



EnergyNet
Национальная
технологическая
инициатива



**ПЕРВАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ИНТЕЛЛЕКТОЕМКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ
В ЭНЕРГЕТИКЕ
(ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ
И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ)**

**СБОРНИК
ДОКЛАДОВ**

**18 – 22 сентября 2017 г.
ЕКАТЕРИНБУРГ**

**НТИ “ЭнерджиНет”
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА
РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ФОНД
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНЖИНИРИНГОВЫЙ ЦЕНТР
ЭНЕРГЕТИКИ»**

**ПЕРВАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО
ИНТЕЛЛЕКТОЕМКИМ ТЕХНОЛОГИЯМ В
ЭНЕРГЕТИКЕ (ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И
ЭЛЕКТРОХИМИЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ)**

18–22 сентября 2017 г.

СБОРНИК ДОКЛАДОВ

**ЕКАТЕРИНБУРГ
2017**

STI “ENERGYNET”
URAL FEDERAL UNIVERSITY NAMED AFTER THE FIRST PRESIDENT OF RUSSIA
B.N.YELTSIN
INSTITUTE OF HIGH-TEMPERATURE ELECTROCHEMISTRY OF THE URAL BRANCH
OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES
MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF THE RUSSIAN FEDERATION
FEDERAL AGENCY FOR SCIENTIFIC ORGANIZATIONS
RUSSIAN FOUNDATION FOR BASIC RESEARCH
RUSSIAN SCIENCE FOUNDATION
JOINT-STOCK COMPANY “NATIONAL ENGINEERING CENTER OF ENERGY”

THE FIRST INTERNATIONAL CONFERENCE ON
INTELLECT-INTENSIVE TECHNOLOGIES IN POWER
ENGINEERING (PHYSICAL CHEMISTRY AND
ELECTROCHEMISTRY OF MOLTEN AND SOLID STATE
ELECTROLYTES)

18–22 September 2017

PROCEEDINGS

EKATERINBURG
2017

Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов): Сборник докладов. Екатеринбург: ООО «Издательский дом «Ажур», 2017. – 880 с.

ISBN 978-5-91256-383-6

Содержание сборника отражает современное состояние в области фундаментальных и прикладных исследований по приоритетным российским и мировым направлениям науки и технологий. В представленных докладах затронуты проблемы создания энергетических технологий нового поколения, получения конструкционных материалов с широкой функциональностью, оптимизации характеристик этих материалов и устройств на их основе. Также рассмотрены некоторые аспекты теории и свойств полимерных, расплавленных и твердых электролитов, фазовые равновесия, химические реакции и межфазные явления, электрохимическая термодинамика и электродные процессы.

Тезисы докладов изданы в авторской редакции.

Редакционная коллегия:

д.х.н., проф. Зайков Ю.П.

д.х.н., Ананьев М.В.

д.х.н., проф. Степанов В.П.

к.х.н. Медведев Д.А. (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-91256-383-6

© УрФУ, 2017

© ИВТЭ УрО РАН, 2017 г.

© Коллектив авторов

ELECTROCHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF ACTINIDES AND LANTHANIDES IN HIGH TEMPERATURE MOLTEN SALTS

S.-E. Bae*, T.-H. Park, S. Choi, J.-Y. Kim, Y.-H. Cho, J.-W. Yeon

Nuclear Chemistry Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, Korea

*e-mail: sebae@kaeri.re.kr

Introduction

Pyrochemical process, considered as a promising fuel cycle option to resolve spent fuel accumulation problems, is able to recover actinides and fission products from the spent fuel in terms of proliferation resistance [1]. This technology is based on the chemical and electrochemical reactions in molten salt [2]. In the process there exist various chemical elements whose electrochemical, chemical, and physical properties may significantly affect the pyrochemical process. Therefore, the understanding of the electrochemical behaviors of the actinides and lanthanides in the molten salt as well as the physical properties of the medium is extensively important for the technical development and efficient operation of the process.

Our Division, Nuclear Chemistry Research Division (NCRD) at Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), has developed techniques and tools for the measurements of electrochemical reactions and physical properties of actinide and lanthanide elements in LiCl-KCl eutectic at high temperatures. This presentation shows research progress of actinide and lanthanide chemistry in molten salt at NCRD

Electrochemical measurements

Various electrochemical techniques, cyclic voltammetry, chronoamperometry, square wave voltammetry, etc. were tested for on-line monitoring of solute concentrations in molten salt. After test of the techniques, we have chosen and developed repeating chronoamperometry (RCA) to measure the concentrations of trivalent uranium and lanthanide ions up to 9 wt% [3]. The results showed that the current and passed charges measured during anodic dissolution linearly increase with solute concentrations. In multi-component molten salt, the response for the actinide and lanthanide elements did not change without their concentration changes, indicating that RCA technique is very promising to measure highly concentrated solutes in molten salt.

Rotating disk electrode (RDE) measurement system was also built and employed for the estimation of various electrochemical parameters for metal ions in the LiCl-KCl melt, including diffusion coefficients, exchange current density, and electron transfer coefficient of metal ions.

Physical properties measurements

Measurement systems have been developed and improved for determining physical properties such as electrical conductivity, viscosity, density, and melting point of the high-temperature corrosive molten salts under the inert atmosphere. In addition, technical methods for estimating surface tension, liquid level in a reaction vessel, and phase diagram were developed and the data were collected for various molten salt systems. A density measurement system based on the maximum bubble

pressure method allowed for the measurements of the surface tension as well as the density. It was found that this system could estimate the liquid level of the molten salts by detecting a surface of the melt. Note that the liquid level of a reaction vessel is used to compute the volume and the mass of the reaction medium, which are very important in terms of safeguards as well as process control in the pyroprocess. An electrical conductivity measurement system was also developed for the high temperature molten salt and used for its conductivity measurement as well as the liquidus temperatures and solidus temperatures of multi-component molten salt systems, providing information on the system phase.

Conclusion

NCRD at KAERI has developed and improved a variety of methods for measuring the electrochemical reactions in the melt and the physical properties of the LiCl-KCl molten salt. The accumulation and interpretation of the data will contribute to understanding and design of pyrochemical process

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIP).

References

1. T. Inoue and L. Koch, Nuclear Engineering and Technology, 40, 3, 183-190 (2008).
2. J. H. Yoo, C. S. Seo, E. H. Kim and H. S. Lee, Nuclear Engineering and Technology, 40, 7, 581-592 (2008).
3. D. H. Kim, S. E. Bae, T. H. Park, J. Y. Kim, C. W. Lee and K. Song, Microchemical Journal, 114, 261-265 (2014).
4. G. J. Janz, R. P. T. Tomkins, C. B. Allen, J. R. Downey, G. L. Garner, U. Krebs and S. K. Singer, "Molten salts: Volume 4, part 2, chlorides and mixtures—electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data," Journal of Physical and Chemical Reference Data, 4, 4, 871-1178 (1975).

PROTONIC TRANSPORT IN SELF-ORGANIZED NANOSTRUCTURED HYDROXIDE EUTECTICS AT 250-400 K

Yu.M. Baikov*, V.M. Egorov, E.I. Nikulin
 Institute Ioffe St-Petersburg, Russia
 *e-mail: baikov,solid@gmail.com

1. Introduction

Special phenomenon - namely sufficient higher conductivity of self-organized micro-heterogeneity of a NaOH+KOH solid eutectic - was presented at previous papers [1-6]. The basic and applied interest in this phenomenon has related both to a high proton conductivity of the NaOH+KOH solid (!!!) eutectic (10–30 mS/cm). It was several orders of magnitude (!) higher than the conductivity of NaOH and/or KOH individual compounds at moderate temperatures (360–450 K) (figure 1). Moreover the electrochemical activity of such heterostructures was revealed in pioneering special study [2-4]. The much greater conductivity in the indicated temperature range and specific features of the low-frequency impedance spectrum are related to the formation of a micro-heterogeneous mixture of NaOH and KOH crystals in the course of self-organization accompanying solidification of the eutectic. The conductivity by proton transport in three eutectics NaOH+KOH(or EA), KOH+KOH.H₂O(or EW) and LiOH+NaOH (or ELiNa) are presented and discussed from points of physics of solid electrolytes in nano-heterogeneous state as well as the properties of electrochemical devices for energy conversion and storage. It is important that compounds under study could work together electrodes without noble metals and special catalysators.

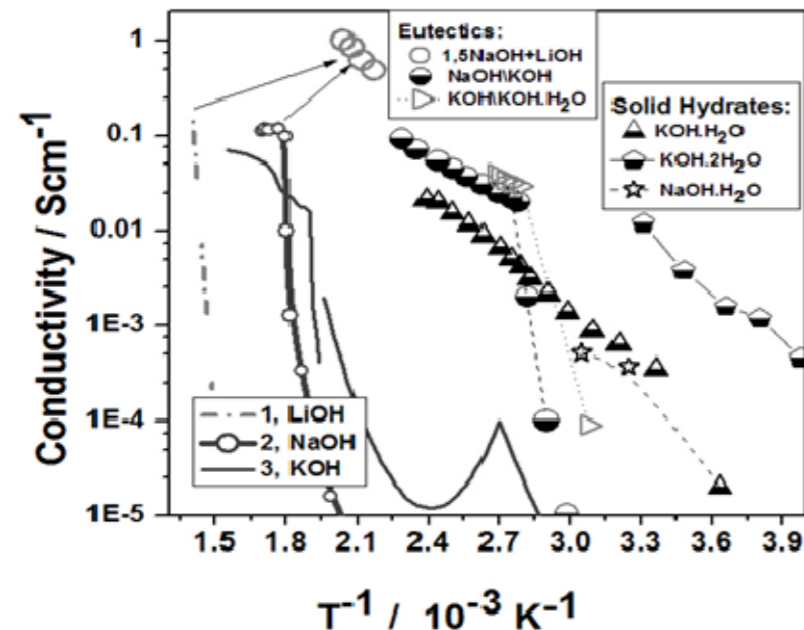


Figure 1. Self-organized three eutectics and three crystallo-hydrates as protonic conductors have more higher conductivity than parents Individual hydroxides (three curves), - LiOH, NaOH, KOH - at $T > 360$ K. Note: phase transition in individual KOH (3) remains in two solid eutectics, but not in pure hydrates.

2. Analysis of DSC to study texture of eutectics

Generally accepted ideas of physical chemistry about the characteristic heterogeneity for solid-state eutectic mixtures at micro- and nano-size level and its sometimes dramatic influence on physic-chemical properties are fundamental. There are two versions of the hypothesis for the reason of the increased conductivity of the EA eutectic mentioned above. The first version rests on the intensively studied increased ionic conductivity of composite materials with electrolytes by means of the production of synthetic (i.d. artificial) micro-heterogeneity. However, the micro-heterogeneity of eutectics is factually natural one (!). The second version rests on the fact that physic-chemical properties of micro- or nano-clusters of NaOH or KOH can be modified through the process of eutectic self-organization. This can appear specifically in the drop in temperature of solid-state phase transitions, i.e., in the region in which high proton conductivity exists.

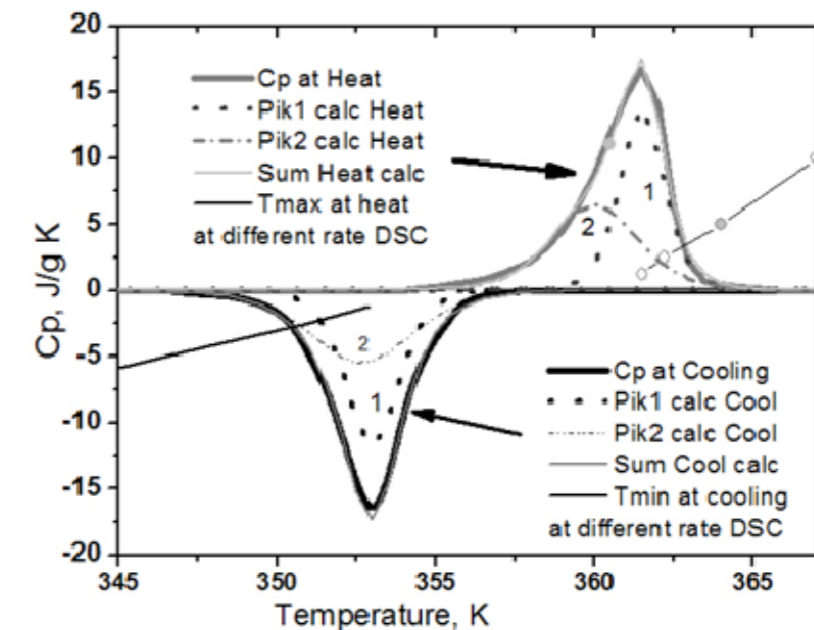


Figure 2. Detailed analysis of DSC spectra of eutectic NaOH+KOH in the range of sharp change of the conductivity in the range 358 K.

The choice of these or some other version requires specialized investigations. At detailed study by DSC we observed two phenomena due to namely phase transformation in such heterogeneous material as the eutectic. First one seems trivial one - strong change of heat capacity at the certain temperature range. Second one consists in nontrivial temperature run of heat capacity allowed to find clear evidence on existing in each eutectics not only one component. Of course it is rather trivial if to show standard curves from any textbooks for physical chemistry. However, special theoretical consideration [6] allowed to get attractive picture shown on Figure 2. The pair peaks (1 & 2) differ by a height (more than 2 times). Lower peak 2 is evidently remarkably wider than peak 1. Besides the position of the T_{max} of peak 1 at heating replaced on 1.5 K higher than one of peak 2. Although at cooling both peaks stay on the same position. Special straight lines showed the run of T_{max} at different rate of

temperature scan. The different slopes of these curves connected with different reaction of both components on temperature changing. By our opinion the more sharp peak n1 is due to the phase transition in pure KOH at 360 K. However it was not fixed by DSC, only at conductivity measurements [3,4]. It is interesting fact could be considered as keeping some properties, but now the nature of this phase transition is not clear, moreover did not described in literature.

The main result from view point on the role of nanostructures was obtained using above mentioned theory (elaborated in Ioffe Institute, by the way). Analysis DSC data allowed to determine the real mean size of nano- or micro-particle forming eutectic under study [1].

3. Why can migrate the proton in heterogeneous solid eutectics and to perform interphase protium-deuterium exchange

The question in title above could be discussed on different conferences, particularly having fundamental interest in physical, chemical, biological etc. directions. The matter is that hydrogen as chemical elements “Number 1” and one having enough accessible isotopic pair could be very useful from both point of view: for applied direction as strong modificatory and from basic direction as a tool for effective decision of any puzzles.

The aim of the collection on the next Figure 3 is to create of the comparison of two different ways for proton migration: under electric field as conductivity and under chemical field as self-diffusion. Two different (or maybe the same) parameters of proton migration in proton-conducting materials are compared. First one is directly measured proton self-diffusion and second one is evaluated by Nernst-Einstein (N-E) relation between the conductivity (maybe partially of whole one of material) and diffusivity of the certain ions. For the question on the role of nano-structure we would like to draw attention on three rows (1, 2, 3). Rows n1 and n2 compare D_{sd} (self-diffusion) and D_{σ} (from N-E) for two eutectics: row n1-(LiOH + 1.5NaOH) and row n2-(NaOH+KOH). As it indicate of Figure 3 “bigger sign” correspond D_{sd} . In both cases it has turned out $D_{\sigma} / D_{sd} \approx (50-70)$.

Row n3 allows to compare the same data for monohydrate of KOH. Omitting some details, note that in this case D_{sd} (triangles with white top) could be closer to D_{σ} depending on the part of protons take into the process of charge transfer. Two paralleled lines with smaller triangles were evaluated NE relation supposing the following: for bottom line- taking part of all three protons of $KOH \cdot H_2O$; top line - only one proton. It is necessary to discuss some features of proton motion in eutectics material, and also the ability to penetrate into and leave out the solid oxide. Isotopic exchange between dihydrogen as gas phase and eutectic as solid phase allowed to watch the hydrogen species motion in solid state.

Basing on material balance it was possible to estimate that both component – NaOH and KOH – was involved into exchange process. However, kinetic of isotopic exchange did not revealed remarkably evident difference of chemical activity. At the same time taken separately individual hydroxides showed very high difference in the ability to isotopic exchange at temperature 360–420 K. Most probable explanation of

this effect can be based on the sufficient modification physicochemical properties resulting from not only decreasing size of particles, but also from the transformation them in state likely high-temperature super-protonic state.

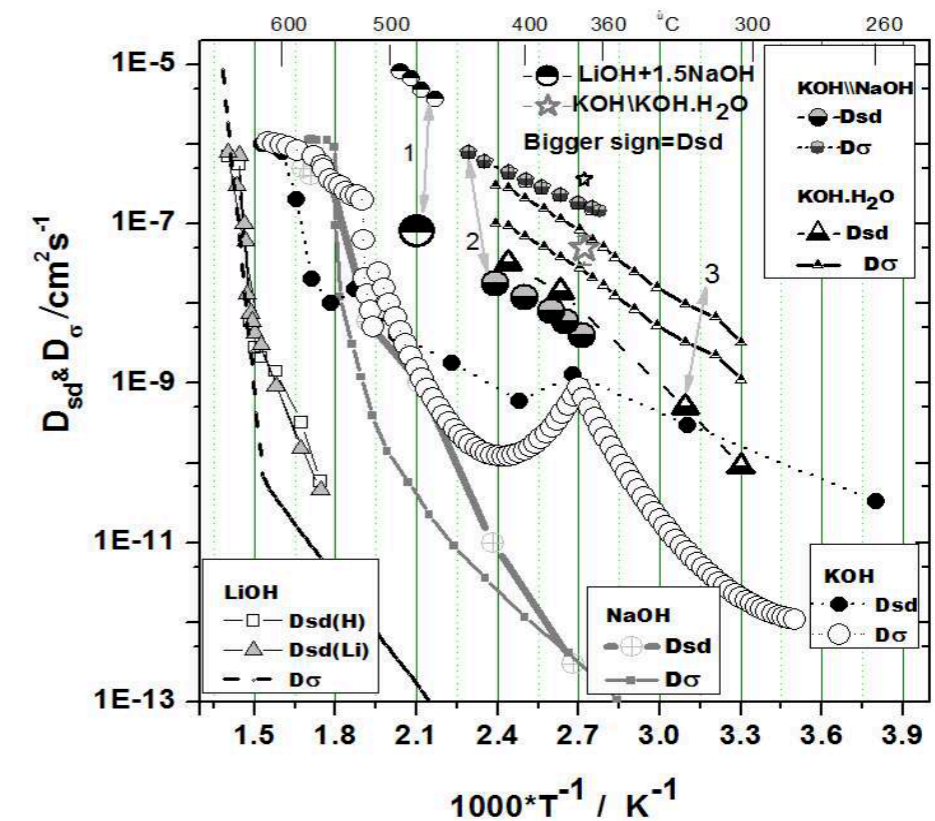


Figure 3. Two version of coefficients of diffusion of protons in different materials on the base of solid alkaline hydroxides: individual, eutectic and hydrates.(See text)/Note: all of this compounds take part in the formation of eutectic under consideration in this paper.

References

1. Baikov Yu.M., Melekh B.A., Egorov V.M. // Proc24rd Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology” St- Petersburg, Russia, June 2016. P.94.
2. Baikov Yu.M.// J. Power Source. 2009. V. 193. (1). P.371.
3. Baikov Yu.M. // Solid State Ionics. 2010. V.181. P. 545.
4. Baikov Yu.M. // Rus. J. Electrochemistry. 2012. V.48. P. 370.
5. Baikov Yu.M.// Solid State Ionic. 2012 .V. 208. P.17.
6. Baikov Yu.M., Egoov V.M. // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P.33.
7. Nikulin E.I., Baikov Yu.M.// Phys. Solid State. 2014. V. 56. (5). P.1095.

VARIOUS TYPES OF HYDROGEN SPECIES STATE IN OXIDES FROM PHYSICAL, CHEMICAL OR JOINT VIEW POINTS: NORMAL OR EXOTIC

Yu.M. Baikov

Ioffe Institute, St-Petersburg, Russia

*e-mail: baikov.solid@gmail.com

By using such title of this presentation author intends to highlight the specificity of the state of hydrogen species in inorganic materials as well as the question on so named “exotic state of hydrogen species in oxides”[1,2]. The matter is that the mutual relations “Hydrogen & Oxides” are interesting to different fundamental as well as applied directions of intellectual approaches to decide advanced aims of technologies including energetic one. However, if we limit ourselves to even only electrochemical energetic, it is necessary to distinguish two enough clear hydrogen species state: hydrogen is the “guest” and hydrogen is the “host”. As clear example, let us consider figure 1, where the main attention directed to solid inorganic ones.

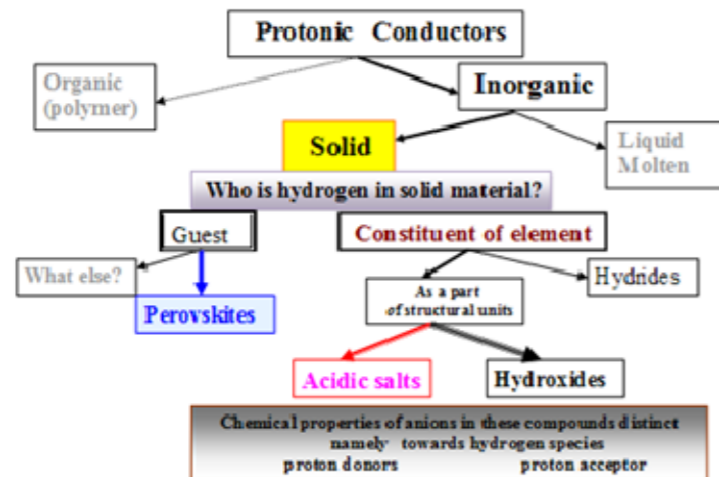


Figure 1. Possible classification of protonic conductors taking into account the chemical state of hydrogen species.

The aim of this presentation is to follow faithfully the historical sequence of basic research and appearing of some definitions related to understanding the chemical state as well as the mechanism of migration in solids the hydrogen species. Nevertheless, let us start not from T. Grotthus (2006), but from Y.I. Frenkel (1926) and J.D. Bernal (1933). The matter is that the first has thought about only on liquid. Outstanding contributions of both last ones into developing of solid state science consist particularly into understanding the simultaneously effect of disordering in solid state (e.g. *Frenkel's defects*) and specificity of chemical bonds (e.g. *Bernal's grid of hydrogen bonds*). The direct joining of these conceptions to hydrogen behavior has been advanced by Bjerrum [3] proposed *various types of defects* of a grid of hydrogen bonds. Such approach to proton motion in solids has been joined in the middle of XX century with conception on superionic conductors, e.g. Ag-ion in

Ag_4RbJ_5 . However, Ag^+ moves, supposedly, freely around bigger J^- -anions and the role of chemical bond could take into account only in next order approximation. Such simple model was accepted to consider the proton motion, at least in inorganic materials. Three families of them were perovskites, acidic salts and hydroxides, with proton bonded with oxygen ions. Factually, electron subsystems of acidic salts and hydroxides is considering as the passive “landing ground” for “running protons”. Seemingly another situation is relating to hydrogen species in HTPC on the base of oxides. Firstly, the proton in HTPC is the “guest”. But, secondly, this proton is very active “guest”, which could effectively change the “life” of the “host”: structural, physical and chemical properties. It was revealed not only for doped oxide, but also for nominally pure BaCeO_3 prepared by skull technology. Using effect of isotopic exchange, it was shown [4] that even unlopped oxide contains hydrogen because of mixed valence of cerium ($\text{Ce}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$). At search the phase transition in pure material by DSC [5] it was revealed that the peak pair (curve **A**) can be obtained only after treatment at oxidizing conditions (dry oxygen). However at second run (**A'**) effect was quite another. The treatment by water vapor (**B**), by dihydrogen (**C**) and by high vacuum (**D**) lead to enough strong and different by shape exo-effect effect. (Figure 2. Figure means the heat effect in J/mol).

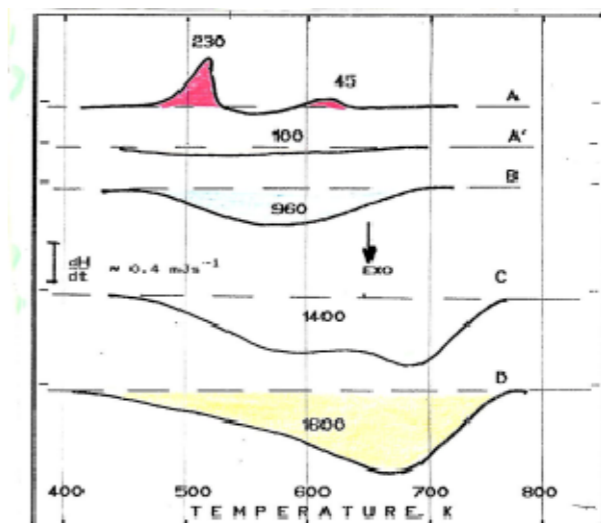


Figure 2. Thermal properties of pure BaCeO_3 after different treatment (see text).

Curves (on figure 2) B and C show, as example, that hydrogen as a “guest” changes cardinally the physic-chemical properties. Moreover, two peaks on C (near 580 K and 690 K) appears after molecular hydrogen influence. Probably, first peak reflects the result of previous proton intercalation by reaction of water molecule with oxygen vacancy like on the curve B. The second peak on C reflects the oxygen removal at reducing conditions like on the curve D. These data as well as many others from worldwide published ones give evidence of various physic-chemical states of hydrogen containing oxides. Usually it is relate to various states of hydrogen species. Although, not only macroscopic data but also most of spectroscopic ones should be explained sooner as various types of states of the threefold system “**Oxygen ion- Electron-Proton**”. Of course, such statement is only trivial one and it

do not pretend to be new generalization. However, scientists are explaining usually experimental data using above mentioned components only in pairs. Such approach gives enough pleased results, particularly if it is concern to applied tasks. Therefore the term “normal state of hydrogen species” relates to more frequently studied system and any deviations from standard may be taken as “exotic” one.

Factually T. Norby [1] has advanced very intensively the idea on “exotic” state of hydrogen species in proton-conducting perovskites oxides. The impetus was done after revealing the “unusual” behavior of hydrogen at very strong reducing conditions: the open circuit potential of certainly arranged electrochemical cell . It has turned out that result could be considered as negatively charged ion carrier, i.d. hydride ion. The situation has been discussed last ten years, but unambiguously.

New step of the interest to hydride form in oxides was presented in [6-8]. (Only first name is indicated because of too much authors in each teams).The substitution of oxygen by hydride anions to form oxyhydrides has been difficult it requires highly reducing conditions without transferring an electron from the hydride. However, it was done even with BaTiO₃ whih is electronically conducting. To explain this was to advance the new idea on the role of d-electron orbital for this event.

It would like to note that specific interest to hydrogen species in oxides has arose not only after Iwahara’s (1981 year) discovery of *high-temperatures proton conductivity* (HTPC) in doped perovskites, but slightly later (1987 year), namely after the discovery of complex perovskites possess the superconducting properties. Really, YBa₂Cu₃O_y (y≤7) hereafter (YBCO_y) was synthesized in **February 1987** as *high-temperature superconducting oxide*. Investigations into the influence of hydrogen on the properties of YBCO_y have already been started in *summer 1987*. The history and results of these investigations were described in many reviews in detail, e.g.[9,10]. What is common between HTSC and HTPC and Hydrogen?

In reality the synthesis HTSC and HTPC have been later and is now performed by similar variants of solid state chemical technologies. Moreover , the hydrogen **could** be used (for HTSC) or **must** be used (for HTPC) to control official duties (functions) of these compounds. Particularly, this generality is interesting to decide inclusive intellectual tasks from joint viewpoints of physics and chemistry.

The main objective of researches in the field of HTSC physics was to modify *the electronic subsystem of any oxides* using electrons of intercalated hydrogen atoms. Meantime, nuclei of hydrogen atoms (protons) were assigned the role of a probe sensitive to local features of magnetic fields in the lattice. Such explorations were carried out with a wide variety of physical methods at different laboratories in Europe, Israel, America, Japan, e.g. [11-16]. The results obtained in such direction were not universally unambiguous. Some effects, for example, the direction of variations in the lattice parameters or the T_c- temperature upon hydrogen incorporation (see [9,10]) differed qualitatively. It has become evident that there are uncontrollable “*nonphysical*” factors, among which the process of hydrogen intercalation is of decisive importance.

At present, *chemical aspects* of the system “hydrogen – YBCO_y” have been studied in sufficient detail taking into account the interaction between water vapor

[11-16]. One of these processes-deintercalation of oxygen- does not lead to hydrogen incorporation but accompanies two other processes-the formation of hydride-like “hydrogen bronze” at a low hydrogen content (less than 10 at. %) and the formation of a hydrogenated form in the initial cuprate matrix. The formula H_xYBa₂Cu₃O_y will be referred to as hydrocuprate at y < 7 and as oxyhydrocuprate at y > 7).

References

1. Norby T., Widersoew W., Gluckner R. Laring Yu. // Dalton Trans. 2004. P. 3012.
2. Colomban Ph. // Fuel Cells. 2013. V.13.(1). P.6.
3. Bjerrum N.K. // Da.Viedewisk.S.F.M.Medd.1951. V.276. (1). P.3-56.
4. Baikov Yu.M., Shalkova E.K. // J. Solid St.Chem.1992. V. 97. P. 224.
5. Egorov V.M., Baikov Yu.M. // Phys.Stat.Sol.1998. V.40. (11). P. 2109.
6. Kobayashi Y., et al. // Nature Materials. 2012. V.11. P.507-511.
7. Macuda N., et al. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V.137. P.15315.
8. Jedvik E., Lindman A., Wahnstrom G. // Proc.Int.Conf.SSPC-18. 2016 . P.67.
9. Shalkova E.K., Baikov Yu.M., Ushakova T.A. // SCFCT. 1992. V.5. (1), P.22-38.
10. Hirata T. // Phys. Status Solid. 1996. V.156. (2), P.227- 240.
11. Gunther W., Schollhorn R. // Physica C. 1996, V. 271. P.2 - ll. 12. Lutgemeier H., Schmenn S., Meufels P. // Physica C.1996.V.267. 191.
13. Baikov Yu.M., Gunther W., Gorelov V.P. // Ionics.1998, V.4. (5/6). P. 347.
14. Baikov Yu.M. // Phys. Stat. Sol. 2000.V.42. (6). P. 10261-1034.
15. Baikov Yu.M., Nikitin S.E. // Proc. 3d Int. Symp. Paris, 1997. Inc.97-24. P.390.
16. Bobylev I.B., Zjuzeva N.A. // Phys. Stat. Sol. 2015. V.57. (7). P.1284-1285.

INFLUENCE OF THE ADDITIVES ON HYDROGENATION DURING GALVANIC ZINC COATING FROM ALKALINE BATH

A.A. Chernyshev^{1,2}, V.G. Ilkin¹, A.B. Darintseva¹, A.E. Novikov¹

¹Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

²The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of
Sciences, Ekaterinburg, Russia
*e-mail: aac-vp@yandex.ru

In recent decades, there has been a significant interest in the electrodeposition of coatings based on zinc and its alloys [1]. Zinc coatings are usually used as a protective layer, which slows down corrosion of iron-containing products. In addition to resistance to corrosion, zinc improves the appearance of products, as well as a good sub-layer for applying paint and varnish [2]. The production of a high quality galvanic zinc coating depends to a large extent on the deposition conditions, such as the operating current density, the electrolyte composition, temperature, and the presence of additives in it. The presence of additives is an important factor contributing to the production of quality precipitation on an industrial scale.

Additives are often organic compounds that, when added to a coating bath in small amounts, are capable of modifying crystal growth, thereby altering the properties of the precipitate. Effects of additives on the electrodeposition of Zn from alkaline zincate baths are described in the literature [3-5]. Additives are often classified as glossy and / or leveling, which, as is known, have a different effect on the electrodeposition of metals, but the mechanism of action of these compounds remains the subject of study. Brighteners generally consist of small molecules with specific functional groups, whereas leveling additives are often polymeric or macromolecular compounds. These polymer additives [6] are used to increase the coating ability of electrolyte in areas with low current density, such as cavities and depressions. A large number of works [3-6] are aimed at finding suitable additives that increase the coating ability, preventing the growth of dendritic deposits and the hydrogenation of the substrate metal / parts.

The purpose of this study was to create an alkaline galvanizing bath containing various additives and to evaluate the effect of these organic additives on the hydrogenation of steel samples. The hydrogen content of the samples was evaluated by the electrochemical method.

Based on the analysis of literature sources and model calculations of the galvanizing bath, an alkaline zincate electrolyte containing 8 g/L of ZnO and 120 g/L of NaOH with different gloss-forming additives was chosen for the experiments: 1) a mixture of additives «Ecomet C1» and « Ecomet C18», 2) «Ecomet C1», 3) «Impulse C2» and 4) DHTI. The concentration of additives in the electrolyte was set according to the manufacturer's recommendations. The additives chosen for the study are characterized as improving electrolyte properties and improving the quality of the coating.

A wide range of working current densities is characteristic for all the chosen bright-forming additives. To find the optimal value of the working current density,

experiments were conducted to determine the zinc current yield (gravimetric method), depending on the cathode current density in the range from 2 to 5 A/dm². The results are shown in Figure 1.

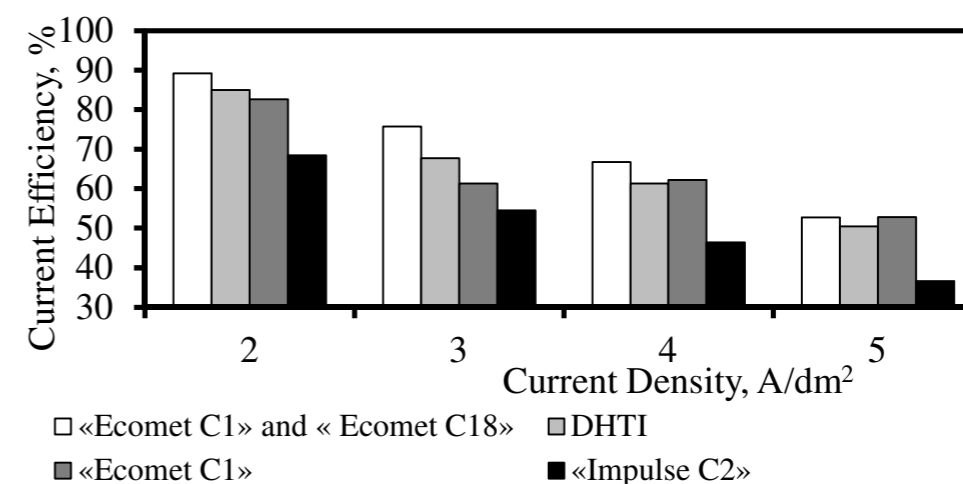


Figure 1. Zinc current output as a function of current density

The evaluation of hydrogen embrittlement of steel was carried out for samples susceptible to deposition of zinc coating from all presented electrolytes at operating current densities similar to those for determining the current yield [7]. The essence of the method of electrochemical evaluation of hydrogenation is the fixation and comparison of the amount of electricity spent on extraction of hydrogen, penetrated into the crystal lattice during coating, from steel samples.

Hydrogen extraction was carried out with AUTOLAB PGSTAT 302N using a three-electrode connection scheme. As working electrode, samples of St3 steel were used with an area of 9 cm² from which the previously deposited zinc coating was removed by chemical etching in a solution containing NH₄NO₃ 150 g/L, NH₄OH (conc.) 550 mL/L, triethanolamine 50 mL/L, just before the measurements. As an auxiliary electrode we used a platinum plate with an area of 2 cm², and the reference electrode was a saturated silver chloride electrode. The measurements were carried out in a 0,1 M potassium hydroxide solution, fresh electrolyte was used for each new measurement. Electroextraction was carried out in the potentiostatic mode at a potential of 900 mV (NHE) while a chronoamperogram was recorded. The electroextraction potential was determined from the stationary polarization curve as the potential for the initiation of active oxidation of the steel sample (figure 2).

The quantity of electricity spent on hydrogen evolution was calculated as the difference between the total amount of electricity calculated as the area under the chronoamperogram curve (figure 3) and the residual amount of electricity determined as the product of the current at the time of completion of the experiment for the whole measurement time.

The experimental data on the quantity of electricity spent on hydrogen evolution, shown in figure 4, are averaged over three tests for each coating electrolyte and for each operating current density.

