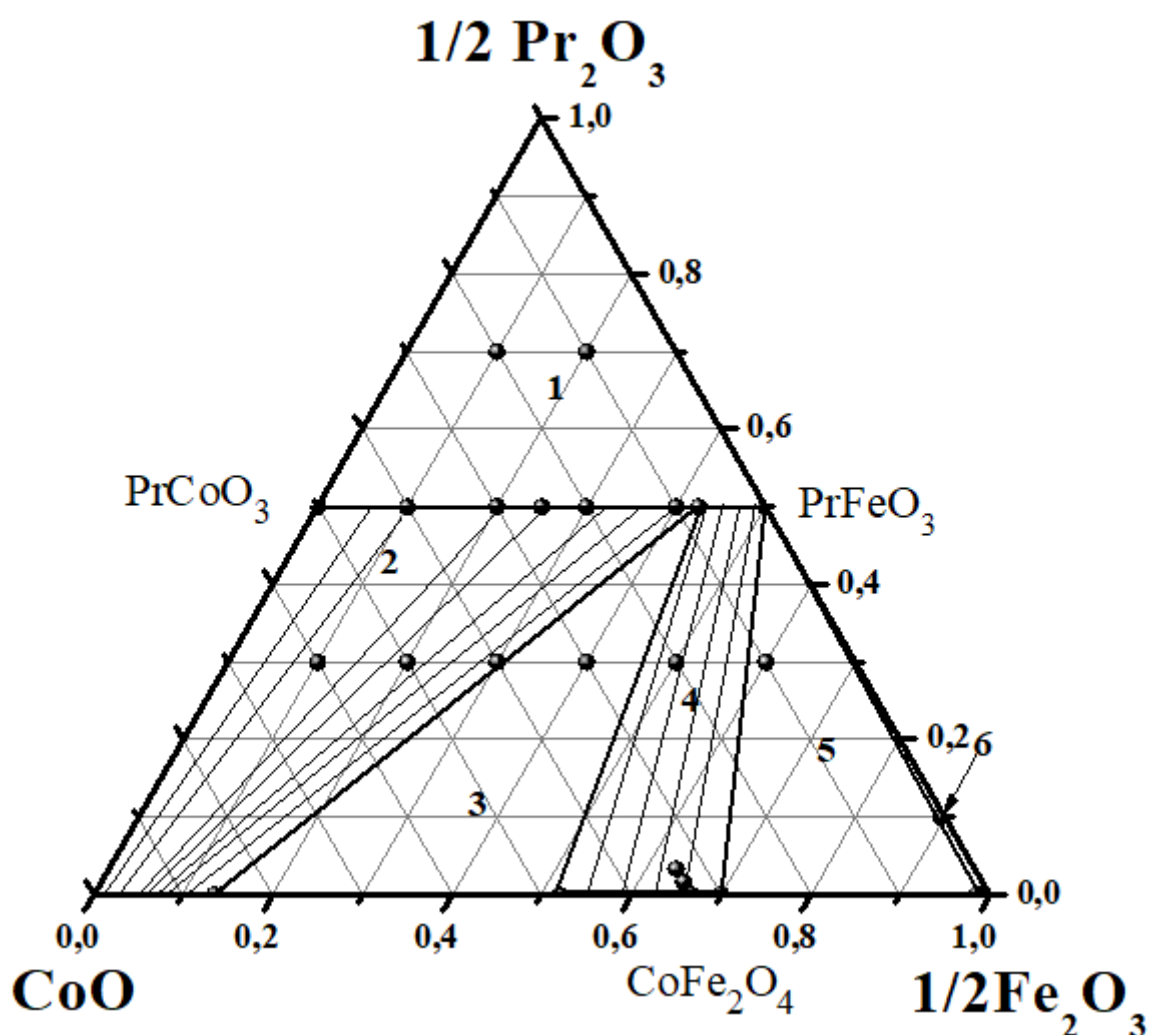


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы  $1/2\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{CoO} - 1/2\text{Fe}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$  на воздухе

Е. С. Добрыненко<sup>1,2</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1</sup>, И. В. Иванова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет

e-mail: kate.dobro0502@gmail.com

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$

Оптические свойства твердых растворов замещения на основе виллемита  $Zn_2SiO_4$ , а также химическая и термическая стабильность виллемитовой матрицы, ее толерантность к различным легирующим ионам открывают перспективы дальнейших исследований твердых растворов  $Zn_{2-2x}M_{2x}SiO_4$ . Одной из актуальных задач является получение и исследование никель-замещенного виллемита как пигмента синего диапазона, обладающего термической и химической стабильностью.

Виллемит  $\alpha-Zn_2SiO_4$  кристаллизуется в гексагональной системе с пространственной группой  $R\text{-}3c$ . При синтезе твердых раствора  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$  происходит частичная замена  $ZnO$  на  $NiO$  и можно получить окрашенные пигменты, не содержащие токсичный кобальт.

Целью данной работы является твердофазный синтез и рентгенографическая аттестация состава  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$  на основе виллемита.

Изучение фазового состава образцов  $Zn_{2-2x}Ni_{2x}SiO_4$ , отожженных при температуре 1250 °С на воздухе, проводили при комнатной температуре.

По данным РФА установлено, что образцы с содержанием никеля 0,0 и 7,5 мол. % были получены однофазными, а образец с концентрацией 15 мол. % имел примесь силиката никеля ( $Ni_2SiO_4$ ) со структурой оливина (пр. гр.  $Pbnm$ ) (рис. 1).

Определено, что  $Zn_{1,85}Ni_{0,15}SiO_4$ , как и исходный образец  $Zn_2SiO_4$ , кристаллизуется кристаллической структуре виллемита.

При сравнении рентгенограмм ортосиликата цинка, допированного никелем, полученных при различных температурах ( $800 \leq t, \text{ }^\circ\text{C} \leq 1250$ ), установлено, что образование основной фазы виллемита начинается уже при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

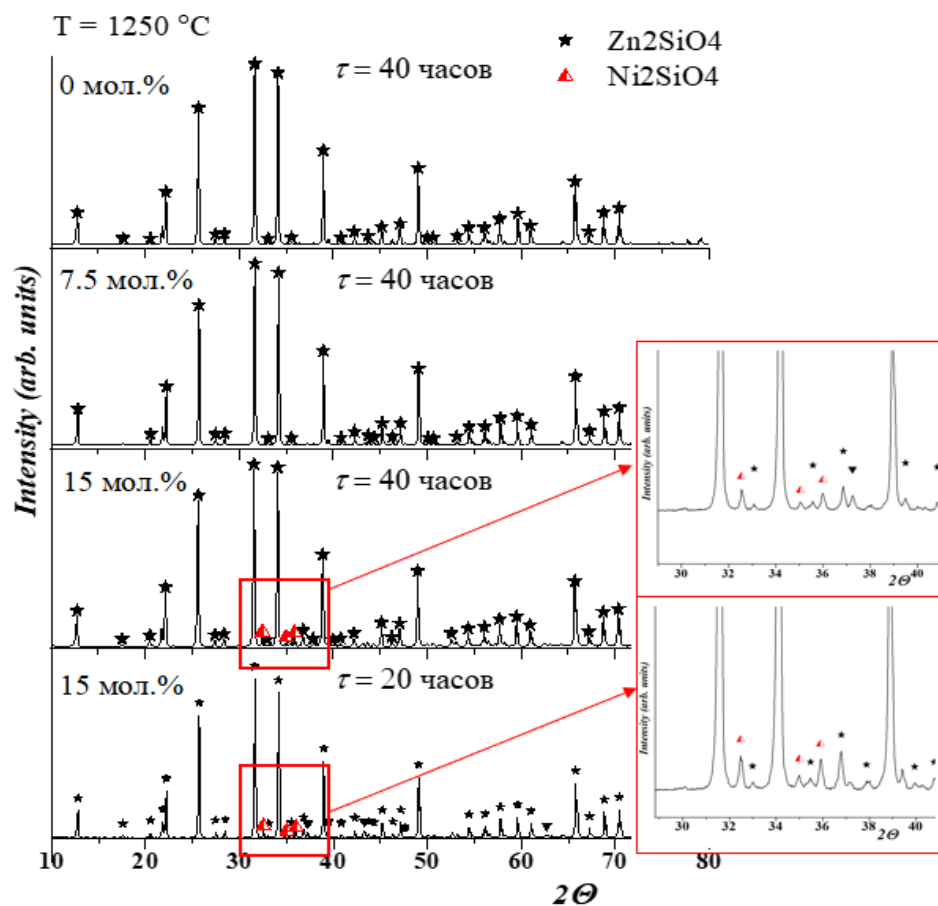


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава  $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$  с различным содержанием никеля  $x = 0; 0,075; 0,15$

Параметры элементарных ячеек, представленные в табл. 1, были рассчитаны при помощи полнопрофильного анализа Ритвельда. Наблюдаемое уменьшение параметров и объема образцов с увеличением концентрации никеля в образцах согласуется с размерным фактором.

Известно, что в структуре виллемита существуют две кристаллографические позиции Zn1 и Zn2, в которых атомы цинка координированы четырьмя кислородами, образуя два неэквивалентных тетраэдра  $[\text{Zn1O}_4]^{6-}$  и  $[\text{Zn2O}_4]^{6-}$ . В случае незамещенного образца  $V([\text{Zn1O}_4]^{6-}) < V([\text{Zn2O}_4]^{6-})$ , что показано в табл. 1, а для образца с  $x = 0,075$  наблюдается уменьшение длин связей Zn–O в тетраэдре

$[\text{Zn1O}_4]^{6-}$  (кроме  $d_{(\text{Zn1/Ni1})-(\text{O4})}$ ) и увеличение длин связей Zn – O в тетраэдре  $[\text{Zn2O}_4]^{6-}$  (кроме  $d_{(\text{Zn2/Ni3})-(\text{O3})}$ ), что выравнивает объем тетраэдров  $V([\text{Zn1O}_4]^{6-})$  и  $V([\text{Zn2O}_4]^{6-})$ .

Таблица 1

Структурные параметры и фактор сходимости для твердого раствора

$\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$ , рассчитанные по методу Ритвельда

Параметр	$x = 0$	$x = 0,075$	$x = 0,15$	
			$\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{SiO}_4$ , ( $x < 0,15$ ), (92 %)	$\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ (8 %)
$a, \text{Å}$	13,9313(2)	13,9210(2)	13,9201(2)	4,7391(3)
$b, \text{Å}$				10,1699(6)
$c, \text{Å}$	9,3043(1)	9,3162(1)	9,3153(1)	5,9451(3)
$V, \text{Å}^3$	1563,87(3)	1563,54(3)	1563,20(3)	286,53(3)
$d_{(\text{Zn1/Ni1})-(\text{O1})}, \text{Å}$	1,9774(1)	1,9440(3)	–	–
$d_{(\text{Zn1/Ni1})-(\text{O2})}, \text{Å}$	1,9773(1)	1,9416(3)	–	–
$d_{(\text{Zn1/Ni1})-(\text{O4})}, \text{Å}$	1,9448(1)	1,8738(3)	–	–
$d_{(\text{Zn1/Ni1})-(\text{O4})}, \text{Å}$	1,9453(1)	1,9737(3)	–	–
$d_{(\text{Zn2/Ni2})-(\text{O1})}, \text{Å}$	1,9705(1)	1,9890	–	–
$d_{(\text{Zn2/Ni2})-(\text{O2})}, \text{Å}$	1,9315(1)	1,9824	–	–
$d_{(\text{Zn2/Ni3})-(\text{O3})}, \text{Å}$	1,9221(1)	1,9837	–	–
$d_{(\text{Zn2/Ni3})-(\text{O3})}, \text{Å}$	2,0112(1)	1,9867	–	–
$\chi^2$	2,429	2,503	2,528	

Таким образом, особенностями матрицы  $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$  являются наличие неэквивалентных катионных позиций Zn1 и Zn2, по которым происходит замещение Ni, и возможность деформации структурных полиэдров при образовании твердых растворов. При этом образование основной фазы виллемита при твердофазном синтезе Ni-замещенного образца начинается уже при 900 °С.

## К ВОПРОСУ ОБ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ГРАНАТА $(Y, Ln)_3Fe_5O_{12}$

Практические задачи микроэлектроники требуют поиска новых материалов с высокой диэлектрической константой, сохраняющейся постоянной в широком диапазоне температур и частот. Известно, что ферроэлектрические материалы характеризуются повышенными значениями диэлектрической константы, однако она зависит от температуры, что значительно сужает температурные диапазоны их применения. В последние годы широко изучаются электрические характеристики гранатов различного состава. Настоящая работа посвящена попытке модифицировать свойства гранатов, используя многокомпонентное замещение. Цель – синтез методом соосаждения и пиролиза гранатов состава  $(Y_{0,2}Gd_{0,2}Er_{0,2}Eu_{0,2}Dy_{0,2})_3Fe_5O_{12}$  (далее  $(Y, Ln)IG_{cop}$  и  $(Y, Ln)IG_{pyr}$ , соответственно), исследование их состава, структурных, оптических, термических, колебательных и электрических характеристик; сопоставление со свойствами однокомпонентных гранатов  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $Eu_3Fe_5O_{12}$ ,  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ,  $Dy_3Fe_5O_{12}$ ,  $Er_3Fe_5O_{12}$ .

Синтез образцов проводили с использованием прекурсоров  $Fe(NO_3)_3$  и  $Fe_2(C_2O_4)_3$ , полученные порошки подвергали высокотемпературному отжигу на воздухе при 500–1000 и 1200 °С. Из рентгеноструктурных данных (дифрактометр XRD-7000 Shimadzu) следует, что образцы кристаллизованы в структуре граната и содержат в незначительном (1–2 %) количестве примесь фазы  $Fe_2O_3$ . Уточнение структуры по Ритвельду для граната  $(Y, Ln)IG_{pyr}$  указывает на формирование в его структуре шести неэквивалентных октаэдрических позиций, в которых атом Fe испытывает смещение относительно регулярного положения. По данным РФА (спектрометр EDX-8000) и микрозондового анализа (Cameca SX100),



состав образцов  $Y_{0,65(\pm 0,05)}Eu_{0,61(\pm 0,04)}Gd_{0,56(\pm 0,06)}Dy_{0,55(\pm 0,11)}Er_{0,96(\pm 0,14)}Fe_{5,00(\pm 0,14)}O_{12}$  и  $Y_{0,58(\pm 0,03)}Eu_{0,58(\pm 0,02)}Gd_{0,58(\pm 0,04)}Dy_{0,58(\pm 0,07)}Er_{0,58(\pm 0,09)}Fe_{5,00(\pm 0,09)}O_{12}$ , соответственно. Фиксируются зерна размером 1–2 мкм округлой или стержнеобразной формы; зерна формируют агломераты (СЭМ JEOL-6390LV). Согласно цветовым картам, более равномерное распределение элементов характерно для граната (Y, Ln)IG<sub>pyr</sub> (рис. 1).

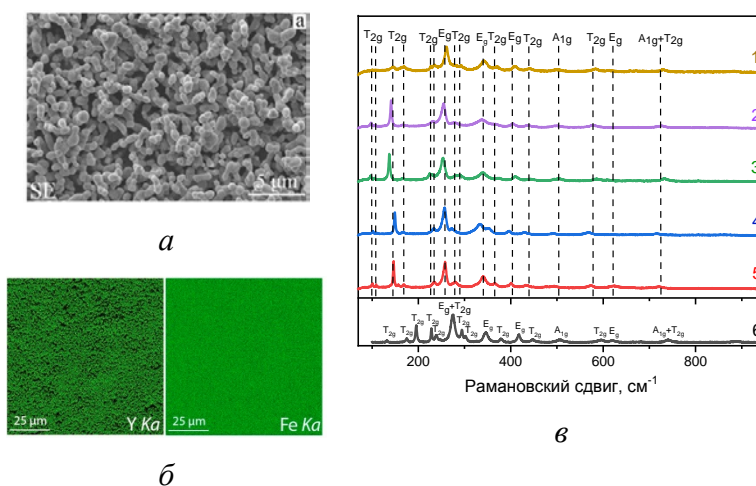


Рис. 1. SE-изображение (а) и карты распределения (б) элементов Y, Fe в гранате (Y, Ln)IG<sub>pyr</sub>; рамановские спектры (в) гранатов (Y, Ln)IG<sub>pyr</sub> (1), Dy<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (2), Eu<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (3), Er<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (4), Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (5), Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (6)

По данным ТГ-ДТА (NETZSCH STA 449 F5 Jupiter), у гранатов фиксируется незначительное (до 1 %) уменьшение массы в области температур 30–430 °С, связанное с выделением воды; при дальнейшем нагреве до 1300 °С значимого изменения массы и термоэффектов не обнаружено. В оптических спектрах гранатов (спектрометр Thermo Scientific Evolution 300) обнаружены полосы, связанные с *d-d* переходами ионов <sup>VI</sup>Fe<sup>3+</sup> и <sup>IV</sup>Fe<sup>3+</sup> и переносом заряда лиганд-металл. Для YIG и (Y, Ln)IG<sub>pyr</sub> ширина запрещенной зоны составляет 2,45 и 2,42 eV, соответственно. Рамановские спектры гранатов (спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution) в областях 80–300 и 300–750 см<sup>-1</sup> связаны с трансляционными смещениями додекаэдров Y(Ln)O<sub>8</sub> и колебаниями тетраэдров FeO<sub>4</sub>, соответственно. Они значимо варьируют по пробам (рис. 1); отмечены от-

личия в области  $80\text{--}300\text{ см}^{-1}$  для многокомпонентных гранатов вследствие искажений додекаэдров, что отражает статистическое распределение РЗЭ в подрешетке. Для обработки экспериментальных спектров импеданса, полученных при вариациях частоты от 1 до  $5 \cdot 10^5$  Гц и температуры от 200 до 900 °С, использовался метод эквивалентных схем (рис. 2). Проведены оценки значения энергии активации  $E_a$  электропроводности. Установлено, что многокомпонентный гранат обладает большей величиной проводимости по сравнению с однокомпонентными, характеризуется более низкими энергиями активации, а релаксационные процессы происходят в нем при более низких температурах. Основной вклад в проводимость в одно- и многокомпонентных гранатах дают границы зерен, разделить внутризеренный и зернограничный вклады не удалось. Диэлектрические константы  $\epsilon'$  у многокомпонентных гранатов выше, чем у однокомпонентных, в частности при 300 °С и на частоте 300 КГц они составляют 364,3 и 91,5 для  $(Y, Ln)IG_{\text{пуг}}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$ , соответственно, что открывает перспективы применения многокомпонентных гранатов в микроэлектронике.