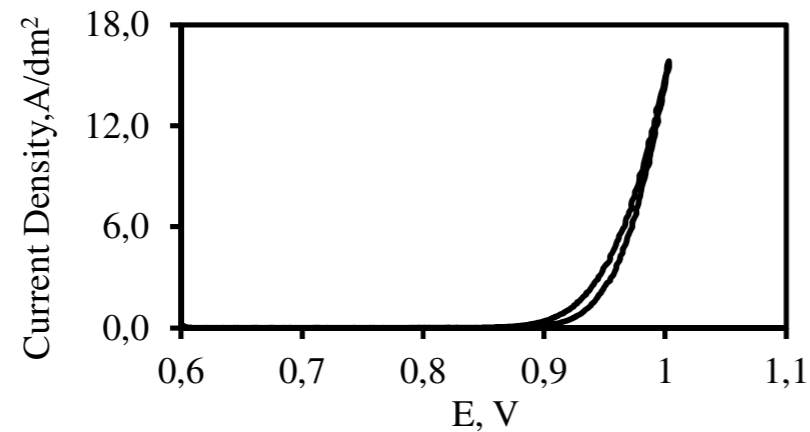


Figure 2. Polarization curve of oxidation of steel St3

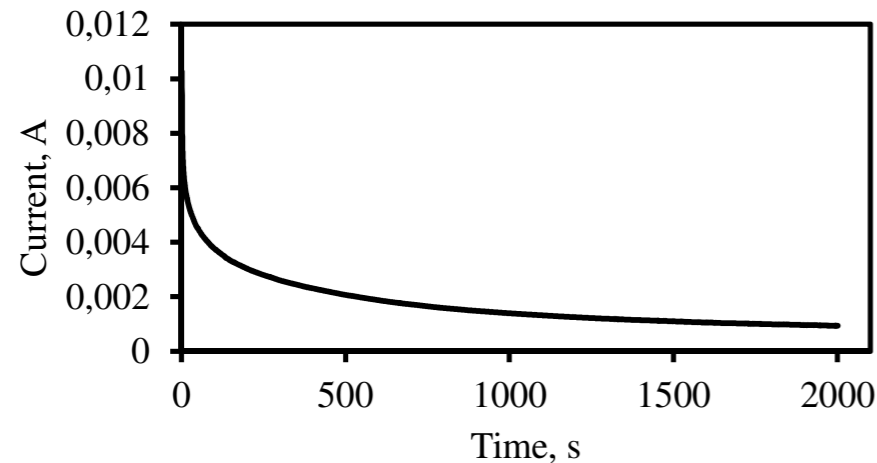


Figure 3. Chronoamperogram of hydrogen extraction

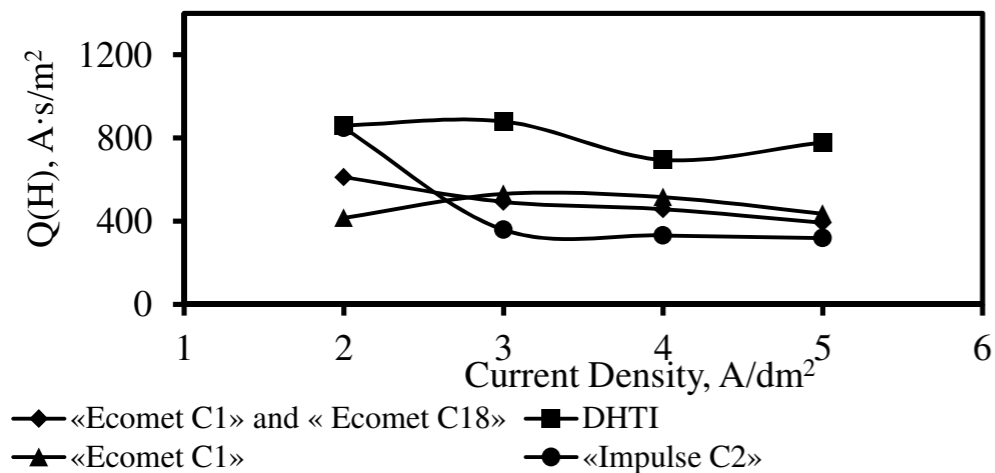


Figure 4. Results of calculating the quantity of electricity spent on hydrogen extraction

An analysis of the results obtained showed that the brightening additive DHTI least effectively protects the steel samples from hydrogen embrittlement, but it has quite high, for zincate electrolytes, zinc current efficiency over the entire range of operating current densities. Electrolyte with the addition of «Impulse C2» can be recommended for use at high operating current densities, but it is worth paying attention to the low current output values, hence the high cost of the specific surface

of the coating. Virtually identical results from the point of view of hydrogenation showed two electrolytes with the addition of "Ecomet C1" and a mixture of additives «Ecomet C1» and «Ecomet C18», however, the current efficiency obtained from the electrolyte with the mixture of additives turned out to be the highest on the entire range of working current densities.

Summarizing all of the above, we can recommend a mixture of additives «Ecomet C1» and «Ecomet C18» as the most effective for an alkaline galvanizing bath when operating at current densities in the range from 2 to 5 A/dm².

References

1. Ortiz Z.I. et al. // Corros. Sci. 2009. V. 59. P. 2703–2715.
2. Partasaradhy N.V. Practical Electroplating. New Jersey: Prentice Hall, 1989.
3. Pereira M.S. et al. // J. Appl. Electrochem. 2006. V. 36. P. 727–732.
4. Chandrasekar M.S., Srinivasan S., Pushpavanam M. // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 1160–1169.
5. Chandrasekar M.S., Shanmugasigamani, Pushpavanam M. // Mater. Chem. Phys. 2010. V. 124. P. 516–528.
6. Geduld H. Zinc Plating. Ohio: ASM International. Metals Park, 1988.
7. Vasiliev I.L. Development of processes for obtaining protective coatings and predicting their effectiveness in long-term operation. Diss. ... Cand. Tech. Sciences. Perm: PAO NPO «Iskra», 2015. 169 p.

SYNTHESIS OF TANTALUM POWDERS BY SECONDARY REDUCTION IN KCl–NaCl MELTS

A.A. Chernyshev^{1,2*}, A.V. Isakov¹, Y.P. Zaikov^{1,2}

¹The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

*e-mail: aac-vp@yandex.ru

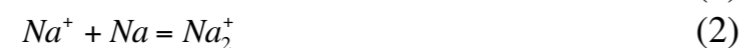
Fine tantalum powder is mainly used in the manufacture of capacitors for electronic devices. Tantalum powders are usually industrially produced by sodium reduction of K_2TaF_7 in a salt melt containing KCl, NaCl and NaF, this process is commonly referred to as the *Hunter process*. This process is of periodic type, as a result of which it is difficult to scale and make it continuous [1]. Another popular method of industrial production of metal powders, in particular tantalum, is magnesium reduction (*Kroll process*) [2]. Recently, great interest is represented by calcium, since it has a high reducing ability and can easily repair a large number of metals from its oxides in a molten salt, for example, $CaCl_2$. The process of direct reduction of metal with a low oxygen content from its oxide, was called *OS process* [3]. These processes are energy-intensive and require a preliminary preparation of the metal of the reducing agent.

Another popular method for obtaining metallic tantalum from pentoxide is the so-called *FFC-Cambridge process* [2, 4]. The authors of the method report that such metals as niobium, zirconium, titanium, hafnium and other metals and alloys can be obtained directly from their oxides by the *FFC-Cambridge process* [5]. This process can not be carried out completely. The obstacle is the progressively increasing diffusion difficulties of the reducing agent and the products of the reaction at the oxide / reducible interface.

A promising way of forming powders with given morphological and structural characteristics is the electrolysis of salt melts. Synthesis of tantalum powders by secondary reduction is a special case of electrolysis of salt melt.

The method of secondary recovery has a relatively simple hardware design and has great potential in terms of energy and resource saving.

The process of secondary recovery can be described by four basic types of interaction. During the electrolysis of the salt melt, the alkali metal is reduced at the cathode as a result of the electrochemical reaction (1) and dissolves in the electrolyte (2). Dissolution of metallic tantalum (3) takes place at the anode. Then, a chemical reaction of the secondary reduction of the metal ions (4) in the solution takes place with an alkali metal diffusing from the cathode into the volume of the electrolyte.



Based on the literature, a melt of potassium and sodium chlorides with a molar ratio of 1:1 was chosen for the experiments [6, 7]. Electrolysis was performed in galvanostatic mode for 180 minutes. As the anode, a tantalum rod with a diameter of 12 mm was used, and a cathode was made of a stainless steel pipe of grade Cr18N10T with an inner diameter of 36 mm. The rated current load corresponding to the selected current density (Table 1) was set using a programmable current source GITMK-10x12R-220-P.

Table 1. Experimental conditions

№	Current density, A/cm ²		i _k /i _a	Temperature, °C
	Cathodic	Anodic		
1	0,1	0,1	1	700
2	0,1	0,1	1	800
3	0,1	0,05	2	700
4	0,1	0,05	2	800
5	0,5	0,1	5	700
6	0,5	0,1	5	800

After completion of the electrolysis, the solidified melt of the salts with the resulting tantalum powder was dissolved in hot distilled water. The fine particles of the tantalum powder were separated from the salt solution by decantation and / or centrifugation, after which the powders were washed in distilled water, the sequence of these operations was performed at least 5 times for each of the experiments. The powder dried at 120 °C was analyzed by the XRD method.

X-ray diffraction analysis of tantalum powder showed that the obtained tantalum powders are a two-phase sample, core-shell type, metal tantalum coated with a layer of Ta_2O_5 oxide. It should be noted that no other phases were detected.

The results of electron microscopy are confirmed by the XRD data, two phases are viewed on microphotographs. Also, SEM analysis data showed that, in general, the particles have practically the same size, but the morphology of their surface differs. The particles obtained at 700 °C (figure 1, a) have a more developed surface than at 800 °C (figure 1, b). In addition, the dependence of the specific surface area Θ determined by the BET method has been established, depending on the ratio of the current densities.

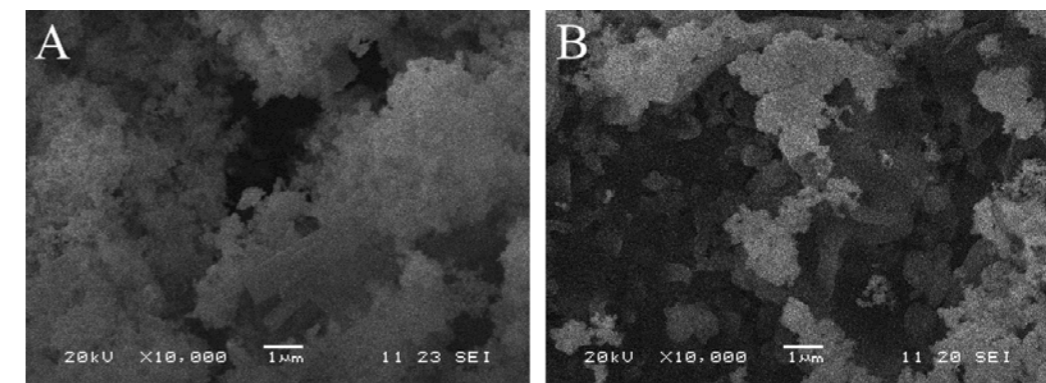


Figure 1. Photomicrographs of tantalum powders: a – 700 °C; b – 800 °C.

With increasing cathode current share, the specific surface area increases, further increasing the cathode current does not lead to an increase in the specific surface, forming a curve with a characteristic maximum (figure 2). The change in the process temperature did not affect the obtained dependence, except for the absolute value of the surface.

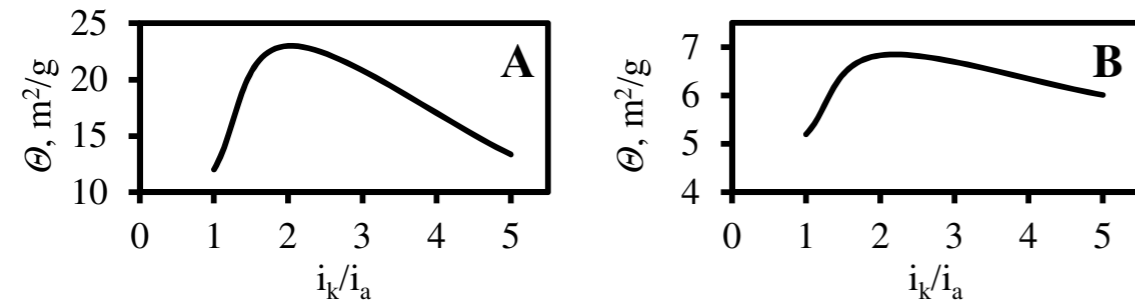


Figure 2. Influence of the cathode current share on the specific surface of the powder: a – 700 °C; b – 800 °C.

The decrease in the specific surface at the current density ratio $i_k/i_a=5$ seems to be related to the formation of larger particles, which confirms the laser particle size analysis (figure 3) used to determine the dimensional characteristics of the material. This approach made it possible to estimate not only the average size, but also to determine the proportionality of various fractions of the powder.

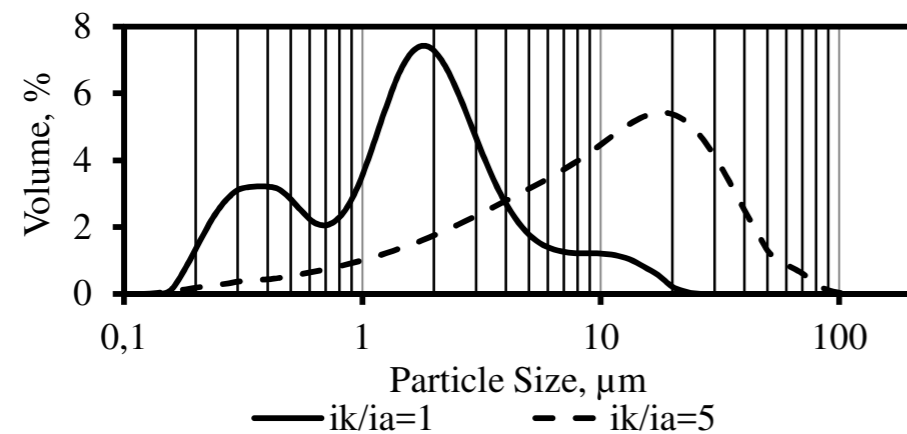


Figure 3. The graph of the distribution of particles Ta at different i_k/i_a .

Analysis of the results obtained (figure 4) showed that characteristic bands with maxima in the region of 0.4 and 1.9 μm remained for samples obtained with the ratio $i_k/i_a=1$ (black) with temperature increase. It should be noted that as the temperature increased, the number of larger particles increased, which reduced the specific surface area. This regularity can also be observed for other ratios of current densities $i_k/i_a=2$ (gray).

Fine-dispersed tantalum powders are obtained. Characteristic for the particle size distribution obtained at the current density ratios $i_k/i_a=1$ and $i_k/i_a=2$ was a range of fineness of 0.5-10 μm . An increase in the fraction of the cathode current has led to an expansion of the particle distribution range up to 100 μm with a maximum particle

fraction in the 10 μm band. The increase in the particle size led to a decrease in the specific surface area of the tantalum powders, which is associated with a change in the morphology of the particle surface. The maximum specific surface area 22.9 m^2/g of the powder was obtained at the optimum ratio $i_k/i_a=2$. Thus, an energy and resource-saving mode of electrolysis has been developed for the synthesis of fine-dispersed tantalum powders with a developed surface.

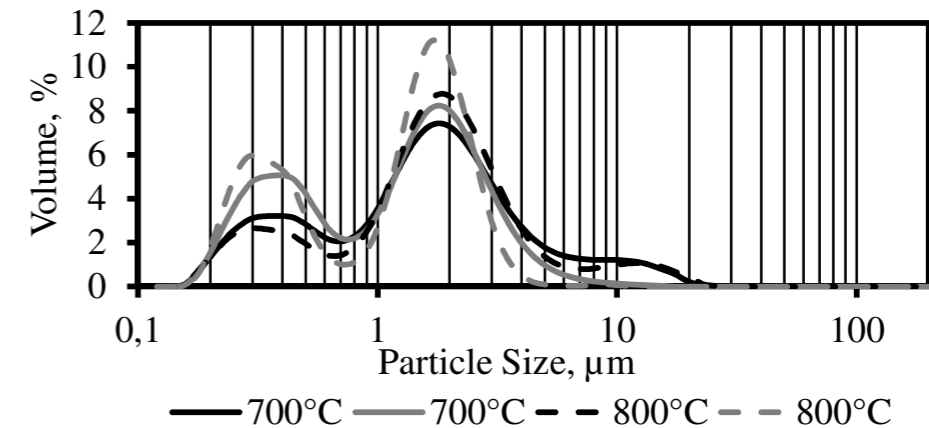


Figure 4. Graph of the distribution of Ta particles at different temperatures

The work was carried out with the financial support of the UrB RAS Program 2015-2017. "Materials and technologies for nuclear, alternative and renewable energy" (Project No. 15-20-3-20).

References

1. Yuan B., Okabe T.H. // J. Alloys Compd. 2007. V. 443. P. 71–80.
2. Suzuki R.O. // JOM. 2007. V. 59. P. 68–71.
3. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 466–470.
4. Barnet R., Kilby K.T., Fray D.J. // Metall. Mater. Trans. 2009. V. 40. P. 150–157.
5. Kikuchi T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2014. V. 75. P. 1041–1048.
6. Zaikov Y. P. et al. // Melt. 2016. V. 6. P. 535–544.
7. Powders of non-ferrous metals / Ed. S.S. Naboichenko. M.: Metallurgy, 1997. – 542 p.

EFFECT OF PARAMETERS OF PULSE POTENTIAL MODE ON CONCENTRATION CHANGES IN VOLUME OF LOOSE DEPOSIT AND ITS PROPERTIES

V.S. Nikitin*, T.N. Ostanina, V.M. Rudoi

Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin», Ekaterinburg, Russian Federation

*e-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru

Electrolytic powders are used for fabrication of electrodes of electrochemical power sources. Such powders have highly developed surface, which allows to decrease the value of overpotential on interphase boundary and to improve technological characteristics of power sources.

Crystallization of loose deposits on electrode requires currents, which exceed by several times the limiting diffusion current on the flat electrode, or potentials, corresponding to those currents. In such conditions, deposition of most of metals is accompanied by intensive reduction of gaseous hydrogen in the depth of loose layer of deposit.

Application of pulse modes of current or potential allows to change the morphology of particles of loose deposits of metal, without adding any surfactants to the solution, which include into the deposit. Pulse modes of electrolysis represent alternation of current (or potential) pulses and pauses. During the pauses, discharging ions of metal diffuse from the bulk solution inside the loose deposit, and thus lead to the increase of ions concentration near the surface of electrode and supposedly to the changes in the morphology and physical properties of loose deposits.

The aim of this work was to investigate the effect of concentration changes during pulse potential mode on growth dynamics, properties and morphology of loose zinc deposits.

Loose zinc deposits were obtained from zincate electrolyte, containing 0.3 mol/l of ZnO and 4 mol/l of NaOH. In order to obtain loose deposits, potential value of -0.38V relative to the zinc reference electrode was set, corresponding to the cathodic current density, which exceeded by 6 times the limiting diffusion current density on initial electrode surface. In pulse modes, we varied pulse (τ_{pulse}) and pause (τ_{pause}) durations from 1 to 30 s, while maintaining constant ratio $\tau_{pulse}/\tau_{pause}=2$.

To investigate the growth dynamics of loose deposits, we used an experimental set-up, which allowed us to record the growth process of deposits on a camcorder, to perform electrochemical measurements by means of electrochemical plant Solartron 1280C, and to collect gaseous hydrogen into the burette, connected to a funnel above the working electrode. Pin-type working electrode was made from the zinc wire of diameter of 2 mm and of height of 1 cm. We were measuring the potential of the working electrode relative to the unpolarized zinc electrode in the working solution. We estimated the changes in thickness of loose deposits in time, using the video record. Taking into account the volume of released gas, we calculated current efficiencies of hydrogen and metal in a certain moment of time. Changes of mass and

volume of loose deposits for a certain period of time allowed us to determine differential porosity in a certain moment of time.

At constant potential, a high and constant level of diffusion limitations is maintained during the whole electrolysis, and so, dendrites are lengthening with a constant growth rate (figure 1, curve 1). Growth rate of deposit decreases with a decrease of pulse duration in pulse potential mode and is less than that at constant potential (figure 1, curves 2,3).

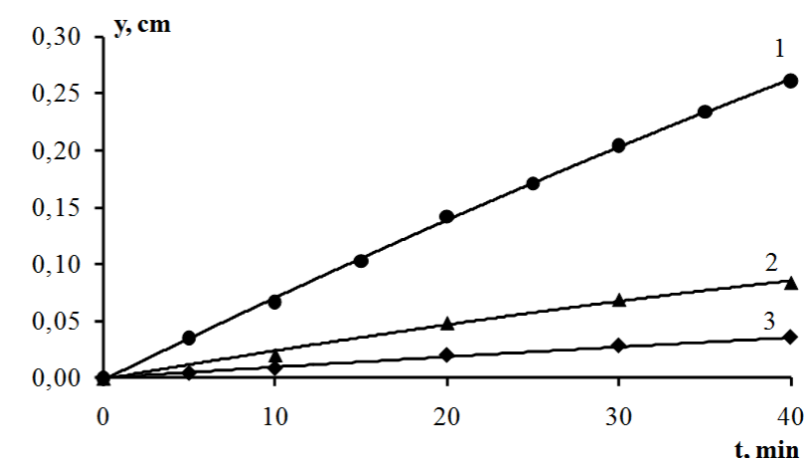


Figure 1. Changes in thickness of loose layer of deposits in time. $\tau_{pulse}/\tau_{pause}$: 1 – potentiostatic regime; 2 – 30/30 s; 3 – 1/1 s.

Density of zinc loose deposits, obtained at constant potential, does not change along the thickness of loose layer (figure 2, curve 3). In pulse modes, density increases along the thickness of loose layer (figure 2, curves 1,2). The shorter the duration of potential pulse, the greater the density of loose deposits.

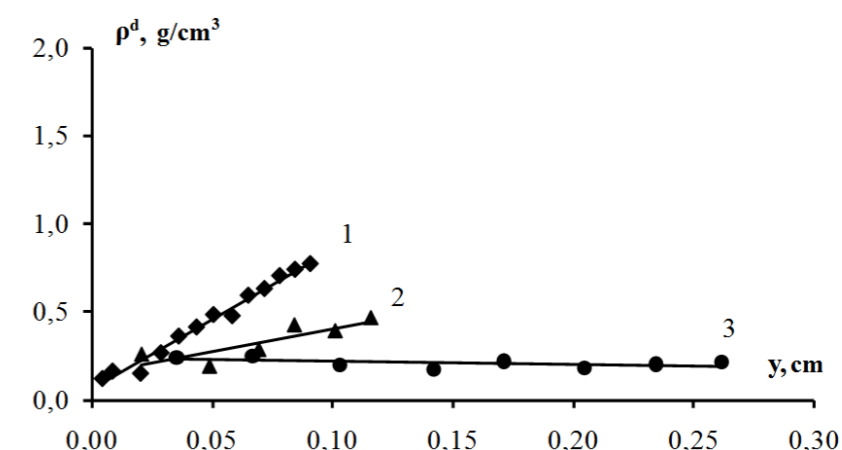


Figure 2. Changes in differential density of deposits along the thickness of loose layer. $\tau_{pulse}/\tau_{pause}$: 1 – 1/1 s; 2 – 30/30 s; 3 – potentiostatic regime.

The shape of current profile maintains during a pulse and a following pause throughout the electrolysis (figure 3). At first, a peak of cathodic current appears, which is due to a decrease of concentration of discharging ions near the electrode, following by a cathodic current plateau. During the pause, the anodic process of

metal oxidation takes place on the working electrode, since the system remains under potentiostatic control and a potential of reference electrode is set on the working electrode, which value becomes more positive, relative to the potential of the electrode with deposit. This is caused by a smaller concentration of discharging ions in the near-electrode layer, compared to the bulk solution concentration, and also by the fact, that the equilibrium potential of the dendrite tips of a small curvature radius shifts to the negative values compared to the flat surface equilibrium potential [1].

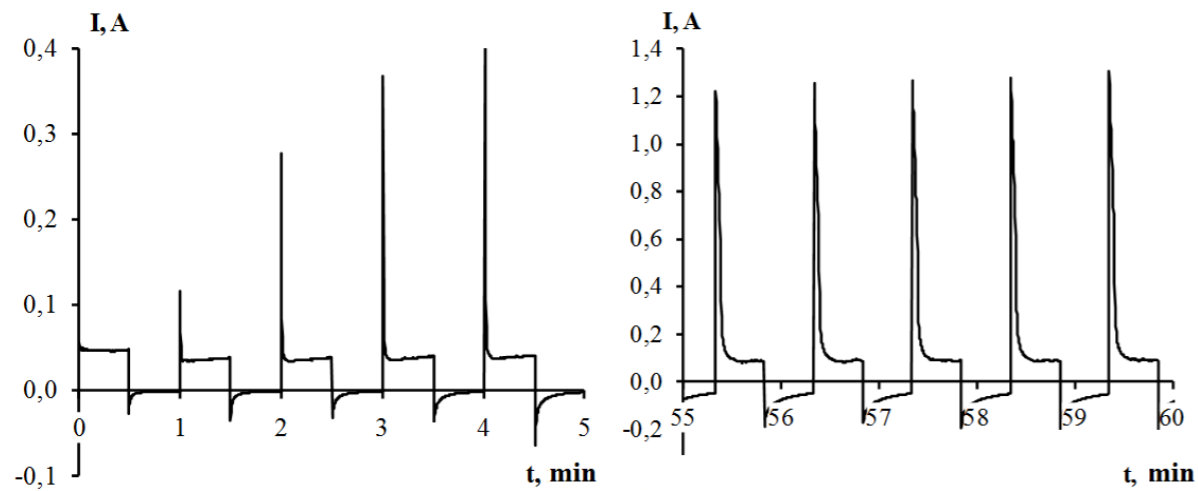


Figure 3. Changes in current during the deposition of zinc in pulse potential regime ($\tau_{\text{pulse}}/\tau_{\text{pause}}=30/30$ s).

The smaller the ratio of quantities of electricity, spent on the cathodic reduction during the pulse, and of that, caused by the oxidation of metal during the pause, the more dense deposits are formed on the electrode (figure 4B). At constant potential, the flat fern-like dendrites are formed (figure 4A).

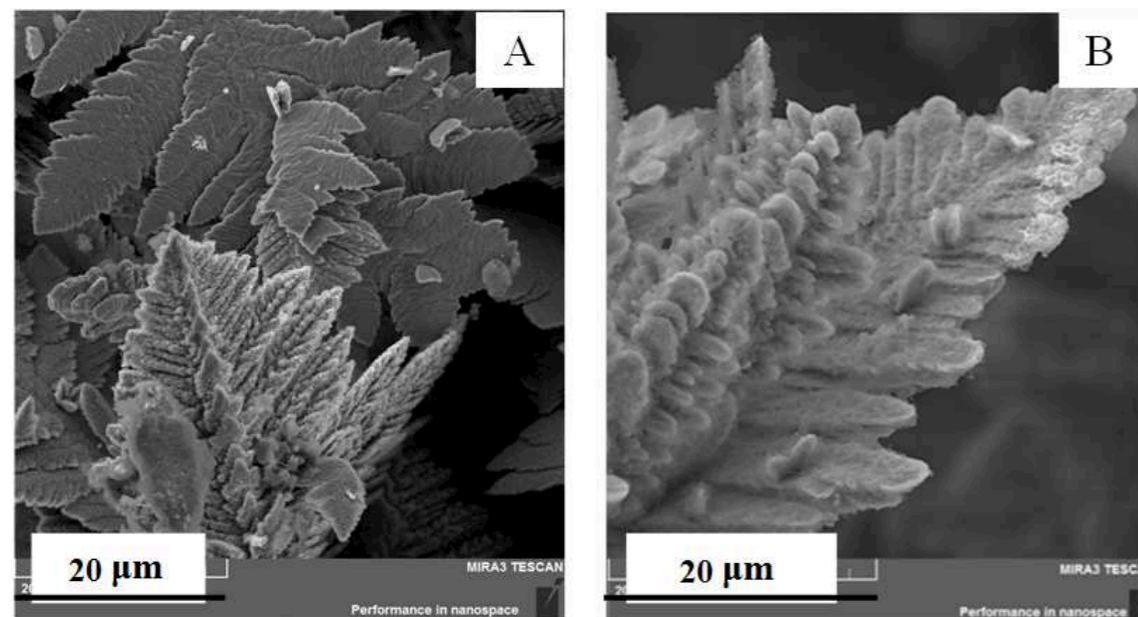


Figure 4. Micrographs of zinc loose deposits, obtained in potentiostatic (A) and pulse potential mode at $\tau_{\text{pulse}}/\tau_{\text{pause}}=1/1$ s (B).

In conclusion, varying the parameters of pulse electrolysis allows to obtain particles of loose deposits of metals with a morphology of different branching and different density along the thickness of loose layer.

The work was supported by Act 221 Government of the Russian Federation, contract № 02.A03.21.0006.

The work was carried out with the financial support of the Ministry of Education of the Russian Federation within the framework of the basic part of the state task, Project No. 4.9514.2017 / BP.

References

1. Diggle J.W., Despić A.R., Bockrić J.O'M. // J. of Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1503–1514.

CRYSTALLINE HYDRATES OF POTASSIUM HYDROXIDE AS NEW ADVANCED PROTONIC CONDUCTORS FOR 250 – 420 K

E.I. Nikulin*, Yu.M. Baikov

Ioffe Institute, Sankt-Peterburg, Russian Federation

*e-mail: e.nikulin@mail.ioffe.ru

Solid ionic conductors which are arousing presently an ever increasing interest in connection with progress in the development of both electrochemical methods of energy conversion and storage and other related electrochemical devices, have become a subject of active research for basic sciences and application area alike. Significantly, these materials should not only have a high ionicity, but be electrochemically active as well, i.e. be capable of supporting operation in heterogeneous systems of the type of electrode–electrolyte–electrode. Modifications of available materials by way of complicating their composition and structure is considered presently an efficient intellectual approach. Following them we are considering a family of solid inorganic protonic conductors based on alkali metal hydroxides (Li, Na, K) and water. Here attention is focused not on the individual KOH as solid hydroxide, but on their derivatives as well obtained by variation of the chemical composition, structure, and texture. Complication of the composition and texture is reached here through formation, accordingly, of the corresponding crystalline hydrates and eutectic mixtures. The impressive differences in the character and magnitude of the conductivity observed in the new products are both of pure basic and distinctly applied interest.

Solid hydroxides of alkali metals became a subject of interest in the field of ionic conductors of solids more than 40 years ago. As an impetus to this, served successful application of $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a molten electrolyte for use in fuel cells in spacecraft [1]. Interestingly, in the ensuing ~20 years (1980–2000), the number of publications dealing with investigation of the ionic conductivity of alkali metal hydroxides has hardly risen over two dozens (see [2–6] and references therein). This should be attributed primarily to the pessimistic conclusions inferred from assessment of the potential application of these compounds, which were based on noticeable amounts of impurities in interaction with the ambient medium (*as a joke: It is impossible to keep KOH in hip pocket together with money*). However, these aspects are outside the scope of the present paper.

In the recent ten years it has turned out, however, that chemical and structural complication of hydroxides based on NaOH, KOH, and H_2O gives rise to development of materials which have a high protonic conductivity and retain electrochemical activity in the 400–250 K temperature region, a feature of considerable potential [7–10]. These results provided a driving force to a broad spectrum of basic studies. The attention is focused primarily on a comparative study of protonic conductivity and self-diffusion of hydrogen species in the crystalline hydrates and eutectics by isotopic method and aiming to possibly low temperature.

The physico-chemical properties of three types of compounds under study and/or discussion are well known and was described in considerable detail in literature only in protonated form. We have not enough much D_2O and have missed the phase diagram study in detail of deuterated forms. Nevertheless, data on figure 1 could be considered as the isotopic effect: monohydrate $\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{melt}}=419\text{ K}$, mhH or mhD), the dihydrate $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{melt}}=315\text{ K}$, dhH or dhD) and the eutectics $\text{KOH} + \text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{melt}}=375\text{ K}$, ewH or ewD). Here “mh”, “dh” and “ew” mean “monohydrate”, “dihydrate” and “eutectic” correspondingly. Capital letters “H” or “D” means isotopic form of proton Protium or Deuterium. New, unavailable data were obtained for conductivity at temperature up to 200 K. It has turn out that temperature behavior of the conductivity turned out below room temperatures far from classic Arrhenius-type (i.d linear $\ln(\sigma)$ or $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1}).

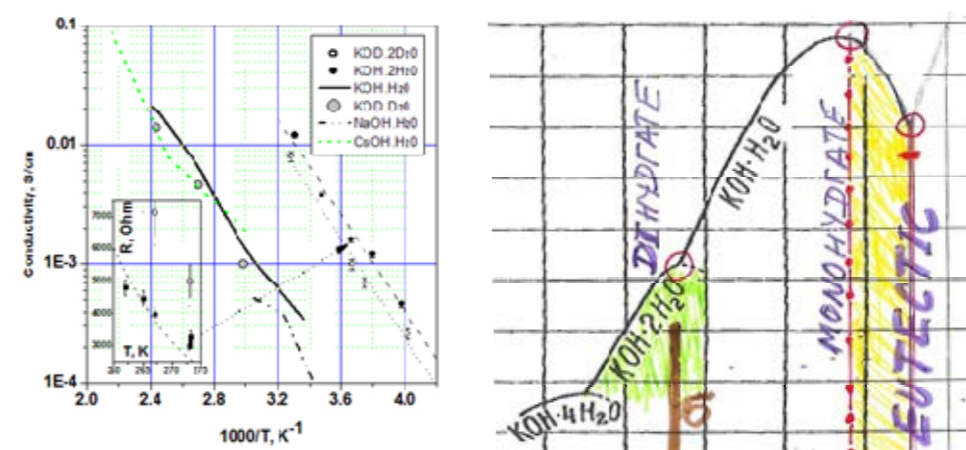


Figure 1. Conductivity of some hydrates of different alkaline metals. (Our collection)

Figure 2. Part of phase diagram $\text{KOH}\text{--}\text{H}_2\text{O}$ [11]. Three main points described in text.

Specific features of conductivity measurements. For determination of the electrical conductivity of crystalline hydrates, a version of dc measurements with an electrochemical cell of some types ‘(Ti, or Sn) $\text{KOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}|\text{C}$ ’ ($n = 0.5; 1; 2$) was developed. The EMF of them is approximately 1.15 V. Four-electrodes arrangements were used. Such cells can operate into an external ohmic load as rechargeable batteries for over 100 h, with a current output of up to 200 μA at 320–410 K for $n = 1$, and at 260–320 K for $n = 2$. **More important:** in such cells the electrolyte is not in direct contact with the outer medium. Cell on figure 3 seems primitive, but effective.

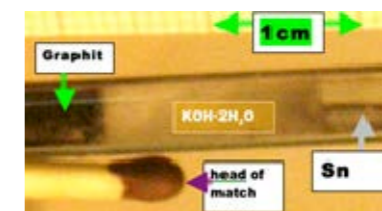


Figure 3. Glass tube at 300 K, left-graphite, middle-electrolyte, right Sn wire; 1.2 V.

The interest in complex hydroxide-based compounds stems from the possibility: 1) of these compounds to operate at close to room temperatures, 2) of their competitive protonic conductivity and 3) of electrochemical activity achievable *without the use of expensive catalysts*. 4) The low melting temperature of these compounds is suitable for the development of a variety of electrochemical devices, including modest-sized low-power supplies etc. [12-14]. 5) Physical and electrochemical properties of these materials are the object of the real intellect-intensive investigations to advance the electrochemistry of solid electrolytes not only in technologies, but also for basic researches.

Saying about proton conductivity of materials under our study and slightly advertising them we are omitting to prove the existence of namely charge and mass transfer at temperature under 250 K. The matter is that the experiment arrangement is not so simple to present it on half page of thesis. Moreover, more some of them must be discussed in wider circle. Therefore, we would like to present only two experimental facts concerning the mechanism of charge and mass transport below 220 K. On figure 4 one presented the temperature run of conductivity of mono- and dihydrate of KOH up to 200 K. Let us to highlight two features. First of all, there are no difference which could be related to isotopic effect ($H \leftrightarrow D$), contrary to results on figure 1 at temperature near 273 K ($1000/T > 3.7$). Secondly, there are the pictures characterized for the glass transitions at freezing the electrolyte. In spite of the similarity of electrochemical cells, like on figure 3, the similarity of curve's run could be related only for mono- and dihydrate KOH. It is may be explained by the leading role of phase transformations solid $KOH \cdot nH_2O$ according phase diagram on figure 2. In certain sense it would be considered as the role of hydrogen species in this electric properties.