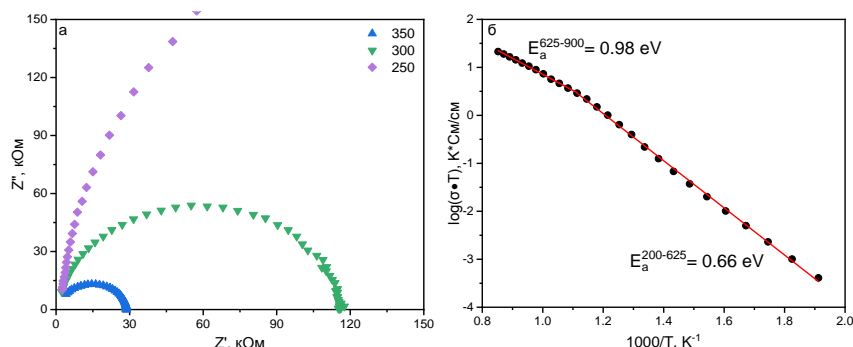


Рис. 2. Типичные спектры импеданса при 250–350 °С (а) и температурная зависимость проводимости граната  $(Y, Ln)IG_{\text{пуг}}$  в аррениусовских координатах (б). Точки – эксперимент; прямые – их аппроксимация;  $E_a^{T_1-T_2}$  – значения энергии активации в интервале температур  $T_1\text{--}T_2$ .

*Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН; синтез и исследование спектроскопических свойств – при поддержке гранта РНФ №24-17-00055; структурных характеристик и состава гранатов в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН.*

Т. Ю. Жуланова<sup>1,2</sup>, Е. Ю. Пикалова<sup>1,2</sup>, Е. А. Филонова<sup>2</sup>, А. С. Иванова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет

e-mail: vfrcbvxernfyz@mail.ru

## СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА В МАТЕРИАЛАХ



Сложные оксиды типа Раддлесдена – Поппера являются многообещающими материалами благодаря наличию у них характеристик, требуемых для применения в качестве катодов твердооксидных топливных элементов и кислород-проводящих мембран. Функциональные свойства оксидов  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0-0,4$ ) зависят от кристаллической структуры, которую обуславливает в первую очередь стехиометрический состав, для данных материалов определяющий степенью замещения никеля.

Целью данной работы является определение параметров элементарной ячейки и кислородной нестехиометрии твердых растворов  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0-0,4$ ), а также установление зависимости между ними.

Образцы состава  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0-0,4$ ) были синтезированы методом пиролиза цитрат-нитратных композиций. Финальная температура синтеза составила 1100 °С.

Рентгенографическую аттестацию порошковых материалов проводили на дифрактометре Inel Equinox 3000 в  $\text{Cu-K}\alpha$  излучении при комнатной температуре на воздухе. Съемку дифрактограмм осуществляли в интервале  $10 \leq 2\theta \leq 90$  с шагом 0,024 °. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что составы ряда  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  являются однофазными и обладают орторомбической структурой в интервале концентраций допанта  $y = 0,0-0,4$  (пр. гр. *Vmab*).

Уточненные методом полнопрофильного анализа Ритвелда при помощи программного обеспечения FullProf Suite параметры элементарной ячейки и длины связей изучаемых оксидов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллоструктурные параметры и длины связей  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$

Показатель	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	
$a, \text{Å}$	5,3537(1)	5,3441(2)	5,3340(3)	5,3270(1)	5,3220(2)	
$b, \text{Å}$	5,3726(2)	5,3686(3)	5,3626(3)	5,3580(1)	5,3560(2)	
$c, \text{Å}$	12,3706(3)	12,4166(3)	12,4659(3)	12,5051(4)	12,5521(4)	
$V, \text{Å}^3$	355,82(2)	356,24(1)	356,58(1)	356,98(2)	357,8(2)	
$L, \text{Å}$	Pr/Ca–Pr/Ca	3,458(2)	3,473(2)	3,490(2)	3,507(2)	3,525(2)
	Ni/Cu–Pr/Ca	3,187(1)	3,187(1)	3,187(1)	3,189(1)	3,192(1)
	Ni/Cu–Ni/Cu	3,7923	3,7875	3,7818	3,7780	3,7753
	Ni/Cu–O1x4	1,8961	1,8937	1,8909	1,8889	1,8876
	Ni/Cu–O2x2	2,19(1)	2,22(1)	2,21(1)	2,22(1)	2,24(1)
	Pr/Ca–O1x4	2,566(1)	2,569(1)	2,573(1)	2,578(1)	2,583(1)
	Pr/Ca–O2x4	2,717(2)	2,716(2)	2,706(2)	2,704(2)	2,703(2)
	Pr/Ca–O2x1	2,26(1)	2,25(1)	2,28(1)	2,27(1)	2,27(1)
$\chi^2$	2,33	1,41	1,44	1,57	1,25	

Параметры  $a$  и  $b$  линейно уменьшаются, в то время как параметр  $c$  и объем решетки линейно возрастают с увеличением содержания меди в образцах. Уменьшение параметров  $a$  и  $b$  связано с уменьшением величины длины связи Ni/Cu–O1, что также, вероятно, приводит к уменьшению содержания кислорода в оксидах, компенсирующего напряжения в структуре.

Определение абсолютной кислородной нестехиометрии в  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0; 0,2; 0,4$ ) проводили методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов Netzsch STA 409 PC. Измерения проводили на воздухе и в атмосфере смеси азота и водорода. При скорости нагрева и охлаждения  $2 \text{ }^\circ\text{C} \times \text{мин}^{-1}$  с выдержкой в течение 5 часов при  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На основе данных полного восстановления образцов (рис. 1) был проведен расчет величины абсолютной кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ). Значение  $\delta$  для

состава с содержанием меди  $y = 0,0, 0,2, 0,4$  составило  $0,04, 0,02$  и  $0,00$  соответственно. Следовательно, содержание кислорода в  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  уменьшается при увеличении концентрации Cu в ряду образцов.

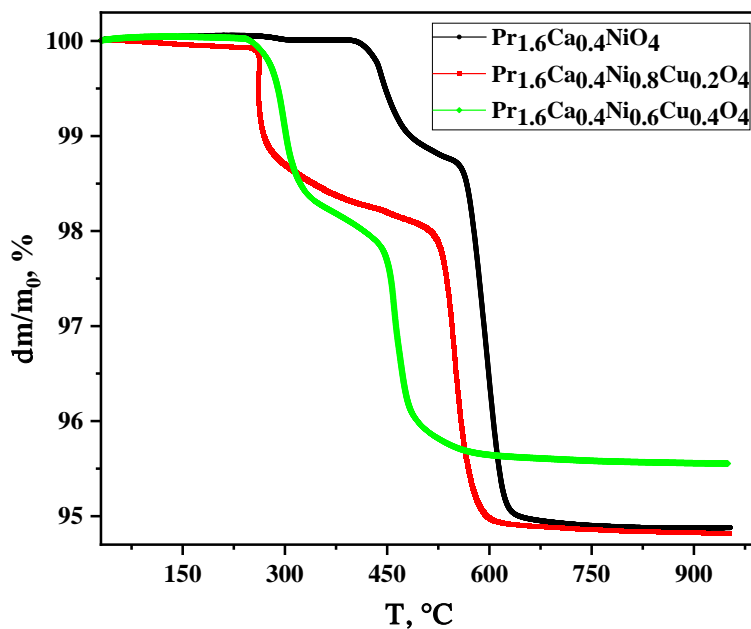


Рис. 1. Температурные зависимости веса порошковых материалов  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  ( $y = 0,0; 0,2; 0,4$ ) в атмосфере  $\text{H}_2\text{-N}_2$

Полученные данные свидетельствуют о высокой кислородной нестехиометрии и позволяют предположить наличие высокой смешанной ионно-электронной проводимости изучаемого ряда  $\text{Pr}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{1-y}\text{Cu}_y\text{O}_{4+\delta}$  с заметным вкладом ионной составляющей. Следовательно, данные материалы представляют интерес в качестве электродов твердооксидных топливных элементов.

## **КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ )**

Целью настоящей работы являлось изучение кислородной нестехиометрии перовскитоподобных материалов  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ) в зависимости от температуры и парциального давления кислорода.

$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  принадлежит к классу двойных перовскитов, характеризующихся упорядочением перовскитных слоев, содержащих атомы Sm и Ba. Данное упорядочение обуславливает энергетическую неэквивалентность перовскитных слоев и, как следствие, не эквивалентность их свойств. В частности, кислородная нестехиометрия (при  $\delta < 1$ ) реализуется в основном за счет атомов кислорода, находящихся в перовскитном слое, содержащем атомы РЗЭ ( $\text{SmO}_{1-\delta}$ ). В данной работе рассматривалось влияние допирования атомами железа в подрешетку Co, на содержание кислорода в образцах.

Исследуемые соединения были синтезированы методом пиролиза смеси нитратов соответствующих элементов в присутствии органического комплексообразователя с последующей серией отжигов и перетираний в этаноле. Финальный отжиг проводили при температуре 1100 °С и со скоростью охлаждения 1 °С/мин. Однофазность полученных соединений была установлена методом РФА.

Кислородную нестехиометрию исследуемых соединений определяли методами термогравиметрического анализа. Для определения относительной кислородной нестехиометрии использовали термогравиметрическую установку RuboTHERM Dyntherm LP-ST. Выполнены измерения в диапазоне парциальных давлений кислорода  $-0,636 \leq \lg(p\text{O}_2/\text{атм}) \leq -2,358$  и температур 400–1000 °С.

Абсолютную кислородную нестехиометрию образцов при 1000 °С на воздухе определяли методом восстановления в токе водорода. Восстановление в токе водорода проводили с применением термовесов Netzsch STA 409 PC.

Определенные значения содержания кислорода в  $\text{SmBaCo}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{6-\delta}$  представлены на рис. 1.

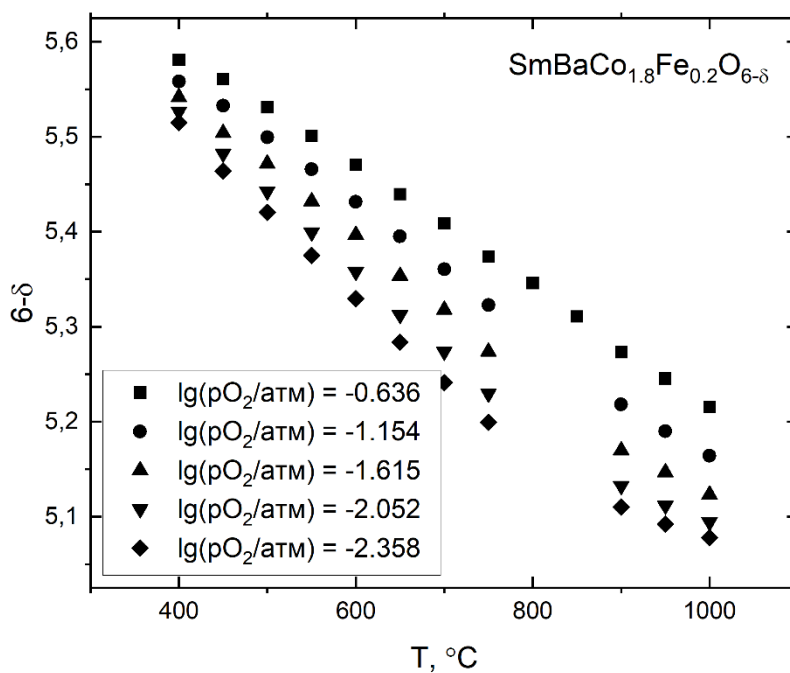


Рис. 1. Содержание кислорода в  $\text{SmBaCo}_{1,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{6-\delta}$

Было установлено, что с увеличением степени допирования железом содержание кислорода в ряду  $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0,2; 0,4; 0,6$ ) возрастает при прочих равных условиях.

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

## **СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ТРИПТОФАНА СУЛЬФОЭТИЛИРОВАННЫМИ АМИНОПОЛИМЕРАМИ**

Аминокислоты (АК) являются незаменимыми компонентами питания, в организме они участвуют во многих биохимических реакциях, в том числе в выработке важных для жизнедеятельности ферментов, гормонов и антител. Низкое содержание свободных аминокислот в биологических объектах наряду с их сложным составом обуславливает необходимость разработки соответствующих гибридных методов анализа.

Целью данной работы является установление оптимальных условий сорбционно-электрофоретического определения триптофана в водном растворе.

Для регистрации электрофореграмм (ЭФГ) применяли систему капиллярного электрофореза «Капель-105М» (ГК «Люмэкс») с немодифицированным кварцевым капилляром. Анализ проводили при положительной полярности электрода под напряжением 25 кВ, ввод пробы осуществлялся гидродинамически под давлением 30 мбар в течение 5 с. В качестве фонового электролита (ФЭ) использовали аммиачно-ацетатный буферный раствор с рН 5,5–5,7, концентрацией уксусной кислоты  $1,1 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. В ФЭ также вносили сульфат меди (II), концентрация которого составляла  $5 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>. Детектирование осуществляли при длине волны 210 нм.

Для количественного определения триптофана записывали ЭФГ растворов аминокислоты с различной концентрацией. Для пика, соответствующего аминокислоте, измеряли время миграции, высоту и площадь. Далее строили зависимость высоты, площади и приведенной площади пика (отношения площади ко времени миграции) от концентрации триптофана. Установлено, что зависимости



площади и приведенной площади пика от концентрации линейны в диапазоне  $8 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. Рассчитаны пределы обнаружения и определения, их значения составили  $3,1 \times 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $9,0 \times 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно.

Была изучена сорбция триптофана ( $C_{\text{тр}} = 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) сорбентами на основе сшитого глутаровым альдегидом сульфозетилированного хитозана со степенью модифицирования 0,5 (СЭХ 0,5) и сульфозетилированного полиаминоэтилрола со степенью модифицирования 0,5 (СЭПАС 0,5) из аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне рН 4,0–10,0. Масса сорбента составляла 0,0200 г, объем раствора – 10,0 см<sup>3</sup>, время контакта фаз – 1, 3, 5 и 24 ч. Аналогичный эксперимент провели с использованием СЭПАС 0,5 и СЭХ 0,5 в медной форме. Значения степени извлечения триптофана приведены в табл. 1.

Установлено, что степень извлечения триптофана сорбентами СЭПАС 0,5 и СЭХ 0,5 не превышает 35 %, в диапазоне рН аммиачно-ацетатного буферного раствора 4,0 – 10,0. Проведение сорбции триптофана СЭХ 0,5 в медной форме не приводит к значительному возрастанию степени извлечения АК. С увеличением рН возрастает степень извлечения триптофана СЭПАС 0,5 в медной форме и достигает 96 % при рН 9,0.

Таблица 1

Влияние рН на степень извлечения триптофана СЭПАС 0,5 и СЭХ 0,5

рН	Степень извлечения триптофана, %			
	СЭПАС 0,5	СЭПАС 0,5 в медной форме	СЭХ 0,5	СЭХ 0,5 в медной форме
4,0	32,4	52,7	11,4	19,9
5,0	17,2	72,8	13,9	23,7
6,0	22,2	82,2	12,6	22,3
7,0	9,1	80,8	3,0	10,1
8,0	19,7	86,0	11,5	19,1
9,0	22,1	96,0	11,6	20,0
10,0	30,8	89,9	2,7	31,7

Можно предположить, что основным механизмом сорбции триптофана СЭПАС 0,5 в медной форме является смешаннолигандное комплексообразование: аминокислота извлекается за счет образования хелатных комплексов с ионами меди (II), которые в свою очередь связаны с функциональными амино- и сульфогруппами в составе сорбента. Установлено, что в значительной степени сорбция АК зависит и от природы полимерной матрицы сорбента: применение материала на основе полиаминостирола обеспечивает существенно большую степень извлечения триптофана по сравнению с хитозаном.