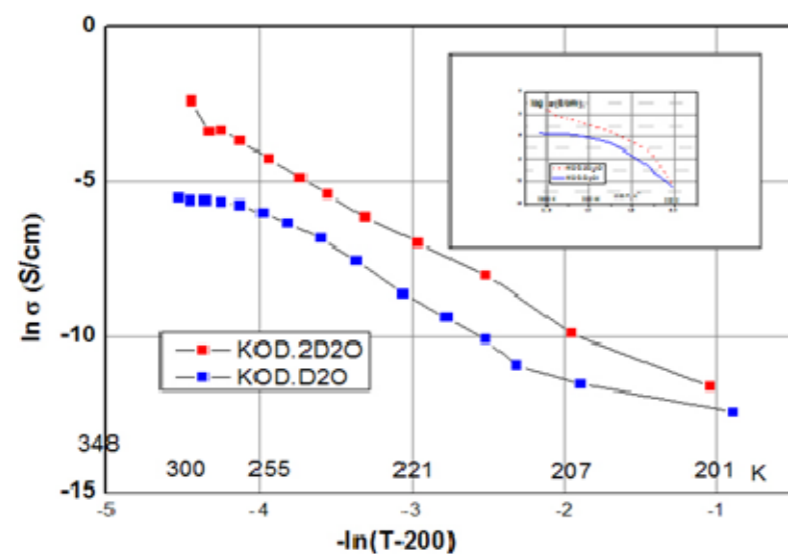


Figure 4. Special forms of 100%-Deuterated hydrates of KOH at different temperatures, to study the conductivity presented in ADF form with $\alpha \approx 0.33$.

In the course of these searches we have undertaken to search principal effect for mechanism of proton transfer in our materials, namely protonic Hall effect [13]. On

figure 5 it is presented experimental data which could be interpret as influence of switch on magnetic field perpendicular to total current.

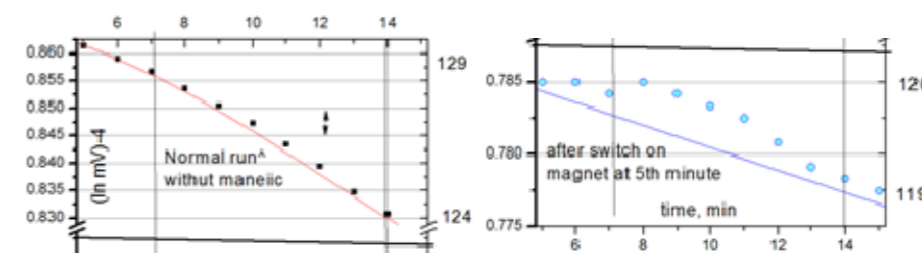


Figure 5. In special cells like on figure 3 was add two electrodes perpendicular current flow. The run of data shown on the left. After switching the magnetic field enough strong effect could be watch (blue points) on the right. Then after off at 8th minute could be watch the relax. Such effect repeated many times.

A totally different **conclusion** about the prospects in both basic and applied sciences evolves with respect to complex compounds based on alkali metal hydroxides. Two types of complication have been considered, namely, a purely chemical one, through formation of crystalline hydrates and a physico-chemical approach involving formation of eutectics. Materials of both types have been studied, and they demonstrated a high protonic conductivity ($>10^{-3}$ S/cm) at temperatures below 370 K, and the crystalline hydrates, down to room temperatures. This is essentially a new family of inorganic protonic conductors. Variation of their composition and texture appears to be a potentially promising approach for both basic science and as a contribution to new emerging technologies.

References

1. Stephen P.M.S, Howe A.T.// Solid State Ion. 1980. V.1. 5. P.461.
2. Baikov Yu.M.,// Sov. Electrochem.1982. V.18. 10. P.1256 (in English).
3. Haas K.H., Schindewolf U. // J. Solid State Chem. 1984. V.54. P. 342.
4. El'kin B.Sh.// Solid State Ion. 1990. V. 37. P. 139-145.
5. Spaeth M., Kreuer K.D. et al// Solid State Ion. 1997. V.97.P. 291.
6. Spaeth M., Kreuer K.D.,et al // J. Solid State Chem. 1999.V.148 .P. 169.
7. Baikov Yu.M.,// Solid State Ion. 2007. V.178. 10. P. 487.
8. Baikov Yu.M.// J. Power Sources 2009. V.183. 371.
9. V.M. Egorov et al// Phys. Solid St. 2009. V.51. P.33.
10. Baikov Yu.M.,// Solid State Ion. 2010. V.181. P. 545.
11. Gmelin// Handbook of Inorganic Chemistry 1963 . V.22. Kalium
12. Baikov Yu.M. Melekh B.T.et al. //Tech. Phys. Lett. 2010.V. 36. 5.P. 45
13. Nikulin E.I. et al// Phys. Solid State .2014. V. 56. 5. 1095
14. Baikov Yu.M. et al//Tech.Phys.Let// 2014 . V.40. 6 .P.557-560

INTERMEDIATE TEMPERATURE PROTON CONDUCTORS BASED ON CESIUM DIHYDROPHOSPHATE

V.G. Ponomareva^{1,2*}

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University

*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

The family of acid salts of alkali metals $M_nH_m(XO_4)_p$, where (M = Cs, Rb, K, Na, Li, NH₄; A = S, Se, As, P) presents one of the numerous groups of related crystal with high superprotonic conductivity $\sigma = 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ in superionic phase with a low activation energy $E_a = 0.2 - 0.4 \text{ eV}$. These electrolytes are characterized by a selective proton transport and very low electronic conductivity. The compounds of this family are divided into three groups of superprotonic salts with the general formula $MHAO_4$, $M_3H(AO_4)_2$ and MH_2RO_4 .

Intermediate temperature proton membranes are one of the most promising for the development of hydrogen energy and the creation of electrochemical devices. Among the family of acid salts CsH_2PO_4 , possessing the higher superprotonic conductivity, is more perspective proton membrane for intermediate temperature fuel cells (FCs) of new generation and is studied intensively today. The considerable progress has been made in improving of the electrochemical characteristics of FCs based on CsH_2PO_4 membranes from 2005 due to a reduction in the membrane thickness and the technology of fuel cells [1-3]. The specific power and the current density of the hydrogen fuel cell with CsH_2PO_4 membranes reach $\sim 460 \text{ mW/cm}^2$ and 2 A/cm^2 respectively at 250°C under 30 mol% of water vapor [4]. FCs show great tolerance to CO, H₂S, NH₃, C₃H₈, CH₄, it allows the use of gases without additional purification [4,5].

The phase transitions and poorly conducting low temperature phases stimulate researches of the salt modification to increase the conductivity at low temperatures and stabilization of high-conductivity phase of CsH_2PO_4 at the lower partial pressures.

Various methods of modification, such as heterogeneous doping, and homogeneous substitution in the anion and cation sublattice significantly alter the properties of the CsH_2PO_4 to smooth out the superionic phase transition with the increase of low temperature phase conductivity. Composite solid proton electrolytes are considered as a new class of proton conductors with increased mechanical strength and high conductivity, which exceeds by several orders of magnitude for the original salt due to a change in its structural and thermodynamic properties. The mechanism of formation and conductivity for composites has been regarded [5-7]. By optimizing the surface interaction of the salt with the matrix the composites with high conductivity at $180 - 210^\circ\text{C}$ and low relative humidity were obtained [8].

The other important way was stabilization of CsH_2PO_4 in superionic phase at the lower partial pressures by creating composites based on matrix with high water sorption and retention at intermediate temperatures [9]. The investigation of the new

types of composite $(1-x)CsH_2PO_4-xA$ electrolytes, where A = SrZrO₃ and SnP₂O₇ with different compositions, $x=0.1-0.8$, was carried out. The high water retention at relatively high temperatures of the matrix was shown to be important for the improvement of thermal stability of CsH_2PO_4 in superionic state at the lower water partial pressure. The microstructure, phase composition, electrotransport and thermal properties were investigated firstly in a wide range of compositions at different water vapor partial pressures. The proton composites were shown to have significant thermal stability and conductivity $\sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ during a long term storage at the significantly lower water partial pressure ($\sim 12 \text{ mol } \%$) in comparison with an individual CsH_2PO_4 . The substantial effect of the heterogeneous matrix with high water retention SrZrO₃ or SnP₂O₇ on the stability of CsH_2PO_4 in superionic phase at $230 - 260^\circ\text{C}$ in $(1-x)CsH_2PO_4-xSnP_2O_7$ and $(1-x)CsH_2PO_4-xSrZrO_3$ nanocomposites has been detected firstly that is extremely important for creating intermediate-temperature proton membrane for the fuel cells.

At the same time, the significant results can be obtained with homogeneous substitution, as well as its combination with heterogeneous substitution. Thus, the substitution of $H_2PO_4^-$ by small additives of hydrogen sulphate-ions in CsH_2PO_4 results in the stabilization of the superionic high-temperature phase at room temperature with the disappearance of the superionic phase transition [10]. The data on creating and studying new electrolytes of this family are considered, a mechanism of their formation and proton conductivity are regarded.

The detailed study of the phase composition, the thermal stability and electrotransport properties in the $(1-x)CsH_2PO_4-xCs_2HPO_4 \cdot yH_2O$ with different composition was of particular interest and has been carried out firstly. The new phase $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$ was founded and its crystal structure was determined firstly along with the thermodynamic properties and proton conductivity. The high conductive composite electrolytes were found in the $(1-x)CsH_2PO_4-xCs_2HPO_4$ system.

The work was partially supported by SB RAS project.

References

1. Uda T., Boysen D.A., Chisholm C.R.I., Haile S.M. // *Electrochem. and Solid State Letters*, 2006, V.9, P. A261.
2. Boysen D.A., Uda T., Chisholm C.R.I., Haile S.M. // *Science*, 2004, V. 303, P. 68.
3. Uda T., Haile S.M. // *Electrochem. and Solid – State Letters*, 2005, V. 8 (5), P. A245.
4. Chisholm C.R.I., Boysen D.A., Papandrew A.B., et.al. // *Electrochem. Society Interface*, 2009, V.18, P. 53.
5. Burgina E.B., Ponomareva V.G., Baltahinov V.P., et al. // *J. Structur. Chemistry*, 2005, V. 46 (4), P. 630.
6. Shigeoka H., Otomo J., Wen C., Ogura M., Takahashi H. // *J. Electrochem. Soc.*, 2004, V. 151. P. J 76.

7. Chan W.K., Haverkate L. A., Borghols W.J.H., et.al // *Advanced Funct. Materials*, 2011, V.21. P. 1364.
8. Ponomareva V.G., Shutova E.S., // *Russ. J. Inorg. materials* 2014, T.50(10) P.1770 C.1056.
9. G. V. Lavrova, E. S. Shutova, V. G. Ponomareva, and L. A. Dunyushkina // *Russ. J. Electrochem.* 2013, V.49(7). P. 718
10. Ponomareva V.G., I.N. Bagryantseva et.al. // *Inorg. materials*, 2014, V.50 (7) P.882.

УДК 541.133

PROTON CONDUCTIVITY AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - \text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

V.G. Ponomareva^{1,2*}, I.N. Bagryantseva^{1,2}

¹Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*e-mail: ponomareva@solid.nsc.ru

CsH_2PO_4 is one of the high conductive compounds in the family of solid acids of alkali metals $\text{M}_n\text{H}_m(\text{AO}_4)_p$, where $\text{M} = \text{Cs, Rb, K, Na, Li, NH}_4$; $\text{A} = \text{S, Se, As, P}$ to be used as a proton membrane in intermediate temperature fuel cells. Its proton conductivity is $6 \cdot 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ in superionic phase. The conductivity of CsH_2PO_4 in the low temperature phase (LT) ($\text{P2}_1/\text{m}$) is less than $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [1]. Homogeneous doping of CsH_2PO_4 by anions and cations improves usually electro transport properties of LT phase due to a formation of disordered solid solutions or stabilization of superionic phase at the lower temperatures [2,3]. The structural properties and proton conductivity of $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ where $\text{M} = \text{Rb, K, Na}$, were investigated in details. The solid solutions isostructural to CsH_2PO_4 were formed with decreasing unit cell parameters [3,4]. The region of existence of $\text{Cs}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ solid solutions depends markedly on the size of substituting cation. A wide range of $\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ solid solutions up to $x=0-0.9$ was shown to exist; $\text{Cs}_{1-x}\text{K}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ solid solutions were found at $x=0-0.3$ and at $x=0-0.2$ for Na^+ substituting cations. The isovalent substitution in CsH_2PO_4 was not investigated earlier and is of scientific interest as the disordered systems. Besides the proton conductivity of initial component $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ wasn't studied also.

The work was directed to the investigation of electrotransport, structural, thermodynamic properties of $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ system in wide range of compositions, $x=0-0.4$, and to the study of proton conductivity of $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

$\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ were synthesized by prolong mechanical mixing of the stoichiometric quantities of CsH_2PO_4 and $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ and following heating $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ single crystals were synthesized from aqueous solutions. The investigation was carried out using IR and impedance spectroscopies and XRD, DSC, TGA analysis.

$\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ single crystals were analyzed in detail by impedance spectroscopy. The measurements of the proton conductivity have been realized in different atmospheres (nitrogen, argon, air $\text{RH}=10\%$) and showed the significant effect of adsorbed water at $30-160^\circ\text{C}$. The anisotropy of proton conductivity was found in $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, which is caused by peculiar structural features of the salt: the presence of corrugated sheets of phosphate tetrahedra lying in the ac plane alternating with Ba^{2+} cations. The higher values of proton conductivity ($4 \cdot 10^{-9} - 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ S/cm}$ at $60-160^\circ\text{C}$) were observed along the [100] crystallographic direction in comparison with [010]. The energy of activation of proton conductivity for $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0.8 eV was determined.

The X-ray diffraction data of $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ shown the formation of solid solutions isostructural to CsH_2PO_4 ($P2_1/m$) at $x=0.03-0.1$ with small decrease of unit cell parameters. The reflexes of substituted CsH_2PO_4 are broadened and decreased in intensity. The proton conductivity of $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ increases more than three orders of magnitude in the low temperature phase and the superionic phase transition practically disappears with x . In contrast to substitution of monovalent cation, heterovalent substitution of CsH_2PO_4 includes the formation of Cs^+ vacancies in CsH_2PO_4 . The conductivity in superionic phase doesn't change up to $x=0.2$. The stability of high conductivity has been verified at high temperatures for the long term storage at the low relative humidity, $\text{RH}=10\%$. A mechanism of conductivity improvement includes the formation of Cs vacancies during heterovalent replacement which lead to phosphate tetrahedra reorientation and structural disordering of the salt up to its amorphization with x increase with weakening of hydrogen bond network. Significant changes of $\text{Cs}_{1-2x}\text{Ba}_x\text{H}_2\text{PO}_4$ thermal properties were revealed, which were in accordance with structural and transport characteristics.

With the growth of Ba^{2+} mole fraction, $x>0.10$ the solid solutions are not observed; the reflexes of $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ are appeared and two phases coexist, forming a composite system based on related salts. The heterophase high-conductivity systems was revealed in the range $x = 0.15-0.4$ with the maximum conductivity values at $x=0.1-0.2$. Superionic phase transition disappears with x increase. The further proton conductivity increasing takes place up to $x=0.25$ while the initial salts have the extremely low conductivity values (see figure). The mechanism of proton transport for $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4-x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ system in wide range of $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ is discussed. The high conductivity at $x>0.1$ deals with the formation of composite electrolytes based on related salts where the protons of water molecules adsorbed on the grain boundaries participate in the proton transport.

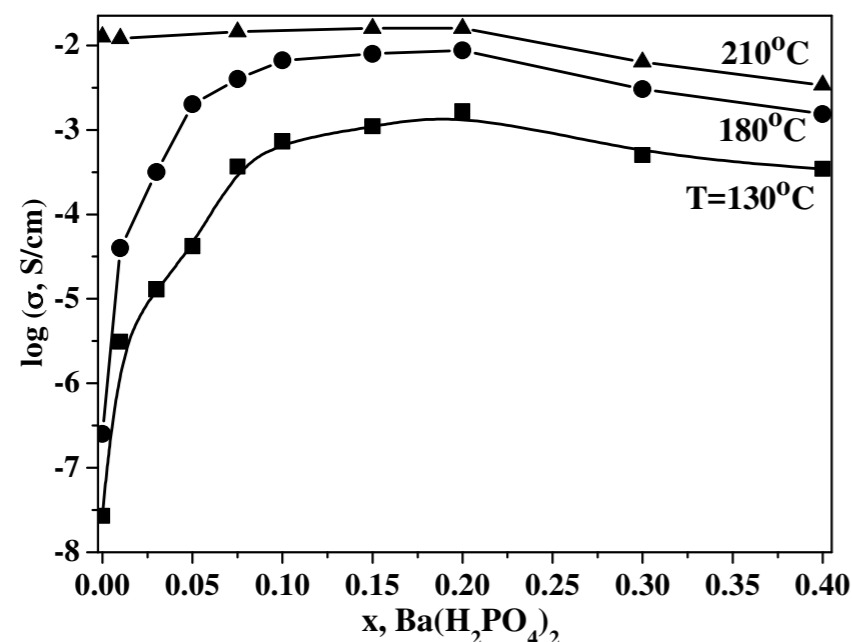


Figure. Isotherm of conductivity of $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ at different x values.

The formation of composite systems with the optimal x values at 0.15-0.2 with the high proton conductivity $\sim 10^{-2}$ S/cm, chemically stable at a temperature of $\sim 200-210^\circ\text{C}$ in an atmosphere with low humidity was determined. It creates perspectives for the development of new functional highly conductive proton membranes for medium-temperature electrochemical devices.

The work was carried out with a partial financial support from the grant of RFBR n 15-08-08961

References

1. Baranov A.I., Shuvalov L.A., Shchagina N.M. // *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1982. -V. 36 (288). -P. 381.
2. Ponomareva V.G., Martsinkevich V.V., Chesalov Y.A. // *Russ. J. Electrochem.* - 2011. -V. 47. - P. 645.
3. Ponomareva V.G., Bagryantseva I.N., Lavrova G.V., Moroz N.K. // *Inorganic Materials.* 2014. -V. 50. - P. 716.
4. Martsinkevich V.V., Ponomareva V.G. // *Solid State Ionics* 2012. -V.225. - P. 236.

STRUCTURAL RELAXATION IN THE ACTIVATED MOLTEN CHLORIDE ELECTROLYTES OF POLYVALENT METALS

O.M. Shabanov*, S.I. Suleymanov, L.A. Kazieva, F.O. Ismailova

Dagestan State University, Makhachkala, Russian Federation

*e-mail: shabanov-osman@rambler.ru

The structure of equilibrium molten electrolytes, the nature and distribution of structural species in them determine their physicochemical properties, the mechanisms and kinetic pathways that decrease energetic efficiency of metals production technologies. Energy efficiency of electrochemical technologies depends on the Ohm and Faraday voltage drops. These main two factors are dependent on the structure of the molten electrolyte (ME), the nature and distribution their structural units. Electrochemical parameters are defined in the stationary conditions of unperturbed or weakly perturbed state of the ME. Meanwhile, these parameters can be changed, and sometimes considerably, in a favorable direction, if to convert the system into a non-equilibrium state under the influence of external forces. One way to achieve this is to impact on the molten system by short electrical pulses of high energy causing the simplifying their structure. The stimulated dissociation of complex ions can be manifested in the increase of the electrical conductivity and the electrolysis current, reducing decomposition potential of the salts, changes in the spectra of the melts. These changes could provide the intensification of the electrochemical technologies process. We have established the regularity in dependence of conductivity of molten salts on electric field strength (EFS) by analyzing the waveforms of pulsed (μs) discharges in them (Wien effect) [1].

After completion of high-voltage pulsed discharges in ME, their low-voltage conductivity (measured by a conventional AC bridge) turns out to be increased, the electrochemical potentials of the metals turn out to be more positive [2], while the characteristic peaks of Raman spectra almost disappear [3], i.e., the “memory” effect is observed in them, which is expressed as «activation» of the melts. In this report we present some results in studying the phenomenon of molten electrolytes activation followed by a prolonged structural relaxation in a non-equilibrium state.

The activation degree is expressed as $\frac{\Delta\chi}{\chi_0} = \frac{\chi_\tau - \chi_0}{\chi_0}$, where χ_0 is the initial (low-voltage) conductivity and χ_τ is the low-voltage conductivity at time $\tau=0$ after the end of a high-voltage pulse. The activation degree of conductivity also rises with increasing number of pulses and their voltage amplitude, and tends to the saturation. In figure 1 these dependences are presented for $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ and $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$, as examples. Similar results were obtained for other compositions of molten mixtures $\text{MCl}_n\text{-KCl}$ ($M=\text{Mg, La, Ce, Nd}$) and at different temperatures. The activated molten electrolytes are in the non-equilibrium state with the increased conductivity.

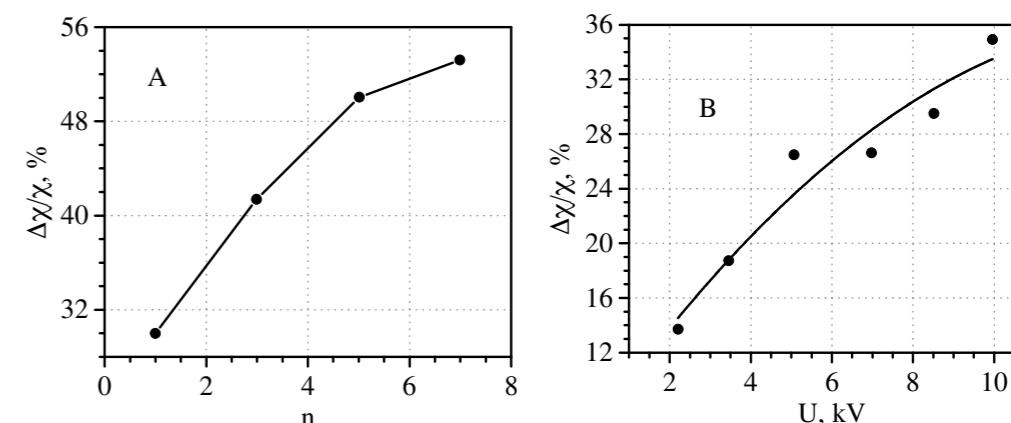


Figure 1. A) Dependence of relative increase in conductivity $\Delta\chi/\chi_0$ of the molten mixture $0.2\text{MgCl}_2\text{-}0.8\text{KCl}$ on the number of activating pulses in series with the voltage amplitude of 8.5 kV at 1000 K; B) dependence of $\Delta\chi/\chi_0$ on the voltage amplitude of activating single pulses for the molten mixture $\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$, $T=1000\text{K}$.

These systems tend to the equilibrium state with the restoration of the equilibrium values of the electrical conductivity at unchanged temperature; in these systems the relaxation processes take place. The figures below show some examples of the relaxation curves in the form of a change in $\Delta\chi/\chi_0$ in time after the completion of activating pulses in chloride electrolytes $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$, $\text{LaCl}_3\text{-KCl}$ and $\text{NdCl}_3\text{-KCl}$.

The activation of molten electrolytes is followed by the recombination of complex ions during prolonged relaxation processes in them. The increased conductivity of activated molten electrolytes decreases with the time and tends to the initial (equilibrium) values, the relaxation of conductivity occurs in multi-step and oscillatory regime, the duration of relaxation is up to 5-10 minutes.

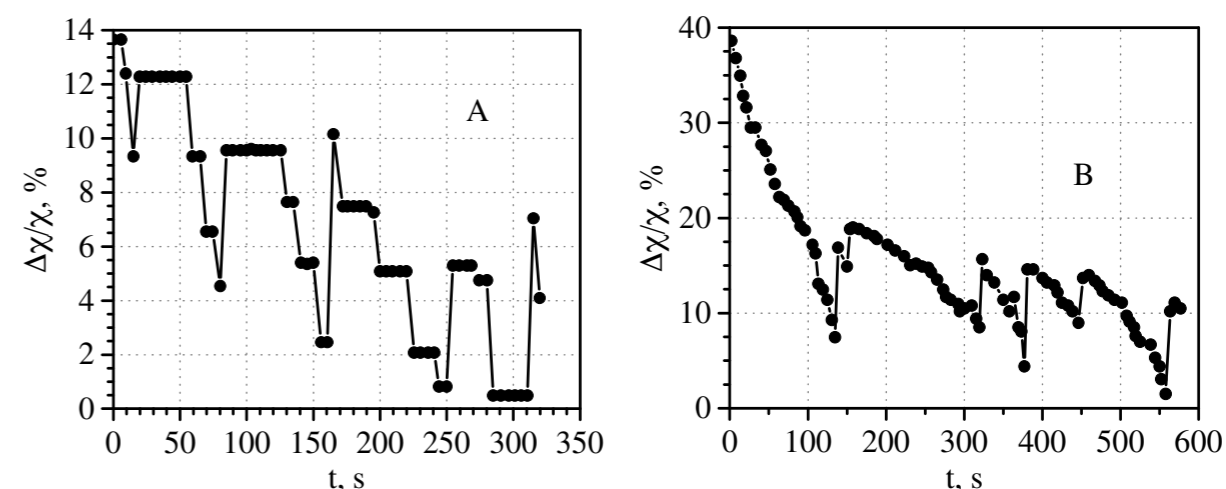


Figure 2. Change of relative values $\Delta\chi/\chi_0$ in time for the molten mixture $0.2\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ activated a) by one pulse of voltage amplitude 2.2 kV and b) by 3 pulses of voltage amplitude 10kV.

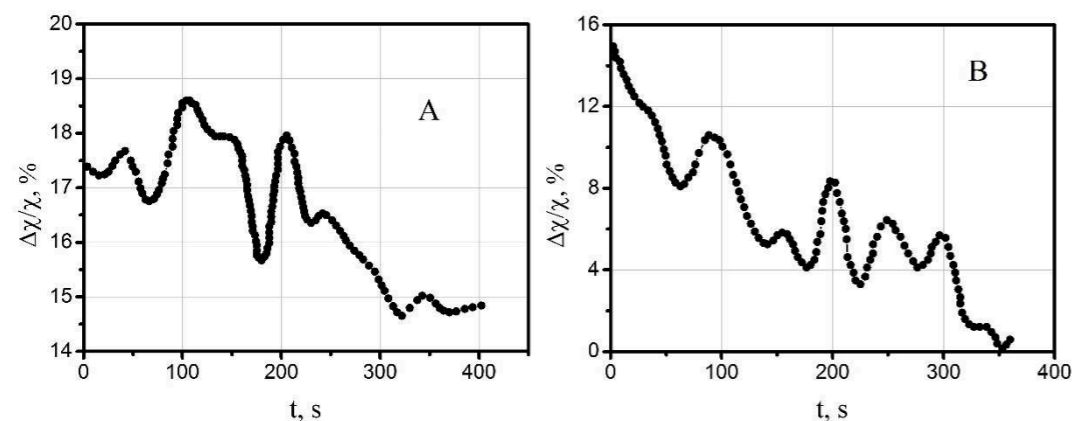


Figure 3. Change of the relative values $\Delta\chi/\chi_0$, % in time in the molten mixtures $\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ (a) and $\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$ (b) activated by single pulses of the voltage amplitude 6 kV at 1000 K.

The multi-step nature of the relaxation processes indicates the recombination of a variety of structural units-complex ions $[\text{MCl}_n]^{z-n}$, the content of which in mixtures reaches up to 80% and they become more stable [4]. Performing a Fourier analysis of the time series for the relaxation in non-equilibrium molten electrolytes leads to the conclusion about realization of a quasi-periodic regime of oscillation and about deterministic chaos.

The results above allow expecting that the potentials of decomposition of metals chlorides in non-equilibrium state would be less than in «equilibrium» state metal chlorides in non-equilibrium state would be less than in «equilibrium» state. To obtain such experimental data, we investigated the potential-current dependence of the magnesium, aluminum, and cesium chlorides electrolyze. Derived from this dependence the values of the decomposition potentials of MgCl_2 and CeCl_3 in non-perturbed melts were found equal to 2.73 V and 2.1 V, respectively, in good agreement with the literature. After exposure to the molten electrolyte of 10 pulses with voltage amplitude of 6 kV, electrolyze current is increased by more than 20%, while the electrolysis voltage was maintained equal to initial (points 1-2).

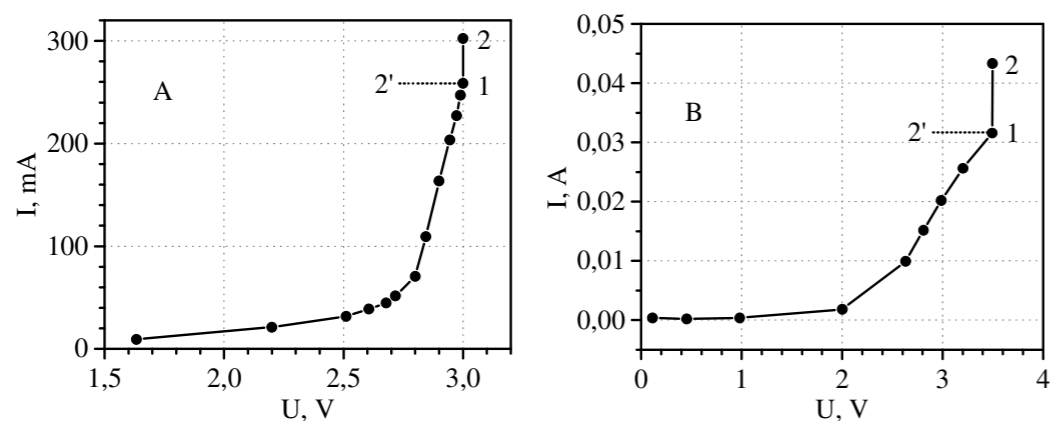


Figure 4. Linear sweep voltammograms in $\text{MgCl}_2\text{-NaCl-KCl}$ (a) and NaCl-KCl-CeCl_3 (b).

While maintaining the same initial value of the electrolysis current, the voltage on the cell is correspondingly reduced (points 1'-2'). A similar analysis was performed and similar results have been found for the electrolysis of aluminum and neodymium chloride electrolytes. The degree of electrolyze intensification rises with increasing number of pulses and their voltage amplitude, and tends to the saturation.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research project № 15-08-00559A.

Reference

1. Shabanov O.M., Gadzhiev S.M., Magomedova A.O., Dzhamalova S.A. // J. Chem. Phys. Letters. 2003. V. 380. P. 352-358.
2. Shabanov O.M., Ismailova F.O., Maksumova D.G., et al. // Russian J. Electrochem. 2006. V. 42. P. 986-989.
3. Shabanov O.M., Kachaev P.T., Suleymanov S.I. // Advanc. Mater. Research. 2013. V. 718-720. P. 146-152.
4. Sakai K., Nakamura T., Umesaki N., Iwamoto N. // Phys. and Chem. Liq. 1984. Vol. 14. P. 67-73.

LOW TEMPERATURE CATALYTIC STEAM CONVERSION OF LIGHT HYDROCARBONS INTO METHANE-RICH GAS MIXTURES FOR POWER PLANT FEEDING APPLICATIONS

P.V. Snytnikov^{1,2,3*}, S.I. Uskov^{1,2}, D.I. Potemkin^{1,2}, V.D. Belyaev^{1,2,3},
V.A. Kirillov^{1,2,3}, V.A. Sobyenin¹

¹Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

³"UNICAT" Ltd., Novosibirsk, Russia

*e-mail: pvsnyt@catalysis.ru

Processing and utilization of associated petroleum gas (APG) is one of the key tasks ensuring the progress of gas-and-oil producing industry in the north regions of Russia and new oil-field territories of Arctic shelf. APG is a high-caloric gas of variable composition consisting of methane, ethane, LPG, nitrogen, carbon dioxide. Because of relatively high content of non-methane fraction, APG could not be pumped directly into gas pipelines or used as a mono-fuel for power generation. Since oil fields in Russian North and Arctic shelf locates far away from industrial centers and cities where construction of transportation infrastructure comes highly expensive, the APG utilization approaches are focused mainly on generation of electric power, which can be used both for local needs and transported for long distances. Direct use of APG as a mono-fuel for power generation (gas engines, gas turbines) is limited by low methane content, unstable gas composition and high coking risk that decreases service life and causes engine damage. Direct use of APG as a fuel for solid oxide fuel cell (SOFC) is also problematic. To overcome these problems, it is proposed to perform preliminary catalytic steam reforming of APG hydrocarbon components [1-4] to produce methane-hydrogen mixture, which can be used for different power generation applications, figure 1.

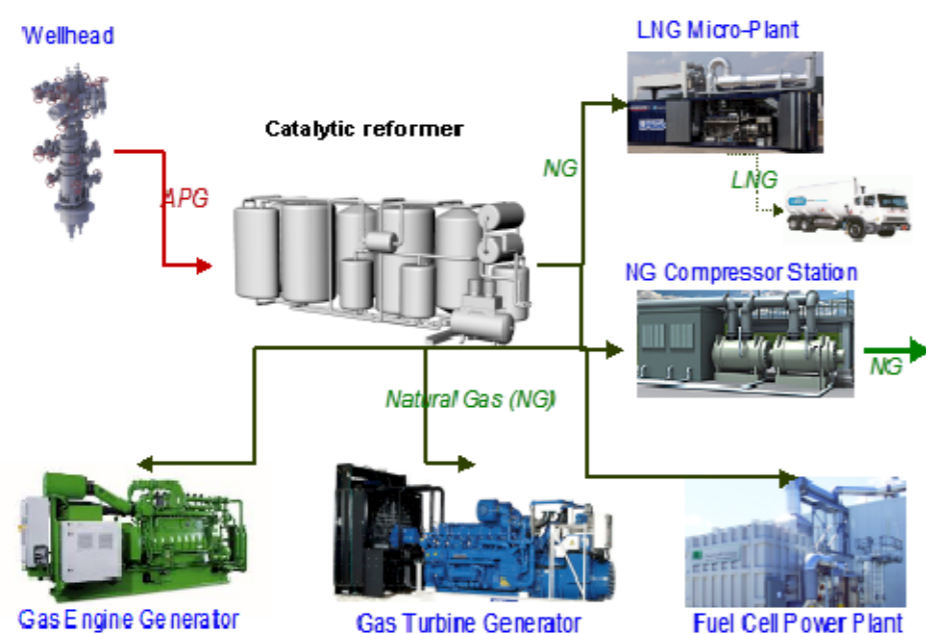


Figure 1. Applications of APG catalytic reformer.

Laboratory and small pilot scale studies of the reaction of steam reforming of light hydrocarbons into methane-hydrogen mixture were performed. Ni- and Ru-containing systems were studied as the catalysts. A prototype catalytic converter capable of 10 m³ APG /h was developed and tested using real APG. Conversion of LPG fraction and ethane was more than 95-99% during converter testing at 330°C. Increasing reaction temperature leads to increasing H₂ and CO contents in reaction mixture with complete conversion of LPG and ethane fraction. Both initial and reformed APG were used for fuelling a power plant on the base of gas internal combustion engine MTES-30 (nominal power 36 kW). In case of initial APG fuelling, electric power of the plant decreased by 8 kW (power loss ~22%), exhaust gas contained black smoke. When the power plant was fuelled by methane-hydrogen mixture produced by APG catalytic reforming, the engine power increased by 21% and attained the nominal value; the engine showed excellent dynamic and temperature characteristics, stably supported crank rotation frequency.

Full size study of the reaction of steam reforming of light hydrocarbons into methane-hydrogen mixture was developed at Kropivinskoe oilfield (Gazpromneft'-Vostok Co., Tomsk) [5]. Industrial size propotype capable for APG conversion of 300 m³/h was developed and investigated (Figure 1).



Figure 2. Full size prototype of APG conversion unit.

The benchmark test, pilot-scale and pre-commercial experimental studies and the results of mathematical modeling clearly demonstrate that the proposed technology is promising for APG processing into fuel gas that is similar in characteristics to commercial natural gas. Depending on the C₂₊ content of APG, the process results in a considerable increase in the volume of the fuel mixture. It is believed that, at present, there is no other commercially reasonable technical solution

intended for small and low-pressure oilfields and aimed at obtaining a gas fuel for local autonomous energy production including usage of SOFC technology

References

1. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Amosov Yu.I., Belyaev V.D., Kireenkov V.V., Kuzin N.A., Vernikovskaya M.V., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. // Fuel. 2013. V. 108. P. 282-291.
2. Zyryanova M. M., Badmaev S. D., Belyaev V. D., Amosov Yu. I., Snytnikov P. V., Kirillov V. A., Sobyenin V. A. // Catalysis in Industry. 2013. V. 5. P. 312–317.
3. Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Shigarov A.B., Belyaev V.D., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. // Fuel. 2014. V.135:76-82.
4. Uskov S.I., Enikeeva L.V., Potemkin D.I., Belyaev V.D., Snytnikov P.V., Gubaidullin I.M., Kirillov V.A., Sobyenin V.A. // Catalysis in Industry. 2017. 17. P.11-17.
5. Kirillov V.A., Amosov Y.I., Shigarov A.B., Kuzin N.A., Kireenkov V.V., Parmon V.N., Aristovich Yu.V., Gritsay M.A., Svetov A.A. // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. P. 12-26.

УДК 541.13

NONARRHENIUS BEHAVIOR OF CERTAIN SOLID PROTONIC CONDUCTORS AT 200–420 K: COMPOUNDS OF ACIDIC SALT, HYDRATES OF POTASSIUM HYDROXIDE, INDIVIDUAL ALKALI

H. Takahashi^{1*}, Yu.M. Baikov², E.I. Nikulin²

¹Institute of Quantum Beam Science, Grad.School, Ibaraki University, Japan

²Ioffe Institute, Sankt-Petersburg, Russian Federation

*e-mail: haruyuki.takahashi.ssilab@vc.ibaraki.ac.jp

Solid ionic conductors which are arousing presently an ever increasing interest in connection with progress in the development of both electrochemical methods of energy conversion and storage and other related electrochemical devices, have become a subject of active research for basic sciences and application area alike. Significantly, these materials should not only have a high ionicity, but be electrochemically activity as well, i.e. be capable of supporting operation in heterogeneous systems of the type of electrode–electrolyte–electrode. Modifications of available materials by way of complicating their composition and structure is considered presently an efficient intellectual approach. Following them we are considering certain representatives of three families of solid inorganic protonic conductors. Contrary to high temperature perovskites ceramic, in which hydrogen is “guest”, our attention is concentrated on inorganic materials, in which hydrogen is the part of “host”, first of all anions. But there is subtle difference between hydrogen containing anions, depended on “small” numbers circumstances: hydroxide ion is sooner keeper of basicity contrary to acidic ion. Besides of these fundamental aspects there is the special aspect due to the role of water molecules, which are not only in surrounding atmosphere, but also as the structural component of hydrates of both acidic salts and hydroxides. It is very interesting from both applied and basic point of view. The matter is that the amphoteric properties of water molecules sufficiently change the level of acidic-basic properties, which, according to widely spread idea, responsible namely for proton migration randomly as well as under the electric and/or chemical potential gradient. Therefore, for further discussion it is useful to consider separately the individual compounds, even like solid compound $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ or solid eutectic $\text{KOH}+\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, and hydrates of individual hydroxides. Of course, here authors do not claim to discuss various sides of such distinguished event as proton transport. We are simply trying to attract the attention of “protonic community” to seeming enough not important the deviation from Arrhenius –type dependence “ physico-chemical properties – temperature”. The matter is that the high-temperature phase of protonic conductors is characterized, as a rules, enough small E_{act} from linear curve $\ln(\sigma T)$ vs T^{-1} . Such simple curve is sufficient from applied (technological) point of view. However, it is not enough for intellectual treatment of available experimental data at the search of advanced materials.

To illustrate one's point of view by examples let us consider some our data relating to three different families of inorganic proton conductors studied in Ibaraki University (Japan) and Ioffe Institute (Russian Federation).

Hereafter the superprotonic phase of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ is abbreviated to HT phase. The characteristic feature of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ is that the HT phase is readily supercooled as a metastable state at room temperature [1]. Takeya et al. have investigated the stability of the supercooled state of HT phase [2]. They have proved that the phase is stable at room temperature for a few days under a dry atmosphere. The $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ enables us to examine the structural and the dynamical properties of the HT phase in wide temperature range. So it is considered to be a model material for investigating the superprotonic conduction mechanism in the solid acids. Takahashi et al [3] (Figure1) investigated the temperature change of the structure and the proton conduction for the HT phase of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ in order to elucidate the nature of the superprotonic conduction in inorganic solid acids.

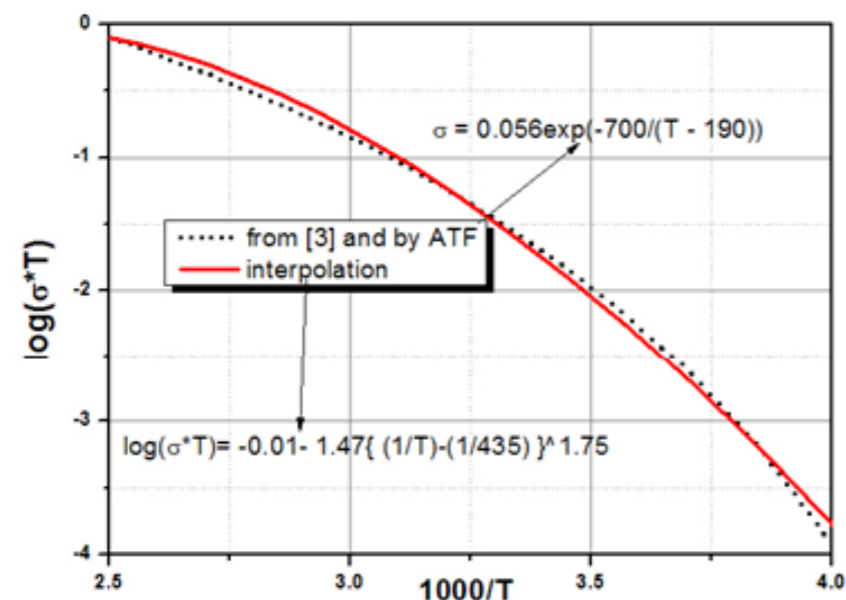


Figure 1. Different types of the presentation the same data from [3] on the conductivity of $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ vs temperature: Vogel-Tamman- Fulcher (black dot curve) and traditional approach for physics of unordered system (red line).

Inorganic solid bases were discovered as protonic conductors historically simultaneously (1981-1982 years) with acidic salts. But because of any applied requirements solid alkali metal hydroxides (Li, Na, K, Cs, Rb) have not retained in concurrent run. Although they became a subject of interest in the field of ionic conductors of solids more than 40 years ago. As an impetus to this, served successful application of $\text{KOH}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ as a molten electrolyte for use in fuel cells in spacecraft[4]. In the ensuing ~20 years (1980–2000), the number of publications dealing with the conductivity of alkali metal hydroxides has hardly risen over two dozens [5,6]. This should be attributed primarily to the pessimistic conclusions inferred from assessment of the potential application of these compounds, which were based on the interaction with the ambient medium. (As a joke: *It is impossible to keep KOH in hip pocket together with money*). However, these aspects are outside the scope of this presentation. The special team from Ioffe Institute has started also from molten eutectic NaOH-KOH as liquid phase of countercurrent technological columns.

Namely then the high proton mobility was observed not only in molten, but also in high-temperature solid phase [7].

In the recent ten years it has turned out, however, that chemical and structural complication of hydroxides based on NaOH , KOH , and H_2O gives rise to development of materials which have a high protonic conductivity and retain electrochemical activity in the 400–250 K temperature region. This is the feature of considerable potential [9, 10]. These results provided a driving force to a broad spectrum of basic studies. The attention is focused primarily on a comparative study of protonic conductivity and self-diffusion of hydrogen species in the crystalline hydrates and eutectics by isotopic method and aiming to possibly low temperature.

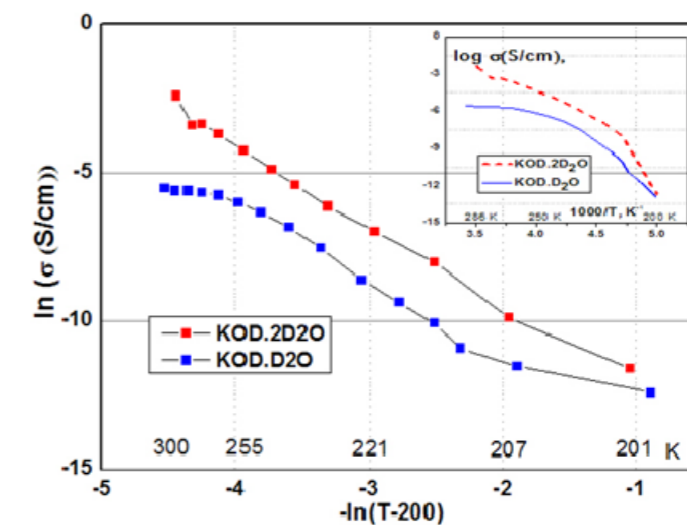


Figure 2. Special presentation the data on the conductivity of crystalline hydrates of potassium hydroxide in the form as well monohydrate as dihydrate of deuterated compounds. Isotopic effect is not discussed here. In insert: the more frequently used presentation are shown in the framework of this theses. Ln-ln mastab allows to indicate the power law parameter.

Saying about proton conductivity of materials under our study and slightly advertising them we are omitting to prove the existence of namely charge and mass transfer at temperature under 250 K. The matter is that the experiment arrangement is not so simple to present it on half page of thesis. Moreover, more some of them must be discussed in wider circle. Therefore we would like to present only two experimental facts concerning the mechanism of charge and mass transport below 220 K. These two families on which our attention is focused above are not individual NaOH and KOH as solid hydroxide, but on their derivatives as well obtained by variation of the chemical composition, structure, and texture. Complication of the composition and texture is reached through formation, accordingly, of the corresponding crystalline hydrates and eutectic mixtures. The impressive differences in the character and magnitude of the conductivity observed in the new products are both of pure basic and distinctly applied interest.

In the framework of announced topic in the title the next two pictures relates to sooner fundamental problem of protonic transport in solids. Nevertheless, these data

allows to do some general conclusion that PROTON TRANSPORT is now not understand fully. The necessary explanation is in figure captions.

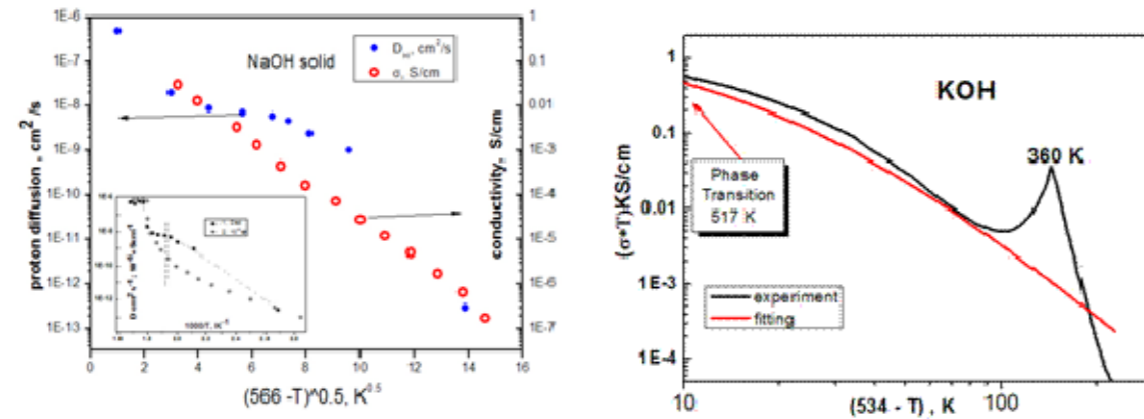


Figure 3 (left) and **Figure 4** (right) show different forms of the presentation of the conductivity in solid individual hydroxides (NaOH left, KOH right) at temperature below approximately 500 K, i.d. phase transformations into superionic states [8,11].

For both materials there are remarkable deviation from simple Arrenius's form and possible using presentation based on physical theories on disordered materials. For NaOH there is couple of interesting phenomena:

- 1) evident difference Arrenius's law (insert) and power law and
- 2) different temperature run of conductivity (red circles) and self - diffusion of proton measured by isotopic method (blue points).

The same difference take place for KOH, (but not shown here). For KOH is most interesting the strong peaks at 360 K [11] accompanied by slow relaxation of another physico-chemical properties.

References

1. Cyisholm C.R.I., Haile, S.M. //Solid State Ionics. 2000. V.136-137. P. 229.
2. Takeys S., Hayashi S.V., Fuijihisa H., Honda K. // Solid State Ionics. 2006. V.177. P. 483.
3. Takahashi H., Suzzuki Y., Sakuma T. // Solid State Ionics. 2016. V. 285. P. 155.
4. Stephen P.M.S., Howe A.T. // Solid State Ion. 1. (5). 1980. 461.
- 5 El'kin B. Sh. // Solid State Ion. 1990. V. 37. P. 139-145.
6. Spaeth M., Kreuer K.D., Maier J. // J. Solid State Chem. 1999.V.148 .P. 169.
7. Baikov Yu.M. // J. Power Sources. 2009. V.183. P. 371.
8. Baikov Yu.M. // Solid State Ion. 2012. V.208. P. 17-24.
9. Baikov Yu.M., Melekh B.T., Korkin I.V. // Tech. Phys. Lett. 2010. V. 36. (5). P. 45.
10. Nikulin E.I., Baikov Yu.M. // Phys. Solid State. 2014. V. 56. 5. 1095.
11. <http://www.solidionic.com>.

DENSITY OF ELECTROCATALYTIC CENTERS ON ELECTRODES WITH NiO, Co₃O₄ AND NiCo₂O₄ COATINGS

A.A. Trofimov*, V.M. Rudoi, T.S. Kuloshvili, D.Y. Frolova
 Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,
 Ekaterinburg, Russia
 *e-mail: 1497535@gmail.com

Using of oxygen from ambient atmosphere as one of the reagents in metal-air current sources theoretically opens the possibility of a significant increase in their energy capacity. To obtain high efficiency when discharging such current sources at the cathode, there must be a 4-electron oxygen reduction reaction, which can be obtained in the form of a total equation:



Implementation of an oxygen electrode with a low overpotential is possible when using the phenomenon of electrocatalysis. This is achieved by using such cathode materials that have electrocatalytic activity. In practice, electrodes with a highly developed surface are usually used. For comparison of different catalysts, such electrodes are inconvenient, because besides the catalytic properties the speed of the electrode process is affected by the degree of surface development and its availability for diffusion. It is practically impossible to ensure the equality of these factors for different electrodes. Therefore, it is desirable to carry out measurements on flat electrodes on which the catalyst is applied. In order to compare the catalytic properties, it is also important to provide the same treatment of the catalyst surface.

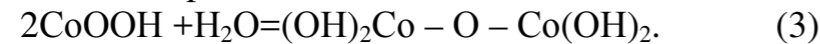
The purpose of this study was to develop a technique and determine the density of the location of the catalytic centers on the electrode surface, which affect the rate of oxygen reduction. The study was carried out on three types of electrodes. As a reference we used nickel with a thickness of 10 μm, applied to a copper plate. Co₃O₄ and NiCo₂O₄ were applied for two other electrodes over the Ni layer using hydrothermal method [1,2]. Electrochemical tests were carried out using the cyclic voltammetry at a rate of 1 mV/s. The reference electrode was a saturated silver chloride electrode. All the potentials in the work are referred to a normal hydrogen electrode. The cyclograms were taken in a 1M NaOH solution in the range of potentials from -0.6 to 1.0 V (NHE).

Various mechanisms of oxygen reduction on nickel and cobalt oxides are described in the literature. In this paper we have considered the binuclear mechanism described in [3]. A feature of this mechanism is the presence of two fast electrochemical stages separated by a slow chemical reaction of innercluster reduction of chemisorbed oxygen. This mechanism was considered most thoroughly by Trunov in connection with Co₃O₄ electrode.

In our work, in order to obtain catalytically active centers, the electrode was polarized by cyclic voltammetry. As a result of cycling in the anodic region, the oxidation of the Co₃O₄ to CoO₂ takes place. In the cathodic region, a reduction reaction occurs:



The equilibrium potential of this reaction in a 1M KOH solution was estimated by the authors of [4] as 0.65 V (NHE). In our case, the beginning of the cathodic process is observed approximately at the same potential (figure 1), with the subsequent formation of binuclear complexes:



The reduction rate of reaction (2) depends on the degree of surface coverage (1- θ) with cobalt oxide, where θ is the fraction of binuclear complexes that varies as the reaction proceeds and can be calculated from the amount of electricity (Q) that passed during the cathodic process:

$$\theta = 1 - Q(E)/Q_{\text{sum}}. \quad (4)$$

In this case, θ does not in fact mean a portion of the surface, but represents a fraction of the maximum possible number of binuclear complexes that can form on the electrode. Thus, for $\theta = 1$, the number of catalytic centers at different electrodes can differ substantially.

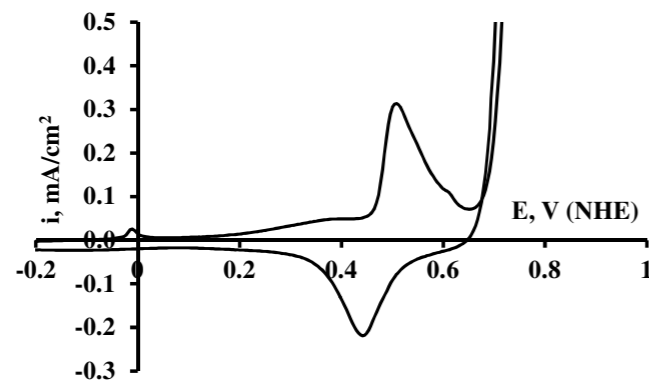


Figure 1. Cyclic voltammogram at a sweep rate of 20 mV/s of Co₃O₄ on nickel in 1M NaOH.

The integration was carried out along the cathode part of the curve to a potential of 0.2 V. The results of the calculation are shown in figure 2.

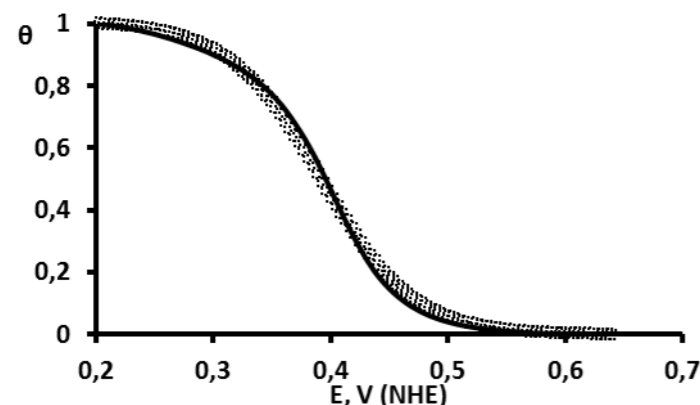


Figure 2. Surface coverage: solid line - experiment, markers - approximation by the Frumkin-Temkin isotherm ($c = 5.96 \cdot 10^{-5}$, $a = 0.57$)

The number of binuclear complexes is proportional to the amount of electricity spent on their formation. Expressed in mC / cm², it was for pure Ni with a film of

NiO 2.6, for Co₃O₄ 31.7 and for NiCo₂O₄ 73.0. The experimental data on the surface coverage θ were approximated by the Frumkin-Temkin adsorption isotherm.

$$\theta = \frac{c \cdot \exp\left(a \cdot \frac{F}{RT} E\right)}{1 + c \cdot \exp\left(a \cdot \frac{F}{RT} E\right)}$$

Here c is a dimensionless adsorption constant, and a is a lateral attraction constant (at $a > 0$ there is an attraction between the particles).

To form a binuclear complex according to reaction (3), 2 electrons are consumed, and the density of catalytic centers can be calculated (table).

Table. Density of the catalytic centers.

Catalyst	Q, mC/cm ²	Number of centers, cm ⁻²	Average distance, cm
NiO	2.6	$8.07 \cdot 10^{15}$	$1.11 \cdot 10^{-8}$
Co ₃ O ₄	31.7	$9.84 \cdot 10^{16}$	$3.19 \cdot 10^{-9}$
NiCo ₂ O ₄	73.0	$2.27 \cdot 10^{17}$	$2.10 \cdot 10^{-9}$

As follows from the data of the last column, at such a short distance binuclear complexes cannot be located. Apparently, two factors are decisive: the resulting oxides have a three-dimensional structure with a developed surface, in addition, perhaps their multilayer arrangement. In this case, it is unclear to what extent the high density of catalytic centers will contribute to the increase in the available reaction surface. In further studies it is necessary to determine the fraction of active sites of oxygen available for diffusion.

References

1. Dong C., Xiao X., Chen G., Guan H., Wang Y. // Mater. Lett. 2014. V. 123. P. 187–190.
2. L. Zhang, H. Li, K. Li, Li L., Wei J., Feng L., Fu Q. // J. Alloys. Compd. 2016. V. 680. P. 146–154.
3. Trunov A. // ElectrochimicaActa. 2013. V. 105. P. 506-513.
4. Longhi M., Formaro L. // J. Electroanal. Chem. 1999. V. 464. P. 149–157.

Sb/Pb AND Bi/Pb SEPARATION COEFFICIENTS IN THE EQUIMOLAR POTASSIUM AND LEAD CHLORIDE MELT

A.S. Kholkina^{1,2}, P.A. Arkhipov^{2*}, Yu.P. Zaykov¹

¹Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

²Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

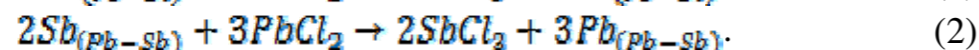
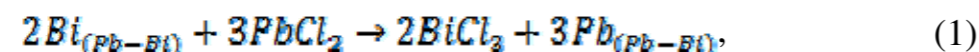
*e-mail: arh@ihte.uran.ru

The territory of the Urals is rich in non-ferrous smelters, where wastes in forms of lead containing dust, cakes and slugs are formed. Lead concentration in such wastes reaches from 15.0 to 40.0 wt. %. That is why a new source for metallic lead production from the secondary metallurgical plants by-products appears. Lead containing wastes may be divided into two large groups: industrial wastes (converter dust, sublimation, lead cakes, electrolytic production slugs, electric filters dust) and scrap (battery scrap, lead scrap, lead-tin scrap). The basic accompanying metals in black lead, which is obtained from the secondary materials, are antimony (battery scrap) [1] and bismuth (bismuth lead) [2]. Lead is industrially produced by two methods: pyrometallurgical refining in crucibles and electrorefining from water solutions. There are a number of disadvantages in these methods. The alternative method of pure lead production is the electrochemical refining in molten salts [3, 4].

We have previously calculated thermodynamically possible concentrations of bismuth and antimony ions in the chloride KCl-PbCl₂ melt using the equilibrium constants [5, 6]. The antimony and bismuth concentration in the melt was found to be less than 10⁻⁴ mol. % at 773 K at the contact between chloride melt and lead alloy, which contained up to 80.0 mol. % of antimony and 98.5 mol. % of bismuth. Therefore, we may assume that there is a high level of electrochemical separation of lead-antimony and lead-bismuth alloys.

The present work is aimed at the calculation of the equilibrium separation coefficients of double lead-antimony and lead-bismuth alloys.

As lead alloys are impregnated into the KCl-PbCl₂ melt equilibria are set at the phase boundary:



According to the Nernst equation the equilibrium potentials may be presented as follows:

$$E_P = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^2}{C_{\text{Pb}^{2+}}^2} = E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{\text{Sb}^{3+}}^2}{C_{\text{Sb}^{3+}}^2} \quad (3)$$

$$E_P = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^2}{C_{\text{Pb}^{2+}}^2} = E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* + \frac{RT}{3F} \ln \frac{C_{\text{Bi}^{3+}}^2}{C_{\text{Bi}^{3+}}^2} \quad (4)$$

Transforming eqs. (3) and (4) the following dependencies for calculation of equilibrium concentrations of antimony and bismuth in the melt bulk were obtained:

$$C_{\text{Sb}^{3+}} = \sqrt{\exp \left[\frac{3F}{RT} \left(E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* - E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^2}{C_{\text{Pb}^{2+}}^2} \right) + \ln C_{\text{Sb}^{3+}}^2 \right]} \quad (5)$$

$$C_{\text{Bi}^{3+}} = \sqrt{\exp \left[\frac{3F}{RT} \left(E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* - E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* - \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{\text{Pb}^{2+}}^2}{C_{\text{Pb}^{2+}}^2} \right) + \ln C_{\text{Bi}^{3+}}^2 \right]} \quad (6)$$

The following temperature dependencies of conditional standard potentials were used for calculations [7]:

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^* = - (1,679) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,008, \text{ B} \quad (7)$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (1,343) + (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,007, \text{ B} \quad (8)$$

$$E_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = - (1,296) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, \text{ B} \quad (9)$$

The estimated antimony (III) and bismuth (III) concentrations are presented in Tables 1 and 2.

Table 1. Estimated concentration of antimony ions in molten salts.

C _{Pb(Pb-Sb)} , mole fraction	C _{Sb³⁺} , mole fraction
0.95	1.71 · 10 ⁻⁰⁶
0.90	3.86 · 10 ⁻⁰⁶
0.80	1.01 · 10 ⁻⁰⁵
0.70	2.04 · 10 ⁻⁰⁵
0.47	8.82 · 10 ⁻⁰⁵
0.40	1.44 · 10 ⁻⁰⁴
0.35	2.10 · 10 ⁻⁰⁴
0.30	3.24 · 10 ⁻⁰⁴
0.20	9.31 · 10 ⁻⁰⁴

Table 2. Estimated concentration of bismuth ions in molten salts.

C _{Pb(Pb-Bi)} , mole fraction	C _{Bi³⁺} , mole fraction
0.95	8.6 · 10 ⁻⁰⁷
0.88	2.5 · 10 ⁻⁰⁶
0.72	9.1 · 10 ⁻⁰⁶
0.56	2.5 · 10 ⁻⁰⁵
0.35	1.1 · 10 ⁻⁰⁴
0.18	5.9 · 10 ⁻⁰⁴

As the equilibrium potentials of lead and bismuth, lead and antimony are equal the following equation to calculate the separation coefficients (Θ) of the Pb-Sb and Pb-Bi alloys was obtained:

$$\Theta = \frac{C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Sb}}{C_{Pb} \cdot C_{Sb^{3+}}} = \exp \frac{F}{RT} \left(E_{Sb^{3+}/Sb}^* - E_{Pb^{2+}/Pb}^* \right) \cdot \left(\frac{C_{Pb^{2+}}}{C_{Pb}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{C_{Sb}}{C_{Sb^{3+}}} \right)^{2/3} \quad (10)$$

$$\Theta = \frac{C_{Pb^{2+}} \cdot C_{Bi}}{C_{Pb} \cdot C_{Bi^{3+}}} = \exp \frac{F}{RT} \left(E_{Bi^{3+}/Bi}^* - E_{Pb^{2+}/Pb}^* \right) \cdot \left(\frac{C_{Pb^{2+}}}{C_{Pb}} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{C_{Bi}}{C_{Bi^{3+}}} \right)^{2/3} \quad (11)$$

Table 3 presents the conditional standard potentials of individual metals and separation coefficients of the double Pb-Sb and Pb-Bi alloys.

Table 3. Separation coefficients of the Pb-Sb and Pb-Bi alloys in the chloride KCl-PbCl₂ melt at 773 K.

System	C _{Pb} , mole fraction	E _{Pb²⁺/Pb} [*] , V	E _{Bi³⁺/Bi} [*] , V	E _{Sb³⁺/Sb} [*] , V	LnΘ	Θ
Pb-Bi	0.18	-1.293	-0.879	-0.909	11.67	1.17 · 10 ⁵
Pb-Sb	0.20				10.87	5.26 · 10 ⁴

The data obtained proves that the electrochemical method of Pb-Sb and Pb-Bi alloys separation in the chloride melt using liquid metal electrodes is highly perspective.

References

1. *Morachevsky A.G.*, Physical chemistry of lead recycling. St. Petersburg: Polytechnical University Publishing, 2009. (in Russian)
2. *Smirnov M.P.*, Lead refining and preproduct recycling. M.:Metallurgizdat, 1977. (in Russian)
3. *Arkhipov P.A., Zaykov Yu.P., Khalimullina Yu.R.* Patent RF 2522920. 2014.
4. *Arkhipov P.A., Zaykov Yu.P., Khalimullina Yu.R., Pershin P.S.* Patent RF 2576409. 2016.
5. *Zaikov Yu., Arkhipov P., Ashikhin V., Khalimullina Yu.* Proceedings of the 8th Israeli-Russian Bi-National Workshop. 2009, p. 24-30.
6. *Zaykov Yu.P., Arkhipov P.A., Ashikhin V.V., Khalimullina Yu.R.* The melts. № 6. 2008, pp. 59-63. (in Russian)
7. *Kholkina A.S., Arkhipov P.A., Molchanova N.G.* The first international conference on the intellectual technology in energetics. Ekatherinburg. 2017. (in Russian)

IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ИНТЕРФЕЙСА АНОД-ЭЛЕКТРОЛИТ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА: ЭФФЕКТ ТОКОВОЙ НАГРУЗКИ

Д.А. Агарков*, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин
 Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
 Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия
 *e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Поляризационная часть полного внутреннего сопротивления мембранно-электродных блоков твердооксидных топливных элементов существенно зависит от кинетики протекания электрохимических реакций в композиционных электродах топливного элемента. Для минимизации полного внутреннего сопротивления необходимо понимание механизма протекания реакции смены типа носителя заряда. Классические электрохимические экспериментальные методики, такие как исследование вольтамперных характеристик и годографов импедансных спектров, не позволяют получить информацию о микро-механизмах токогенерирующих процессов по двум основным причинам: они являются кумулятивными (результатирующая информация относится ко всему образцу в целом), а также для интерпретации результатов требуется использование модельных представлений о процессах.

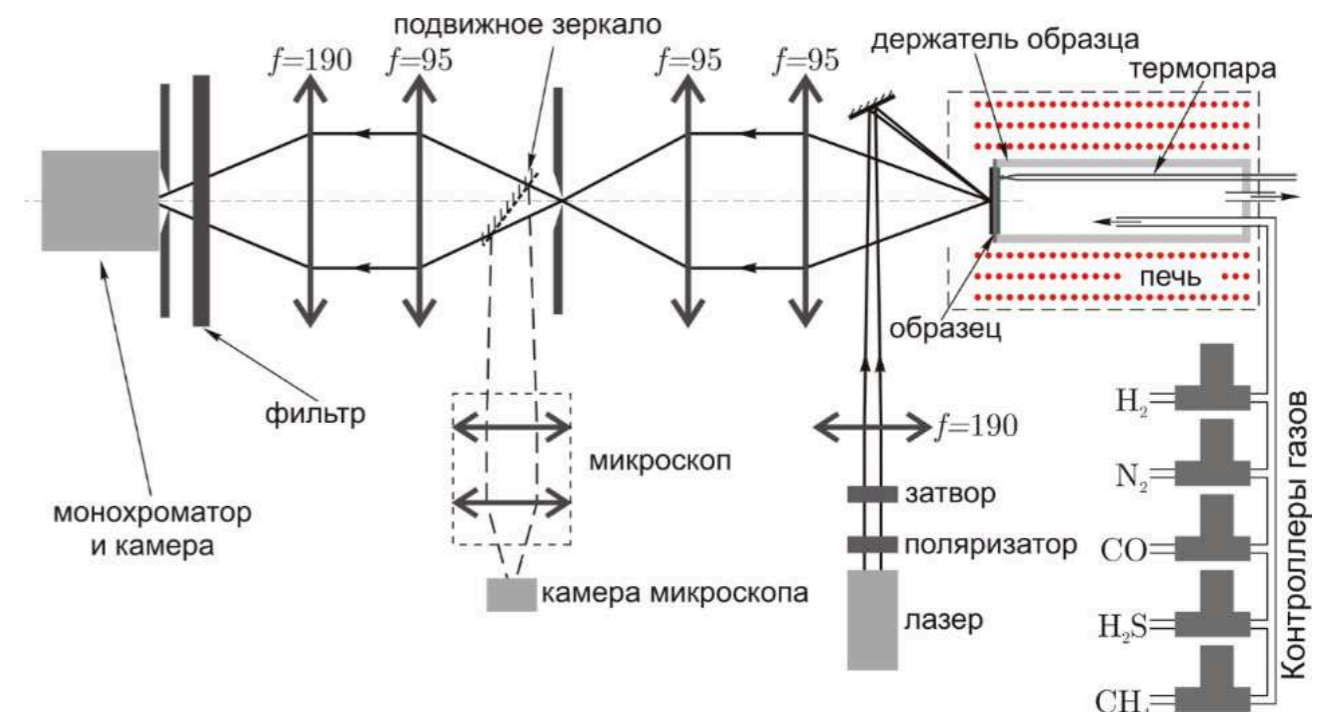


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки, объединяющей возможности традиционных электрохимических методов исследований, а также возможности спектроскопии комбинационного рассеяния света.

В предыдущих работах были доложены результаты создания комбинированной экспериментальной методики, объединяющей возможности традиционных электрохимических методов и дистанционного неинвазивного метода спектроскопии комбинационного рассеяния света (рамановская спектроскопия) [1,2]. Схема разработанной установки показана на рисунке 1.

В настоящее время спектроскопия комбинационного рассеяния света уже активно используется для исследования электродных процессов в твердооксидных топливных элементах и других электрохимических устройствах. При этом исследователи ограничены внешними границами образцов, поскольку характерная глубина проникновения излучения составляет доли микрона. Для получения спектров комбинационного рассеяния света непосредственно с внутреннего интерфейса мембраны анионного проводника и композиционного электрода была разработана новая специальная геометрия модельных образцов на базе оптически прозрачных монокристаллических мембран анионного проводника с противоэлектродом торообразной формы [3]. Традиционная и новая геометрия показаны на рисунке 2.

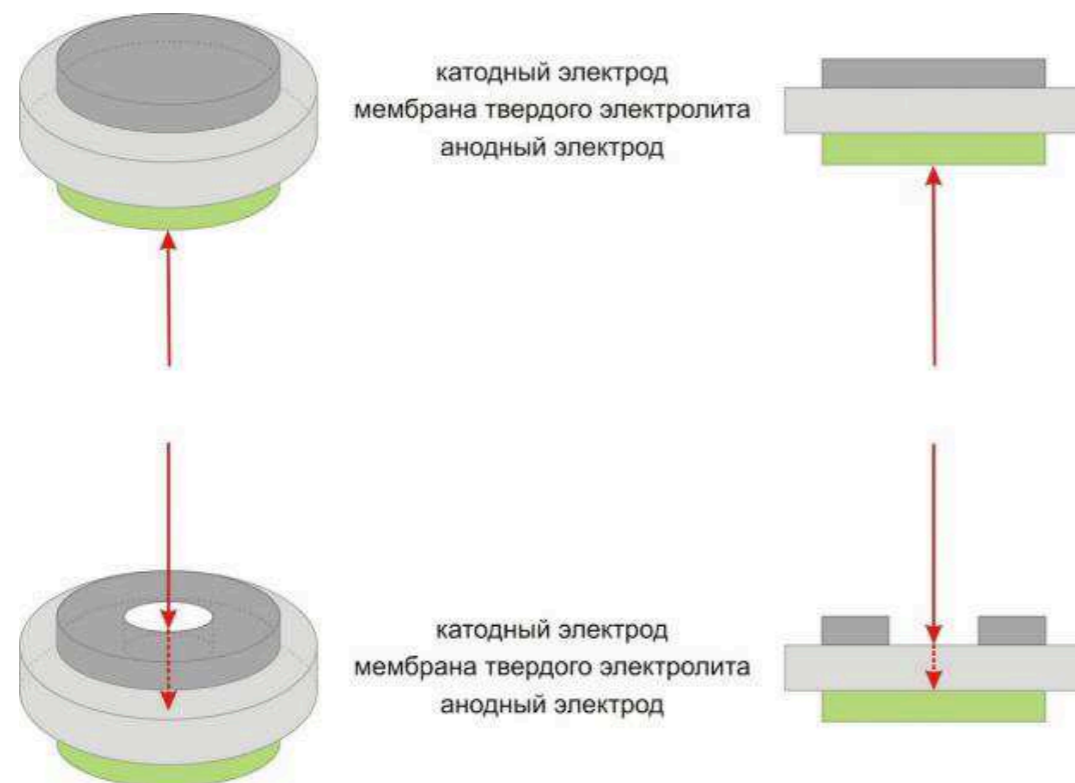


Рисунок 2. Традиционная геометрия измерений методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (сверху), а также новая специальная геометрия образцов (снизу).

С помощью разработанной методики и новой геометрии ранее были исследованы кинетика восстановления оксида никеля и морфологические изменения, происходящие в композиционных анодах [4]. Также были проведены исследования механизма восстановления оксида никеля в условиях

топливной камеры ТОТЭ и было показано, что в широком температурном диапазоне процесс описывается моделью Аврами [5].

В данной работе были проведены исследования зависимости спектра комбинационного рассеяния света в области интерфейса «электролит | анод» от токовой нагрузки. Результаты исследований позволяют анализировать связь между перенапряжением на анодном электроде и нестехиометрией кислорода на внутреннем интерфейсе «анод | электролит». Зависимость вычисленного в результате исследования перенапряжения на аноде от плотности тока нагрузки не зависит от анодной атмосферы и линеаризуется в координатах Тафеля.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок».

Литература

1. Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I., Kveder V.V. // ECS Transactions. 2015. V. 68. P. 2093–2103.
2. Агарков Д.А., Бурмистров И.Н., Тартаковский И.И., Цыбров Ф.М., Бредихин С.И., Пат. 165785 (Россия). 2016.
3. Агарков Д.А., Бурмистров И.Н., Цыбров Ф.М., Бредихин С.И., Кведер В.В. Пат. 161096 (Россия). 2016.
4. Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 600–605.
5. Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I. // Solid State Ionics. 2017. V. 302. P. 133–137.

ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ

М.Н. Адамокова*, Х.Б., Кушхов, Р.М. Мамхегова, М.А. Шогенова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.Б. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: adamokoval@mail.ru

Получение тугоплавких соединений вольфрама является задачей не новой в химической промышленности и материаловедении. Однако в настоящее время актуальность проблемы получения тугоплавких соединений вольфрама в чистом виде и с фиксированными размерами частиц порошка очень высока в связи с повышенными требованиями к свойствам конструкционных материалов на их основе. В данной работе рассматривается получение карбидов, боридов и силицидов вольфрама электролизом из ионных расплавов.

Электрохимический синтез карбидов вольфрама

Карбид вольфрама был впервые получен электрохимическим синтезом из расплава $\text{LiF-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-WO}_3$ Андрие и Вейсом [1]. Дальнейшие исследования были связаны с подбором электролитов и режимов ведения электролиза [2]. В наших исследованиях получение карбидов вольфрама проводилось в двух основных направлениях: 1) из галогенидно-окисных расплавов под избыточным давлением диоксида углерода; 2) из вольфраматно-карбонатных расплавов.

В первой серии экспериментов в качестве расплава использовали следующий электролит: $\text{KCl-NaCl-Na}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ - под избыточным давлением диоксида углерода. Электролиз осуществляется в закрытых ваннах в гальваническом режиме при плотности катодного тока $0,5 \text{ A/cm}^2$, температуре $750\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ и избыточном давлении CO_2 2-12 атм. Показано, что оптимальными внешними условиями синтеза карбида вольфрама в данном электролите: температура $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и избыточное давление диоксида углерода 10-12 атм.

Во второй серии экспериментов, для получения порошков карбидов вольфрама электролизом из ионных расплавов нами были использованы вольфраматно-карбонатные расплавы на основе электролитической системы $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$.

Результаты рентгенофазового анализа катодных осадков, полученных электролизом $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ в зависимости от температуры, плотности тока приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что оптимальными режимами ведения электролиза являются температура $850 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотность катодного тока $0,1\text{-}0,5 \text{ A/cm}^2$.

Электрохимический синтез боридов вольфрама

Для проведения электролиза использовали расплав состава: $\text{KCl-NaCl(1:1) - NaF (7,84 \text{ мол}\%) - Na}_2\text{WO}_4 (1,0 \text{ мол}\%) - \text{B}_2\text{O}_3 (1,0\text{-}3,0 \text{ мол}\%)$.

В качестве анода использовали графитовый пруток ($S=6 \text{ см}^2$), катодом служил вольфрамовый пруток ($S=1,3 \text{ см}^2$). Электролиз проводили в алундовом тигле объемом 24 см^3 при температурах $750 \text{ }^\circ\text{C}$ в потенциостатическом режиме

($E = -2,8\text{В}$). Результаты рентгенофазового анализа катодных осадков, полученных электролизом расплава $\text{NaCl - KCl - NaF - Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ в зависимости от концентрации оксида бора приведены в таблице 2 и на рисунке.

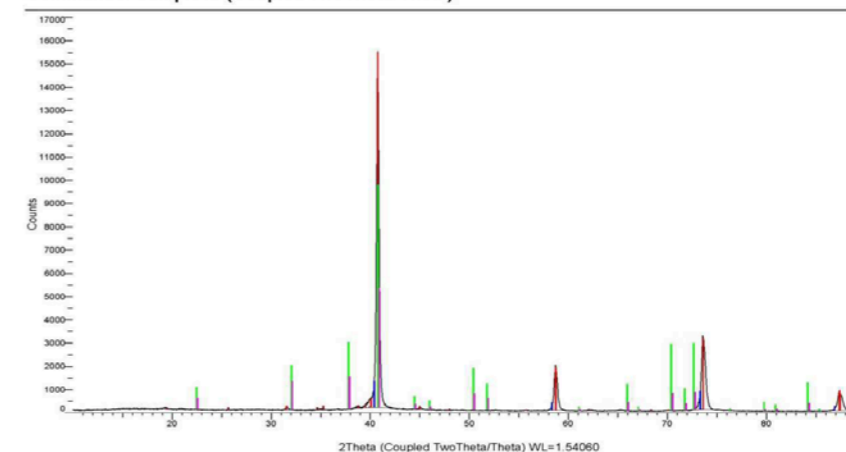
Таблица 1. Зависимость состава катодных осадков от режима ведения электролиза

Температура /Состав фаз	Плотность тока, A/cm^2		
	0,5-1,0	0,1-0,5	0,05-0,1
$900 \text{ }^\circ\text{C}$	WC	WC	WC, W_2C
$850 \text{ }^\circ\text{C}$	WC, W_2C	W_2C	W, W_2C
$800 \text{ }^\circ\text{C}$	W_2C , W	W, W_2C	W, W_2C

Таблица 2. Зависимость фазового состава катодных осадков от концентрации B_2O_3

Концентрация B_2O_3 (мол. %)	Состав фаз
1,0	W
3,0	W_2B , W

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes		Red	1	DIF (13-05-14- WB.brml)	Pattern List #3	13-05-14-WB.brml #1	DIF (13-05-14- WB.brml)
Yes		Blue	2	PDF 00-001-1204	Pattern List #3	13-05-14-WB.brml #1	PDF 00-001-1204
Yes		Green	3	PDF 00-025-0990	Pattern List #3	13-05-14-WB.brml #1	PDF 00-025-0990
Yes		Purple	4	PDF 01-073-1767	Pattern List #3	13-05-14-WB.brml #1	PDF 01-073-1767
Yes		Brown	5	PDF 00-038-1365	Pattern List #3	13-05-14-WB.brml #1	PDF 00-038-1365

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100.0000 %					1.0000	Yes
Tungsten	W	7.4177 %					1.0000	Yes
Boron Tungsten	W_2B	62.5884 %					1.0000	Yes
Tungsten Boron	W_2B	33.6004 %	17.860				1.0000	Yes
Boron Tungsten	W_2B_5	1.1163 %					1.0000	Yes

Рисунок. Рентгенограмма катодного осадка, полученного электролизом в расплаве $\text{KCl-NaCl-NaF (7,84 \text{ мол}\%) - Na}_2\text{WO}_4 (1,0 \text{ мол}\%) - \text{B}_2\text{O}_3 (3,0 \text{ мол}\%)$ при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$ и потенциале $E = -2,8 \text{ A/cm}^2$.

Электрохимический синтез силицидов вольфрама

В настоящей работе приведены результаты по установлению механизма совместного электрохимического восстановления ионов вольфрама и кремния, а также по электрохимическому синтезу силицида вольфрама в галогенидно-оксидных расплавах методом высокотемпературного электрохимического синтеза. Вольтамперные исследования проведены для расплавленной системы $KCl-NaCl-CsCl-Na_3WO_3F_3-K_2SiF_6$.

Установлено, что пик восстановления ионов вольфрама находится в области потенциалов -1,15-1,25 В, ионов кремния в области потенциалов -2,0-2,3 В, а разница между пиками электровосстановления фтороксидовольфрамат и фторсиликат-ионов составляет 1,1-1,3 В относительно платино-кислородного электрода сравнения.

Проведен электрохимический синтез силицида вольфрама в ионных расплавах методом потенциостатического электролиза. Найдены оптимальные условия проведения электросинтеза силицидов вольфрама: состав расплава, режимы проведения электролиза, температура электролиза.

Проведена характеристика полученных соединений (катодных осадков силицидов вольфрама) с использованием комплекса современных методов анализа, таких как: рентгенофлуоресцентный элементный анализ, рентгенофазовый метод, дифракционный анализ размеров частиц порошка, а также анализ структуры образцов с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Работа выполнена в рамках госзадания №4.7481.2017/БЧ.

Список литературы

1. *Andrieux L., Weiss G.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1948. V. 15, № 5. P. 598–601.
2. *Шановал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушков Х.Б.* // ЖПХ. 1994. Т. 67, № 6. С. 928.
3. *Кушков Х.Б., Адамокова М.Н.* // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 9. С. 1049–1059.

УДК 546.05:621.352.6:661.874.22

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ АНОДОВ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

О.А. Александрова¹, С.В. Добрыднев^{1*}

¹ Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия
*e-mail: sdobrydnev@nirhtu.ru

В настоящее время особое внимание уделяется технологиям водородной и электрохимической энергетики, которые характеризуются высоким КПД генерации энергии с помощью топливных элементов (ТЭ) [1]. Первоначальное применение водородных ТЭ ограничивалось только космической отраслью, однако, в настоящее время они применяются и в других областях техники [2]. Проблема высокой стоимости существующих водородных ТЭ может быть решена путем создания новых электрокатализаторов, которые содержат меньше дорогих материалов (таких как металлы платиновой группы) и менее требовательных к чистоте водорода. Использование сплавов платины с переходными металлами (Ni, Co и др.), металл-оксидных или оксидных систем повышает их каталитическую активность и стойкость к отравлению СО [3].

В качестве анода для твердо-оксидных топливных элементов наиболее часто применяют электроды, представляющий собой композит на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (8 – 10 мол.%), содержащий Ni (или NiO) [4]. Твердооксидные топливные элементы изготавливаются в виде двухслойного покрытия на твердом электролите с использованием ультрадисперсных порошков оксидов металлов с размером частиц менее 60 нм, что позволяет сформировать анодный слой с развитой площадью поверхности [3-5].

Среди многообразия методов получения ультрадисперсных оксидных материалов, термическое разложение основных солей металлов является наиболее простым, экономичным и экологически безопасным.

Основной карбонат никеля (ОКН), как исходный продукт для получения ультрадисперсных частиц оксида никеля, синтезировали по следующей методике. В стеклянную плоскодонную колбу вносили навеску гидроксида никеля ТУ 48-3-63-90 (квалификации «Ч»), приливали дистиллированную воду и ставили на перемешивание. Затем к суспензии добавляли смесь из раствора гидрокарбоната аммония ГОСТ 3762-78 (квалификация «Ч») и раствора аммиака ГОСТ 3760 – 79 (квалификации «ЧДА»). Соотношение всех реагентов в реакционной смеси составило: $Ni(OH)_2 : H_2O : NH_3 \cdot H_2O : NH_4HCO_3 = 3,8 : 75,2 : 9,5 : 11,5$ масс.%. После полного растворения гидроксида никеля получали гомогенный раствор, который затем упаривали до уменьшения первоначального объема в два раза. Выпавший осадок ОКН отфильтровали и предварительно высушивали при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 2 часов.

Данные рентгенофазового анализа показали, что полученные осадки ОКН отвечают стехиометрическому составу $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (дигидрокарбонат никеля). Рентгенограмма ОКН представлена на рисунке 1.

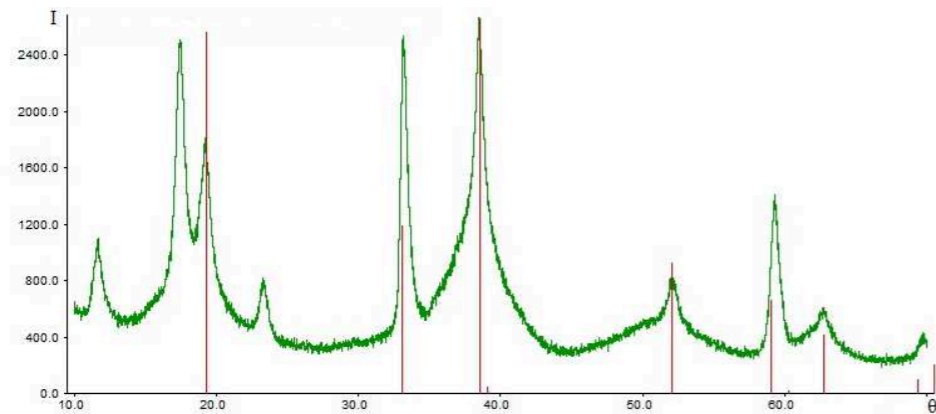


Рисунок 1. Рентгенограмма основного карбоната никеля состава: $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ (номер карты 3807-14 базы данных JCPDS).

Оксид никеля получали термическим разложением ОКН при температуре 400°C в течение 2 часов в атмосфере инертного газа (рентгенограмма представлена на рисунке 2).

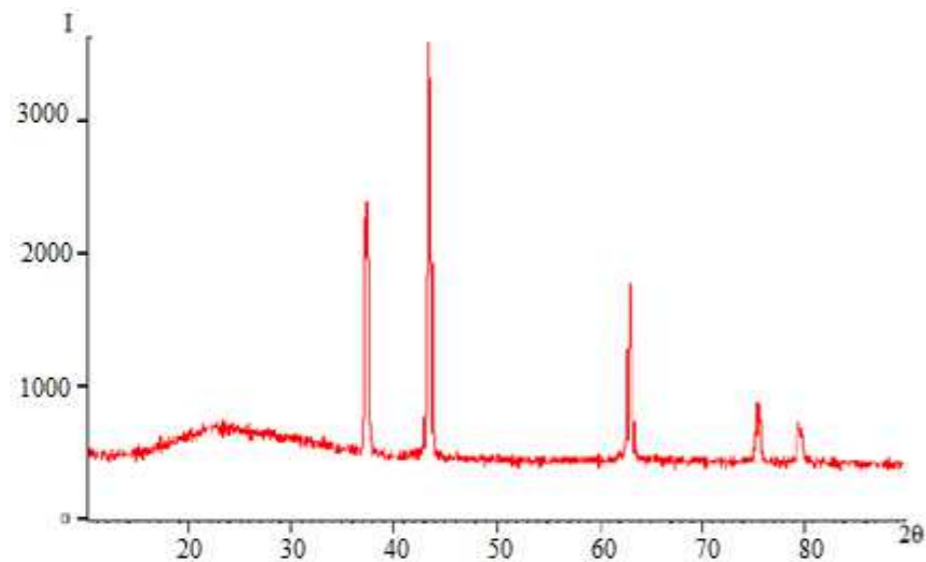
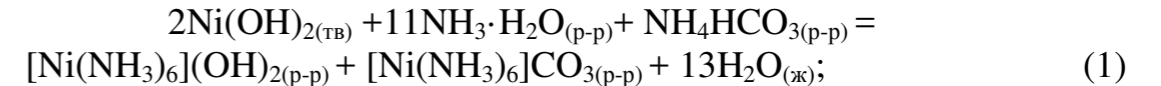


Рисунок 2. Рентгенограмма оксида никеля (номер карты 02-1199 базы данных JCPDS).

Средний размер частиц кристаллитов NiO в исследуемом образце оценивали из данных рентгеноструктурного анализа по уширению рентгеновского дифракционного профиля [6]. Расчеты по уравнению Селякова - Шеррера показали, что средний размер частиц кристаллитов NiO составляет 10–15 нм.

Технология получения ультрадисперсных частиц оксида никеля состоит из трех стадий:

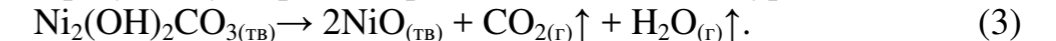
- на первой стадии происходит растворение грубодисперсного гидроксида никеля и образование гидроксидных и карбонатных комплексов аммиаатов никеля (уравнение 1)



- на второй стадии в результате упаривания аммиачно-карбонатного раствора происходит разрушение комплексов никеля и выпадение осадка ОКН (уравнение 2)



- на третьей стадии в процессе термического разложения основного карбоната никеля образуется ультрадисперсный оксид никеля (уравнение 3)



Таким образом, в процессе термического разложения дигидрокарбоната никеля ($\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), полученного по аммиачно-карбонатной технологии, образуется ультрадисперсный оксид никеля, который можно использовать для изготовления анодов твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. — М: Энергоиздат, 1981.
2. Мошникова В.А., Терукова Е.И. Основы водородной энергетики. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010.
3. Ho-Sung Noh, z, y Jong-Sung Park, z Ji-Won Son, w, z Heon Lee, y Jong-Ho Lee, z and Hae-Weon Lee «Physical and Microstructural Properties of NiO- and Ni-YSZ Composite Thin Films Fabricated by Pulsed-Laser Deposition at $T < 700^\circ\text{C}$ » // Journal of the American Ceramic Society—Noh et al. Vol. 92, No. 12. p.3059-3064.
4. Бредихин И.С., Бредихин С.И., Сеницын В.В., Кведер В.В. Влияние вкладов ионной и электронной компонент проводимости композиционного анода на характеристики ТОТЭ. Четвертая российская конференция «Физические проблемы водородной энергетики» Санкт-Петербург, 2007.
5. Осинкин Д.А., Береснев С.М., Богданович Н.М., Пикалова Е.Ю., Бронин Д.И., Зайков Ю.П. Обратимые твердооксидные топливные элементы для аккумулирования и генерации электроэнергии. Топливные элементы и энергоустановки на их основе. - 2015. – Т. I. - С. 132-133.
6. Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии / Пентин Ю.А., Вилков Л.В. – М.: Издательство АСТ, 2003.

ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ

LiNO₃ – LiClO₄, NaNO₃ – NaClO₄, KNO₃ – KClO₄

А.Р. Алиев*, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х. И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: amilaliev@rambler.ru

Исследование процессов внутриионной релаксации методами колебательной спектроскопии даёт богатую информацию о структурно-динамических свойствах ионной конденсированной системы [1, 2]. Такого рода исследования основаны на том факте, что ширины полос в колебательном спектре обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [3, 4]. При этом каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину колебательной полосы. Учитывая всё это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [5, 6]:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{R}}. \quad (1)$$

Здесь δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счёт колебательной дефазировки; δ_{dd} , δ_{id} , δ_{rep} – вклады за счёт диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – вклад за счёт резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – вклад за счёт процессов внутримолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твёрдых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами.

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические LiNO₃, LiClO₄, NaNO₃, NaClO₄, KNO₃, KClO₄, а также эквимольные системы LiNO₃ – LiClO₄, NaNO₃ – NaClO₄ и KNO₃ – KClO₄.

Точечная группа симметрии нитрат-иона зависит от симметрии окружающих его полей. При нарушении плоской структуры NO₃⁻ в результате межмолекулярного взаимодействия в конденсированной среде можно ожидать понижение симметрии по схеме: D_{3h} – C_{3v} – C_{2v} – C_s. Для максимально симметричного (симметрия D_{3h}) свободного нитрат-иона характерны четыре колебания, активные в спектрах комбинационного рассеяния (КР): $\nu_1(A)$ – валентное полностью симметричное колебание (1050 см⁻¹), $\nu_2(B)$ – валентное асимметричное колебание (800 см⁻¹), $\nu_3(E)$ – неплоское деформационное дважды вырожденное колебание (1300 см⁻¹), $\nu_4(E)$ – плоское деформационное дважды вырожденное колебание (700 см⁻¹) [1 – 3].

Перхлорат-ион ClO₄⁻ (симметрия T_d) характеризуется следующими активными в КР колебаниями: $\nu_1(A)$ – валентное полностью симметричное колебание (963 см⁻¹), $\nu_2(E)$ – дважды вырожденное колебание (455; 463; 467) см⁻¹, $\nu_3(F_2)$

– трижды вырожденное колебание (1058; 1094; 1110); 1142 см⁻¹), $\nu_4(F_2)$ – трижды вырожденное колебание (619; 657; 665 см⁻¹) [4 – 6].

Изменения структуры и динамики твёрдой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

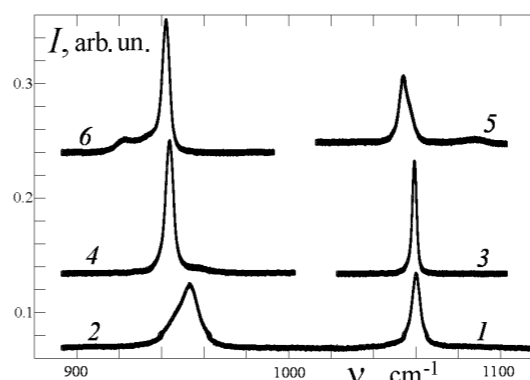


Рисунок 1. Спектры КР LiNO₃ – LiClO₄ (1, 2), NaNO₃ – NaClO₄ (3, 4) и KNO₃ – KClO₄ (5, 6) в области колебаний $\nu_1(\text{NO}_3)$ (1, 3, 5) и $\nu_1(\text{ClO}_4)$ (2, 4, 6).

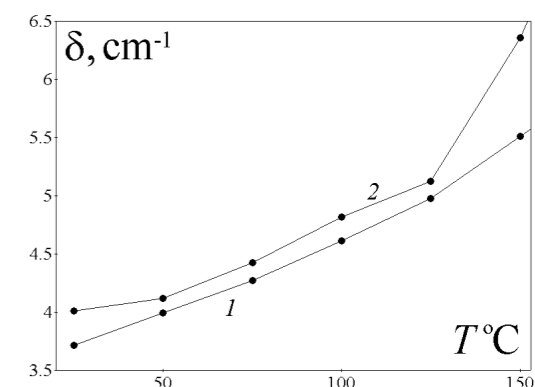


Рисунок 2. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{NO}_3)$ в LiNO₃ (1) и в LiNO₃ – LiClO₄ (2).

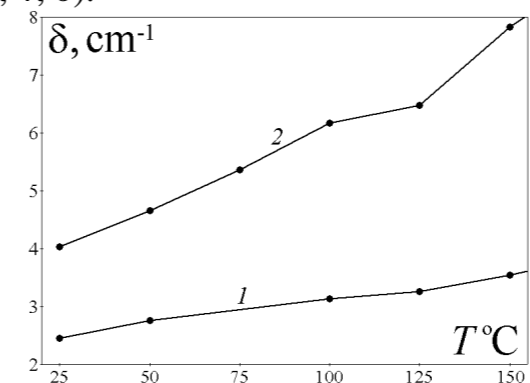


Рисунок 3. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{NO}_3)$ в NaNO₃ (1) и в NaNO₃ – NaClO₄ (2).

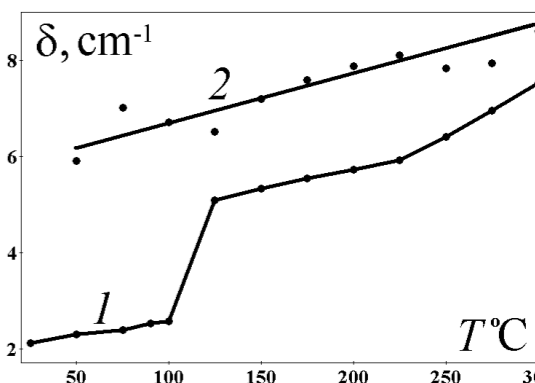


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{NO}_3)$ в KNO₃ (1) и в KNO₃ – KClO₄ (2).

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488$ nm и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_1(\text{NO}_3)$ и $\nu_1(\text{ClO}_4)$ от 850 до 1150 см⁻¹ в температурном интервале 25 – 350 °С. Ширины щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 μm до 200 μm . Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью ± 0.5 см⁻¹, а ширины с точностью ± 0.1 см⁻¹. Температура образцов

поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [1 – 6].

На рисунке 1 показаны спектры КР $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$, $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ в области колебаний ν_1 анионов NO_3^- и ClO_4^- . Контуры рассматриваемых колебаний резкополяризованы и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рисунках 2 – 4 представлены температурные зависимости ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристаллах LiNO_3 (1), NaNO_3 (1) и KNO_3 (1) и в бинарных системах $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$ (2), $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ (2) и $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ (2) соответственно. Сравнение ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$ и $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ соответственно.

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания ν_i молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания молекулярного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решётки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (2)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в cm^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200$ К, то $\nu_m = 139 \text{ cm}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200$ К и, соответственно, $\nu_m > 139 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную твёрдую систему, для которой выполняются условия (2). Тогда ширину колебательной полосы бинарной твёрдой системы можно представить в виде:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{emp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (3)$$

δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В бинарных твёрдых системах «нитрат – перхлорат» условие (2) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_1(\text{NO}_3) \approx 1050-1070 \text{ cm}^{-1}$, а в качестве колебания ν_j выбрать колебание $\nu_1(\text{ClO}_4) \approx 950-960 \text{ cm}^{-1}$ [1 – 5]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 90-120 \text{ cm}^{-1}$.

Частоты внешних (фононных) колебаний LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 не превышают $350, 250, 180 \text{ cm}^{-1}$ соответственно [5, 6]. Эти значения можно рассматривать как максимальные частоты ν_m фононного спектра. Они согласуются с данными о температурах Дебая, которые в ряду нитратов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 убывает как 446, 375 (367 К [5]), 230 К [6]. Температуры Дебая в ряду перхлоратов LiClO_4 , NaClO_4 , and KClO_4 убывает как 332, 280, 227 К [6]. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах «нитрат – перхлорат» $T_D > 200$ К и, соответственно, $\nu_m > 139 \text{ cm}^{-1}$. При этом разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний нитрат-иона и перхлорат-иона будет меньше, чем максимальная частота ν_m фононного спектра системы и условие (2) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК перхлорат-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [1 – 6].

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных твёрдых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фонона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект № 17-02-00920_a).

Список литературы

1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ **$\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$**

А.Р. Алиев*, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

e-mail: amilaliev@rambler.ru

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твёрдых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. В работах [1 – 3] мы исследовали твёрдые бинарные системы «нитрат – сульфат». Настоящая работа является продолжением нашего исследования твёрдых бинарных систем.

Все факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем [1 – 3]. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания ν_i молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания молекулярного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решётки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях [4 – 6]:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (1)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в cm^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200 \text{ K}$, то $\nu_m = 139 \text{ cm}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200 \text{ K}$ и, соответственно, $\nu_m > 139 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную твёрдую систему, для которой выполняются условия (1).

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2CO_3 , K_2SO_4 , а также эквимоллярные системы: $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$.

Эквимоллярные системы «карбонат – сульфат» приготавливались смешиванием предварительно прогретых при температуре 150°C мелкодисперсных порошков карбоната и сульфата. При этом использовались реактивы марки ХЧ или ЧДА. Полученная смесь медленно нагревалась до температуры, при которой гарантированно расплавятся оба компонента. Затем полученная бинарная система медленно охлаждается и кристаллизуется. В

такой системе концентрации анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} совпадают. При этом происходит образование твёрдых растворов замещения и равномерное распределение анионов по кристаллической решётке [1 – 6]. Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН).

Дифференциальный термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 20 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH».

Бинарные системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ имеют температуры плавления $550 - 553^\circ\text{C}$, $800 - 830^\circ\text{C}$ и $920 - 940^\circ\text{C}$ соответственно.

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах комбинационного рассеяния (КР) твёрдой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смешением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

Концентрационные изменения состава твёрдой системы также слабо проявляются в спектрах малых частот ионных кристаллов и расплавов, содержащих молекулярные ионы. В то же время, изменения структуры и динамики твёрдой системы оказывает влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражается в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488 \text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 900 до 1170 cm^{-1} в области полносимметричных колебаний $\nu_1(\text{A})$ карбонат-иона $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040-1080 \text{ cm}^{-1}$ и сульфат-иона $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 970-1005 \text{ cm}^{-1}$ в температурном интервале $20-640^\circ\text{C}$. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от $100 \mu\text{m}$ до $200 \mu\text{m}$. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью $\pm 0.5 \text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [1 – 6].

На рисунке 1 показаны спектры КР твёрдых систем $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ в области колебаний ν_1 анионов CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Контурные рассматриваемых колебаний резкополяризованы (изотропное

рассеяние) и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рисунках 2 – 4 представлены температурные зависимости ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания CO_3^{2-} в кристаллах Li_2CO_3 (1), Na_2CO_3 (1) и K_2CO_3 (1) и в бинарных системах $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ (2), $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (2) и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2) соответственно.

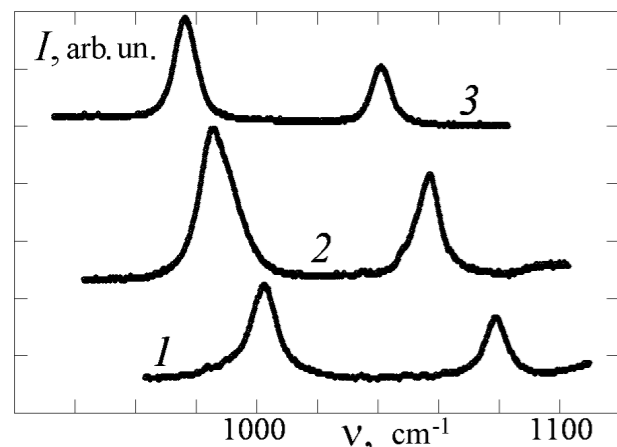


Рисунок 1. Спектры КР систем $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ (1), $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (2) и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (3) в области колебаний $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ и $\nu_1(\text{SO}_4^{2-})$.

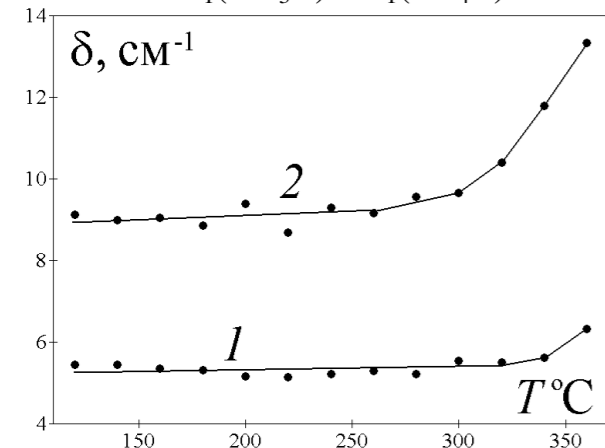


Рисунок 3. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в Na_2CO_3 (1) и в $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ (2).

Сравнение ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания CO_3^{2-} в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ соответственно.

В бинарных твёрдых системах «карбонат – сульфат» условие (1) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_1(\text{CO}_3^{2-}) \approx 1040-$

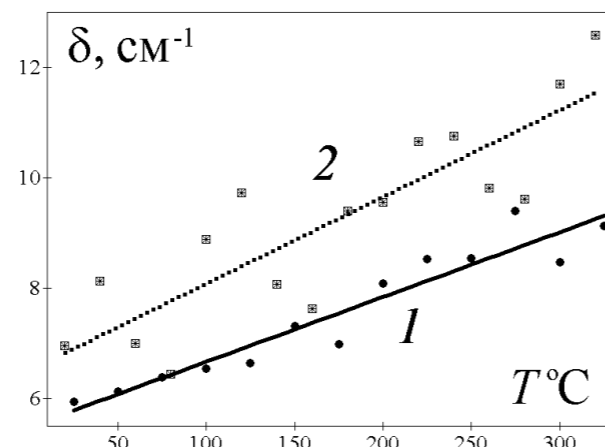


Рисунок 2. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в Li_2CO_3 (1) и в $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ (2).

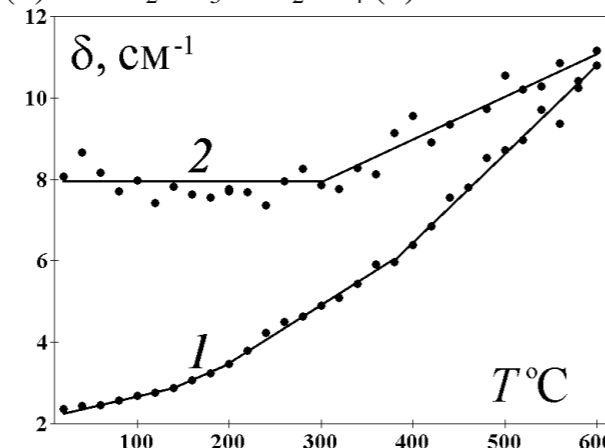


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{CO}_3^{2-})$ в K_2CO_3 (1) и в $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ (2).

1080 cm^{-1} , а в качестве колебания ν_j выбрать колебание $\nu_1(\text{SO}_4^{2-}) \approx 970-1005 \text{ cm}^{-1}$ [1 – 6]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 35-110 \text{ cm}^{-1}$.

Температуры Дебая в ряду сульфатов Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 убывают как 705, 521, 481 К. Температуры Дебая карбонатов Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 – это величины того же порядка. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах «карбонат – сульфат» $T_D > 300 \text{ K}$ и, соответственно, $\nu_m > 208 \text{ cm}^{-1}$. При этом разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний карбонат-иона и сульфат-иона будет меньше, чем максимальная частота ν_m фонового спектра системы и условие (1) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК карбонат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК сульфат-иона и рождением решёточного фона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фонового спектра исследуемых кристаллов [1 – 6].

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных твёрдых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фонового спектра системы.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект № 17-02-00920_a).

Список литературы

1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ

$\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$

А.Р. Алиев*, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев

Институт физики им. Х. И. Амирханова ДагНЦ РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: amilaliev@rambler.ru

Каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную и колебательную [1]:

$$\delta = \delta_V + \delta_R, \quad (1)$$

где δ – ширина колебательной линии; δ_V , δ_R – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной релаксации, в свою очередь, подразделяются на адиабатические и неадиабатические [2]:

$$\delta_V = \delta_{ad} + \delta_{nad}, \quad (2)$$

где δ_{ad} , δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [3]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [4], диполь-дипольных [5] и ион-дипольных [6] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами [5] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов [6]. В последнем случае внутримолекулярная колебательная релаксация рассматриваемой моды сопровождается рождением колебания с меньшей частотой и некоторым возмущением ближайшего окружения.

Учитывая всё это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [1 – 6]:

$$\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_R. \quad (3)$$

Здесь δ_{dep} – вклад в ширину спектральной линии за счёт колебательной дефазировки; δ_{dd} , δ_{id} , δ_{rep} – вклады за счёт диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} – вклад за счёт резонансной передачи колебательных квантов; δ_{imp} – вклад за счёт процессов внутримолекулярного фононного распада колебательно-возбужденных состояний.

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах и бинарных твёрдых системах, а также выявление возможных дополнительных механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами.

В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические NaNO_3 , NaNO_2 , KNO_3 , KNO_2 , а также эквимольные бинарные твёрдые системы $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$.

Эквимольная система приготавливалась смешиванием предварительно прогретых при 150°C мелкодисперсных порошков нитрата и нитрита. Смесь медленно нагревалась до температуры, при которой расплавятся оба компонента. Затем полученная система медленно охлаждается и кристаллизуется. В такой системе концентрации NO_3^- и NO_2^- совпадают. При этом происходит образование твёрдых растворов замещения и равномерное распределение анионов NO_3^- и NO_2^- по кристаллической решётке [1 – 6].

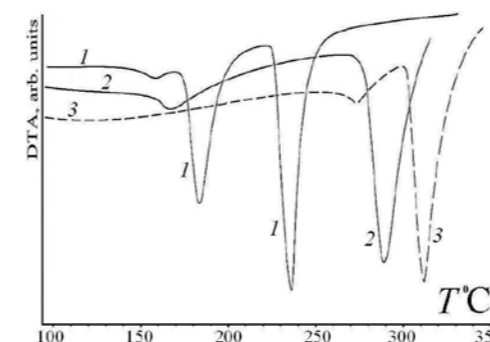


Рисунок 1. Кривые ДТА $0.5\text{NaNO}_3 - 0.5\text{NaNO}_2$ (1), NaNO_2 (2), NaNO_3 (3).

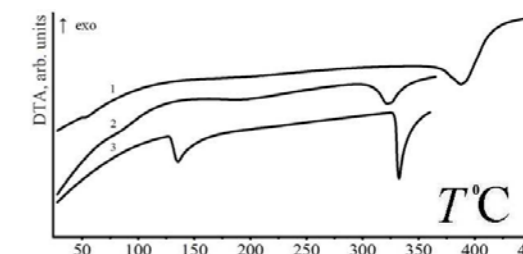


Рисунок 2. Кривые ДТА KNO_2 (1), $0.5\text{KNO}_2 - 0.5\text{KNO}_3$ (2), KNO_3 (3).

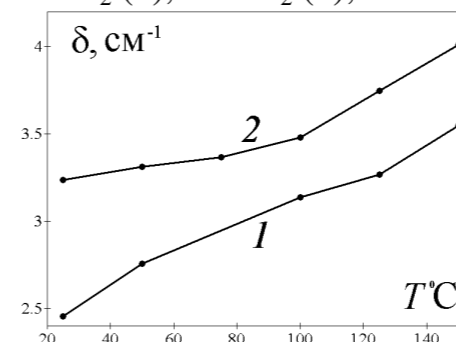


Рисунок 3. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ в NaNO_3 (1) и в $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ (2).

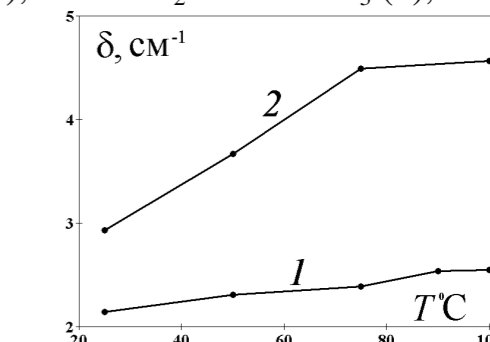


Рисунок 4. Температурные зависимости ширины линии КР в области колебания $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ в KNO_3 (1) и в $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2).