Таким образом, СЭПАС 0,5 может быть рекомендован для разработки методики сорбционно-электрофоретического определения триптофана.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

*А. В. Климова<sup>1</sup>, З. А. Михайловская<sup>1,2</sup>, Е. С. Буянова<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт геологии и геохимии УрО РАН

e-mail: bbgiongchy@gmail.com

## **СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА**

**$(\text{Sr}/\text{Ca})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$**

### **С ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРОЙ**

Шеелитоподобные соединения с общей формулой  $\text{ABO}_4$ , и в частности молибдаты щелочноземельных металлов, обладают широким спектром физико-химических характеристик. Например, материалы на основе таких соединений могут использоваться как фотокатализаторы и пигменты, ионные проводники, в материалах для СВЧ-приборов, фотолюминесцентных устройств и т. д. Настоящая работа посвящена синтезу, описанию структуры и аттестации общей электропроводности твердых растворов на основе  $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  со структурой шеелита.

В ходе работы по стандартной твердофазной технологии были получены твердые растворы, отвечающие общим формулам  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\Phi_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ , где  $\Phi$  – катионная вакансия. Отжиг порошков проводили ступенчато в диапазоне температур 500–700 °С в течение 12 часов на каждой стадии.

Рентгенофазовый анализ образцов был проведен с использованием дифрактометра Bruker Advance D8 (ЦКП «Урал-М» ИМЕТ УрО РАН, детектор VANTEC,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр,  $\theta/\theta$  геометрия) в интервале углов  $2\theta = 6\text{--}120^\circ$  с шагом  $0,02103^\circ$  и эффективным временем сканирования 200 с/шаг. Согласно полученным данным, сложные оксиды формируют тетрагональную фазу (пр. гр.  $I_4/a$ ) при низких концентрациях висмута до

$(x + y) \leq 0,4$ , при большей концентрации висмута зафиксировано ее сверхструктурное упорядочение в той же пр. гр.  $I_4/a$ . Для образцов состава  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  наблюдается более широкая область гомогенности, чем для  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . Расчет параметров элементарной ячейки образцов показал, что одновременное допирование висмутом и ванадием приводит к немонотонному росту всех параметров элементарной ячейки для системы на основе  $\text{CaMoO}_4$ . У составов на основе  $\text{SrMoO}_4$  наблюдается сжатие элементарной ячейки.

Структурные изменения молибдатов, замещенных висмутом и ванадием, изучены методом рамановской спектроскопии. Обнаружено, что общее сжатие элементарной ячейки составов на основе  $\text{SrMoO}_4$  приводит к более заметному искажению фрагментов структуры, тогда как рост параметров элементарной ячейки  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  может привести к минимизации искажений. Легирование молибдатов кальция и стронция Bi и V приводит к уширению пиков и появлению дополнительных мод в спектре комбинационного рассеяния света, что связано с искажением тетраэдров  $\text{MoO}_4$  (рис. 1).

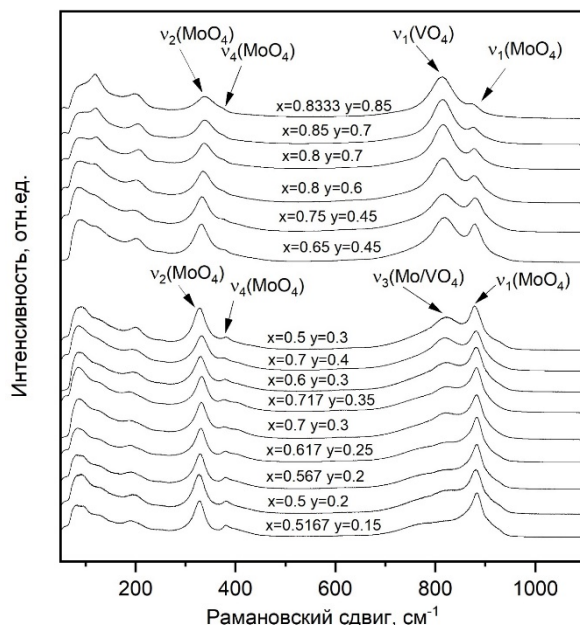


Рис. 1. Рамановские спектры твердого раствора  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Phi}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$

Электропроводящие свойства исследуемых систем измерены методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами в интервале температур 650–300 °С в режиме охлаждения. Анализ построенных по результатам обработки годографов импеданса температурных зависимостей электропроводности (рис. 2) показал повышение общей электропроводности твердых растворов состава  $(\text{Ca}/\text{Sr})_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  с увеличением содержания висмута и ванадия в образцах. Противоположная зависимость обнаружена при введении висмута и ванадия в анион-дефицитную систему  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$ . Понижение электропроводящих характеристик  $\text{Sr}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_x\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_{4-d}$  может быть связано с тем, что анионные вакансии препятствуют участию междоузельного кислорода в переносе заряда.

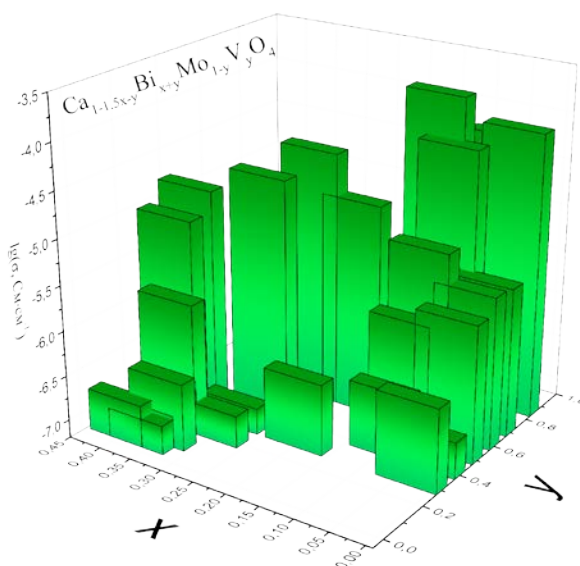


Рис. 2. Зависимость общей электропроводности от содержания допантов в системе  $\text{Ca}_{1-1,5x-y}\text{Bi}_{x+y}\text{Ф}_x\text{Mo}_{1-y}\text{V}_y\text{O}_4$  при 450 °С

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (тема № 124020300057-6).*

А. Д. Коряков<sup>1</sup>, С. С. Никитин<sup>2</sup>, О. В. Меркулов<sup>1</sup>, Е. В. Шалаева<sup>1</sup>,  
И. А. Леонидов<sup>1</sup>, М. В. Патракеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН

e-mail: koryakov.ihim@yandex.ru.ru

## ВЛИЯНИЕ РАДИУСА КАТИОНА РЗЭ НА СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ

### $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$ , (R = La, Nd, Y, Ho)

В докладе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств ферритов  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$ , (R = La, Nd, Y, Ho).

Все образцы, полученные на воздухе, имеют кубическую перовскитоподобную структуру (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ). Восстановительная обработка в аргоне при 950 °С приводит к изменению симметрии  $La_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$  на ромбическую (пр. гр.  $Pmma$ ,  $a = 5,512 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,89 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,564 \text{ \AA}$ ), тогда как остальные ферриты сохраняют кубическую структуру. Замена лантана на Nd, Y и Ho с меньшими размерами катиона сопровождается сжатием кристаллической решетки с близкими параметрами элементарной ячейки. Сжимающий эффект, вызванный уменьшением радиуса R-катиона, компенсирован расширяющим эффектом, вызванным увеличением содержания ионов  $Fe^{3+}$  за счет уменьшения содержания кислорода в  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$  с Y и Ho. Большие параметры решетки восстановленных оксидов объясняются более низкой степенью окисления железа из-за меньшего содержания кислорода в этих материалах.

Зависимости содержания кислорода и относительного расширения от температуры для  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$  с различными катионами R показывают, что нагрев до ~350 °С не влияет на величину  $\delta$  в оксидах и сопровождается одинаковым для всех материалов расширением керамики. Выше 400 °С происходит усиление расширения ферритов за счет образования ионов  $Fe^{3+}$  при удалении кислорода из

оксидов. Составы с Y и Ho демонстрируют близкие изменения содержания кислорода от температуры и, как следствие, теплового расширения. Учитывая склонность ионов  $Y^{3+}$  и  $Ho^{3+}$  к меньшей координации кислородом, это способствует образованию кислородных вакансий в их окружении. Действительно, результаты электронографических исследований показывают несоразмерное диффузное рассеяние, свидетельствующее о частичном локальном упорядочении катионов в А-подрешетке перовскитной структуры в сочетании с упорядочением кислородных вакансий.

Изучено влияние парциального давления кислорода ( $pO_2$ ) на содержание кислорода и электропроводность в  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$ . При содержании кислорода выше 2,625 наряду с ионами  $Fe^{3+}$  образуются ионы  $Fe^{4+}$ , ниже – ионы  $Fe^{2+}$ . Ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{4+}$  рассматриваются как ионы  $Fe^{3+}$  с локализованными на них носителями *n*-типа и *p*-типа соответственно. Этот вывод подтверждается сменой знака коэффициент Зеебека с положительного в области высоких парциальных давлений кислорода на отрицательный при понижении  $pO_2$ . Так как у  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$  с  $R = La$  и  $Nd$  содержание кислорода больше, чем в составах с Y и Ho, то ферриты с крупными катионами РЗЭ содержат больше ионов  $Fe^{4+}$  и обладают большей проводимостью *p*-типа.

Показано, что исследованные перовскитоподобные ферриты обладают кислородно-ионной проводимостью ( $\sigma_{ион}$ ), вклад которой наибольший в области минимумов на зависимостях  $\lg(\sigma)$  от  $\lg(pO_2)$ . Поэтому феррит  $La_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$ , обладающий более высокой общей проводимостью в этой области  $pO_2$ , имеет при 900 °С большие значения  $\sigma_{ион} = 0,328$  См/см, чем у  $R_{0,25}Sr_{0,75}FeO_{3-\delta}$  с  $R = Nd$ , Ho, Y, у которых эта величина составляет 0,131, 0,061 и 0,055 См/см соответственно. Уменьшение  $\sigma_{ион}$  в 5–6 раз в составах с Ho, Y показывает, что в этих ферритах часть анионных вакансий не только не доступна для заполнения кислородом, но и не принимает участие кислородно-ионном транспорте.

В. А. Литвинов<sup>1</sup>, Е. И. Константинова<sup>1</sup>, А. Д. Коряков<sup>1</sup>,

М. А. Рыжков<sup>1,2</sup>, И. А. Леонидов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет

e-mail: nero-bi@mail.ru

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАНГАНИТОВ

### $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ

В докладе представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Образцы были синтезированы на воздухе с использованием цитратно-нитратного метода получения прекурсоров. Изучены особенности их перовскитоподобной структуры. Показано, что при комнатной температуре составы в интервале  $0,05 \leq x \leq 0,2$  имеют ромбическую структуру (пр. гр.  $Pbnm$ ). Уменьшение параметров элементарной ячейки  $b$  и  $c$  при  $0,05 \leq x \leq 0,20$  и параметра  $a$  при  $0,05 \leq x \leq 0,10$  объясняется замещением крупных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  ионами  $\text{Ho}^{3+}$  меньшего размера. Кроме того, введение  $\text{Ho}^{3+}$  приводит к образованию ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , которые имеют больший радиус по сравнению с  $\text{Mn}^{4+}$ , что способствует увеличению параметра  $a$  при  $x > 0,05$ . Поэтому объем элементарной ячейки остается почти постоянным в диапазоне  $0,05 \leq x \leq 0,20$ .

Проведено изучение электропроводности ( $\sigma$ ) и коэффициента Зеебека ( $S$ ), теплопроводности ( $\kappa$ ), термического расширения и кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) в зависимости от температуры, концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , образующихся при замещении ионов стронция ионами  $\text{Ho}^{3+}$  и при образовании вакансий в кислородной подрешетке. Температурно-активированный характер электропроводности в координатах  $\lg(\sigma T) - T^{-1}$  согласуется с адиабатическим механизмом переноса поляронов малого радиуса. Следует отметить, что введение небольшого



количества свинца в  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  значительно увеличивает проводимость по сравнению с ее значениями в близких по составу манганитах  $\text{Ca}_{0,6-x}\text{Sr}_{0,4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [1].

Отрицательный знак коэффициента Зеебека подтверждает *n*-тип носителей заряда в  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Увеличение абсолютных значений *S* с ростом температуры объясняется уменьшением концентрации ионов  $\text{Mn}^{3+}$  за счет их диспропорционирования на ионы  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{4+}$ . На основе теоретического анализа экспериментальных зависимостей *S*(*T*) и  $\sigma$ (*T*) рассчитаны константы равновесия реакции диспропорционирования, концентрации и подвижности носителей заряда. Энтальпия диспропорционирования в  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  существенно меньше, чем в  $\text{LaMnO}_3$  (870 мэВ [2]) с большим количеством октаэдров  $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ , вытянутых вдоль длинной оси за счет эффекта Яна – Теллера.

Вблизи комнатной температуры содержание ионов  $\text{Mn}^{3+}$  близко к значению *x* в  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ . Показано, что подвижность носителей заряда уменьшается с увеличением их концентрации. Наилучшие значения фактора мощности ( $S^2\sigma$ ) вплоть до 1000 К найдены у манганита  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,3}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ . В широком интервале температуры вместе с низкой теплопроводностью этот состав имеет наибольшие значения *ZT* в серии  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,45-x}\text{Pb}_{0,05}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ , что является важным фактором для использования в полностью оксидных термоэлектрических генераторах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 22-13-00343).*

### Список литературы

1. Influence of holmium doping and oxygen nonstoichiometry on the transport properties of perovskite-type  $\text{Ca}_{0,6-x}\text{Sr}_{0,4}\text{Ho}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  / E. I. Konstantinova et al. // J. Solid State Electrochem. 2023. <https://doi.org/10.1007/s10008-023-05386-0>
2. Kuo J. H., Anderson H. U., Sparlin D. M. Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  nonstoichiometry and defect structure // J. Solid State Chem. 1989. Vol. 83. P. 52–60. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(89\)90053-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(89)90053-4)

## МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СОЛЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНАМИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Расчет термодинамических характеристик химических реакций (например, их тепловых эффектов), как правило, требует знания конкретных термодинамических величин для всех участников процесса. К числу таковых относятся и стандартные энтальпии образования отдельных соединений (из простых веществ). Для солей различных органических ионов имеющиеся в литературе экспериментальные значения энтальпий образования известны для достаточно ограниченного количества соединений и не охватывают все возможное многообразие катионов и анионов. Следовательно, возникает необходимость поиска и разработки способов получения хотя бы грубой оценки (но с понимаемой точностью предсказания) энтальпий образования произвольных органических солей.

Концептуально одним из интереснейших методов нам представляется метод Матюшина и коллег, основанный на принципиальной возможности разделения энтальпии образования соли,  $\Delta_f H_{AX}^\circ$ , на отдельные вклады катиона и аниона ( $\Delta H_{A^+/f}$  и  $\Delta H_{X^-/f}$ ), с достаточно неплохой точностью переносимые между различными соединениями. Для соли состава  $A^+X^-$  данное разделение можно записать следующим образом:

$$\Delta_f H_{AX}^\circ = \Delta H_{A^+/f} + \Delta H_{X^-/f}. \quad (1)$$

Так, если принять, что отдельные вклады являются неизменными для различных соединений, представляется возможным оценить энтальпию образования произвольного соединения  $A^+X^-$  по энтальпии образования соединения из

того же ряда (например, с тем же органическим катионом  $A^+$ , но другим анионом  $Y^-$ ). Оценку же неизвестной (в общем случае) энтальпии образования  $A^+Y^-$  можно, в свою очередь, свести к расчету энтальпии образования иона  $A^+$  в газовой фазе,  $\Delta_f H_{A(r)}^\circ$ , и энтальпии кристаллической решетки  $A^+Y^-$ ,  $\Delta_{lat} H_{AY}^\circ$ . Пользуясь определением энтальпии решетки и уравнением (1), нетрудно показать, что тогда:

$$\Delta_f H_{AX}^\circ = \left( \Delta_f H_{A(r)}^\circ - \Delta_{lat} H_{AY}^\circ \right) + \left( \Delta_f H_{Y(r)}^\circ - \Delta H_{Y^-/f} + \Delta H_{X^-/f} \right), \quad (2)$$

где величины, входящие во вторую скобку, в сущности, являются набором констант, независимым от выбора катиона  $A^+$ .

Энтальпию образования ионов  $A^+$  (которая в большинстве случаев неизвестна) можно рассчитать из экспериментальных данных или оценить квантово-химическими методами. В случае катионов органического аммония, на многообразии которых проводились наши исследования, данные энтальпии были получены из величин сродства к протону и энтальпий образования газообразных аминов. Для молекул с неизвестными величинами проводили ряд расчетов квантово-химическими методами (DFT/B3LYP/def2-TZVP для сродства к протону, композитная схема B97-3с для расчета изодесмических реакций образования).

На основании экспериментально полученных нами, а также известных в литературе энтальпий образования гидрохлоридов различных аминов были рассчитаны величины энтальпии решетки для ряда соединений  $ACl$ ,  $\Delta_{lat} H_{ACl}^\circ$ . В результате исследования была найдена корреляция между  $\Delta_{lat} H_{ACl}^\circ$  и величинами изотропной поляризуемости катионов  $A^+$ ,  $\alpha_{iso,A^+}$ , и их объема,  $V_{A^+}$  (объем, заключенный изоповерхностью электронной плотности, 0,001 а.е.), в некоторых степенях  $n$  и  $m$ . Данные параметры также были рассчитаны в рамках композитной схемы B97-3с. В текущей редакции корреляция имеет следующий вид:

$$\frac{\Delta_{lat} H_{ACl}^\circ}{z^+} = A \cdot \left( \frac{M_{A^+}}{\alpha_{iso,A^+}^n} \right) + B \cdot \left( \frac{V_{A^+}^m}{z^+} \right) + C, \quad (3)$$

где  $M_{A^+}$  – молярная масса иона ( $\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ),  $z^+$  – зарядовое число катиона. Регрессионный анализ показал наличие корреляции с коэффициентом детерминации  $R^2 = 0,99$ .

Путем объединения результатов определения  $\Delta_f H_{A^+}^\circ$  и результатов оценки энтальпии кристаллической решетки гидрохлорида произвольной молекулы А с уравнением (2) оказывается возможным оценить энтальпию образования произвольной соли с молекулярным ионом  $A^+$ . Для валидации метода была проведена оценка энтальпий образования шести нитратов тех соединений, катионы  $A^+$  в которых не присутствовали в выборке гидрохлоридов, по которым проводилась оптимизация коэффициентов  $A, B, C$  уравнения (3).

Для четырех соединений из шести в предложенной выборке описанный метод дает удовлетворительную оценку энтальпии образования (отклонение рассчитанных величин от литературных варьируется от  $\sim 2$  до  $\sim 8$   $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ), находящуюся в пределах расширенных неопределенностей для значений, полученных по уравнениям (2) и (3). Для двух соединений (гуанидина и гидроксилamina), напротив, наблюдается сильное расхождение в значениях (более  $50$   $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Мы считаем, что на данном этапе разработки однозначно говорить о точности и надежности предсказания энтальпий образования по данному методу неправильно, поскольку необходимо проведение аналогичных вычислений на большем многообразии солей и более глубокий статистический анализ. Помимо этого, необходимо более детальное изучение возможностей улучшения качества отдельных составляющих расчета, прежде всего набора молекулярных параметров для корреляции вида уравнения (3). Тем не менее мы видим определенный потенциал для развития данного подхода как альтернативного метода экспрессной оценки энтальпий образования разнообразных органических солей.

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

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМАНАТОВ $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ , $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$

Настоящая работа направлена на исследование люминесцентных свойств германата  $\text{NaYGeO}_4$ , содопированного ионами  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ . Примечательным в данных фазах является образование поверхностных дефектов, что оказывает влияние на люминесцентные свойства системы. Указанные ионы характеризуются интенсивной люминесценцией в УФ и видимом диапазонах длин волн, что позволяет говорить о возможности создания на основе  $\text{NaYGeO}_4:\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  эффективных оптических материалов для бесконтактной термометрии.

В ходе данной работы раствором методом с использованием лимонной кислоты в качестве комплексообразователя были получены две серии образцов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0,01-0,05$ ),  $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0,025-0,15$ ). Заключительный отжиг порошков производился в СВЧ-печи, что позволило увеличить скорость спекания, уменьшить время термообработки и конечную температуру синтеза в сравнении с отжигом в муфельной печи. Согласно результатам РФА конечные продукты синтеза имели орторомбическую структуру (пр. гр. *Rnma*,  $Z = 4$ ). Первоначально были изучены свойства висмутовой серии. Данные исследования показали, что в спектрах эмиссии образцов  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$  присутствует широкая полоса в области 350–550 нм, обусловленная  $^3\text{P}_1 \rightarrow ^1\text{S}_0$  переходом в  $\text{Bi}^{3+}$  ( $\lambda_{ex} = 298$  нм). Из концентрационных исследований установлено, что наибольшей интенсивностью эмиссии обладает образец с содержанием  $\text{Bi}^{3+}$  2,5 %, при больших концентрациях активатора наблюдается концентраци-

онное тушение (рис. 1а). В дальнейшем было зафиксировано оптимальное содержание висмута и получена серия  $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$ . Спектры фотолюминесценции для образцов с различным содержанием европия представлены на рис. 1б. Для  $\text{NaY}_{0,875}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_{0,1}\text{GeO}_4$  достигается оптимальное отношение между интенсивностями люминесцентных полос. Тушение линий  $\text{Eu}^{3+}$  при  $x > 0,1$  вызвано диполь-дипольным типом взаимодействия между ионами, так как величина постоянной мультипольного взаимодействия ( $\theta$ ) составила 5,7. Спектры диффузного отражения были измерены в диапазоне 200–2000 нм (рис. 1в). Во всех спектрах присутствуют широкие линии в области 200–450 нм, связанные с переходами  $^1\text{S}_0 \rightarrow ^1\text{P}_1, ^3\text{P}_1$  в ионах  $\text{Bi}^{3+}$ . Для образцов, содержащих  $\text{Eu}^{3+}$ , в диапазоне 380–450 нм присутствует широкая полоса (СТВ), а также малоинтенсивные пики при 460 и 540 нм, связанные с переходами  $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_j, ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ . Спектры диффузного отражения соответствовали спектрам эмиссии. На основании полученных данных предложена схема электронных переходов (рис. 1г).

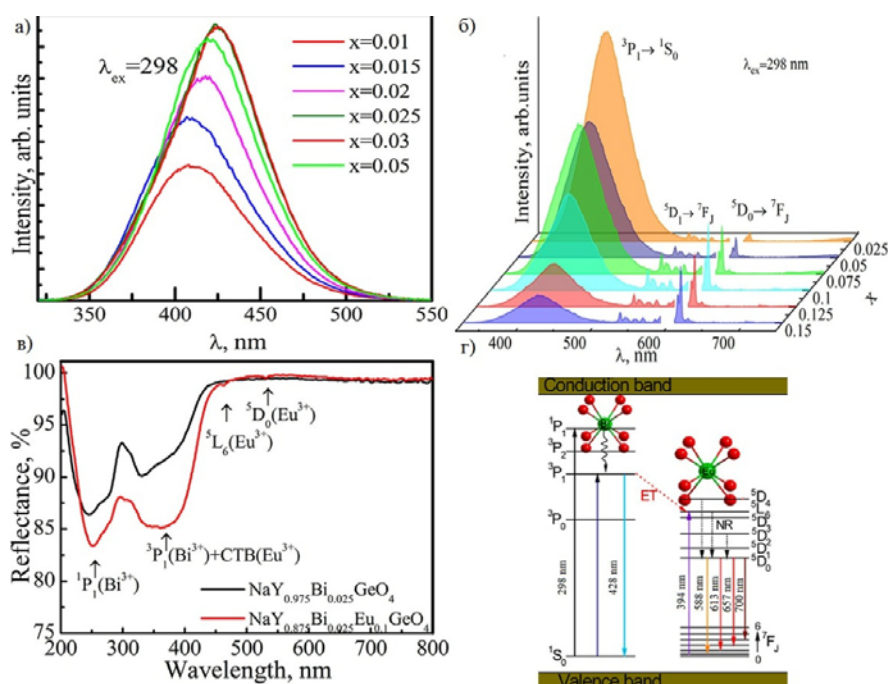


Рис. 1. Спектры эмиссии  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0,01-0,05$ ),  $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  ( $x = 0,025-0,15$ ) (а, б) соответственно, спектры диффузного отражения образцов  $\text{NaY}_{0,975}\text{Bi}_{0,025}\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0,875}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_{0,1}\text{GeO}_4$  (в), схема электронных переходов в системах  $\text{NaY}_{1-x}\text{Bi}_x\text{GeO}_4$ ,  $\text{NaY}_{0,975-x}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_x\text{GeO}_4$  (г)

Для оптимального состава были изучены температурные зависимости пиковой интенсивности (рис. 2а) и величины  $FIR = I_{613\text{нм}}/I_{430\text{нм}}$ . Более интенсивное тушение люминесценции с ростом температуры наблюдается для полосы, связанной с переходами в ионах  $\text{Bi}^{3+}$ , в то время как интенсивность линий, вызванных переходами в ионах  $\text{Eu}^{3+}$ , изменяется не столь значительно. Максимальные значения абсолютной и относительной чувствительностей составили  $S_a = 0,16 \% \times K^{-1}$  (298 K),  $S_r = 0,35 \% \times K^{-1}$  (498 K), (рис. 2в).

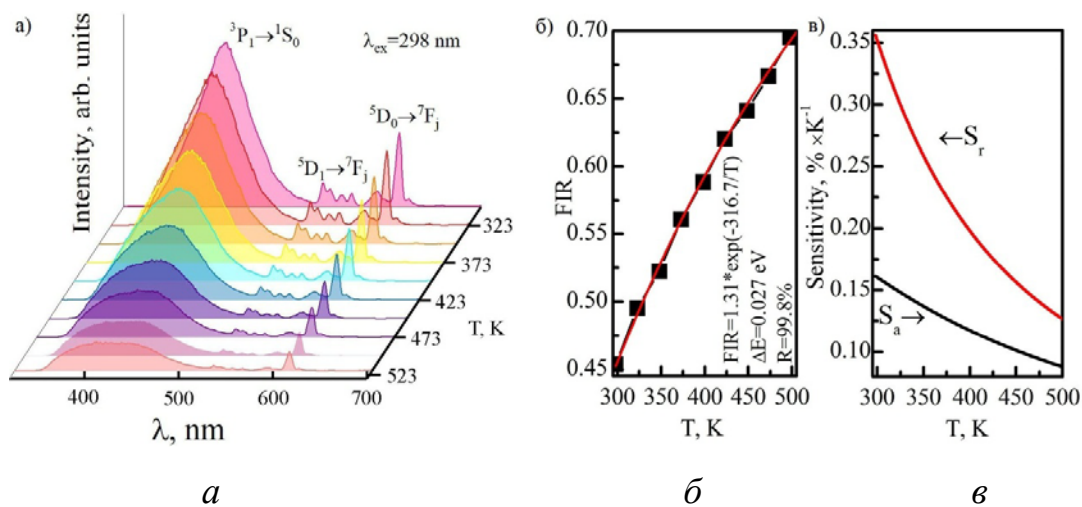


Рис. 2. Спектры люминесценции образца  $\text{NaY}_{0,875}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_{0,1}\text{GeO}_4$ , снятые при различных температурах (а); отношение интенсивностей двух аналитических полос с максимумами при 613 и 430 нм (б); абсолютная и относительная чувствительности (в)

В рамках работы успешно применено микроволновое излучение для получения люминофоров. Предложены механизм концентрационного тушения и схема электронных переходов в полученных образцах. На основании температурной зависимости сделаны выводы о перспективности использования  $\text{NaY}_{0,875}\text{Bi}_{0,025}\text{Eu}_{0,1}\text{GeO}_4$  в качестве активной среды для бесконтактных термометров.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №23–73–10090), <https://rscf.ru/project/23-73-10090/>.*

*Е. А. Мельник<sup>1,2</sup>, Ю. С. Петрова<sup>1</sup>, Л. К. Неудачина<sup>1</sup>, А. А. Сысолятина<sup>2</sup>,  
А. В. Пестов<sup>3</sup>, В. А. Осипова<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Уральский НИИ метрологии

<sup>3</sup>Институт органического синтеза УрО РАН

e-mail: ea-melnik@mail.ru

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА МОДИФИКАТОРА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИ-3-АМИНОПРОПИСИЛСЕСКВИОКСАНА НА ЕГО СЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К СЕРЕБРУ (I)**

Извлечение ионов благородных металлов из водной среды решает не только экологическую проблему, но и экономическую, связанную с ограниченными запасами благородных металлов в недрах земли, которые стремительно сокращаются. Потребность в очистке водных объектов привела к расширению методов извлечения ионов тяжелых металлов. В настоящее время для этих целей применяются обратный осмос, коагуляция, осаждение, но самым действенным и экономичным методом является сорбция. Она является экологически безопасным и экономически доступным методом извлечения и концентрирования. Преимуществом также является удобство извлечения непосредственно из растворов.

Для количественного и селективного извлечения необходим сорбент с подходящими сорбционными характеристиками и физико-химической стабильностью. В настоящей работе рассмотрена возможность применения модифицированных полисилсесквиоксанов для разделения и концентрирования серебра (I) и влияние типа модификатора на их сорбционные свойства. Исследуемые в настоящей работе сорбенты имеют на своей поверхности функциональные группы, содержащие атомы серы и азота, за счет чего должны проявлять селективные свойства по отношению к серебру (I).



Получение модифицированных поли-3-аминопропилсилсесквиоксанов осуществляли путем проведения твердофазной реакции аминополимера и модификатора (роданида аммония, тиосемикарбазида и дифенилтиомочевины). Сорбционные свойства синтезированных материалов исследовали из сложных многокомпонентных систем в статическом режиме. Полученные зависимости степени извлечения ионов металлов от рН приведены на рис. 1.

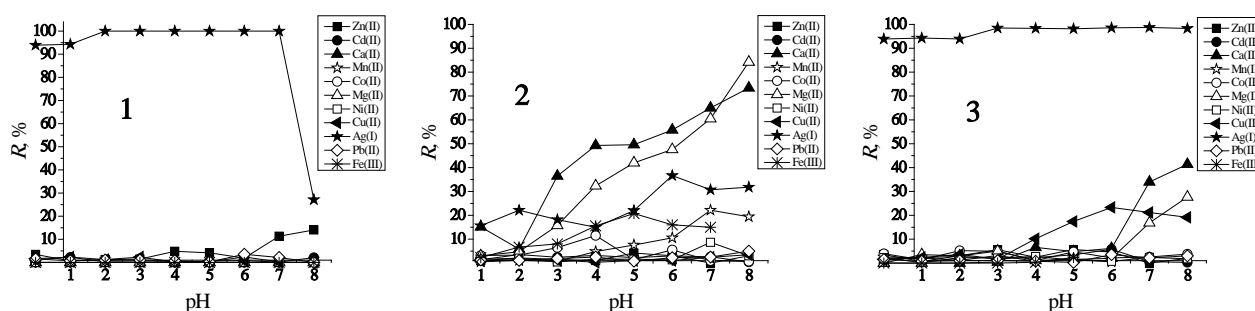


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов металлов от рН на модифицированном поли-3-аминопропилсилсесквиоксане. Модификатор: 1 – тиоцианат аммония; 2 – тиосемикарбазид; 3 – N,N'-дифенилтиомочевина. Температура спекания реагентов при твердофазном модифицировании 150 °С. Азотная кислота, аммиачно-ацетатный буферный раствор,  $m_{\text{сорбента}} = 0,0100$  г;

$$V_{\text{модельного р-ра}} = 0,05 \text{ дм}^3; d_{\text{зерна сорбента}} < 0,071 \text{ мм}; C_{\text{Me}^{Z+}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

Сорбенты, модифицированные с использованием тиоцианата аммония и N,N'-дифенилтиомочевины, во всем исследуемом диапазоне рН количественно извлекают серебро (I), исключением является сорбция на поли-3-аминопропилсилсесквиоксане, модифицированном тиоцианатом аммония при рН 8. Количественное и селективное извлечение серебра (I) на сорбенте 1 возможно в диапазоне рН от 1 до 6; на сорбенте 3 – при рН 1–3. Сорбент 2 не проявляет селективных свойств по отношению к серебру (I).

Сорбция сопутствующих ионов металлов на сорбенте 1 и 3 незначительная и реализуется в узком диапазоне рН. Извлечение цинка (II) составляет менее 15 % при рН 7–8 на сорбенте 1. На сорбенте 3 при рН 4–8 реализуется сорбция

меди (II) (степень извлечения 10–25 %), при pH от 7–8 извлекается кальций (II) и магний (II).

При модифицировании кремнийорганической матрицы тиосемикарбазидом полученный сорбент теряет селективность по отношению к серебру (I), значительно увеличивается сорбция кальция (II), магния (II), железа (III), меди (II), марганца (II) в сравнении с сорбентами, модифицированными другими реагентами.

Наиболее предпочтительным для целей селективного извлечения серебра (I) является поли-3-аминопропилсилсесквиоксан, модифицированный тиоцианатом аммония, поскольку мешающее влияние сопутствующих ионов металлов минимально в широком диапазоне pH от 1 до 6.

Нами установлено, что использование тиоцианата аммония и N,N'-дифенилтиомочевины, в отличие от тиосемикарбазида, приводит к образованию сорбента с более высокой концентрацией монозамещенных тиомочевинных групп. При применении тиосемикарбазида образуется сорбент с более плотной сетчатой структуры за счет формирования дизамещенных тиомочевинных групп, обеспечивающих дополнительную сшивку поли-3-аминопропилсилсесквиоксана. По этой причине содержание тиомочевинных групп не превышает 0,68 ммоль групп на грамм сорбента в случае модифицирования с использованием тиосемикарбазида, при этом модифицирование тиоцианатом аммония повышает концентрацию серосодержащих групп до 1,39 ммоль групп на грамм сорбента.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».*

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ АНИОНИТОМ АВ-17  
В ВИДЕ СМЕШАННО-ЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ**

На сегодняшний день выдвигаются новые требования к методам аналитического контроля контаминантов в объектах окружающей среды. Это в первую очередь чувствительность, воспроизводимость, быстрота и надежность аналитического определения. Один из путей решения указанных задач – создание новых и интенсивное развитие известных комбинированных методов анализа, органически сочетающих методы выделения, разделения, концентрирования и определения. Ионообменные материалы давно применяются в качестве сорбентов для концентрирования и разделения элементов. Однако сильнокислотные и сильноосновные ионообменники, наиболее часто используемые в практике анализа, обладают сравнительно низкой избирательностью по отношению к сорбируемым ионам. Для повышения их избирательности и чувствительности определения ионообменники модифицируют органическими реагентами. Тогда определять ионы можно непосредственно в фазе сорбента или же легко элюировать, что позволит их обнаружить различными методами: атомно-эмиссионным, атомно-абсорбционным, фотометрическим.