Синтез проводился в атмосфере сухого аргона в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН (АЦКП ДНЦ РАН). Система $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ имеет два фазовых перехода при 155 и 177°C , плавится при 232°C (рисунок 1). Система $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ плавится при 325°C (рисунок 2).

Дифференциальный термический анализ ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter («NETZSCH») при скорости нагрева 10 K/min в атмосфере аргона в алундовых тиглях (рисунки 1, 2) в АЦКП ДНЦ РАН. Обработка данных и интегрирование пиков проводились с помощью встроенных прикладных программ фирмы «NETZSCH».

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488\text{ nm}$ и регистрировались спектрометром ДФС-52М в области колебаний $\nu_1(\text{NO}_3^-)$ и $\nu_3(\text{NO}_2^-)$ от 800 до 1150 cm^{-1} в температурном

интервале 25 – 350°C. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 μm до 200 μm . Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$, а ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась с точностью $\pm 0.5 \text{ K}$. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [1 – 6].

На рисунках 3, 4 представлены температурные зависимости ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в кристаллах NaNO_3 (1) и KNO_3 (1) и в бинарных системах $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ (2) и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ (2) соответственно. Сравнение ширины δ контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов NaNO_3 и KNO_3 показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре КР бинарных систем $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ соответственно.

Все перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания ν_i молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего ν_j колебания молекулярного иона другого сорта, а разница энергий передаваться фононам решётки. Такой неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях:

$$\nu_i > \nu_j, \quad \nu_i - \nu_j < \nu_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad (4)$$

где ν_m – максимальная частота фононного спектра в cm^{-1} , T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200 \text{ K}$, то $\nu_m = 139 \text{ cm}^{-1}$. Если $T_D = 300 \text{ K}$, то $\nu_m = 208 \text{ cm}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200 \text{ K}$ и, соответственно, $\nu_m > 139 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную твёрдую систему, для которой выполняются условия (4). Тогда ширину колебательной полосы бинарной твёрдой системы можно представить в виде:

$$\delta = \delta_{\text{dep}} + \delta_{\text{dd}} + \delta_{\text{id}} + \delta_{\text{rep}} + \delta_{\text{res}} + \delta_{\text{imp}} + \delta_{\text{emp}} + \delta_{\text{R}}, \quad (5)$$

δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В бинарных твёрдых системах «нитрат – нитрит» условие (4) выполняется, если в качестве колебания ν_i выбрать колебание $\nu_1(\text{NO}_3^-)$, $\nu_1(\text{NaNO}_3) \approx 1060 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1(\text{KNO}_3) \approx 1040 \text{ cm}^{-1}$, а в качестве колебания ν_j выбрать колебание $\nu_3(\text{NO}_2^-)$, $\nu_3(\text{NaNO}_2) \approx 830 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3(\text{KNO}_2) \approx 880 \text{ cm}^{-1}$ [1 – 6]. Разность частот этих колебаний составляет $\nu_i - \nu_j \approx 230 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$ и $\nu_i - \nu_j \approx 160 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$.

Частоты внешних (фононных) колебаний NaNO_3 , KNO_3 не превышают 250, 180 cm^{-1} соответственно [4 – 6]. Эти значения можно рассматривать как максимальные частоты ν_m фононного спектра. Они согласуются с данными о температурах Дебая, которые в ряду нитратов NaNO_3 , KNO_3 убывает как 367 – 375 К, 230 К [4 – 6]; $\nu_m(\text{NaNO}_3) = 255 - 260 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_m(\text{KNO}_3) = 160 \text{ cm}^{-1}$. Температура Дебая для NaNO_2 есть $T_D(\text{NaNO}_2) = 333 \text{ K}$, $\nu_m(\text{NaNO}_2) = 231 \text{ cm}^{-1}$. Поэтому мы можем считать, что в бинарных твёрдых системах «нитрат – нитрит» разность $\nu_i - \nu_j$ частот колебаний нитрат-иона и нитрит-иона будет не больше, чем максимальная частота ν_m фононного спектра системы и условие (4) окажется выполненным. Следовательно, возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК нитрит-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [1 – 6].

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных твёрдых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фонона, который забирает разницу между энергиями релаксирующего и возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

Авторы благодарят за поддержку РФФИ (проект № 17-02-00920_a).

Список литературы

1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник Дагестанского государственного университета. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
5. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

НЕРАВНОЦЕННОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КИНЕТИКЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

М.В. Ананьев^{1,2*}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

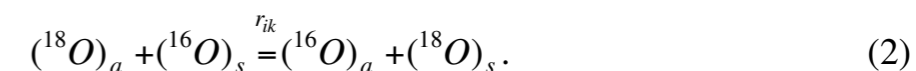
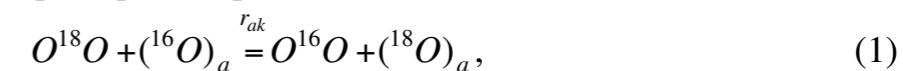
*e-mail: amv@ihte.uran.ru

Кинетика процессов взаимодействия оксидов с газообразным кислородом и водородом в значительной степени определяет основные условия работы твердооксидных электрохимических устройств (топливные элементы, катализаторы дожигания топлива, кислородные и водородные мембраны, электрохимические сенсоры и др.). Исследование кинетики взаимодействия оксидов с кислородом или водородом из газовой фазы методом изотопного обмена позволяет получить важную информацию о характере связи кислорода или водорода на поверхности оксида и механизме протекающих процессов. Важным достоинством метода изотопного обмена является возможность получения информации о перераспределении неметалла в системе «твердое тело – газ» в условиях химического или адсорбционно-десорбционного равновесия. Он позволяет количественно измерить скорость обмена кислорода или водорода на границе «твердый оксид – газ», а затем изучить воздействие на них различных факторов: температуры, давления газа, состава оксида, природы электродного материала, микроструктуры, потенциала электрода и др.

Сведения о кинетике взаимодействия кислорода и водорода газовой фазы с оксидными материалами можно получить в результате анализа вкладов скоростей трех типов обмена (r_0 , r_1 и r_2) в общую скорость обмена (r). Типы обмена отличаются количеством атомов кислорода (водорода) поверхности твердого тела (оксида), участвующих в одном элементарном акте обмена: 0, 1 или 2 соответственно. Общая скорость обмена характеризует процесс обмена между формами кислорода (водорода) в газовой фазе и формами кислорода (водорода) на поверхности твердого тела (оксида). Математически можно показать, что любой механизм обмена кислорода и водорода описывается в рамках концепции трех типов обмена [1].

Впервые разработана статистическая модель для описания кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с оксидными материалами с учетом неравноценности адсорбционных центров [2]. В рамках предложенной модели процесс обмена кислорода газовой фазы с поверхностью оксида рассматривается отдельно для каждого адсорбционного центра. Для каждого из таких центров можно записать реакцию изотопного обмена между молекулой газовой фазы и формой кислорода на адсорбционном центре (O_a) (1), а также реакцию обмена между формами кислорода на адсорбционном центре и в решетке оксида (O_s) (2). По аналогии с двухступенчатыми механизмами,

реакции обмена (1) и (2) можно рассматривать как стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования, хотя на наш взгляд, эта терминология неудачна. Таким образом, каждому k -му адсорбционному центру будет соответствовать свой набор скоростей реакций типа (1) r_{ak} и типа (2) r_{ik} :



Неоднородность поверхности, обусловленная разной энергией связи кислорода с поверхностью оксида, приведет к тому, что скорости r_{ak} и r_{ik} будут иметь некоторое распределение. Функции распределения скоростей реакций (1) и (2) будут оказывать влияние на распределение значений вероятности инкорпорирования p_k :

$$p_k = \frac{r_{ak}}{r_{ak} + r_{ik}}. \quad (3)$$

В рамках данной модели введен параметр неоднородности (P_N), рассчитываемый из соотношения скоростей трех типов обмена (4), для оценки степени неоднородности (неравноценности) адсорбционных центров поверхности исследуемых оксидных систем:

$$P_N = \frac{2\sqrt{r_0 r_2}}{r_1} = \frac{r r_2}{r_H^2}. \quad (4)$$

Чтобы продемонстрировать применимость предлагаемой модели, проведена симуляция некоторых функций распределения скоростей адсорбции и инкорпорирования, рассчитаны значения вероятности инкорпорирования и параметра неоднородности (4). Симметричный вид функции распределения вероятности инкорпорирования будет приводить к появлению уравнения связи между скоростями трех типов обмена кислорода в форме (4), когда $P_N = 1$, рисунок 1(а, б). Для однородных поверхностей, на которых весь кислород поверхности равноценен, можно оставаться в рамках более простой двухступенчатой модели, включающей две последовательные стадии – диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. Чем более неоднородна поверхность оксида и более несимметрична функция распределения вероятности инкорпорирования, тем больше параметр неоднородности отличается от единицы, рисунок 1(в, г).

Причины наблюдаемой в эксперименте неоднородности распределения скоростей r_a и r_i вследствие неравноценности адатомов кислорода на поверхности могут быть разными. В общем случае причину неравноценности кислорода можно сформулировать как наличие кислорода на поверхности с разными энергиями связи. В каждом отдельном случае физические причины наблюдаемой неоднородности поверхности необходимо выяснять дополнительно независимыми методами.

В докладе в качестве примеров рассматривается кинетика изотопного обмена кислорода с оксидами на основе никелитов лантанидов со структурой K_2NiF_4 , показывающие выраженную неоднородность поверхности.

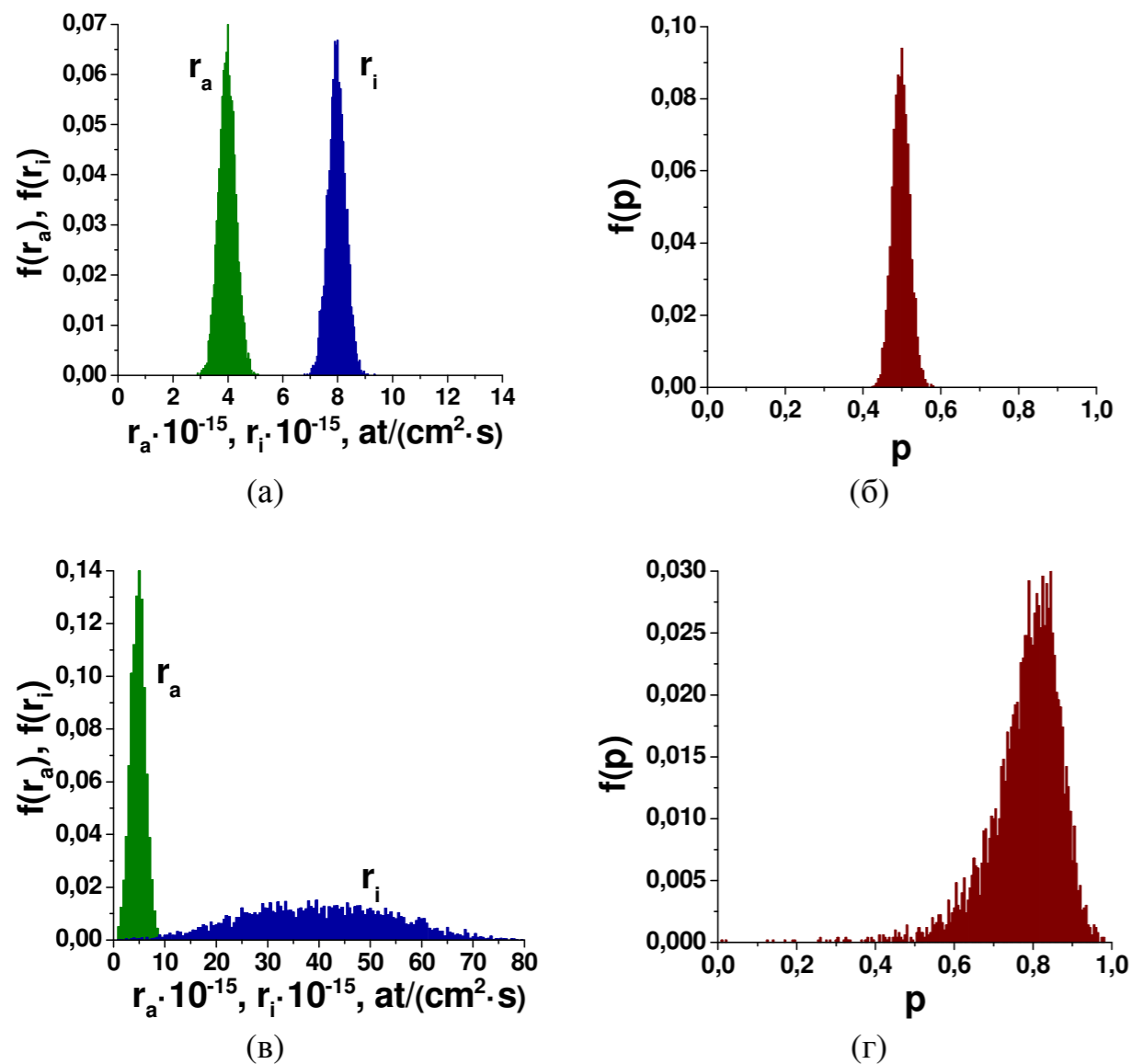


Рисунок 1. Иллюстрация предложенной модели для описания кинетики изотопного обмена двухатомных газов с учетом неоднородности поверхности: *a, б*) случай однородной поверхности, $P_N = 1.01$; *в, г*) случай неоднородной поверхности $P_N = 4.34$; *a, в*) функции распределения скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода; *б, г*) функция распределения вероятности инкорпорирования.

Среди причин, оказывающих влияние на неравноценность кислорода на поверхности, для никелитов лантанидов можно назвать две основные: 1) неоднородность кристаллической структуры в поликристалле, благодаря наличию зерен с различающимися параметрами кристаллической структуры и содержанием кислорода; 2) неоднородность по отношению к стадии инкорпорирования за счет выраженной анизотропии диффузии кислорода структуры Раддлесдена-Поппера в зависимости от преимущественной кристаллической ориентации зерен поликристаллических образцов.

В случае с изотопным обменом водорода одной из причин неравноценности адатомов водорода на поверхности является наличие двух

изотопов (протия и дейтерия) на поверхности, энергия связи которых отличается в достаточной степени, чтобы это имело отражение в кинетике изотопного обмена водорода. Продемонстрировать это можно на примере эксперимента по «утяжелению» образца протонпроводящего оксида $(La_{0.95}Sr_{0.05})_{0.95}ScO_{3-\alpha}$. Для этого последовательно проводили изотопный обмен водорода с образцом, в котором изначально был растворен протий. В результате последовательного уравнивания в атмосфере дейтерия образец постепенно насыщается дейтерием, отдавая протий в газовую фазу, рисунок 2(а). Результат расчета параметра неоднородности представлен на рисунок 2(б). Максимум на представленной зависимости можно объяснить равным соотношением концентраций протия и дейтерия на поверхности исследуемого оксида, что соответствует максимальной степени неравноценности адатомов водорода на поверхности.

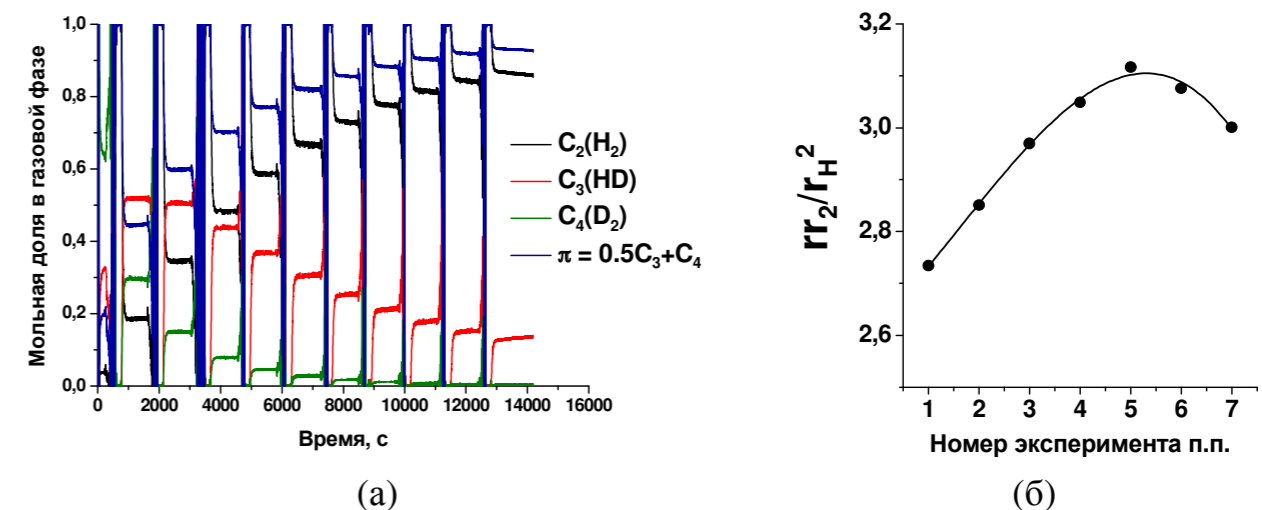


Рисунок 2. (а) Зависимость мольной доли изотопных форм водорода в газовой фазе от времени эксперимента; (б) зависимость параметра неоднородности от номера эксперимента по изотопному обмену водорода газовой фазы с оксидом $(La_{0.95}Sr_{0.05})_{0.95}ScO_{3-\alpha}$ при $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$, $P(H_2) = 2\text{ мбар}$.

Таким образом, анализ параметра неоднородности является дополнительным инструментом при описании кинетики обмена двухатомных газов с оксидными электрохимическими материалами.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-08-01139 и РФФИ № 16-13-00053 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Ананьев М.В. Дисс. ... д-ра хим. наук. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург. 2016. 391 С.
2. Ananyev M., Tropin E., Eremin V., Farlenkov A., Smirnov A., Kolchugin A., Porotnikova N., Khodimchuk A., Berenov A., Kurumchin E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 9102–9111.

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗАХ СО СТРУКТУРНЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКИ

И.А. Анимитца*, Н.А. Тарасова, К.Г. Белова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: irina.animitsa@urfu.ru

Интенсивный поиск твердых электролитов с протонной проводимостью продолжается на протяжении нескольких десятилетий, и это обусловлено в первую очередь высокой практической значимостью таких систем. Протонные проводники находят широкое применение в качестве компонентов электрохимических устройств таких, как газовые сенсоры, электролизеры, мембраны топливных элементов и др. Многообразие известных в настоящее время твердых протонных проводников обычно классифицируют по рабочим температурам, выделяя низко-, средне- и высокотемпературные протонные проводники.

Класс высокотемпературных протонных проводников (ВТПП) представлен сложнооксидными соединениями со структурой перовскита ABO_3 . Поскольку наличие вакансий кислорода является основным фактором, ответственным за появление протонных дефектов, то величина протонной проводимости напрямую связана с дефектностью сложного оксида. Традиционными объектами исследования высокотемпературного протонного транспорта являются цераты и цирконаты щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в которых вакансии кислорода задаются введением акцепторного допанта. Однако, кроме примесного типа разупорядочения, существуют и другие способы организации кислородного дефицита. Например, структурная разупорядоченность кислородной подрешетки.

В таких соединениях возможность поглощения воды из газовой фазы, с последующей генерацией протонных носителей тока, определяется кристаллохимическим фактором, поскольку процесс гидратации сопровождается трансформацией координационно-ненасыщенных полиэдров в октаэдры. В подобных матрицах, не допированных примесью (в отличие от традиционных высокотемпературных протонных электролитов с примесным разупорядочением), число структурных вакансий кислорода может быть существенно выше, чем допускает структура при гетеровалентном замещении, поэтому высокий кислородный дефицит способен обеспечить значимый уровень концентрации протонов.

Однако, несмотря на большое разнообразие ВТПП, кислородный дефицит в них меняется в пределах $ABO_{2.5} - ABO_3$, и концентрации протонов - это величины однопорядковые $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Поэтому значительный разброс (на порядки) в величинах протонных проводимостей ВТПП определяется, главным

образом, большим различием в подвижности протонов. Все это делает необходимым понимание факторов, управляющих этой величиной.

В настоящее время основным методом оптимизации транспортных свойств ВТПП является допирование А- и В-катионных подрешеток. Однако изучение анионного замещения может открыть принципиально новые пути для модификации структуры и свойств таких соединений, поскольку динамика кислородной подрешетки определяет подвижность протонов и, в итоге, протонную проводимость. Можно полагать, что введение в анионную подрешетку ионов другой природы значительным образом повлияет на состояние кислородной подрешетки и, как следствие, на подвижность протонов.

Для понимания эффектов влияния аниона-допанта на транспортные свойства и выявления общих закономерностей протонного переноса в таких системах нами были исследованы F^- -замещенные твердые растворы со структурой браунмиллерита $Ba_2In_2O_{5-0.5x}F_x$, $Ba_{2-0.5x}In_2O_{5-x}F_x$ и перовскита $Ba_{2-0.5x}InZrO_{5.5-x}F_x$, $Ba_2CaNbO_{5.5-0.5x}F_x$, $Ba_{2-0.5x}CaNbO_{5.5-x}F_x$, а также их Cl^- -замещенные аналоги.

Было установлено, что для всех исследуемых составов, вне зависимости от степени упорядочения вакансий кислорода в исходной матрице и механизма введения аниона-допанта, прослеживается общая тенденция роста кислородной проводимости при малых концентрациях допантов (как фтора, так и хлора). В качестве примера на рисунке 1 представлены зависимости проводимости от pO_2 для F^- и Cl^- -замещенного браунмиллерита $Ba_2In_2O_5$.

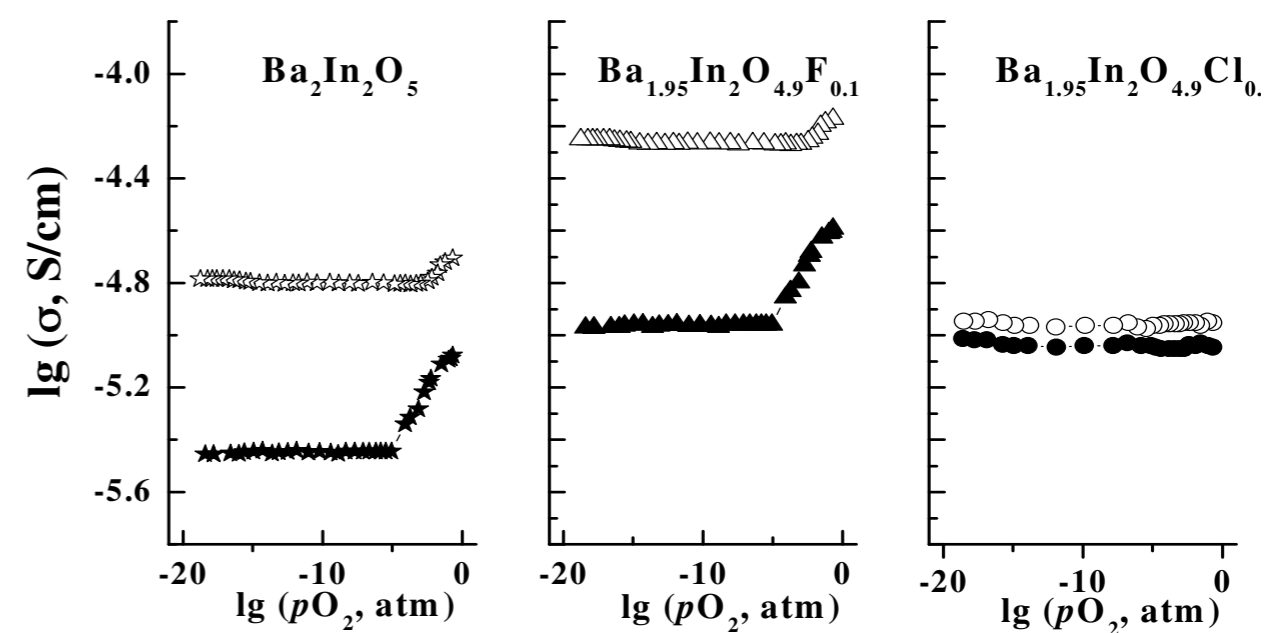


Рисунок 1. Зависимость общей проводимости от pO_2 в сухой ($pH_2O=3.5 \cdot 10^{-5}$ атм, закрытые знаки) и влажной ($pH_2O=2 \cdot 10^{-2}$ атм, открытые знаки) атмосферах для образцов состава $Ba_2In_2O_5$, $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$ и $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1}$ при $500^\circ C$.

Увеличение O^{2-} -проводимости твердых растворов с двумя сортами анионов может быть определен как полианионный эффект (по аналогии с известным эффектом для катионных проводников, но имеющим, как правило, противоположную тенденцию). Понятно, что различия в электроотрицательностях допантов и их размерных характеристиках ($r_{O^{2-}}=1.40 \text{ \AA}$, $r_{F^-}=1.33 \text{ \AA}$, $r_{Cl^-}=1.81 \text{ \AA}$) не могут объяснить этот эффект. Наиболее убедительным, на наш взгляд, является объяснение изменения подвижности с точки зрения электростатического взаимодействия между ионами. Появление в одной подрешетке двух сортов анионов неизбежно должно привести к дополнительным эффектам электростатического отталкивания, что и приводит к росту подвижности кислорода. Вероятно, эта причина является наиболее универсальной, поэтому этот полианионный эффект проявляется для систем с различной степенью упорядочения вакансий кислорода.

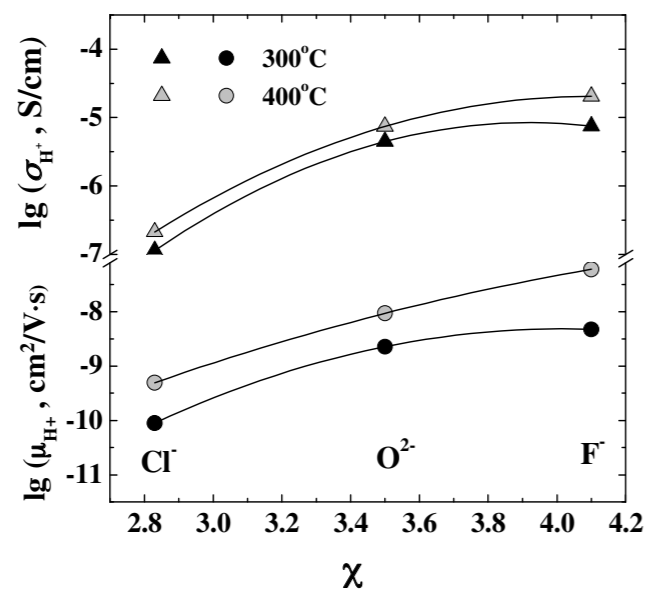


Рисунок 2. Зависимость протонной проводимости и подвижности от относительной электроотрицательности элемента (по Оллреду-Рохову) в ряду соединений $Ba_{1.95}In_2O_{4.9}Cl_{0.1} - Ba_2In_2O_5 - Ba_{1.95}In_2O_{4.9}F_{0.1}$.

На основе проведенных исследований протонной проводимости и расчетов подвижности, было установлено, что введение небольших концентраций фтора в структуру $Ba_2In_2O_5$ приводит к росту подвижности протонных носителей, а присутствие Cl-допанта – снижает. То есть, не наблюдается корреляции между протонной проводимостью и величиной кислород-ионной проводимости. Очевидно, на подвижность протонов влияет ковалентность связи М-О, соответственно этот параметр может быть объяснен изменениями в электроотрицательности анионов. Рисунок 2 демонстрирует эту зависимость протонной проводимости (подвижности) от электроотрицательности галогена-допанта.

Таким образом, F-допирование кислород-дефицитных перовскитоподобных структур позволяет увеличить проводимость основных ионных носителей (O^{2-} , H^+) независимо от типа разупорядочения и состояния кислородной подрешетки, причем, определяющим фактором является не изменение концентрации носителя тока, а увеличение его подвижности.

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА

$\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ И $\text{BaSr}_{0,2}\text{Nd}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3,9}$

И.Е. Анимица, Д.В. Корона*, Г.С. Партин

Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: d.v.korona@urfu.ru

Поиск новых высокотемпературных протонных проводников (ВТПП), сочетающих в себе достаточно высокую протонную проводимость и химическую устойчивость продолжает оставаться актуальной задачей. Из литературы известно о получении родственных перовскиту слоистых структур типа Раддлесдена-Поппера BaLaInO_4 [1, 2] и BaNdInO_4 [3]. Также показано, что акцепторное допирование ($\text{BaNd}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$) приводит к увеличению проводимости на порядок величины [3], поэтому этот структурный тип описывается как новый класс O^{2-} -ионных проводников. Однако, возможность появления протонного переноса в таких слоистых кислород-дефицитных фазах ранее не была исследована.

Поэтому целью данной работы является синтез и измерение электрических свойств фаз $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ и $\text{BaSr}_{0,2}\text{Nd}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3,9}$ в сухом ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажном ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-2}$ атм) воздухе для оценки протонной проводимости данных фаз.

Однофазные керамические образцы были получены твердофазным синтезом: с 900 до 1300 °С в пять стадий отжига по 24 ч. с промежуточными перетираниями в гексане. Рентгенограммы представлены на рисунке 1. Установлено, что фаза $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a=12.9621$ Å, $b=5.9033$ Å, $c=5.8969$ Å, пространственная группа $Pbca$; фаза $\text{BaSr}_{0,2}\text{Nd}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3,9}$ кристаллизуется в моноклинной сингонии с параметрами $a=9.02538$ Å, $b=6.04934$ Å, $c=8.2562$ Å, $\beta=103.4041$, пространственная группа $P2_1/c$.

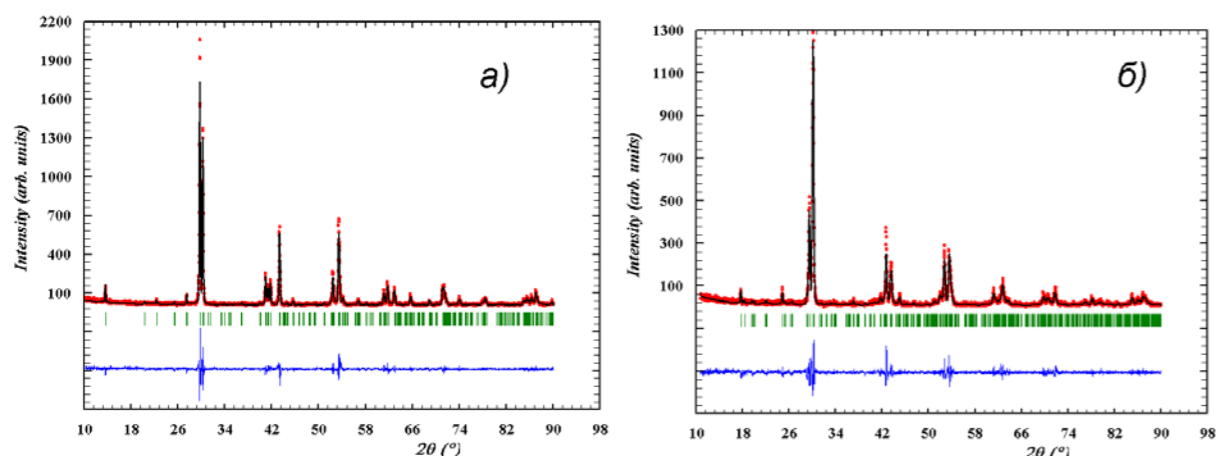


Рисунок 1. Рентгенограммы а) $\text{BaLa}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{InO}_{3,95}$ б) $\text{BaSr}_{0,2}\text{Nd}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3,9}$.

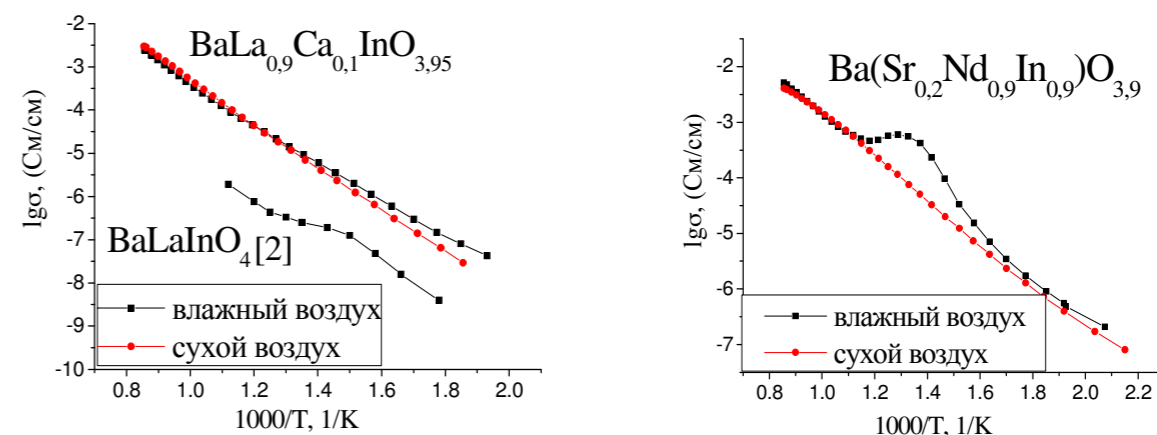


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности в сухом ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-5}$ атм) и влажном ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3 \cdot 10^{-2}$ атм) воздухе.

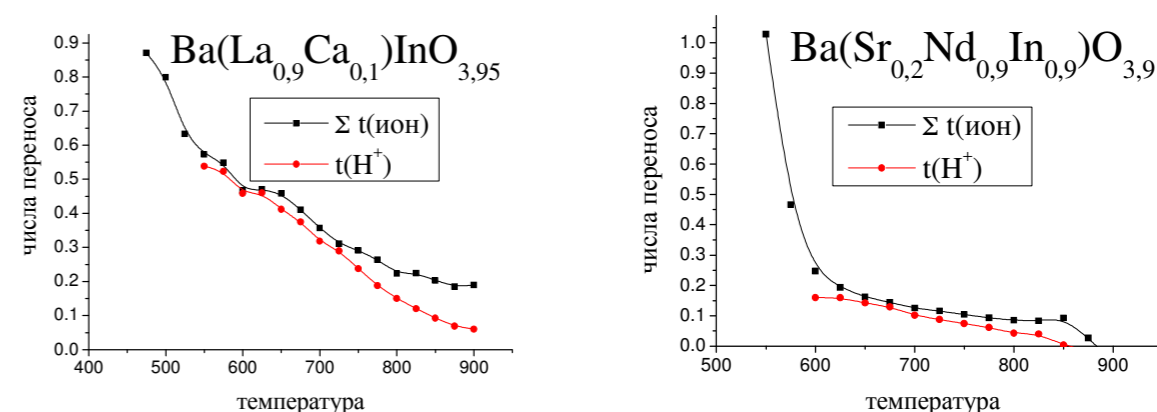


Рисунок 3. Температурные зависимости ионных и протонных чисел переноса.

По результатам измерений объемной электропроводности, доказано, что допированные фазы характеризовались величинами проводимости на порядок выше, чем у недопированных фаз (рисунок 2). Для фазы $\text{BaCa}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_{3,95}$ наблюдался рост проводимости во влажной атмосфере, достигающий полпорядка величины. Измерения чисел переноса методом ЭДС подтверждают наличие протонного переноса у фазы $\text{BaCa}_{0,1}\text{La}_{0,9}\text{InO}_{3,95}$ и его доминирование ниже 500 °С (рисунок 3).

Немонотонность проводимости во влажном воздухе для состава $\text{BaSr}_{0,2}\text{Nd}_{0,9}\text{In}_{0,9}\text{O}_{3,9}$ обусловлена гидролизным разложением фазы с образованием гидроксидов, что доказано РФА.

Список литературы

1. Titov Yu., Belyavina N., Markiv V. // Rep. Nat. Acad. Sci Ukraine. 2009. V. 10. P. 160–166.
2. Титов Ю., Слободяник М., Кузьмін Р. // Доп. НАН України. 2017. V. 1. P. 74–81.
3. Fujii K., Shiraiwa M., Esaki Y. // J. Mater. Chem. 2015. V. 3. P. 11885–11890.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МИКРОМОНТАЖНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

И.В. Антихович*, А.А. Черник

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, г. Минск

*e-mail: antihovich.irina@gmail.com

Микромонтажные соединения в изделиях микроэлектроники должны обеспечивать надежную электрическую связь траверсов корпуса с контактными площадками кристалла [1]. В качестве микромонтажных покрытий часто используют химически осажденный никель, который имеет ряд недостатков: используемые в качестве восстановителей борогидрид и гипофосфит не позволяют получать беспримесные металлические покрытия, а растворы их недостаточно устойчивы, особенно в кислых средах. Кроме того, для активации поверхности перед нанесением химических покрытий используют растворы на основе соединений платиновой группы, чаще всего соли палладия, что значительно удорожает производство. Недостатком известных беспалладиевых способов активации поверхности является сложность состава активирующего раствора, а также трудоемкость процесса [2]. Замена в технологическом процессе химического никелирования на электрохимическое позволит сделать производство более экологически безопасным и более дешевым.