Цель настоящей работы – изучение условий количественного извлечения ионов тяжелых металлов из растворов анионообменником в виде смешанно-лигандных комплексов с реагентом 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР).

Объектами исследования являлись немодифицированная и модифицированная ионообменная смола АВ-17. Модификацию ионита 4-(2-пиридилазо)-ре-

зорцином проводили из щелочного раствора при значении  $\text{pH} = 9,5$ , соответствующему максимальному извлечению органического реагента. В растворах до и после сорбции определяли концентрацию органического реагента спектрофотометрически методом градуировочного графика. По полученным данным поглощение ПАР ионитом АВ-17 составило  $1,53 \cdot 10^{-4}$  М/г.

Сорбцию комплексов ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с 4-(2-пиридилазо)-резорцином состава 1 : 2 проводили при их совместном присутствии из боратного буферного раствора при значении  $\text{pH} = 9,05$ . Степени извлечения ионов тяжелых металлов из раствора немодифицированным и модифицированным анионитом представлены на рис. 1.

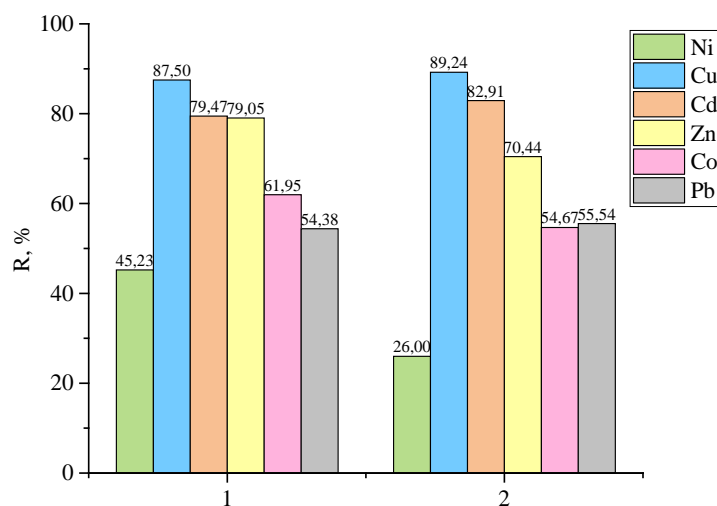


Рис. 1. Степени извлечения комплексных частиц тяжелых металлов с ПАР немодифицированным (1) и модифицированным (2) анионитом АВ-17 из боратного буферного раствора.  $C^0_{\text{Me(II)}} = 0,1$  ммоль/дм<sup>3</sup>;  $\text{pH} = 9,05$

На рис. 1 видно, что степени извлечения ионов тяжелых металлов в виде смешанно-лигандных комплексов приблизительно одинаковы как в случае сорбции немодифицированным, так и модифицированным анионитом АВ-17. Полученные данные позволяют сделать вывод, что для извлечения перечисленных выше ионов тяжелых металлов нет необходимости в предварительной модификации анионита используемым органическим реагентом.

## **КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА (Pb) ГЕЛЕВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ**

Загрязнение природных и сточных вод ионами тяжелых металлов – распространенная и крайне актуальная на сегодняшний день проблема, требующая современных экологичных методов решения.

Свинец – один из трех наиболее токсичных ионов металлов. Он является канцерогеном и способен накапливаться главным образом в костной ткани. Абсорбция свинца усиливается при дефиците в рационе кальция, фосфора, железа. Наибольшую опасность повышенное содержание свинца в окружающей среде представляет для детей в период активного роста, который характеризуется высоким уровнем абсорбции элементов.

Наиболее экономически выгодным и удобным в применении способом извлечения ионов свинца из объектов окружающей среды является сорбция. На сегодняшний день известно большое количество свинец-селективных сорбционных материалов, однако практически все они являются мелкодисперсными, что значительно усложняет процесс их извлечения из обработанных водных объектов.

Альгинат натрия – природный полисахарид, имеющий высокое сродство к ионам свинца и способный образовывать гелевые матрицы в присутствии двухзарядных ионов металлов. Эти свойства позволяют рассматривать его в качестве перспективного сорбционного материала.

Одной из важнейших характеристик, применяемых в промышленных масштабах сорбентов, является время, за которое достигается равновесие сорбционного процесса, а значит, извлекается максимально возможное количество сорбируемого иона.

Таким образом, целью данной работы является изучение кинетики сорбции ионов свинца (II) гелевыми материалами на основе альгината натрия.

Кинетику сорбции ионов свинца (II) изучали для трех образцов гелевых сорбционных материалов одинакового состава (1,6 моль/л акриламида и 3 % альгината натрия), но синтезированных по разным методикам: без лиофильного высушивания (C1), с лиофильным высушиванием в конце синтеза (C2) и с лиофильным высушиванием на промежуточном этапе и в конце синтеза (C3).

Сорбция проводилась из индивидуальных растворов нитрата свинца при  $pH = 5,0$  и постоянном перемешивании (160 об/мин). По полученным данным были построены интегральные кинетические кривые сорбции (рис. 1).

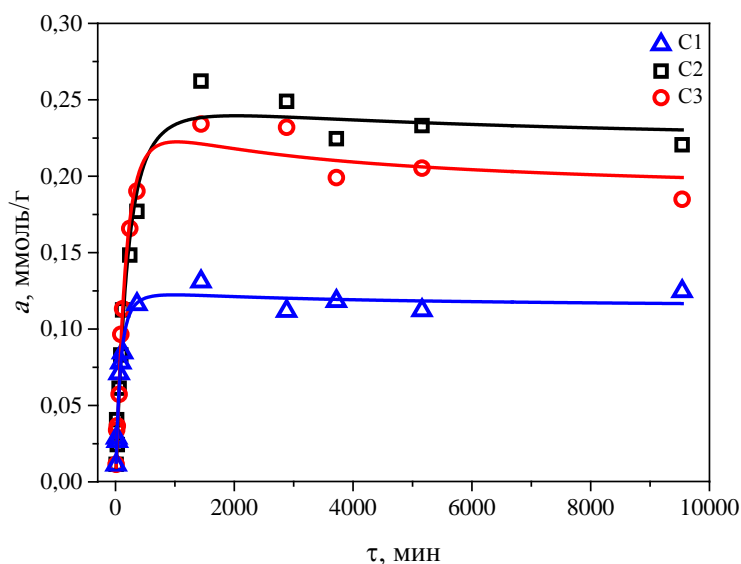


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов свинца (II)

Полученные зависимости были обработаны по моделям химической (модели псевдопервого порядка, псевдвторого порядка и Еловича) и диффузионной (модель Вебера и Морриса) кинетики.

Наиболее высокие коэффициенты корреляции для всех образцов наблюдаются при обработке результатов по модели псевдвторого порядка, это свидетельствует о том, что скорость сорбционного процесса лимитируется химической реакцией.

*А. Е. Пермякова<sup>1</sup>, Т. Ю. Жуланова<sup>1,2</sup>, А. А. Меленцова<sup>3</sup>, О. В. Русских<sup>1</sup>,  
А. А. Остроушко<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

<sup>3</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: nastia2605permiakova@yandex.ru

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Мелкодисперсные порошки драгоценных металлов используются в производстве катализаторов, химических источников тока и электрических контактов и электродов, для очистки воды, а также в биологии и медицине в качестве материалов, оказывающих бактерицидное действие. Одной из областей медицинского применения подобных частиц является имплантация. В случае с металлическими системами наблюдаются проблемы инфекции около имплантата, поэтому разработка инновационных технологий, связанных с производством имплантатов с поверхностями, обладающими антиинфекционными и антибактериальными свойствами, является актуальной проблемой. В проанализированной литературе в качестве перспективных методов получения наночастиц драгоценных металлов, в том числе серебра, указаны химические методы, включая полиольный синтез, химическое и фотохимическое восстановление, гидро- и сольвотермальный синтез и зеленый биосинтез. Однако такие методы требуют дорогостоящего оборудования или сложного поэтапного синтеза. В связи с этим многообещающим выглядит направление синтеза и исследования морфологии и антибактериальной активности наночастиц и покрытий, содержащих наночастицы серебра, полученных методом синтеза в реакциях горения.

Методом горения нитрат-органических композиций были синтезированы



образцы, содержащие частицы серебра. В качестве исходных компонентов для получения нитрат-органической композиции для синтеза частиц серебра в чистом виде использовали водный раствор нитрата серебра и органический компонент. В качестве органического компонента использовали поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, глицин или глицерин. Необходимые количества нитрата серебра и органического компонента брали в стехиометрическом соотношении ( $\varphi = 1$ ), рассчитывая согласно реакциям горения с образованием воды, азота и углекислого газа в качестве газообразных продуктов реакции. Также наноразмерные частицы серебра были получены в неорганической матрице оксида алюминия. Нитрат-органические композиции готовили аналогичным образом. Необходимое количество исходных компонентов рассчитывали для получения смеси оксида алюминия (90 масс. %) и серебра (10 масс. %). Окончательный обжиг образцов проводили в высокотемпературной печи в течение восьми часов при температурах 650 и 850 °С для полного сгорания частиц сажи, образующихся при синтезе и формировании частиц серебра. Фазовый состав полученных образцов определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (Bruker D8 ADVANCE, CuK $\alpha$ ), морфологию – сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM 6390 с приставкой JED 2300. При синтезе частиц серебра методом горения нитрат-органических прекурсоров из раствора нитрата серебра с использованием различных органических компонентов образуются различные агрегаты диаметром от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров из наноразмерных частиц серебра. Полученные агрегаты обладают пористой структурой, имеют развитую морфологию поверхности (рис. 1).

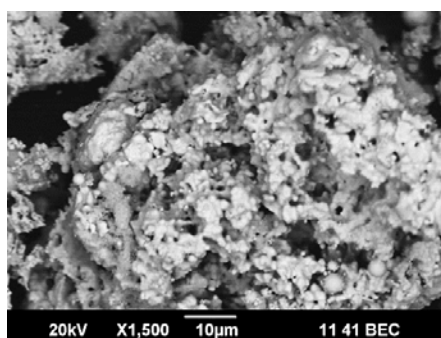


Рис. 1. СЭМ-фотография Ag (ПВС,  $\varphi = 1$ ), увеличение x1500

В зависимости от условий синтеза частицы серебра и оксида алюминия имеют различные размеры и морфологию, следовательно, ожидается, что бактерицидная активность также будет отличаться. Частицы имеют форму пластин различного размера от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрометров (рис. 2). Имеются агрегаты частиц и нанолисты гидратированного оксида алюминия с равномерно расположенными на их поверхности наночастицами серебра пластинчатой формы (выглядят на фото светлее), что было подтверждено результатами элементного анализа.

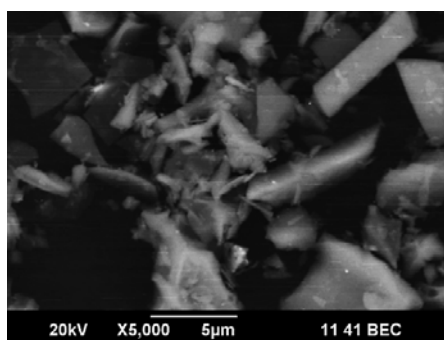


Рис. 2. СЭМ-фотография  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (90 масс. %), Ag (10 масс. %) (ПВС,  $\varphi = 1$ ), 8 часов  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , увеличение  $\times 5000$

Таким образом, было исследовано влияние условий синтеза в реакциях горения на морфологию частиц серебра. Размеры частиц и агрегатов варьируются в широких пределах (от нескольких десятков нанометров до нескольких сотен микрометров), что может обеспечивать пролонгированное антибактериальное действие. Предположительно, антибактериальная активность образцов с различной морфологией и размерами частиц будет различной, что предстоит выяснить в совместных исследованиях с коллегами в УрФУ и партнерами из дружественных организаций.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № 123031300049-8.*

Д. А. Протасова<sup>1</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: dasha.protasova2013@gmail.com

## СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ В РЯДУ $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ ( $0,9 < s < 1,0$ )

Для изучения возможности и условий образования перовскитоподобных оксидов состава  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Затем к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали в интервале температур 873–1373 К. Образцы отжигали в течение 120 часов при температуре 1373 К, с промежуточными перетирами через 10 часов.

Практически во всех работах, описанных в литературе,  $YBaFeO_4$  был загрязнен примесными фазами, такими как BaO или  $Y_2O_3$  и  $Ba_4YFe_3O_{10}$ . Приготовленный нами образец стехиометрического состава, соответствующего формуле  $YBaFeO_4$ , не стал однофазным после 120 часов отжига при 1373 К. Помимо основной фазы, на рентгенограмме присутствовали линии, соответствующие  $YBa_3Fe_2O_{7,5+\delta}$  (рис. 1а). Такой состав позволил предположить, что данный оксид может иметь некоторый дефицит по содержанию бария.

Рентгеновская аттестация гомогенизированного образца номинального состава « $Y_{1,1}Ba_{0,9}FeO_4$ », показала, что, кроме основной фазы, в нем присутствуют другие по химической природе примеси: феррит иттрия  $YFeO_3$  (пр. гр. *Pnma*) и оксид иттрия  $Y_2O_3$  (пр. гр. *Ia3*) (рис. 1в). Это означает, что требуемый для получения однофазного оксида состав лежит между рассмотренными выше.

Образец  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  с  $s = 0,96$  получен однофазным и описывается орторомбической симметрией (пр. гр. *Pnma*) с параметрами элементарной ячейки

$a = 13,106(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,681(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,222(2) \text{ \AA}$  (рис. 1б). Таким образом, химическая формула однофазного образца может быть представлена как  $Y_{1,04}Ba_{0,96}FeO_{4+\delta}$  (111-фаза).

В кристаллической структуре  $YBaFeO_{4+\delta}$ , барий имеет две неэквивалентные позиции Ba1 и Ba2. Если считать, что избыток иттрия располагается в позициях бария  $Y(Ba_{0,96}Y_{0,04})FeO_4$ , то можно предложить три различные модели заполнения. Нами были рассчитаны три структурные модели с учетом различного распределения избытка иттрия в позициях Ba1 и Ba2. Модель 1: равномерное распределение избытка иттрия между позициями бария Ba1(4c) и Ba2(4c). Модель 2: весь избыток иттрия находится в позиции бария Ba1(4c). Модель 3: весь избыток иттрия находится в позиции бария Ba2(4c).

Минимальный фактор сходимости ( $\chi^2$ ) и профильный фактор обработанных рентгенограмм по модели три позволяет предположить ее как наиболее достоверную.

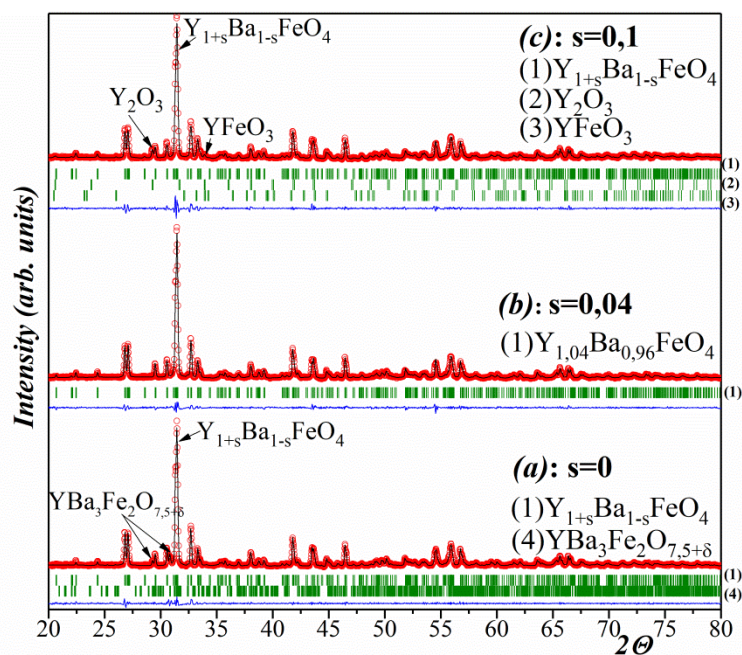


Рис. 1. Экспериментальный и расчетный профили рентгенограмм для образцов с номинальным составом « $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$ », отожженных при 1373 K на воздухе ( $P_{O_2}=0,21$  атм):  $a - s = 0,9$ ;  $b - s = 0,96$ ;  $c - s = 1,0$

## **СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ**

### **$\text{PrO}_x - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные электрохимические устройства, которые могут напрямую преобразовывать химическую энергию в электрическую с высокой эффективностью и низким уровнем загрязнения окружающей среды. В качестве потенциальных среднетемпературных катодов для ТОТЭ рассматриваются различные перовскитоподобные материалы. Особый интерес к изучению соединений обусловлен высокой стабильностью структуры перовскита  $\text{ABO}_3$ , что позволяет проводить допирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и варьировать состав по кислороду в широком диапазоне.

Данная работа посвящена получению сложных оксидов, образующихся в системе  $\text{PrO}_x - \text{SrO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CoO}$ , определению областей гомогенности, кристаллической структуры и исследованию кислородной нестехиометрии на воздухе. Синтез образцов проводили по стандартной глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100 °С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетирами и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Абсолютное значение содержания кислорода полученных образцов определяли методом полного восстановления образцов в токе водорода. Для изучения зависимости содержания кислорода в сложных оксидах от температуры использовали метод термогравиметрического анализа (ТГА).

По данным РФА установлено, что сложные оксиды  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  являются однофазными в интервалах концентраций, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Области гомогенности и пространственная группа оксидов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$

$x$	$y$	Пространственная группа
0–0,5	0,5	<i>Pbnm</i>
0,7	0–1	<i>Pm3m</i>

Установлено, что увеличение концентрации Co в  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки, что объясняется размерным эффектом. На основании ТГА были рассчитаны абсолютный индекс кислородной нестехиометрии ( $\delta$ ) и средняя степень окисления 3d-металлов ( $n_{\text{Me}}$ ) (таблица 2) в  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ ) на воздухе при 25 °С. Установлено, что увеличение концентрации ионов Co приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах.

Таблица 2

Содержание кислорода и средняя степень окисления 3d-металлов в  $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  при комнатной температуре

Состав	Содержание кислорода (3- $\delta$ )	$n_{\text{Me}}$
$\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{3-\delta}$	3,00	3,70
$\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$	2,96	3,62
$\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_{3-\delta}$	2,94	3,58
$\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}\text{Co}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	2,91	3,52

Из данных ТГА установлено, что обмен кислородом между образцами и газовой фазой начинается при температуре выше 300 °С, а содержание кислорода уменьшается с ростом температуры (рис. 1).

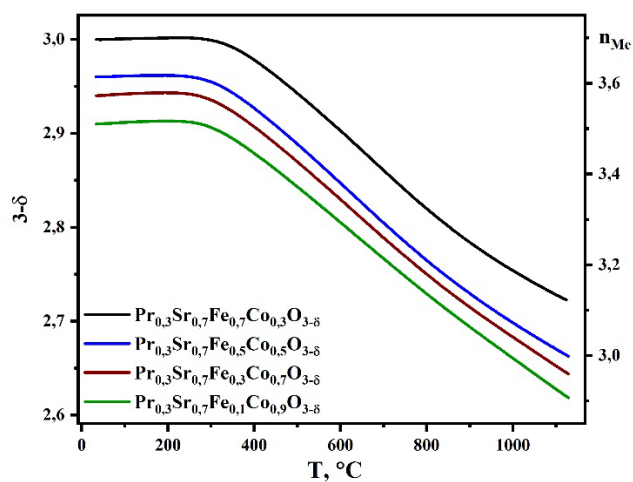


Рис. 1. Изобарические зависимости содержания кислорода от температуры для образцов  $\text{Pr}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$ )

*А. Н. Скоромных<sup>1</sup>, Т. С. Спиридонова<sup>2</sup>, Е. Г. Хайкина<sup>1, 2</sup>*

<sup>1</sup>Бурятский государственный университет

<sup>2</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН

e-mail: anninablanket@mail.ru

## **НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ СОСТАВА $M_5Rb_7Fe_2(\text{Э}O_4)_9$ ( $M = Na, Ag$ ; $\text{Э} = Mo, W$ ) И СОПУТСТВУЮЩИХ ИМ ФАЗ**

Сложные соединения, в катионную часть которых входят два различных однозарядных и трехзарядных катиона, а в анионную – ионы  $MoO_4^{2-}$  или  $WO_4^{2-}$ , занимают важное место в постоянно растущих классах тройных молибдатов и вольфраматов. В их ряду можно выделить группу рубидиевых фаз состава  $M_5Rb_7Sc_2(\text{Э}O_4)_9$  ( $M = Ag, Na$ ;  $\text{Э} = Mo, W$ ), составляющих основу перспективных твердых электролитов и эффективных ап-конверсионных люминофоров [1, 2].

Настоящая работа посвящена изучению процессов, протекающих при твердофазном синтезе еще одного представителя указанного семейства фаз – тройного молибдата  $Ag_5Rb_7Fe_2(MoO_4)_9$ , характеристики полученного соединения, а также исследованию возможности образования его изоформульных аналогов  $M_5Rb_7Fe_2(\text{Э}O_4)_9$  ( $M = Na, \text{Э} = Mo$ ;  $M = Na, Ag, \text{Э} = W$ ).

Рентгенографически установлено, что взаимодействие  $Ag_2MoO_4$ ,  $Rb_2MoO_4$  и  $Fe_2(MoO_4)_3$  включает как процессы присоединения, так и реакции обмена. Формирование целевого продукта начинается с 370 °С, отжиг при 400 °С позволяет получить его в однофазном состоянии.  $Ag_5Rb_7Fe_2(MoO_4)_9$  плавится при 456 °С и кристаллизуется в пр. гр.  $R32$  ( $Z = 3$ ,  $a = 10,0830(2)$  Å,  $c = 35,3263(12)$  Å,  $R_F = 0,043$ ). Атомы Mo в структуре этого соединения имеют тетраэдрическую, Fe, Ag1 и Ag3 – октаэдрическую, Ag2 – тригонально-призматическую координацию. КЧ (Rb1, Rb2) = 9, КЧ (Rb3) = 8 (рис. 1, 2).



Изучена последовательность химических превращений, протекающих при отжиге реакционных смесей различной природы, соответствующих номинальному составу фаз  $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$ ,  $\text{M}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_9$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}$ ), и показано, что в условиях твердофазного синтеза искомые соединения не образуются. Попытки их получения методами гидротермального синтеза и синтеза из растворов в реакциях горения (SCS) также не привели к положительному результату.

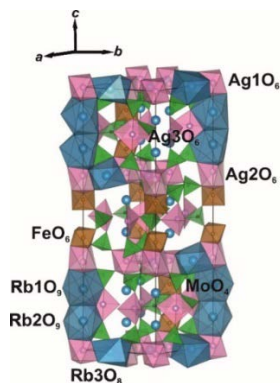


Рис. 1. Структура  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$

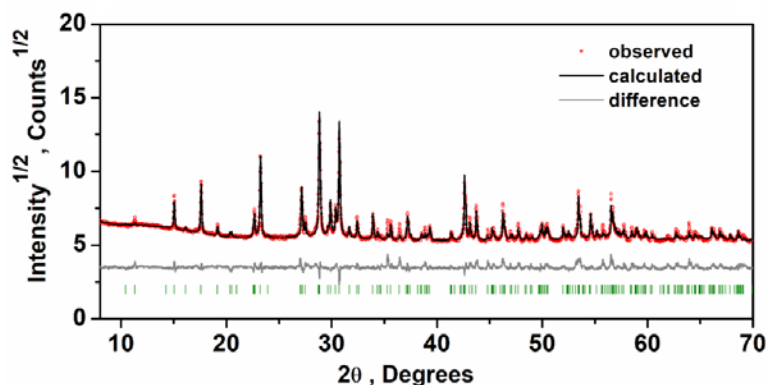


Рис. 2. Экспериментальная, расчетная и разностная рентгенограммы  $\text{Ag}_5\text{Rb}_7\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_9$

В то же время впервые методом SCS синтезирован двойной молибдат состава  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  и определены его кристаллографические характеристики, удовлетворительно совпадающие с метриками образцов, полученных по керамической технологии или в кристаллизационных опытах.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (тема АААА-А21-121011890009-6).*

### Список литературы

1. Synthesis, crystal structures, and properties of new acentric glaserite-related compounds  $\text{Rb}_7\text{Ag}_{5-3x}\text{Sc}_{2+x}(\text{XO}_4)_9$  ( $\text{X} = \text{Mo}, \text{W}$ ) / T. S. Spiridonova et al. // J. Solid State Chem. 2022. Vol. 305. № 122638. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122638>

2. *Lipina O. A., Baklanova Ya. V., Spiridonova T. S., Khaikina E. G.* Upconversion luminescence and temperature measurement performance of  $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  and  $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$  codoped  $\text{Na}_5\text{Rb}_7\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_9$  phosphors // *CrystEngComm*. 2024. Vol. 26. P. 277–285. <https://doi.org/10.1039/D3CE01020A>

*А. Н. Соболев<sup>1,2</sup>, А. С. Танхаева<sup>2</sup>, А. К. Субанакоев<sup>1,2</sup>, Е. В. Ковтунец<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Байкальский институт природопользования СО РАН

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет

e-mail: sobolevan02@mail.ru

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

### $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ (R – In, Sc, Yb)

Натрийсодержащие боратные системы представляют значительный научный интерес, поскольку, с одной стороны, исследования в области натрий-ионных технологий быстро прогрессируют и имеют большие перспективы для коммерциализации в качестве катодных материалов, с другой – богатая кристаллохимия бора способствует открытию новых боратов с перспективными оптическими, нелинейно-оптическими и люминесцентными свойствами. Отсутствие системных исследований по фазообразованию и фазовым равновесиям в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  (R = Ln, Bi, Y, In, Sc, Fe, Ga, Cr, Al) побудило нас к изучению тройных оксидных систем  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  (R = Yb, In, Sc).

Согласно литературным данным, в системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  образуются три двойных бората натрия-скандия составов  $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{NaScB}_2\text{O}_5$ . По результатам данного исследования впервые проведена предварительная триангуляция системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  при 750 °С. На дифрактограмме образца номинального состава «318» (здесь и далее номер реакционной смеси соответствует мольному соотношению оксидов натрия, редкоземельного элемента и бора, соответственно) установлены неидентифицируемые рефлексы, которые приписываются нами новой фазе. В программе TOPAS 4.2 методом наименьших квадратов Least-Squares Indexing (LSI) проведено автоиндексирование дифрактограммы образца «318», полученные данные обработаны методом Ле-Бейля (рис. 1). Рентгенограмма обнаруженного соединения проиндексирована

в моноклинной сингонии, ориентировочная пр. гр.  $Cc$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = 12,625(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 7,725(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10,409(3) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 53,19(2)^\circ$  и низкими R факторами –  $R_{wp} = 4,540 \%$ ,  $R_p = 3,490 \%$ ,  $R_{exp} = 2,775 \%$ ,  $\chi^2 = 1,636$ .

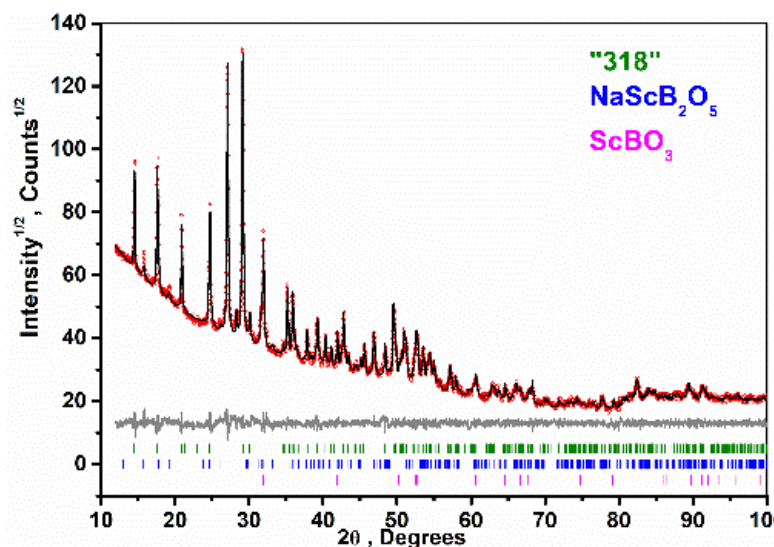


Рис. 1. Обработка дифрактограммы образца «318» методом Ле-Бейля

Впервые проведена триангуляция системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{In}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$ , в условиях нашего эксперимента двойных боратов не обнаружено. Выявлено семь квазибинарных разрезов, делящих систему на восемь вторичных треугольников.

Впервые проведена предварительная триангуляция системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  при  $750^\circ\text{C}$ . По литературным данным, в системах  $\text{Na}_2\text{O} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Pr} - \text{Gd}, \text{Y}, \text{Sc}$ ) образуются соединения состава  $\text{Na}_3\text{R}(\text{BO}_3)_2$ , кристаллизующиеся в моноклинной сингонии с пр. гр.  $P2_1/c$ . В системе  $\text{Na}_2\text{O} - \text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  также установлено образование соединения состава  $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ , но кристаллизующегося в другом структурном типе (рис. 2). Кроме того, зафиксировано образование нового двойного бората  $\text{Na}_3\text{YbB}_8\text{O}_{15}$  изоструктурного известному  $\text{Na}_3\text{GdB}_8\text{O}_{15}$  (рис. 3). На дифрактограмме образца состава «111» наряду с рефлексами фаз  $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{YbBO}_3$  и  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  обнаружены неидентифицируемые рефлексы, что свидетельствует о возможности образования еще одной новой фазы в данной системе.

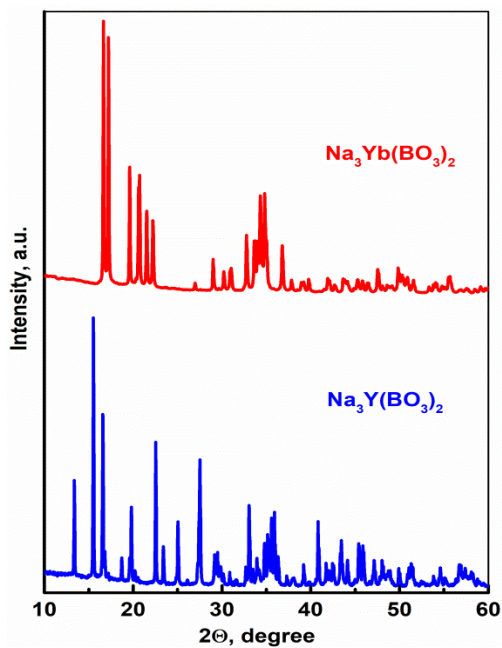


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Na}_3\text{Y}(\text{BO}_3)_2$  и  $\text{Na}_3\text{Yb}(\text{BO}_3)_2$

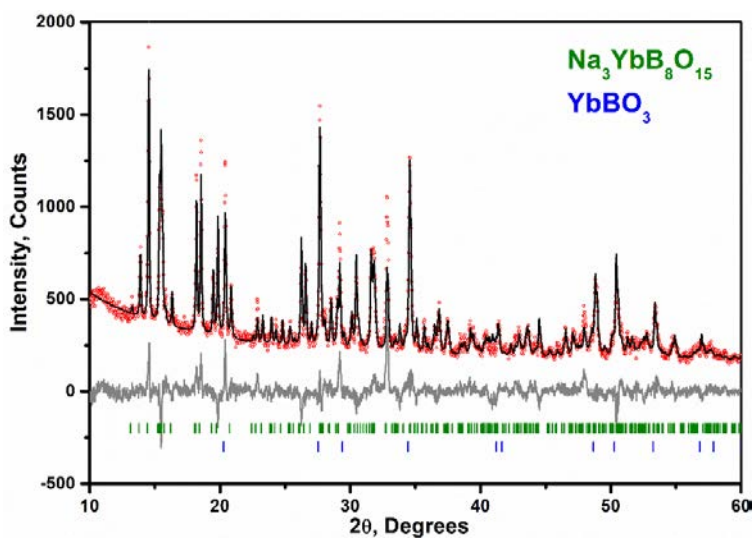


Рис. 3. Обработка дифрактограммы образца «318» методом Ритвельда

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00451.*

**СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ  
СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ )  
КАК КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТОТЭ**

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) вызывают большой интерес у исследователей, так как они могут напрямую преобразовывать накопленную химическую энергию в электрическую без загрязнения окружающей среды. Сложные оксиды  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ ), относящиеся к фазам Раддлесдена – Поппера  $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ , где  $n = 1$ , рассматриваются как перспективные материалы для электрохимических устройств, в том числе как катоды для среднетемпературных ТОТЭ.

Синтез образцов сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и  $\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$  (SDC) проводили по цитратно-нитратной технологии. Результаты РФА показали, что сложные оксиды  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и спеченные таблетки SDC были получены однофазными, имели тетрагональную структуру типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , пр. гр.  $I4/mmm$  и кубическую структуру типа флюорита, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , соответственно. Для измерения общей электропроводности образцов сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) использовали четырехконтактный метод на постоянном токе, а для дифференциальных коэффициентов термо-ЭДС (коэффициентов Зеебека) – интегральный метод в градиенте температур от 5 до 10 °С. Измерения проводили в интервале температур 20–950 °С на воздухе. Общая электропроводность всех образцов возрастает с увеличением температуры до 450 °С, а затем убывает. С возрастанием концентрации празеодима от  $x = 0,5$  до  $x = 1,5$  значения электропроводности незначительно увеличиваются. Максимальное значение общей электропроводности

было получено для образца  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  и составило  $96,39 \text{ См/см}$  при  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Энергия активации электропроводности для исследуемых образцов составила  $22,2 \text{ кДж/моль}$  ( $20\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Для исследования импеданса симметричных ячеек  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta} \mid \text{SDC} \mid \text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  на каждую сторону таблетки SDC наносили спиртовые суспензии из порошков сложных оксидов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) и затем припекали при  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 4 ч на воздухе. Спектры импеданса были получены двухконтактным методом в интервале частот от  $300 \text{ кГц}$  до  $1 \text{ МГц}$  с амплитудой сигнала  $15\text{--}20 \text{ мВ}$  в температурном диапазоне  $550\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Значения общего поляризационного сопротивления,  $R_p$ , рассчитанные из полученных годографов (рис. 1) для  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  составили  $0,07 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x = 0,5$ ),  $0,05 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  ( $x = 1$ ) и  $0,03$  ( $x = 1,5$ )  $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$  при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

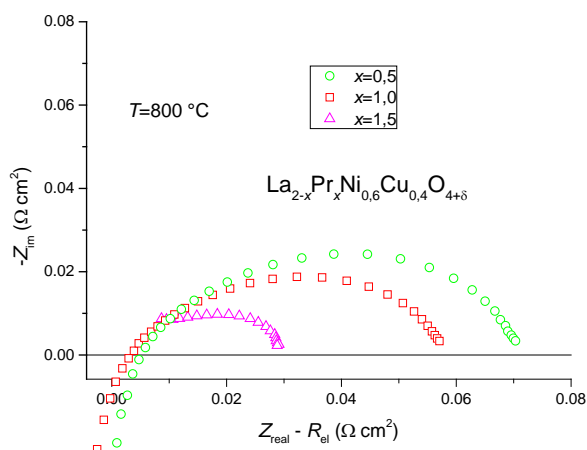


Рис. 1. Годографы импеданса  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,5$ ) в симметричных ячейках на основе SDC при  $800 \text{ }^\circ\text{C}$

В табл. 1 представлены значения поляризационных сопротивлений для различных температур в сравнении с данными работы [2], полученными для  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ . Из данных табл. 1 видно, что с увеличением концентрации празеодима с  $x = 0,5$  до  $x = 1,5$  значение общего поляризационного сопротивления уменьшается, что связано с большей электрохимической активностью празеодима, по сравнению с лантаном в реакции восстановления кислорода на ка-

тоде [1, 2]. Сравнивая полученные результаты с ранее опубликованными данными [1, 2], представленными в табл. 1, можно сделать вывод, что исследуемые материалы являются перспективными для применения в качестве катодов среднетемпературных ТОТЭ. Тем не менее необходимо дополнительно проверить их термодинамическую стабильность в среднетемпературном интервале 500–800 °С, поскольку известно, что никелат празеодима  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и его производные, несмотря на низкие поляризационные сопротивления, является термодинамически нестабильным в указанном интервале температур [2].