Использование гальванически нанесенного никеля в качестве контактного и защитного материала для микромонтажа электронных устройств предполагает преодоление ряда технологических проблем. Электрохимически осажденные никелевые покрытия характеризуются микротвердостью на порядок превышающие микротвердость золотых покрытий. Кроме того имеют такие недостатки как значительные высокие внутренние напряжения (до $2-3 \cdot 10^8$ Па), микрошероховатость (2,0–2,7 мкм) и значительный процент некачественных соединений («отлип»), вследствие невозможности обеспечения достаточной площади контактирования. Достоинство – в 2 раза возрастает прочность межсоединений по сравнению с химическими покрытиями [3]. Гальванические покрытия, используемые в этих целях, должны также удовлетворять ряду специальных требований. Так, для обеспечения высокой надежности изделий микроэлектроники, облегчения процессов микромонтажа и герметизации они должны обладать хорошей паяемостью. Поэтому актуальна разработка электролитов, позволяющих получить мягкие никелевые покрытия с малой высотой микронеровностей и минимальными внутренними напряжениями, а также обладающих хорошей паяемостью [4].

Объектом исследования явились никелевые покрытия, электроосажденные из электролитов никелирования с содержанием никеля (по металлу) 0,25–1,35 моль/дм³ при пониженной до 20 °С температуре. Необходимое значение рН устанавливали с помощью рН-метра рН-150. Для приготовления растворов использовали соль никеля NiCl₂·6H₂O или смесь солей NiCl₂·6H₂O и

NiSO₄·7H₂O, а буферными и комплексообразующими добавками служили CH₃COONH₄ (acet⁻), NaC₄H₄O₆(tart²⁻) марок х.ч. Никелевые покрытия, нанесенные на выводные рамки СФНК.685561.015-05, СФНК.685561.19-01 и исследовали на растекаемость капли припоя после посадки кристалла КР142ЕН5А на автомате посадки кристаллов ЭМ-4085-14М в текущих режимах. Определение толщины никелевого покрытия и равномерности его распределения на различных вариантах рамки осуществлялись на рентгенофлуоресцентном спектрометре.

Выводные рамки с посаженными кристаллами исследовались на растекание припоя ПСрОСу8 под кристаллом кремния КР142ЕН5А. Для этого было проведено стравливание кристаллов в горячей 60–70 °С щелочи (NaOH) При посадке кристалла оценивалась также способность к монтажу. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты посадки припоя ПСрОСу8 на никелевое покрытие, осажденное из ацетатного электролита, на кристаллодержатель и монтажа кристаллов на кадры выводной рамки.

Тип электролита	Текущий температурный режим (Тп) монтажа кристаллов на припой ПСрОСу8, °С	Количество нанесенных капель припоя ПСрОСу8, шт. на р/в	Количество растекшихся капель припоя ПСрОСу8, шт.	Текущий температурный режим (Тм) монтажа кристаллов на припой ПСрОСу8 на автомате ЭМ-4085 в зоне монтажа кристалла, °С	Количество кристаллов посаженных на припой рамок, шт.	% выхода годных на операции монтаж кристаллов на припой ПСрОСу8 на автомате ЭМ-4085
Ацетатный	385	15	15	400	15	100%
Тартратный		15	15		15	100%

В результате испытаний выяснили, что для нанесенных покрытий, как из ацетатного, так и из тартратного электролитов наблюдается 100%-ная растекаемость припоя под кристаллом кремния.

При этом осуществлялся контроль внешнего вида и характера растекания припоя ПСрОСу8 под кристаллом кремния. Характер растекания припоя ПСрОСу8 под кристаллом из ацетатного электролита на рамку СФНК.685561.015-07 представлен на рисунке 1.

Гистограмма распределения толщины никелевого покрытия на кристаллодержателе, траверсе, выводе первого, пятого, десятого и пятнадцатого кадра выводной рамки СФНК.685561.015-05 на лицевой стороне рамки представлена на рисунке 2. Выяснено, что из исследуемых низкотемпературных электролитов формируются неравномерные покрытия. Максимальная толщина никеля, осажденного из тартратного электролита, зафиксирована на выводе пятнадцатого кадра с лицевой стороны и составила 4,37 мкм, максимальная толщина никеля, из ацетатного – на траверсе первого кадра с лицевой стороны и составила 4,34 мкм. Минимальная толщина никеля,

осажденного из тартратного электролита, – на кристаллодержателе пятнадцатого кадра с лицевой стороны и составила 1,91 мкм, минимальная толщина никеля, из ацетатно-хлоридного – на кристаллодержателе седьмого кадра с лицевой стороны и составила 1,62 мкм. Средняя толщина никеля, осажденного из тартратного электролита, – 3,08 мкм, из ацетатного – 2,9 мкм.

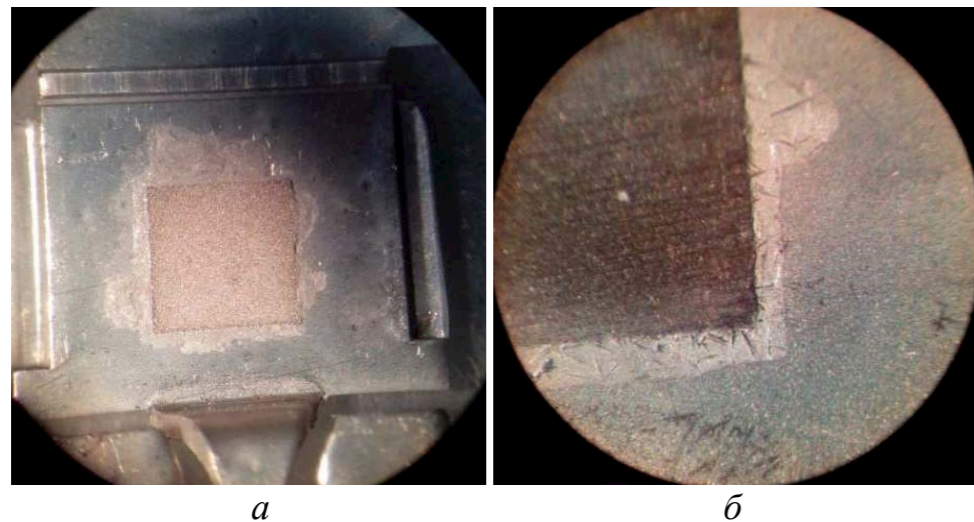


Рисунок 1. Испытание выводов рамок, с нанесенным из ацетатного электролита покрытием, на растекание припоя под кристаллом кремния при увеличении (а)12^x и (б)16^x.

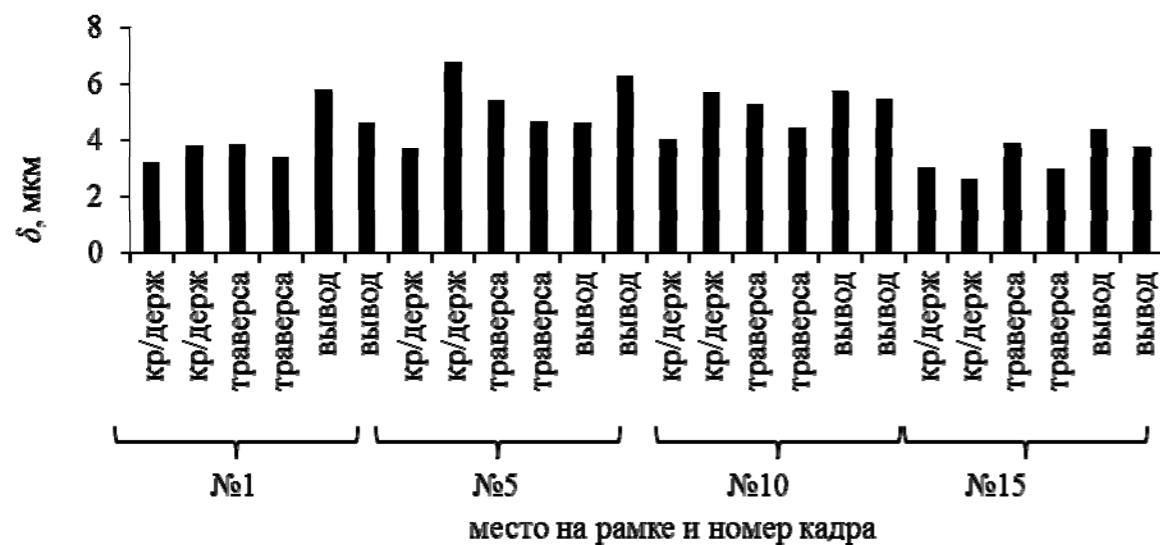


Рисунок 2. Результаты замера толщины никелевого покрытия, полученного из ацетатного электролита на выводной рамке.

Показано, что электрохимически осажденные из низкотемпературных электролитов никелевые покрытия можно рекомендовать для использования в качестве микромонтажных взамен химически осажденных никелевых покрытий, так как они дают удовлетворительное растекание припоя и равномерную толщину покрытия.

Список литературы

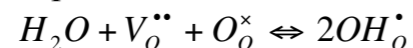
1. Ланин В. // Электронные и ионные технологии. 2009. №2. С. 63–66.
2. Терская И.Н., Буданов В.В., Макаров С.В., Ермолина Л.В. // Журнал прикладной химии. 2004. Т 77, Вып. 2. С. 239–243.
3. Suarez C. // Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions: 53 Annual Meeting of the Internati, Dusseldorf, 15–20 Sept. – Frankfurt, 2002. – P. 115.
4. Winkler F. // Galvanotechnik. 2004. Vol. 95, № 9. – P. 2260–2274.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА

Е.П. Антонова*, А.С. Фарленков, Е.С. Тропин, А.В. Ходимчук,
Н.М. Поротникова, В.А. Еремин, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
*e-mail: antonova_ek@list.ru

Твердые оксиды, в которых при повышенных температурах способна растворяться вода с образованием протонов, относятся к классу высокотемпературных протонных проводников. Протонная проводимость в этих материалах проявляется при более низких температурах по сравнению с кислород-ионной, что позволяет рассматривать их как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств. Исследование перспективных протонпроводящих материалов является актуальной фундаментальной задачей твердотельной электрохимии и имеет практическое значение при создании электрохимических устройств для распределенной и водородной энергетики.

Акцепторное допирование оксидов приводит к образованию в них кислородных вакансий, необходимых для инкорпорирования воды из газовой фазы. Общепринятой реакцией образования протонных дефектов в оксиде является диссоциативная абсорбция воды:



Наиболее известные высокотемпературные протонные проводники имеют структуру перовскита (в частности, оксиды на основе цератов и цирконатов щелочноземельных элементов) [1]. В последнее время появились сведения о существовании протонной проводимости в сложных оксидах со структурой пирохлора $Ln_2Me_2O_7$ ($Ln = La, Sm$; $Me = Ce, Zr, Ti$) [2].

В настоящей работе синтезирован и изучен ряд протонпроводящих оксидов со структурой перовскита (оксиды на основе $BaZrO_3$, $LaScO_3$) и пирохлора (оксиды на основе $La_2Zr_2O_7$) [3–5].

Методом высокотемпературной термогравиметрии (Netzsch STA Jupiter 449 F3 с генератором водяного пара Adrop Asteam DV2МК, Германия) получены зависимости концентрации протонов в исследуемых оксидах от температуры и содержания допанта в оксиде в атмосфере H_2O-O_2 . На рисунке 1 приведено сравнение температурных зависимостей концентрации протонов в пересчете на ОН-дефекты в оксидах $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$, $La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$. Можно видеть, что понижение температуры приводит к увеличению количества поглощенной воды в оксидах, при этом полное насыщение достигается при температурах < 400 °С.

Методом импедансной спектроскопии (Zahner IM6, Германия) изучено поведение электропроводности оксидов в зависимости от температуры и

парциального давления кислорода в газовой фазе. Установлено, что в окислительных условиях ($pO_2 > 10^{-5}$ атм) все изученные материалы являются смешанными ионно-дырочными проводниками, а в восстановительных условиях ($pO_2 < 10^{-10}$ атм) проявляют преимущественно ионную проводимость (рисунок 2). Проведено разделение электропроводности на ионную и дырочную компоненты, оценены числа переноса электронных дырок. На рисунке 3 представлены температурные зависимости ионной проводимости оксидов $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$, $La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$, $La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$.

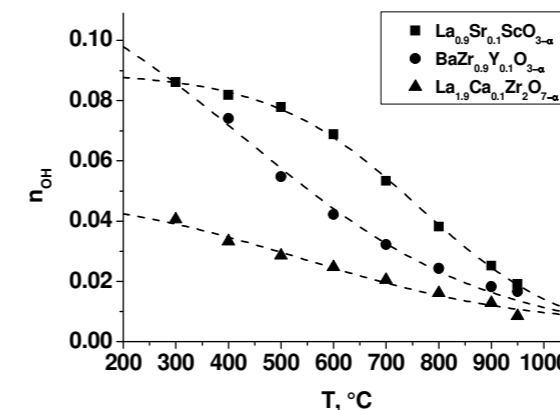


Рисунок 1. Температурные зависимости концентрации ОН-дефектов в исследованных оксидах ($pO_2 = 0.18$ атм, $pH_2O = 0.24$ атм).

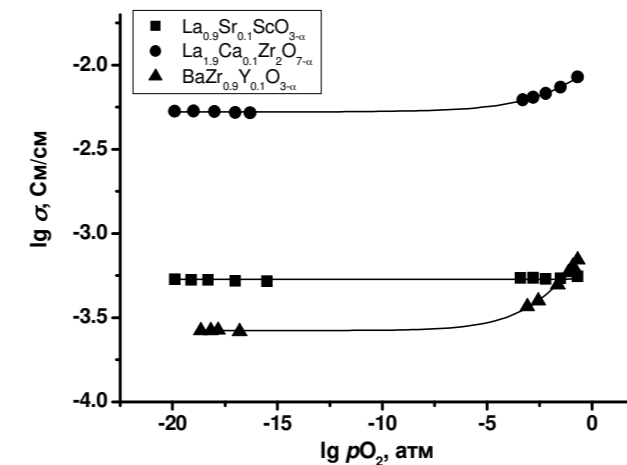


Рисунок 2. Зависимости электропроводности исследованных оксидов от содержания кислорода в газовой фазе ($pH_2O = 0.03$ атм, $T = 600$ °С).

Таблица 1. Величины энтальпии и энтропии гидратации для исследованных оксидов.

Оксид	ΔH_{hydr} , кДж моль ⁻¹	ΔS_{hydr} , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\alpha}$	-40 ± 5	-60 ± 5
$La_{0.9}Sr_{0.1}ScO_{3-\alpha}$	-97 ± 5	-112 ± 5
$La_{1.9}Ca_{0.1}Zr_2O_{7-\alpha}$	-128 ± 10	-150 ± 10

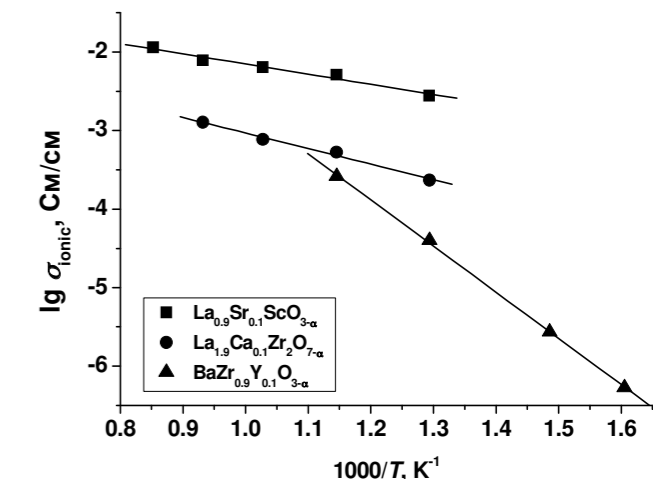


Рисунок 3. Температурные зависимости ионной проводимости исследованных оксидов ($pO_2 = 10^{-17}$ атм, $pH_2O = 0.03$ атм).

Можно видеть, что наибольшей ионной проводимостью обладает $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$, а ионная проводимость $\text{La}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ при температурах $< 500^\circ\text{C}$ существенно превышает соответствующую величину для $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$.

Методом изотопного обмена с уравниванием с газовой фазой для протонпроводящих оксидов определены коэффициенты обмена и диффузии кислорода (рисунки 4, 5).

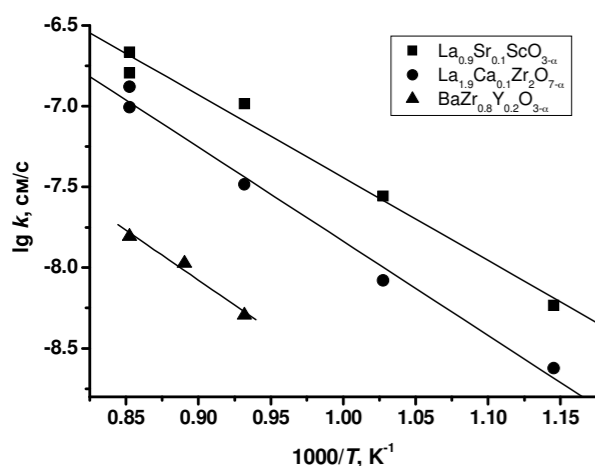


Рисунок 4. Температурные зависимости коэффициента обмена кислорода для исследованных оксидов ($p\text{O}_2 = 0.01$ атм).

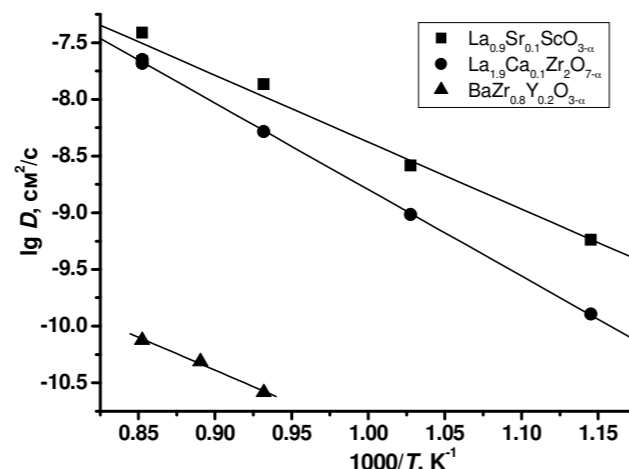


Рисунок 5. Температурные зависимости коэффициента диффузии кислорода для исследованных оксидов.

Исходя из значений коэффициента диффузии кислорода рассчитаны величины кислород-ионной проводимости. Проведено разделение ионной проводимости на протонную и кислород-ионную составляющие. На рисунке 6, в качестве примера, представлены полученные температурные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной составляющих проводимости для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

Можно видеть, что зависимость протонной проводимости имеет максимум при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$. Ионная проводимость является практически чисто протонной при температурах ниже 600°C . При более высоких температурах увеличивается вклад кислород-ионной составляющей проводимости. Максимум на температурной зависимости протонной проводимости обусловлен влиянием двух факторов: уменьшением концентрации протонов в оксиде и увеличением их подвижности с ростом температуры.

Полученные результаты позволяют рассматривать оксиды на основе скандата и цирконата лантана как перспективные протонпроводящие материалы для применения в электрохимических устройствах, работающих в среднетемпературном диапазоне.

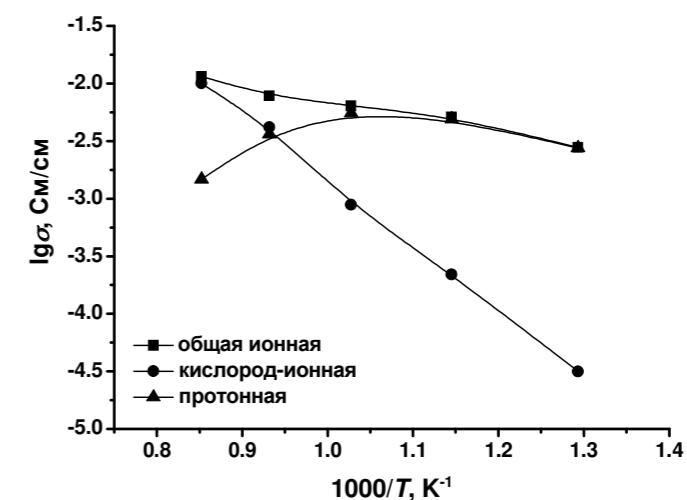


Рисунок 6. Температурные зависимости ионной, кислород-ионной и протонной составляющих проводимости для оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{ScO}_{3-\alpha}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №16-13-00053, с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Kreuer, K.D. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 333–359.
2. Björketun M.E., Knee C.S., Nyman B. J., Wahnstrom G. // Solid State Ionics. 2008. V. 178. P. 1642–1647.
3. Antonova E.P., Farlenkov A.S., Tropin E.S., Eremin V.A., Khodimchuk A.V., Ananyev M.V. // Solid State Ionics. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.03.023>
4. Farlenkov A.S., Putilov L.P., Ananyev M.V., Antonova E.P., Eremin V.A., Stroeve A.Yu., Sherstobitova E.A., Voronin V.I., Berger I.F., Tsidilkovski V.I., Gorelov V.P. // Solid State Ionics. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2017.04.013>
5. Антонова Е. П., Ананьев М. В., Фарленков А. С., Тропин Е. С., Ходимчук А. В., Поротникова Н. М. // Электрохимия. 2017. Т. 53. №6. С. 731–738.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ

О.Б. Ашинова*, Х.Б. Кушхов, М.Н. Адамокова, Р.Х. Карацукова

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: oksanaashinova@mail.ru

Введение

Научно-технический прогресс в нашей стране во многом зависит от обеспечения важных отраслей современными материалами. Это может быть достигнуто существенным улучшением традиционных материалов, а также разработкой новых материалов, способных эксплуатироваться в условиях высоких температур, напряжений, скоростей и обладающих сложным комплексом физико-технических и химических свойств.

В создании новых и улучшении традиционных материалов существенную роль играют тугоплавкие соединения хрома [1].

Бориды хрома обладают удачным сочетанием эксплуатационных свойств по показателям тугоплавкости, твердости, коррозионной стойкости, жаропрочности и сопротивлению механического воздействия. Удачное сочетание таких важных экономических показателей как цена и доступность исходных веществ для синтеза боридов хрома привлекают внимание специалистов в области материаловедения к этим соединениям. Необходимо отметить, что бориды хрома на мировом рынке наплавочных материалов занимают устойчивую позицию и применяются в качестве диффузионных покрытий на легированных сталях, увеличивающие в несколько раз эксплуатационные свойства изделий [2].

Бориды хрома благодаря своим свойствам твердости и износостойкости, жаропрочности и химической инертности достаточно востребованы в технике для изготовления защитных покрытий металлов и керметов, в качестве компонентов и легирующих добавок твердых сплавов, так же бориды хрома имеют широкое применение в промышленности [3].

Методика проведения эксперимента

Для исследования механизма электровосстановления ионов хрома и бора из галогенидно-оксидного расплава, а также для анализа катодных осадков использовали следующие методы:

- гальваностатический электролиз;
- вольтамперометрия при различных скоростях поляризации
- рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный методы изучения фазового состава продуктов;

Вольтамперные исследования проводили с помощью электрохимического комплекса Autolab Nova 2013 согласованного с компьютерной системой управления.

Фоновым электролитом служил электролит состава NaCl-KCl, в качестве добавки использовали $K_2Cr_2O_7$ и KBF_4 .

Вольтамперные измерения исследования электровосстановления ионов хрома и бора в галогенидно-оксидных расплавах проводились в высокотемпературной кварцевой ячейке, схематично представленной на рисунке 1.

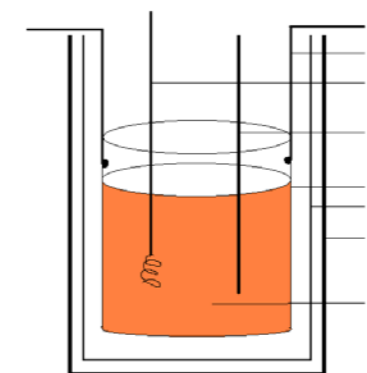


Рисунок 1. Конструкция высокотемпературной электрохимической ячейки. 1. Стальной стакан, 2. Кварцевый стакан, 3. Стеклоуглеродный тигель, 4. Индикаторный электрод (катод), 5. Электрод сравнения, 6. Никелевый токоподвод к аноду 7. Расплав электролита.

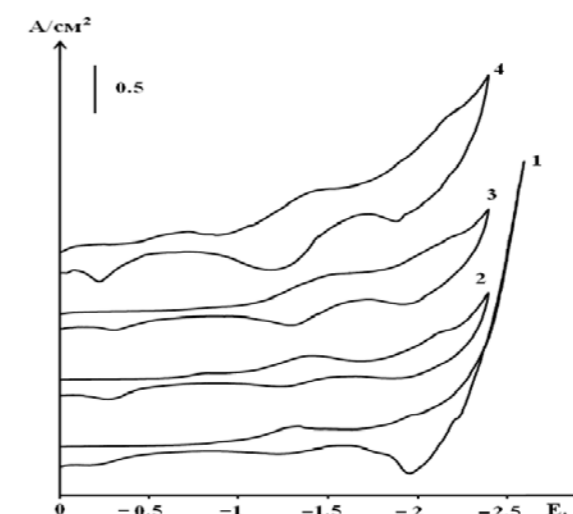


Рисунок 2. Вольтамперограммы расплава KCl-NaCl (кривые 1-4), содержащие 1 – фон KCl-NaCl, 2 – $C(K_2Cr_2O_7) = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(K_2Cr_2O_7) = 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, $C(K_2Cr_2O_7) = 4.0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Скорость поляризации $v = 0,1$ В/с. Температура $T = 800^\circ$ С. Анод – СУ тигель, Катод – Pt, Электрод сравнения Pt/O.

Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный были применены нами как вспомогательные наряду с основным электрохимическим методом исследования для идентификации продукта электродной реакции. Таким образом, получена достоверная информация об элементном и фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений.

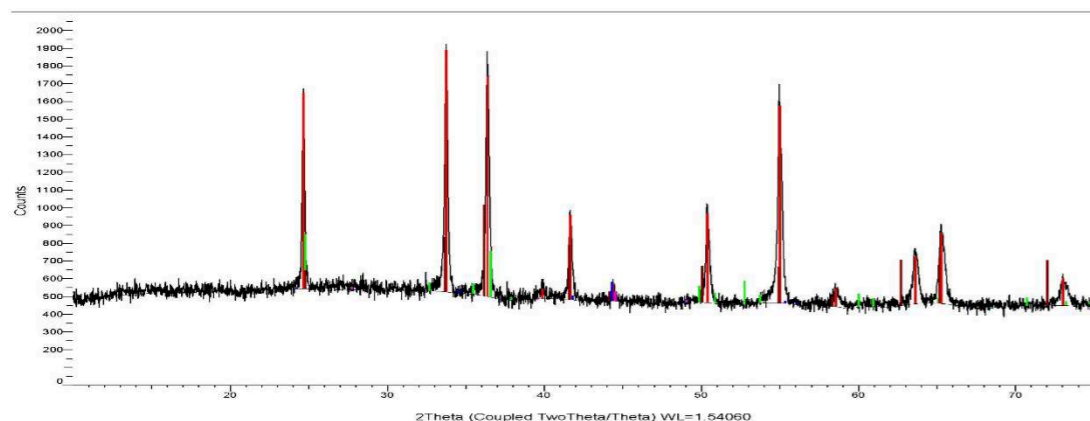
Экспериментальная часть. Результаты и обсуждения

Исследование механизма совместного электровосстановления ионов хрома и бора проводили методом циклической вольтамперометрии.

Исследования состава и структуры полученных образцов боридов хрома осуществляли методом рентгенофазового анализа.

Фоновым электролитом был выбран электролит следующего состава: NaCl-KCl (рисунок 2 кривая1).

Методом рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав полученного порошка на вольфрамовой проволоке (рисунок 3).



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan
Yes			1	DIF MashMash.brml (Cr-B-21-10-16- MashMash.brml)	Pattern List #3	Cr-B-21-10-16-MashMash.brml #1
Yes			2	PDF 01-089-4876	Pattern List #3	Cr-B-21-10-16-MashMash.brml #1
Yes			3	PDF 00-022-0208	Pattern List #3	Cr-B-21-10-16-MashMash.brml #1
Yes			4	PDF 01-072-0528	Pattern List #3	Cr-B-21-10-16-MashMash.brml #1
Yes			5	PDF 00-004-0765	Pattern List #3	Cr-B-21-10-16-MashMash.brml #1

Pattern #	Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q
DIF MashMash.brml (Cr-B-21-10-16- MashMash.brml)	Commander Sample ID		100.0000 %			
PDF 01-089-4876	Chromium Boron	Cr2 B	7.7287 %	5.900		
PDF 00-022-0208	Boron Chromium	Cr B4	22.0071 %			
PDF 01-072-0528	Chromium Oxide	Cr3 O	3.8277 %	6.390		
PDF 00-004-0765	Chromium Oxide	Cr2 O3	36.8451 %			

Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа, которые подтверждают, что катодный продукт содержит бориды хрома (CrB_4 , Cr_2B).

Выводы

Из проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. В галогенидно-оксидных расплавах возможно совместное электровыделение хрома и бора.

2. Осуществлен электрохимический синтез боридов хрома совместным электровосстановлением ионов хрома и бора в галогенидно-оксидных расплавах состава NaCl-KCl- $K_2Cr_2O_7$ - KBF_4 .

3. Были проведены исследования электровосстановления бихромат-ионов в расплаве NaCl-KCl- $K_2Cr_2O_7$ методом циклической вольтамперометрии при разных концентрациях бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). На катодной ветви

вольтамперограммы имеются две волны при потенциалах $-(1,3 \div 1,5)$ В и $-(1,9 \div 2,3)$ В относительно платино-кислородного электрода сравнения.

4. Полученный катодный продукт исследован методом рентгенофазового анализа, который подтверждает наличие в нем боридов хрома (CrB_4 , Cr_2B).

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Работа выполнена в рамках госзадания №4.7481.2017/БЧ.

Список литературы

1. Ноздрин И.В., Руднева В.В., Галевский Г.В. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии: сб.науч.тр./ СибГИУ. – Москва, – Новокузнецк, 2013, с. 98.
2. Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Ширяева Л.С. // Изв. вузов, Черная металлургия. 2011. №10. С. 111.
- Терентьева М.А., Ноздрин И.В., Галевский Г.В., Руднева В.В. // Вестник горно-металлургической секции РАЕН. Отделение металлургии.- СибГИУ. – Москва, – Новокузнецк, 2012, - Вып. 30. С. 77.

МОДЕЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: ПОВЕДЕНИЕ ПРОТОНА И ИСТОРИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИИ

Ю.М. Байков

Физико-технический им. А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: baikov.solid@gmail.com

Исторический взгляд. Вопрос о механизме электропроводности, т.е. явления переноса заряда и/или массы в водород-содержащих средах конкретно, как и в конденсированных средах вообще, сформировался более чем 200 лет назад [1]. К середине XIX века в электрохимическом разделе физической химии выделилось два основных взаимосвязанных аспекта: атомно-молекулярная природа носителей заряда и кинетика их миграции в полях как электрической, так и химической природы. В жидких средах, включая расплавы, кинетика миграции ионов, как носителей заряда, и её механизм казались достаточно понятными. Но лишь в начале XX века был преодолен «барьер» в понимании ионной подвижности в высокоорганизованных кристаллических структурах. Экспериментальные свидетельства о подвижности ионов в твердых телах, полученные как при исследовании электропроводности, так и диффузии, в т.ч. изотопными методами, легли в основу концепции о роли дефектов в физико-химических свойствах твердых тел, выдвинутой и обоснованной 91 год назад Я.И.Френкелем в Институте Иоффе [2]. Однако потребовались дополнительные усилия Бернала и Фаулера [3], и Бьеррума [4] для формирования модели миграции специфических ионов водорода (протонов). С точки зрения истории развития научной мысли всегда интересен «момент» согласования (или рассогласования) сроков появления фундаментальных – как принято сейчас говорить – «прорывов» и формирования прикладного интереса, в данном случае, к протонной проводимости. Опуская детали политических и экономических событий, отметим, что в 50-х годах XX века появился термин «водородная энергетика», одним из инициаторов которого считают **электрохимика** Дж. Бокриса. Интенсивное развитие квантово-механического подхода, в том числе к физико-химическим явлениям и процессам, некоторое сходство протона и электрона и их явное отличие от «обычных» ионов создали претендент для теоретических и экспериментальных поисков «необычных» эффектов, обусловленных и размерами ядерного масштаба, и наименьшей массой в атомном масштабе. В качестве примера можно вспомнить поиски эффекта туннелирования протонов через потенциальный барьер в кристаллической решетке, а в 1979 году явление протонного эффекта Холла, предсказанное теоретиками Института Иоффе [5]. Движущая сила научной мысли в 1980-1982 годах сформировала своего рода прорыв в экспериментальном плане, в ходе которого возникли три семейства неорганических протонных проводников (рисунок 1).

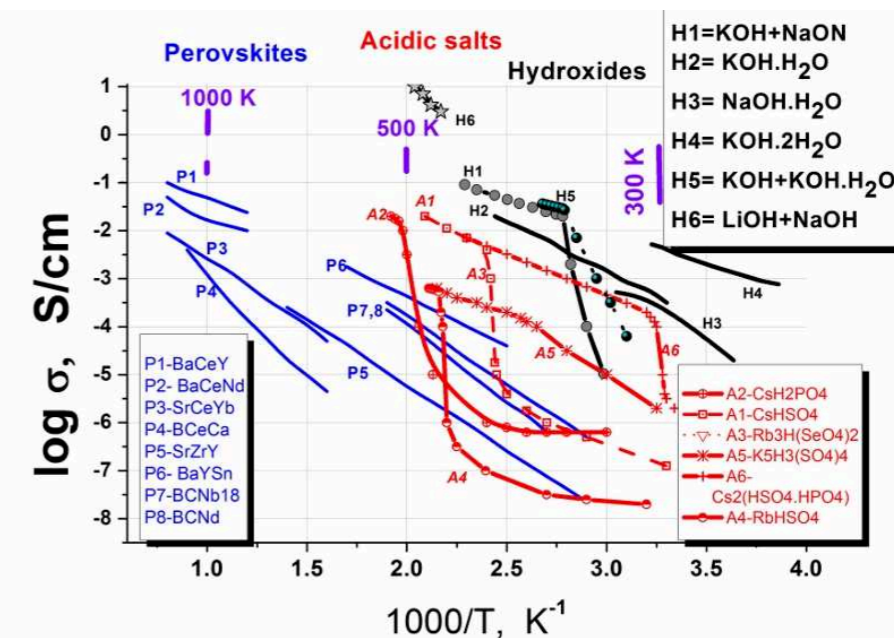


Рисунок 1. Три семейства неорганических протонных проводников.

Последующая история развития исследований этих трех семейств оказалась различна как в отношении прикладных, так и фундаментальных аспектов. Для темы данного доклада, имеющей скорее фундаментальный характер, наиболее важными представляются различия в поведении водорода: «гость» в перовскитах и «хозяин» в кислых солях и гидроксидах. Конечно, понятие «хозяин» требует уточнения, а именно как «составляющая часть» аниона хозяина. Равновесие с газовой фазой для водородной стехиометрии гидроксидов и кислых солей не рассматривается.

Поведение протона. Стабильное содержание водорода в гидроксидах (ЩГ) и кислых солях (КС) соответствует экспериментальным фактам, но есть различия, когда рассматриваются высокотемпературные фазы с высокой протонной проводимостью. ЩГ, кроме LiOH, стабильны не только вплоть до точки плавления, но и выше. КС после перехода в суперионную фазу «не всегда дотягивают» до плавления, если нет контроля внешнего параметра, каковым является давление пара. Однако этот факт будет игнорироваться. Цель наших поисков – «внедриться» в объём кристаллической решетки и попытаться описать поведение водорода, определяя его состояние как одной из **трёх** компонент кристаллической структуры: катионы, «анионы без протонов» и протоны. Анионы в этой модели – реально существующие тетраэдры, обладающие четырьмя позициями для контакта с положительно заряженными ионами. При этом одна (или две) из этих позиций «используется» для контакта с катионами, приводящего к созданию базовой структуры. (Заметим, что Cs₂SO₄ с тетраэдром без протонов термически устойчив и имеет высокую температуру плавления ~1300 К). Различие КС и ЩГ состоит в том, что у последних анион образован из одного атома кислорода, который имеет тетраэдрическое строение электронной оболочки вследствие *sp*³ гибридизации. Тетраэдр КС образован четырьмя ионами кислорода вокруг центрального иона,

например серы в гидросульфате. Соответственно, концентрация протонов в CsOH в 1.5 раза выше, чем в CsHSO₄, но для простой феноменологической модели на первом этапе разработки этот эффект не учитывается.