Таблица 1

Поляризационное сопротивление ( $R_p$ ) материалов  $\text{La}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ni}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{O}_{4+\delta}$  при различных температурах в сравнении с  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  и  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ .

T, °C	$R_p$ , Ом см <sup>2</sup>				
	$x = 0,5$	$x = 1$	$x = 1,5$	$\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [2]	$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [2]
550	6,7	4,31	1,72	–	–
600	2,14	1,27	0,49	–	–
650	0,85	0,49	0,22	–	–
700	0,34	0,25	0,13	0,73	0,28
750	0,15	0,12	0,07	–	–
800	0,07	0,05	0,03	–	–

*Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 24-23-00128.*

### Список литературы

1. Recent advances in layered  $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  nickelates: fundamentals and prospects of their applications in protonic ceramic fuel and electrolysis cells / A. P. Tarutin et al. // J. Mater. Chem. A. 2021 Vol. 9. P. 154–195. <https://doi.org/10.1039/D0TA08132A>.

2. Structure, transport properties and electrochemical behavior of the layered lanthanide nickelates doped with calcium / E. Y. Pikalova et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2018 Vol. 43. P. 17373–17386. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.115>.



В. О. Соломатов<sup>1</sup>, А. В. Брюзгина<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: vladislav.solomatovv@gmail.com

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТРЕХСЛОЙНОГО ПЕРОВСКИТА В СИСТЕМЕ $Y_2O_3 - BaO - Fe_2O_3$

С целью проверки возможности получения на воздухе однофазного трехслойного перовскита  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$  (123-фаза) был приготовлен прекурсор с соответствующим соотношением металлических компонентов, однако образцы, отожженные при 1373 и 1473 K, были трехфазными: 1) оксид тетрагональной симметрии (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 3,913(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,802(6) \text{ \AA}$ , 2)  $YBa_3Fe_2O_{7,5+\delta}$  моноклинной симметрии (пр. гр.  $P2/c$ ), 3)  $BaFe_2O_4$  с орторомбической структурой (пр. гр.  $Pnma$ ). А при повышении температуры отжига до 1573 K упомянутый оксид с тетрагональной структурой полностью исчезает, а фазовый состав образца по результатам РФА соответствует смеси трех оксидов: 1) кубический перовскит  $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$  (пр. гр.  $Pm\bar{3}m$ ), 2) орторомбический перовскит  $YFeO_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ), 3) феррит бария  $BaFe_2O_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ).

Попытки получения однофазного продукта (123-фазы) путем варьирования соотношения иттрия и бария в  $Y_{1-w}Ba_{2+w}Fe_3O_{8+\delta}$  ( $-0,5 \leq w \leq 0,85$ ) не привели к положительному результату. Основываясь на том, что одной из примесных фаз (помимо  $YFeO_3$ ) в образце с соотношением металлических компонентов  $Y : Ba : Fe = 1 : 2 : 3$  являлся обогащенный барием оксид  $YBa_3Fe_2O_{7,5+\delta}$ , было предположено, что реальный состав 123-фазы должен быть обогащен железом по отношению к идеальной формуле  $YBa_2Fe_3O_{8+\delta}$ . Более вероятным является предположение, что избыточное железо ( $Fe^{3+}$ ) будет предпочтительнее частично замещать иттрий ( $Y^{3+}$ ), нежели чем барий ( $Ba^{2+}$ ). Это следует из того, что такое

замещение будет изовалентным, и разность ионных радиусов железа и иттрия меньше, чем для железа и бария. Кроме того, возможность частичного замещения железа на иттрий была показана и для феррита иттрия  $\text{BaFe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ .

Для проверки этого предположения была приготовлена серия образцов с общей формулой  $\text{Y}_{1-q}\text{Ba}_2\text{Fe}_{3+q}\text{O}_{8+\delta}$ , которые в соответствии с предполагаемой моделью замещения в рамках структуры 123-фазы можно представить формулой  $(\text{Y}_{1-q}\text{Fe}_q)\text{Ba}_2\text{Fe}_3\text{O}_{8+\delta}$ . Результаты отжига при 1373 и 1473 К показали, что по мере увеличения значения  $q$  количество 123-фазы возрастало, а количества примесных фаз постепенно уменьшались. Наименьшие количества примесных фаз фиксировали при  $q = 0,5$ , но и этот образец также был трехфазным. Дальнейшее замещение иттрия на железо не привело к получению однофазного продукта, а произошло качественное изменение фазового состава. В образцах с  $q = 0,55; 0,6; 0,75$  наблюдается последовательное увеличение содержания феррита бария  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ . При уменьшении содержания железа в образцах  $\text{Y}_{1-q}\text{Ba}_2\text{Fe}_{3+q}\text{O}_{8+\delta}$  с  $q = -0,1; -0,2$ , иными словами, когда недостаток железа в 123-фазе компенсируется введением иттрия (например, для  $q = -0,1$   $\text{YBa}_2(\text{Fe}_{2,9}\text{Y}_{0,1})\text{O}_{8+\delta}$ ) природа примесных фаз изменялась – наряду с основной 123-фазой появляются рефлексы  $\text{Y}_{2-s}\text{Ba}_s\text{FeO}_4$  ( $s \approx 0,96$ ) (пр. гр. *Pnma*) и  $\text{YBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  (пр. гр. *Pmmm*).

Совокупность полученных результатов позволяет предположить, что стабильность структуры 123-фазы существенным образом определяется содержанием кислорода, которое, в свою очередь, зависит от соотношения всех металлических компонентов, в первую очередь иттрия и железа, способных замещать друг друга, но и содержание бария будет отличаться от стехиометрического. Поэтому следующим этапом работы стало варьирование соотношения иттрия и железа в образцах со смещенным относительно стехиометрического соотношением иттрия и бария:  $\text{Y}_{1,08-n}\text{Ba}_{1,92}\text{Fe}_{3+n}\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Y}_{0,96-m}\text{Ba}_{2,04}\text{Fe}_{3+m}\text{O}_{8+\delta}$ , а также в образцах, соответствующих формуле 235-фазы  $\text{Y}_{2-d}\text{Ba}_3\text{Fe}_{5+d}\text{O}_{13+\delta}$ .

Результаты РФА гомогенизированных образцов в рядах  $\text{Y}_{2-d}\text{Ba}_3\text{Fe}_{5+d}\text{O}_{13+\delta}$  ( $-0,2 \leq d \leq 0,67$ ) и  $\text{Y}_{0,96-m}\text{Ba}_{2,04}\text{Fe}_{3+m}\text{O}_{8+\delta}$  ( $-0,9 \leq m \leq 0,03$ ) показали, что все образцы были трехфазными.

Напротив, небольшое варьирование соотношение иттрия и железа в ряду  $Y_{1,08-n}Ba_{1,92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$  ( $-0,03 \leq n \leq 0,48$ ) привело к положительному результату. Образец с  $n = 0,03$  являлся однофазным и был описан в рамках тетрагональной симметрии (пр. гр.  $P4/mmm$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = b = 3,909(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,811(9) \text{ \AA}$  (рис. 1б). Гомогенизированные образцы с большим содержанием железа содержали в равновесии три фазы: 123-фаза (пр. гр.  $P4/mmm$ ),  $YFeO_3$  (пр. гр.  $Pnma$ ),  $BaFe_2O_4$  (пр. гр.  $Pnma$ ) (рис. 1а). При уменьшении содержания железа в образцах до  $n = -0,03$ ;  $-0,2$  природа примесных фаз изменялась – наряду с основной 123-фазой присутствовали рефлексы  $Y_{2-s}Ba_sFeO_4$  ( $s = 0,96$ ) (пр. гр.  $Pnma$ ) (рис. 1в).

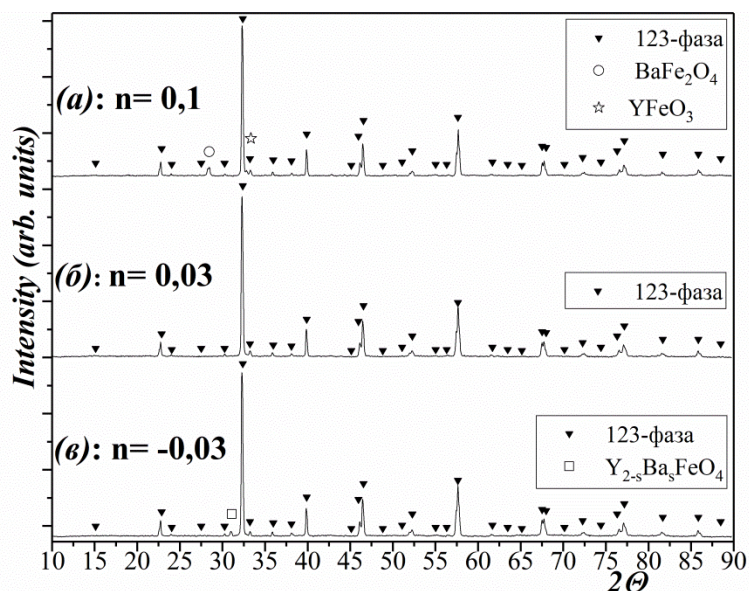


Рис. 1. Рентгенографические данные для образцов с номинальным составом « $Y_{1,08-n}Ba_{1,92}Fe_{3+n}O_{8+\delta}$ », отожженных при 1373 K на воздухе

Таким образом, можно заключить, что образование 123-фазы на воздухе при 1373 K происходит при создании небольшой катионной нестехиометрии, соответствующей дефициту бария и избытку иттрия и железа, что будет варьироваться при изменении термодинамических условий ( $T$ ,  $P_{O_2}$ ).

*Е. Е. Соломахина<sup>1</sup>, М. А. Шадрина<sup>1, 2</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: e.e.solomakhina@urfu.ru

## **СВОЙСТВА И КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Pr – Co – Ni – O**

При изучении фазовых равновесий в системе Pr – Co – Ni – O было установлено, что при 1373 K на воздухе образуется два ряда твердых растворов: на основе кобальтита празеодима  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,4$ ) со структурой перовскита и на основе Co-замещенного никелата празеодима  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $0,8 \leq y \leq 1,5$ ), относящегося к гомологическому ряду Раддлесдена – Поппера с  $n = 3$ . Методом пиролиза глицерин-нитратных композиций было приготовлено 44 образца с различным соотношением металлических компонентов. С помощью рентгенографической аттестации образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Pr – Co – Ni – O при 1373 K на воздухе и поделена на восемь областей (рис. 1).

Для изучения зависимости содержания кислорода от температуры использовали метод термогравиметрического анализа. Абсолютное значение индекса кислородной нестехиометрии определяли с помощью полного восстановления образцов в потоке  $\text{H}_2$  в ТГ-установке. Анализ температурной зависимости кислородной нестехиометрии показал, что содержание кислорода в сложных оксидах  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 0,4$ ) и  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $0,8 \leq y \leq 1,5$ ) слабо зависит от изменения температуры. Содержание кислорода в твердых растворах  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  близко к стехиометричному.

Температурная зависимость относительного линейного расширения измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1373 K на

воздухе. Электротранспортные свойства были изучены четырехконтактным методом на воздухе в интервале температур 298–1373 К.

Были получены температурные зависимости относительного линейного удлинения образцов и рассчитаны КТР на воздухе в интервале температур  $298 \leq T, K \leq 1273$ . Увеличение содержания никеля в образцах состава  $\text{PrCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2$ ) приводит к уменьшению величины КТР, а для образцов состава  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $y = 0,9; 1,1; 1,5$ ) наблюдается обратная тенденция.

Получены зависимости общей электропроводности и коэффициента Зеебека от температуры на воздухе для  $\text{PrCo}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$  и  $\text{Pr}_4\text{Ni}_{3-y}\text{Co}_y\text{O}_{10-\delta}$  ( $y = 0,9; 1,1; 1,5$ ) Установлено, что во всем исследуемом интервале температур исследуемые оксиды обладают полупроводниковым типом проводимости.

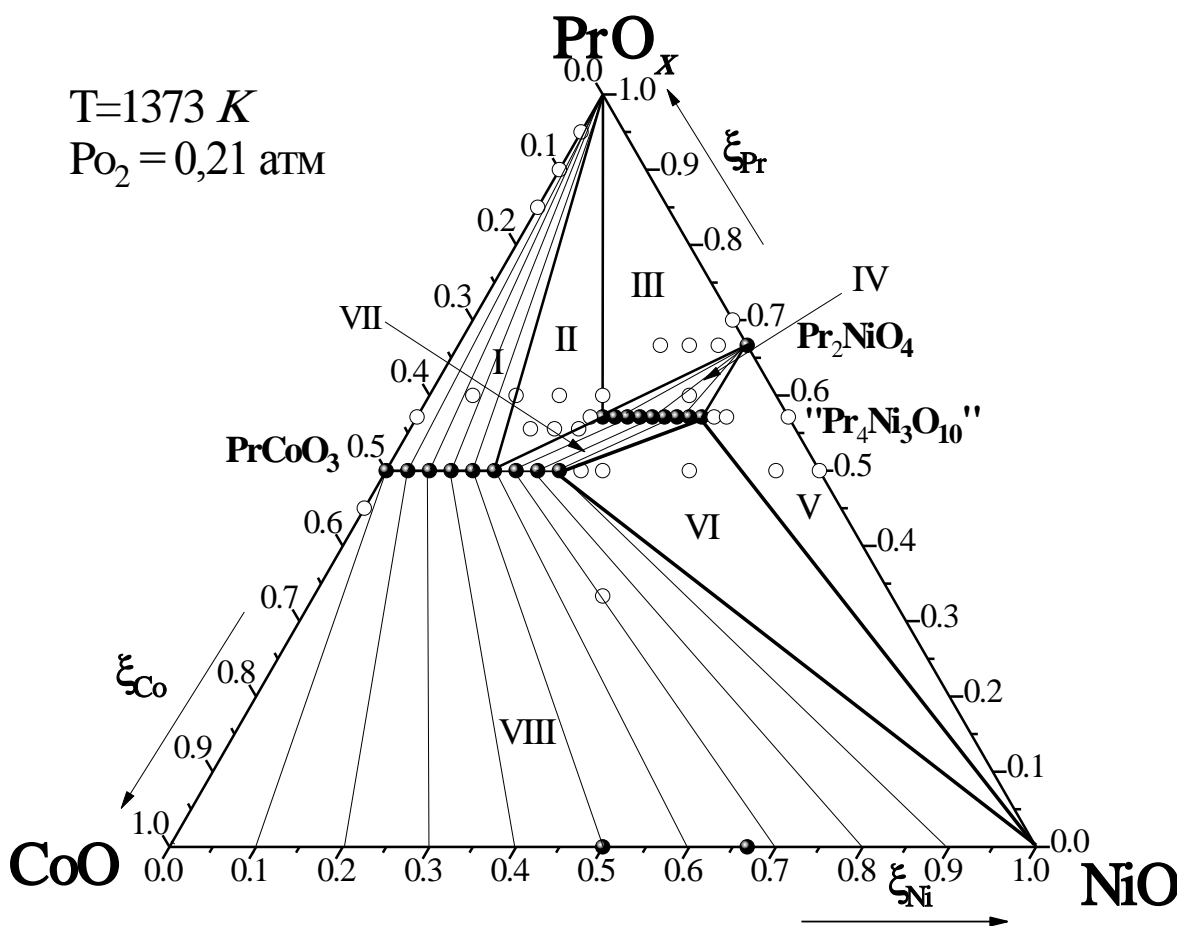


Рис. 1 Диаграмма состояния системы Pr – Co – Ni – O на воздухе при 1373 К

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА НА СВОЙСТВА И ДЕФЕКТНУЮ СТРУКТУРУ $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$

Производные от высокотемпературного сверхпроводящего оксида  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  феррокупраты  $\text{YSr}_2\text{Cu}_2\text{FeO}_{7+\delta}$  в последние несколько лет стали объектами исследования в качестве перспективных материалов катодов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) за счет своей устойчивости в рабочих условиях ТОТЭ, химической совместимости с электролитами и низкими значениями удельного поляризационного сопротивления  $ASR$ . Но низкая электропроводность ( $\sigma = 20 \text{ См/см}$ ) и высокие значения коэффициента термического расширения ( $KTR = 19 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) затрудняют эксплуатацию в качестве катода ТОТЭ. Варьирование соотношения атомов в В-подрешетке является одним из способов решения данной проблемы. Также в литературе данные оксиды изучались в основном в качестве сверхпроводников, поэтому данных о фундаментальных свойствах в условиях работы ТОТЭ практически нет.

Феррокупраты  $\text{YSr}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$  ( $x = 0; 0,25; 0,5$ ) были получены методом твердофазного синтеза. Образец  $\text{YSr}_2\text{Cu}_{1,5}\text{Fe}_{1,5}\text{O}_{7+\delta}$  содержит примесные фазы  $\text{YCu}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrFeO}_3$ , поэтому его исследование не продолжалось. Методом Ритвельда было установлено, что однофазные образцы кристаллизовались в тетрагональной кристаллической решетке с пр. гр.  $P4/mmm$  и с увеличением концентрации железа увеличивалось его содержание в позиции  $3d$ -металла M1 (рис. 1). Методом йодометрического титрования было установлено, что общее содержание кислорода увеличивается с ростом концентрации железа. На данных дилатометрии наблюдается рост КТР после температуры  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , что, согласно данным

термогравиметрии, можно связать с выходом кислорода, при этом КТР  $YSr_2Cu_{1.75}Fe_{1.25}O_{7+\delta}$  меньше, чем у  $YSr_2Cu_2FeO_{7+\delta}$ . Однако увеличение содержания железа не позволило увеличить электропроводность.

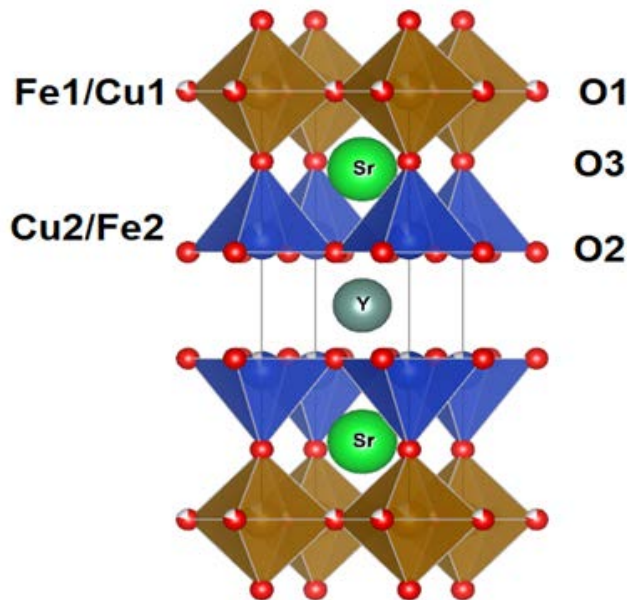


Рис. 1. Кристаллическая структура  $YSr_2Cu_{2-x}Fe_{1+x}O_{7+\delta}$

Термогравиметрический анализ и обработка данных кулонометрического титрования показали, что образец с большим содержанием железа обладает большей термодинамической стабильностью. Также данные кулонометрического титрования использовались для модельного анализа дефектной структуры. Предложенная модель учитывает электронный обмен между атомами меди и железа, выход кислорода в газовую среду и кислородное диспропорционирование.

*С. Д. Чернюк<sup>1,2</sup>, А. П. Сафронов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН

e-mail: univerekb@mail.ru

## **ТЕРМОДИНАМИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИТИРОВАННОЙ ФОРМЫ МЕМБРАНЫ НАФИОН С ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ**

В настоящее время отмечается устойчивый рост интереса к различным типам литийпроводящих полимерных электролитов, которые считаются наиболее реальным вариантом для замены пожаро- и взрывоопасных жидких неводных электролитов, используемых в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов. Среди таких полимерных электролитов особое место занимают мембраны типа Нафион, включая материалы отечественного производства. Получение сульфотрированных мембран осуществляется методом подбора оптимальных условий по данным ионной проводимости и физико-механическим свойствам мембран. Термодинамика взаимодействия полимера с низкомолекулярными растворителями до сих пор остается малоизученной.

Целью данной работы являлась определение энтальпии взаимодействия литированной мембраны Нафион с водой, низшими спиртами и полярными апротонными растворителями методами микрокалориметрии и квантового моделирования.

Коммерческие образцы мембраны Нафион переводились в солевую форму Li-Нафион путем выдержки в 1М LiOH при 60 °С в течение двух часов с последующей промывкой дистиллированной водой. Равновесная степень набухания измерялась гравиметрическим методом в трех параллелях. Выдержка мембран в растворителях осуществлялась при 25 °С в течение 13 суток. Энтальпия растворения сухой мембраны Li-Нафион в различных растворителях определялась ме-



тодом микрокалориметрии Кальве. Навески сухого полимера помещались в герметичные стеклянные ампулы над избытком растворителя. По достижении равновесия в калориметре ампулы разбивали о дно ячейки с растворителем и измеряли тепловой эффект процесса взаимодействия. Квантовое моделирование парного взаимодействия молекулы растворителя с мономерным звеном цепи Li-Нафиона производилось в программных пакетах HyperChem 8.0.8 и CAChe 4.0 полуэмпирическими методами.

Было установлено, что энтальпия растворения Li-Нафион для всех исследованных систем отрицательна. Наибольшие значения теплового эффекта и степени набухания наблюдается для полярных апротонных растворителей – N,N-диметилформамида, N-метил-2-пирролидона и диметилсульфоксида. Тепловой эффект растворения Li-Нафион в ряду вода, метанол, этанол монотонно увеличивается с ростом углеродного радикала. Тепловой эффект взаимодействия полимера с изопропанолом ниже в сравнении с этанолом, что может быть связано с пространственными затруднениями при размещении молекулы вблизи звена цепи. Степень набухания имеет аналогичную зависимость от природы растворителя.

Квантовое моделирование полуэмпирическим методом PM3 показывает, что связывание молекул растворителя в основном характеризуется молекулярным комплексом с полярной сульфогруппой мономерного звена. Наибольший выигрыш в энергии связи «полимер – растворитель» определяется преимущественно связью «SO<sub>3</sub>Li – O-solv» со средней длиной связи 2 Å. Расчетные данные коррелируют с экспериментальными значениями энтальпии растворения мембраны Li-Нафион. Коэффициент корреляции  $R^2 = 0,77$ . Также показано, что все исследованные молекулы растворителей способны сольватировать CF<sub>2</sub>-группы боковой цепи полимера с энергией близкой к водородным связям (–20 кДж/моль).

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ, ТЕРМОДИНАМИКА КИСЛОРОДНОГО  
ОБМЕНА И ОСОБЕННОСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ СЛОИСТЫХ  
ПЕРОВСКИТОВ  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ )**

Нестехиометрические перовскитоподобные манганиты семейства  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  обладают уникальным сочетанием функциональных характеристик, определяющих их высокий потенциал в области разработок кислородных аккумуляторов, катализаторов окислительно-восстановительных реакций и электродов твердооксидных топливных элементов. Отличительной особенностью данных оксидов является наличие упорядоченной слоистой структуры, которое зависит от условий внешней среды и влияет на все характеристики данных материалов.

В данной работе был проведен трехстадийный синтез манганитов  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) глицин-нитратным методом. Для каждого из исследуемых оксидов обнаружены три стабильные фазы: неупорядоченная  $\text{Ln}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , и две упорядоченные фазы  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  в восстановленном ( $\delta \approx 1,0$ ) и окисленном ( $\delta \approx 0$ ) состояниях. Особенности упорядочения и границы стабильности фаз изучали сочетанием методов термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, с контролем структурных характеристик материалов с помощью порошковой рентгеновской дифракции.

Восстановление  $\text{Ln}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , т. е. потеря массы в результате деинтеркаляции кислорода, начинается около  $350^\circ\text{C}$  для всех составов и происходит ступенчато. Упорядочение А-подрешетки в процессе восстановления начинается только при  $\delta \rightarrow 1$  и завершается только после продолжительного отжига. Кроме

того, известно, что выдержка  $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  при повышенной температуре в воздушной атмосфере приводит к частичному или полному разупорядочению А-подрешетки. Было показано, что после продолжительного отжига при температурах до  $800\text{ }^\circ\text{C}$  манганиты сохраняют тетрагональную слоистую структуру, однако дальнейший нагрев провоцирует активное разупорядочение манганитов, вплоть до максимальной концентрации разупорядоченной фазы  $\text{Ln}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{MnO}_{3-\delta}$ , наблюдаемой в области температур  $1200\text{--}1300\text{ }^\circ\text{C}$ .

Далее методом кулонометрического титрования были определены равновесные значения содержания кислорода в диапазоне температур от  $950$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  с шагом  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Эксперименты проводились при вариациях парциального давления кислорода в пределах  $0,4\text{--}10^{-21}$  атм (рис. 1).

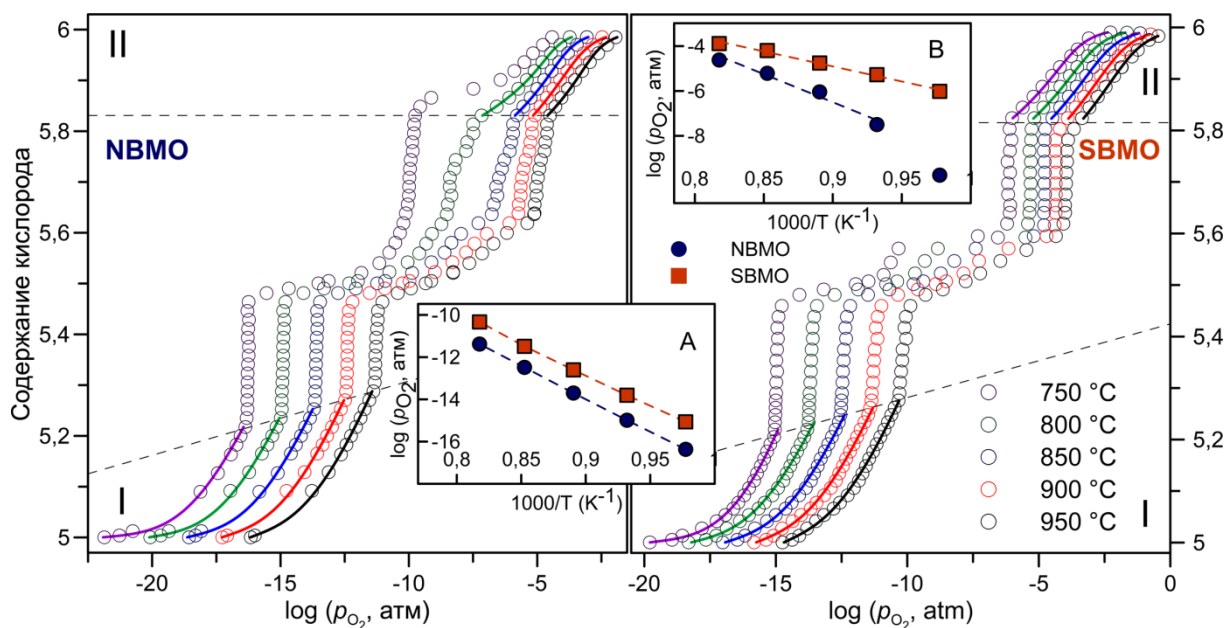


Рис. 1. Экспериментальные (символы) и теоретические (линии) зависимости содержания кислорода  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  (NBMO) и  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$  (SBMO) в зависимости от парциального давления кислорода в газовой фазе. На вставке изображены линейные зависимости  $\log(p_{\text{O}_2})$  от обратной температуры (А – для области I, В – для области II)

В области, соответствующей условиям работы топливных электродов (I), была построена модель дефектной структуры, основанная на трех одновременно

протекающих реакциях: диспропорционирования заряда марганца, разупорядочения кислорода по позициям O2 и O3 и реакции кислородного обмена с газовой фазой. Однако данная модель не подходит для описания экспериментальных данных в области окислительных условий (II). Поскольку в данной области содержание дефектов минимально, то учет избыточной энтальпии взаимодействия дефектов становится необходимым. Избыточная энтальпия была рассчитана в соответствии с моделью регулярного раствора. Кроме того, в данной области практически отсутствует влияние реакций диспропорционирования заряда марганца и разупорядочения кислорода. Видно хорошее соответствие экспериментальных и теоретических результатов. На основе полученных уравнений также были рассчитаны термодинамические параметры образования дефектов.

*Работа выполнена при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках договора № 18980ГУ/2023.*

*Р. Е. Яговитин, И. Л. Иванов, Д. С. Цветков, Д. А. Малышкин,*

*В. В. Середа, А. Ю. Зуев*

Уральский федеральный университет

e-mail: roman.iagovitin@urfu.ru

## **СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОБАЛЬТИТОВ ПРАЗЕОДИМА-БАРИЯ**

Перовскитоподобные кобальтиты состава  $R\text{CoO}_{3-\delta}$ , где  $R$  – редкоземельный металл, являются перспективными матричными соединениями при получении разнообразных катодных материалов твердооксидных топливных элементов. В настоящее время довольно тщательно изучены свойства кобальтитов празеодима-стронция, в то же время свойства кобальтитов празеодима-бария практически не изучены. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств оксидов типа  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Сложные оксиды  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  были синтезированы по классической керамической технологии. Аттестация продуктов синтеза проводилась методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Equinox 3000). Зависимости содержания кислорода в оксидах от температуры в различных атмосферах были изучены методом термогравиметрического анализа (термовесы DynTHERM LPST и STA 409 PC Luxx). Температурные зависимости относительного удлинения синтезированных оксидов на воздухе были изучены методом дилатометрии (дилатометр DIL 402 C, Netzsch). Зависимости общей электропроводности оксидов  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  от температуры на воздухе были изучены четырехконтактным методом с использованием самодельных электрохимических ячеек.

В результате проведенных исследований было показано, что твердые растворы типа  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  можно синтезировать на воздухе при температурах выше 1100 °С. Однофазные оксиды удается получить при  $0 \leq x \leq 1/3$ . Все полученные оксиды имеют пространственную группу  $Pbnm$ . Увеличение содержания

бария в сложном оксиде приводит к уменьшению температуры начала кислородного обмена между оксидом и атмосферой.

Характер теплового расширения кобальтита празеодима-бария во многом определяется содержанием бария в оксиде. Так, при  $x \leq 0,1$  на тепловое расширение влияют спиновые переходы атомов  $\text{Co}^{3+}$ . Это влияние уменьшается с ростом содержания бария. Для обогащенных барием оксидов существенный вклад в тепловое расширение вносит химическое расширение, которое монотонно увеличивается с ростом содержания бария в оксиде.

Увеличение содержания бария в сложном оксиде приводит к увеличению общей электропроводности при комнатной температуре. Результаты измерений представлены на рис. 1.

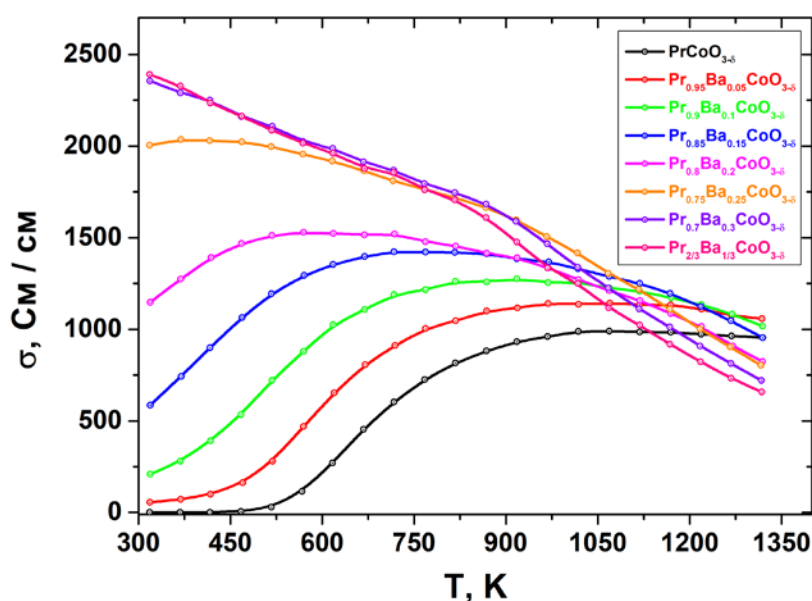


Рис. 1. Температурные зависимости общей электропроводности оксидов типа  $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

Для всех изученных образцов коэффициент Зеебека принимает малые положительные значения. Данный факт указывает на то, что доминирующими носителями заряда в оксидах являются дырки, причем числа переноса электронов и дырок сопоставимы.

*Научное издание*

*Электронное сетевое издание*

**XXXIII Зимняя школа по химии твердого тела**

Материалы

Ответственный за выпуск  
Буянова Елена Станиславовна

Корректор Крамаревская Е. Е.

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

Подписано 05.04.2024  
Уч.-изд. л. 5,49. Объем данных 3,58 Мб

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