Основные соотношения и уравнения модели. На первом этапе избираем в качестве конкретного объекта гидросульфат цезия (CsHSO₄). Для обозримости запишем эту формулу, как HT, опуская катион и полагая T = SO₄. Действующими компонентами изучаемого твердого раствора будут три состояния: нормальное (H₁A₂T)^{-1(x)}(α₁) и два «дефектных»: двухпротонное (H₂A₁T)^{0(•)}(α₂), беспротонное (A₃T)^{+1(∧)}(α₀). Здесь введены A_i – «пустые», т.е. не занятые протонами позиции на трех вершинах тетраэдров; верхние индексы, означающие зарядовое состояние показаны в двух вариантах, причём нотация по Крёгеру-Винку дана в скобках. На основной строке в скобках приведена атомная доля соответствующего тетраэдра, при этом Σα_i = 1, а при учете требования электронейтральности α₂ = α₀. Вклад F протонной подсистемы в свободную энергию одного моля материала включает химические потенциалы протон-содержащих компонент (μ_i) и их парные взаимодействия с энергией ε_{ik}:

$$F = \sum \alpha_i \mu_i + \sum \epsilon_{ik} \alpha_i \alpha_k \dots \dots \dots (1).$$

Фактически в рамках этой модели F является функцией температуры (T) и только одной из α_i, выбираемых по физико-химическим соображениям. Стандартные значения химических потенциалов компонент (μ_i⁰) положим постоянными параметрами. (В формуле (1) индексы i u k суть-0; 1; 2.)

Основной интерес для моделирования представляют соотношения в условиях термодинамического равновесия, определяемого из условия ∂F/∂α_i=0. Опускаем длинные математические операции и приводим упрощенную формулу, выбрав в качестве «управляющей» атомной доли α₂, т.е. долю тетраэдров с двумя протонами. Такой выбор основан на предположении, что наличие таких «дефектов» и обуславливает протонный перенос. (Этот подход сделан в духе идеи Я.И.Френкеля [2]). Для удобства дальнейшего рассмотрения будем использовать обозначение α без индекса, так что α₁=(1-2α), α₂ = α₀ = α.

$$F = \{\mu_1^0 + \alpha f_1(\mu_i, \epsilon_i) + \frac{1}{2} \alpha^2 f_2(\epsilon_i)\} + k_B T \{(1-2\alpha) \ln(1-2\alpha) + 2\alpha \ln \alpha\} \dots \dots (2)$$

В формуле (2) выделяем в разных фигурных скобках две части: первая по физическому смыслу – энергетическая, вторая – энтропийная. Для удобства вводим безразмерные энергетические параметры для F, μ_i⁰, f₁(μ_i, ε_i) и f₂(ε_i) разделив обе части уравнения (2) на k_BT, где k_B – постоянная Больцмана, но «по умолчанию» сохраним те же обозначения. Отметим, что в f₁(μ_i, ε_i) входит комбинация стандартных химических потенциалов и энергий взаимодействия, а в f₂(ε_i) только последние. Вопрос о знаках f₁(μ_i, ε_i) и f₂(ε_i) требует специального обсуждения. Например, f₂ = ε_{2,0} – 2(ε_{2,1} + ε_{1,0}) и, если ε_{2,0} < 0 (притяжение), а ε_{2,1} > 0 (отталкивание), то, тем не менее, ответ на вопрос о знаке f₂, как впрочем, и f₁ неоднозначен, что важно для модели адекватной реальному объекту.

Есть ли связь результатов термодинамического моделирования и главного свойства модельных неорганических протонных проводников?

Ответ на этот вопрос можно получить, если удастся идентифицировать компоненты модели с носителями заряда и/или массы (электропроводность, самодиффузия). Предлагаемая модель основана на известных литературных данных [6] и концентрирует внимание на феноменологической стороне исследований. На первом шаге подгонки главная цель – фазовый переход. После математического анализа, согласованного с физическим смыслом, получены значения параметров в уравнении (2) в безразмерных величинах f₁(μ_i, ε_i) ≈ +8 ± 1 и f₂(ε_i) ≈ -12 ± 1. Для области температур 300 – 400 К это соответствует энергиям взаимодействия: отталкивательным +0.25 эВ и притягательным -0.35 эВ. Но особый интерес привлек энтропийный вклад: максимум разупорядочения отвечает α=1/3 (ΔS=ln3), устойчивое состояние при α=0 (α₁=1, ΔS=0) суть - нормальные анионы HSO₄⁻¹ (H₁A₂T)^{-1(x)}, но нет оснований исключать и третье состояние с α=1/2 (ΔS=ln2), которое можно рассматривать как предшественника дегидратации (H₂SO₄⁰ + SO₄⁻²). Эти особенности отражены на рисунке 2: вклад водорода в свободную энергию (черная), ход первой (красная) и второй (синяя) производных для границ двух устойчивых состояний, ограниченных 0.9 < α₁ ≤ 1 и 0.4 ≤ α₂ ≤ 0.5. На рисунке 2 они определяются пересечением двух кривых: серой «нулевой» и синей для второй производной от свободной энергии по параметру.

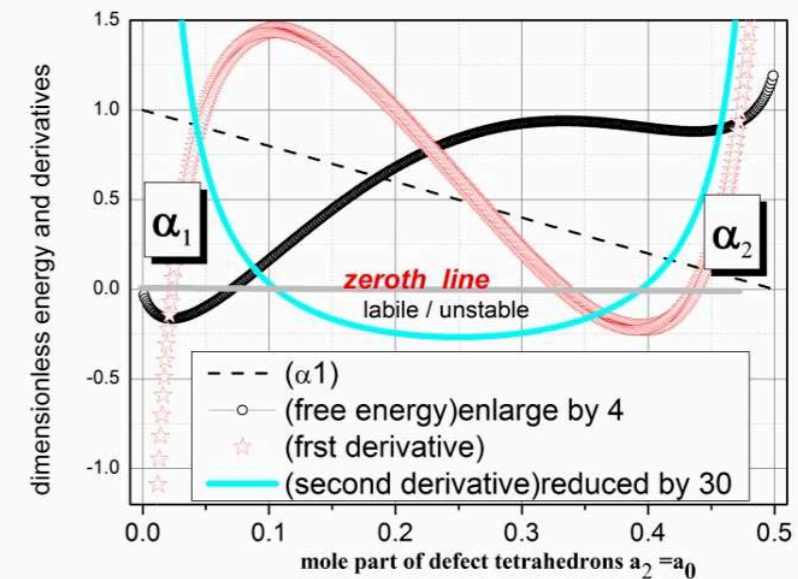


Рисунок 2. Вклад протонов в свободную энергию для модели CsHSO₄.

Список литературы

1. de Grotthuss C.J.T. // Ann. Chim. (Paris). 1806. Т. LVIII. P. 54–74.
2. Frenkel Ya.I. // Z.Phys. 1926. V. 35. S. 652.
3. Bernal J.D. and Fowler R.H. // J. Chem. Phys. 1933 V.1. P.515.
4. Bjerrum N.K. // Dan.Videwisk S.M.F.Medd. 1951, V.276, № 1. P. 3–56.
5. Азизян А.О., Клинггер М.И. // Теор. и Мат.Физика.1980 Т.43, № 1. С.78–90.
6. Баранов А.И. // Кристаллография. 2003. Т.41, № 6. С. 1081–1107.

ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА BaCeO_3

В.Б. Балакирева*, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: balakireva@ihte.uran.ru

Практический интерес к оксидным протонным электролитам вызван перспективами использования их в топливных элементах при средних (500-700 °С) и пониженных (ниже 500 °С) температурах, при которых их проводимость существенно выше проводимости известных кислородных твердых электролитов. Относящийся к этому классу соединений BaCeO_3 является базовым соединением для протонпроводящих твердых электролитов с высокой проводимостью. Но электрофизические свойства собственно церата бария и их связь с химией дефектов изучены недостаточно.

Цель работы - исследовать электрофизические свойства (проводимость, числа переноса ионов) номинально недопированного BaCeO_3 , а также для контроля стехиометрии BaCeO_3 и уточнения дефектной структуры составы с малыми добавками акцепторной и донорной примесей $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Nd}^{3+}$, Ta^{5+}), в зависимости от $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$ и температуры.

Исследуемые образцы BaCeO_3 , $\text{BaCe}_{1-y}\text{Nd}_y\text{O}_{3-a}$ (BCN) и $\text{BaCe}_{1-y}\text{Ta}_y\text{O}_{3+a}$ (BCT), где $y = 0-0.01$, были изготовлены керамическим методом смешения и спечены на воздухе при 1530 °С (4ч). Электропроводность измеряли четырёхзондовым методом на постоянном токе. Числа переноса ионов (t_i) и протонов (t_H) определяли методом э.д.с. используя, соответственно, кислородную и пароводяную концентрационные ячейки.

РФА показал, что образцы имеют структуру псевдокубического перовскита. При введении добавок тантала параметр решетки уменьшается, т.к. радиус катиона Ta^{5+} , равный 0.064 нм по Шэннону, меньше радиуса катиона Ce^{4+} (0.087 нм) и это с избытком компенсирует увеличение размеров ячейки, обусловленное сопутствующим внедрением межзельного кислорода. Введение добавок оксида неодима также ведет к уменьшению параметра решетки, хотя радиус катиона Nd^{3+} (0.0983 нм) больше радиуса церия. И в этом случае образующиеся вакансии кислорода, с избытком компенсируют увеличение размеров ячейки, связанное с замещением церия неодимом. Однако параметр решетки исследуемых составов максимален не для стехиометрического образца, а для образца, содержащего 0,1 ат% Nd (рисунок 1). Это означает, что образцы при синтезе потеряли некоторое количество BaO и имеют избыток CeO_2 . Из (рисунок 1) следует, что количество избыточного CeO_2 находится в интервале $0 < x < 0,001$.

Измерения общей и парциальных проводимостей (рисунок 2) и чисел переноса ионов (рисунок 3) этих образцов были проведены в атмосферах "сухого" ($p\text{H}_2\text{O} \approx 40$ Па) и влажного ($p\text{H}_2\text{O} = 610$ и 2340 Па) воздуха. Добавки Nd^{3+} и Ta^{5+} увеличивают общую и ионную проводимость BaCeO_3 , при этом

минимальной проводимостью обладает состав, содержащий 0.1%Nd, что коррелирует с зависимостью для параметра (рисунок 1).

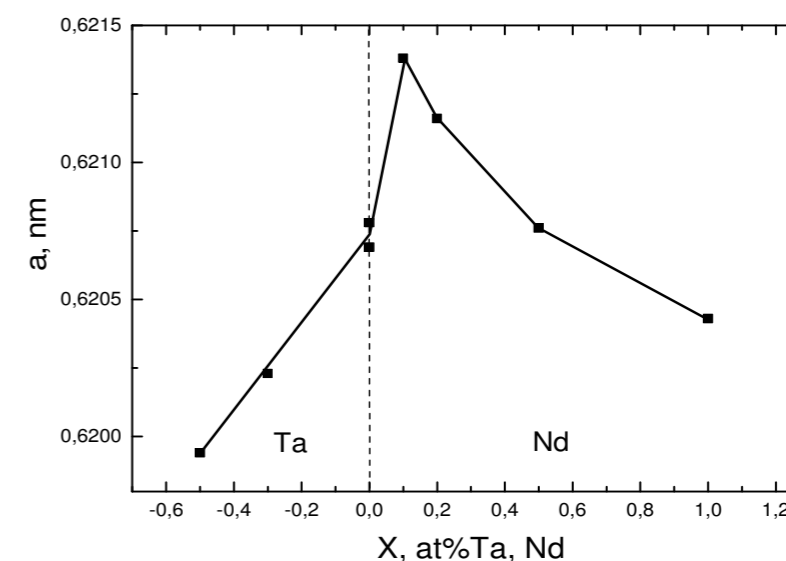


Рисунок 1. Зависимость параметра псевдокубической ячейки $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$ от содержания допанта ($\text{M} = \text{Ta}, \text{Nd}$).

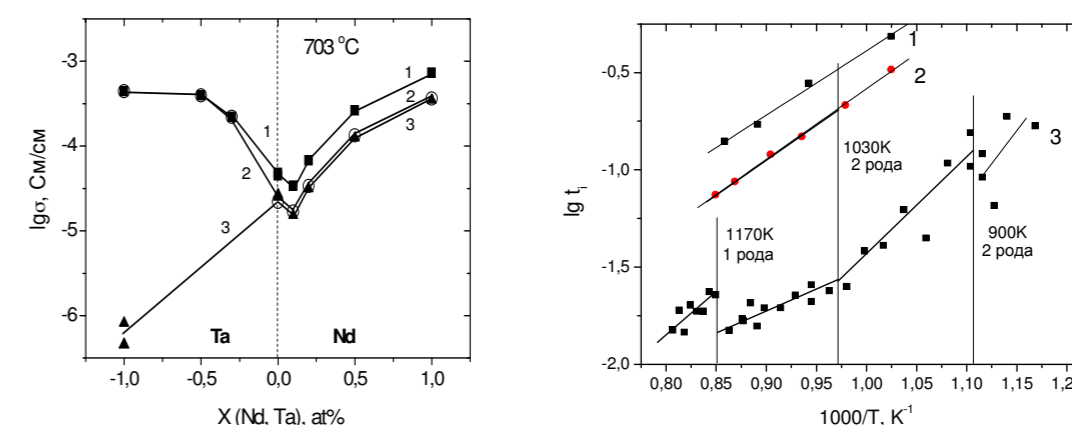


Рисунок 2. Зависимости общей (1), ионной (2) и протонной (3) проводимостей $\text{BaCe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3\pm\alpha}$ при 703 °С от содержания иновалентных добавок ($\text{M} = \text{Nd}^{3+}$, Ta^{5+}) на воздухе при $p\text{H}_2\text{O} = 2340$ Па.

Рисунок 3. Температурные зависимости чисел переноса ионов в BaCeO_3 при различных влажностях воздуха: 1- $p\text{H}_2\text{O} \approx 40$ Па, 2 - $p\text{H}_2\text{O} = 610$ Па; 3- $p\text{H}_2\text{O} = 2340$ Па. Вертикальные линии – температуры фазовых переходов [1].

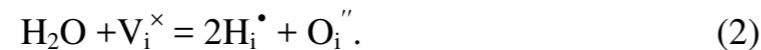
При этом добавки неодима, создающие кислородные вакансии, ведут к появлению протонной проводимости, а добавки тантала, поставляющие межзельный кислород, подавляют и дырочный и протонный перенос.

При температуре 950°С число переноса ионов в недопированном BaCeO_3 в "сухом" воздухе ($p\text{H}_2\text{O} \approx 0.04$ кПа) равно $t_i = 0.016$, т.е. оксид является практически дырочным проводником (рисунок 3). Но при понижении

температуры и увеличении влажности воздуха числа переноса ионов в ВаСеО₃ быстро возрастают. Даже в “сухом” воздухе при понижении температуры до 560 °С числа переноса ионов возрастают более, чем на порядок: от $t_i = 0.016$ до $t_i = 0.19$. Увеличение влажности воздуха от 0.04 кПа до 2.4 кПа приводит к ещё более значительному увеличению t_i от 0.04 до 0.48 при 700 °С. Такое существенное увеличение чисел переноса ионов при увеличении влажности атмосферы указывает на заметную растворимость паров воды в ВаСеО₃. Растворение водяного пара в ВаСеО₃ может идти либо с участием кислородных вакансий:



либо с участием межузлий:



Из проведенного эксперимента следует важный вывод (рисунок 1), что в ВаСеО₃ могут осуществляться оба механизма растворения водяного пара, т.к. наблюдается влияние водяного пара на проводимость как твердых растворов ВСН с кислородными вакансиями, так и на проводимость твердых растворов ВСТ с межузельным кислородом.

В исследуемом интервале температур в церате бария наблюдаются три фазовых перехода [1]: при 627±10 °С (900К), 757±20 °С (1030 К) и 897±10 °С (1170 К), которые на рисунок 2 отмечены вертикальными линиями. Этим фазовым переходам, по крайней мере, при 757 и 897 °С, соответствуют особые точки на температурной зависимости чисел переноса ионов в «сухом» воздухе: излом при 757 °С для фазового перехода 2-го рода и разрыв при 897 °С для фазового перехода 1-го рода. Измерения чисел переноса ионов в ВаСеО₃ в атмосферах влажного воздуха ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,613$ и 2,4 кПа) были проведены в более узком интервале 700-900 °С, в котором существует только один фазовый переход при 757 °С. Тем не менее, в пределах погрешности можно считать, что во влажном воздухе на температурных зависимостях чисел переноса ионов не наблюдается отклонений от линейной зависимости (рисунок 2). Это не означает, что растворение водяного пара в церате бария подавляет фазовые переходы, т.к. дилатометрические исследования фиксируют эти переходы и во влажных атмосферах. По расчетам [2] энергии образования протонных дефектов $\text{OH}_\text{o}^{\bullet}$ в ВаСеО₃ не зависят от типа решетки, орторомбической или кубической, поэтому более вероятно предположить, что и фазовые переходы не оказывают значительного влияния на протонный перенос, который является преимущественным во влажной атмосфере. Кислородная же проводимость, которая зависит от типа решетки, имеет малый вклад в общую ионную проводимость и проявляет себя только в сухой атмосфере при отсутствии протонов.

Измерения чисел переноса ионов t_i и протонов t_{H} в ВаСеО₃ в зависимости от p_{O_2} показали, что и в окислительных, и в восстановительных условиях значения t_i и t_{H} близки друг к другу, т.е. ионный перенос в ВаСеО₃ даже в условиях воздуха с небольшой влажностью ($p_{\text{H}_2\text{O}}=610$ Па) является преимущественно протонным.

При всех исследованных температурах значения электронных проводимостей р-типа и п-типа зависят от p_{O_2} в степени +1/6 и -1/6, соответственно (рисунок 4).

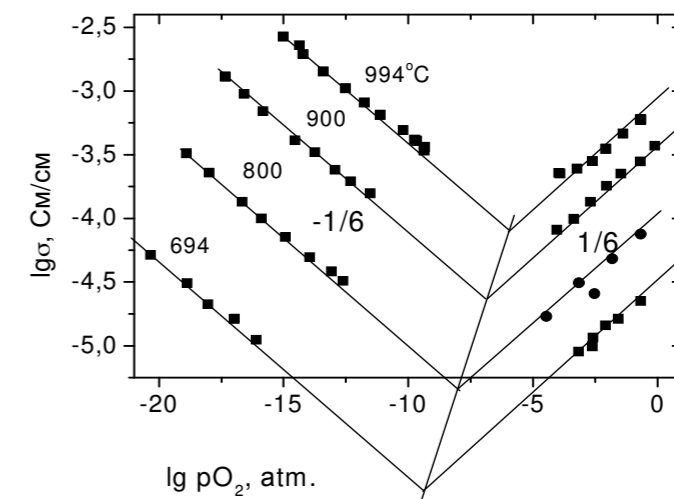


Рисунок 4. Изотермы р- и п-типа проводимостей ВаСеО₃ в зависимости от p_{O_2} ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 610$ Па).

Правильность такой аппроксимации подтверждается тем, что точки пересечения проводимостей р-типа и п-типа при различных температурах лежат на прямой (рисунок 4). Энергии активации дырочной и электронной проводимостей не зависят от влажности атмосферы и равны, соответственно, 1.25±0.02 эВ и 2.03±0.07 эВ.

Заключение

Проводимость номинально недопированного ВаСеО₃ может быть объяснена на основе модели дефектов, образующихся при взаимодействии с кислородом и парами воды газовой фазы. Это означает, что прочие дефекты, обусловленные собственной разупорядоченностью, неконтролируемыми примесями и катионной нестехиометрией, дают пренебрежимо малый вклад в проводимость ВаСеО₃.

Список литературы

1. Kuzmin A.V., Gorelov V.P., Melekh B.A.-T., Glerup M., Poulsen F.W. // Solid State Ionics, 2003. V.162/163. P. 13-22.
2. Glockner R., Islam M.S., Norby T. // Solid State Ionics, 1999.V.122.P.145-156.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ С.А. Беляков^{1*}, С.Н. Шкерин¹, М.В. Кузнецов², Д.Г. Келлерман²¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: bca2@mail.ru

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными устройствами для прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую. Материалы со смешанной электронной и кислород-ионной проводимостью привлекают большое внимание для применения их в качестве электродов ТОТЭ.

Большой интерес в последнее время обращен к молибдатам щелочноземельных катионов со структурой перовскита AMoO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}$), как потенциальным анодам ТОТЭ. Они проявляют высокую электропроводность, а также высокую каталитическую активность к реакциям окисления углеводородов. Однако, данные материалы структурно неустойчивы при высоких температурах. Частичное замещение молибдена катионом пониженной валентности, например ванадием, позволяет существенно повысить структурную устойчивость при высоких температурах. Смешанные ванадато-молибдаты кальция имеют повышенную, по сравнению с ванадатом и молибдатом кальция, стабильность перовскитной структуры к изменению парциального давления кислорода. Кроме того, данные материалы химически совместимы с некоторыми электролитными материалами, в частности, с замещенным галлатом лантана (LSGM). Все эти предпосылки делают молибден-замещенные ванадаты кальция перспективными материалами для создания эффективного анода ТОТЭ.

В данной работе изучено влияние замещения ванадата кальция молибденом на его физико-химические свойства. Синтезирован ряд твердых растворов $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ со структурой перовскита и определено, что его область существования расположена от $x = 0$ до $x = 0,6$. Температурная зависимость магнитной восприимчивости изучаемых образцов демонстрируют Паули-парамагнитное поведение, что свидетельствует об отсутствии локализованных валентных электронов ванадия и молибдена и их коллективном поведении. Данный факт подтверждается высокой проводимостью с металлическим типом температурной зависимости, исследованной четырехзондовым методом на постоянном токе в атмосфере сухого и влажного (3%) водорода. Показано (рисунок 1), что добавление молибдена приводит к повышению электропроводности, кроме того, изменяет характер рассеяния от электрон-электронного (показатель степени (n) при температуре равен 2) к электрон-фононному.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) материалов демонстрируют широкие полосы V 2p и Mo 3d, таким образом, оба элемента находятся одновременно в нескольких зарядовых состояниях (рисунок 2).

Выявлен эффект неэквивалентной зарядки поверхности в ходе записи РФЭС спектров, связанный с частичным окислением поверхности образцов при комнатной температуре кислородом воздуха. Данный эффект проявляется в смещении линий спектра и появлении новых состояний.

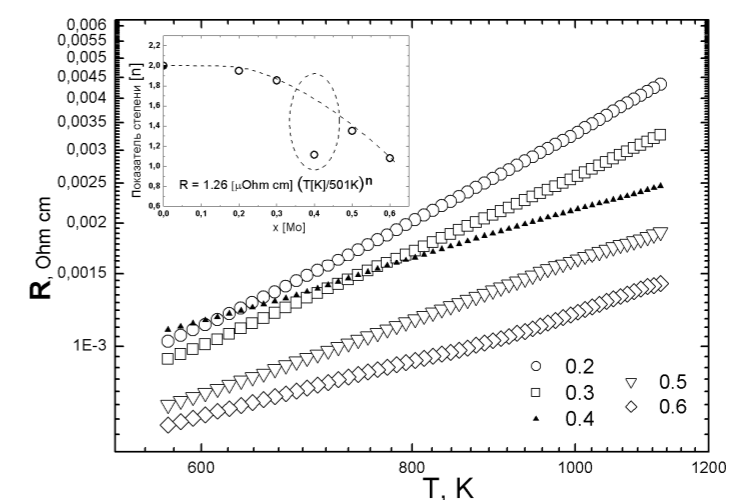


Рисунок 1. Температурная зависимость сопротивления $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$. На врезке – зависимость показателя степени при температуре от состава.

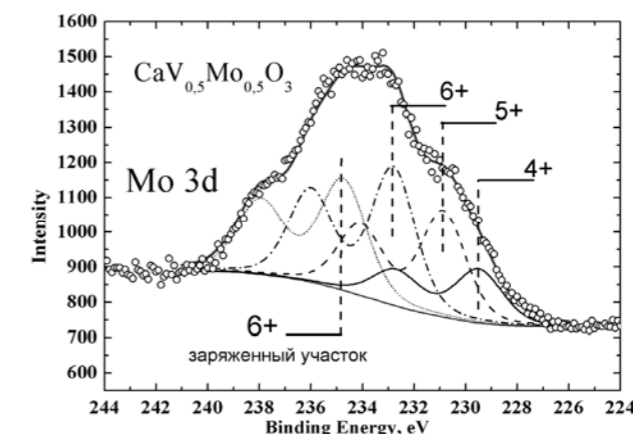


Рисунок 2. РФЭС спектр 3d линии молибдена в $\text{CaV}_{0.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Дилатометрические исследования в атмосфере водорода продемонстрировали близость коэффициентов линейного термического расширения (КЛТР) исследуемых материалов к КЛТР электролитов, что свидетельствует об их термической совместимости. Кроме того, были обнаружены малоинтенсивные фазовые переходы второго рода при ~ 500 °С, связанные со структурными изменениями в образцах при нагреве.

Таким образом, $\text{CaV}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-\delta}$ являются перспективными материалами анодов ТОТЭ, в первую очередь с электролитом на основе галлата лантана (LSGM).

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ

Т.А. Блинова*, М.А. Пентин, Л.А. Калинина, Е.В. Кошелева, Ю.Н. Ушакова
Вятский государственный университет, Институт химии и экологии, Киров, Россия
*e-mail: lab230@rambler.ru

Сложные сульфидные фазы на основе тиолантанатов щелочноземельных металлов со сверхстехиометрическим содержанием бинарных сульфидов соответствующих РЗЭ ($\text{MeLn}_2\text{S}_4 - \text{Ln}_2\text{S}_3$) являются ионными проводниками с вакансионным механизмом дефектообразования и практически униполярной проводимостью по ионам серы [1, 2]. Однако электропроводность подобных фаз недостаточно высока в рабочем интервале температур ($10^{-5} - 10^{-8} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$), что ограничивает их практическое применение и, с определенной точки зрения, позволяет характеризовать эти фазы как диэлектрики, перенос в которых осуществляется в основном ионами. Исследовалась возможность повышения электропроводности известных сульфидпроводящих фаз путем получения композиционных твердых электролитов типа «сульфидный диэлектрик – сульфидный полупроводник». Исследования последних лет показали, что в композиционных материалах подобного типа «оскидный диэлектрик – оксидный полупроводник» [3, 4] основным типом проводимости является ионный перенос, причина которого – физико-химические процессы на границе раздела фаз.

Сульфидные композиционные смеси получали путем гетерогенного допирования сульфидпроводящих ионных солей MeLn_2S_4 полупроводниковыми сульфидами $\text{Me}'\text{S}_2$. Исследовалось влияние разных допантов – ZrS_2 и SiS_2 – на ионную соль BaSm_2S_4 и влияние одного и того же допанта – ZrS_2 – на разные ионные соли – CaY_2S_4 и BaSm_2S_4 . Выбор в качестве гетерогенной добавки дисульфида циркония обусловлен его слоистой структурой, дисульфида кремния – способностью к стеклообразованию. Оксидные прекурсоры ионных солей получали цитратно-нитратным методом. Сульфидирование оксидной проводили в потоке аргона с сероуглеродом. В зависимости от природы сульфидного материала варьировались температура и время. Для аттестации полученных гетерогенных смесей использовали методы электронного микронного анализа и рентгенофазового анализа. По данным электронного микронного анализа заданный элементный состав смеси в результате синтеза сохраняется. Рентгенофазовый анализ показал, что в гетерогенной системе $\text{CaY}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$, кроме исходных сульфидов, присутствуют следы Y_2ZrS_5 , а в системе $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$ – следы BaZrS_3 со структурой перовскита. Микроструктура всех полученных смесей характеризуется неоднородным распределением частиц. Для оценки температурной устойчивости использовали методы термогравиметрии с привлечением дифференциального термического анализа. Гетерогенные системы, содержащие ZrS_2 , устойчивы до температуры

813К (540 °С), выше которой наблюдается процесс окисления фаз, что следует исходя из отклонений квазистационарного хода термогравиметрических и дифференциально-термических кривых. В смеси $\text{BaSm}_2\text{S}_4 - \text{ZrS}_2$, кроме того, при температуре 680-690°С наблюдается экзотермический пик, который можно связать с образованием новой фазы – BaZrS_3 .

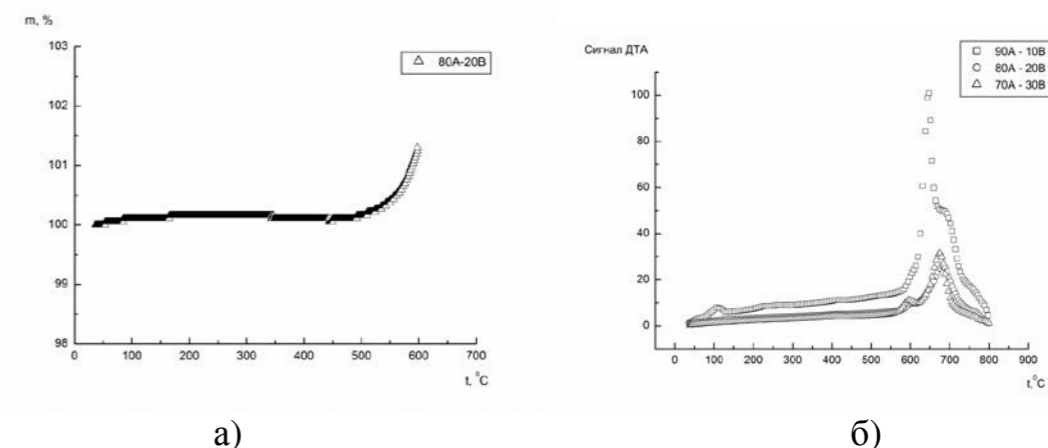


Рисунок 1. ТГА (а) и ДТА (б) кривые композиционных материалов $\text{BaSm}_2\text{S}_4(\text{A}) - \text{ZrS}_2(\text{B})$.

Аррениусовская зависимость электропроводности линейна в интервале температур от комнатных до 740 К, а величины энергии активации, в зависимости от состава, меняются от 0,6 до 0,9 эВ. На годографах импеданса в области температур 600-700 К наблюдается только одна полуокружность, отвечающая объемному сопротивлению. Межзеренная составляющая сопротивления экспериментально не определяется. Электропроводность базисных ионных солей (CaY_2S_4 и BaSm_2S_4) значительно ниже электропроводности гетерогенных смесей с дисульфидом циркония. Анализ изотермических зависимостей электропроводности и ионных чисел переноса гетерогенных смесей от их состава показывает резкое увеличение проводимости ионного типа при введении свыше 5 мол.% ZrS_2 : в случае базисного CaY_2S_4 – на 2-2,5 порядка, а в случае BaSm_2S_4 – на 3 порядка. Причины резкого увеличения электропроводности пока не выяснены. Можно высказать предположение, что рост электропроводности происходит за счет локализации образующихся высокопроводящих соединений Y_2ZrS_5 и BaZrS_3 [5] на межфазных границах ионная соль – дисульфид циркония. Однако это предположение нуждается в проверке.

Использование дисульфида кремния в качестве гетерогенной добавки при допировании BaSm_2S_4 привело к образованию гетерогенной смеси $\text{BaSm}_{2(1-x)}\text{S}_{4(1+x)} - x\text{Ba}_2\text{Si}$ с сохранением элементного состава по данным электронного микронного анализа. Электропроводность полученной гетерогенной смеси на порядок выше электропроводности исходного тиосамарата бария и характеризуется преимущественным вкладом электронной проводимости ($\bar{t}_e = 0,4 \pm 0,1$).

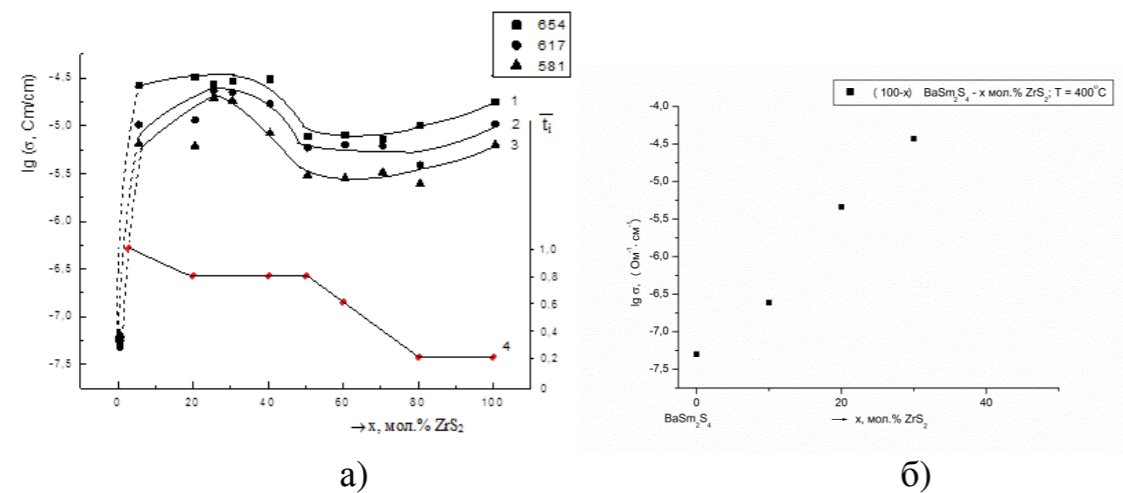


Рисунок 2. Изотермы зависимости свойство – состав системы (а)(100 – x) CaY₂S₄ – x ZrS₂: 1-3 – логарифм электропроводности; 4 – средние ионные числа переноса при 617 К, (б) (100 – x) BaSm₂S₄ – x ZrS₂.

Таблица 1. Свойства электролитных материалов.

Материал	Электропроводность, См·см ⁻¹	Электролитический интервал температур, К
CaY ₂ S ₄	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁶	620-700
BaSm ₂ S ₄	10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁶	620-700
ZrS ₂	10 ^{-5,5} – 10 ^{-4,5}	540-650
CaY ₂ S ₄ -ZrS ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	570-700
BaSm ₂ S ₄ -ZrS ₂	10 ⁻⁵ – 10 ⁻⁴	570-700
BaSm ₂ S ₄ -SiS ₂	10 ⁻⁶ – 10 ⁻⁵	600-700

Результаты работы позволяют считать дисульфид циркония более перспективной гетерогенной добавкой, нежели дисульфид кремния, при гетерогенном допировании тернарных сульфидпроводящих твердых электролитов.

Работа выполнена в соответствии с ГЗ №1.4539.2017/8.9.

Список литературы

1. Калинина Л.А., Широкова Г.И., Мурын И.В., Ушакова Ю.Н., Фоминых Е.Г., Лялина М.Ю. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. С. 1324.
2. Kalinina L., Ushakova Ju., Fominykh N., Medvedeva O. // Curr. Appl. Phys. 2007. N 8. P. 107.
3. Конышева Е.Ю. Электроповерхностный перенос WO₃ в системе CaWO₄-WO₃: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.04 / Конышева Елена Юрьевна. – Екатеринбург, 1998. – 119 с.
4. Нейман, А.Я. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах Me₂+{WO₄} (Ca, Sr, Ba) и Me{WO₄}₃+ (Al, Sc, In) по данным метода Тубандта / А.Я Нейман, Н.Н. Пестерева, Ю.У. Zhou, Д.О. Нечаев [и др.] // Электрохимия. – 2013. – Т. 49. – № 7. – С. 999–1012.

5. Калинина Л.А. Исследование тройной системы BaS-ZrS₂ с предполагаемой сульфидионной проводимостью: дис. ...канд. хим. наук: 02.00.01 / Калинина Людмила Алексеевна. – М.: МГУ, 1976. – 152 с.

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ БАТАРЕЙ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.И. Бредихин*, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменова, Ю.С. Федотов,
Д.В. Матвеев, В.В. Хартон

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*e-mail: bredikh@issp.ac.ru

В докладе представлены результаты исследований и разработок в области планарных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН).

Единичные мембранно-электродные блоки (МЭБ) изготавливаются на основе тонких (150 мкм) многослойных мембран анионного проводника производства АО «НЭВЗ-Керамикс» (г. Новосибирск) [1,2]. Для нанесения электродных слоев используется дешевый и технологичный метод трафаретной печати. Электродная система МЭБ ТОТЭ формируется в едином цикле высокотемпературной обработки [3] с целью компенсировать механические напряжения, возникающие с разных сторон мембраны и, тем самым, избежать изгибовых деформаций топливных элементов. Состав и микроструктура слоев, а также профиль высокотемпературной обработки были оптимизированы с целью минимизации полного внутреннего сопротивления МЭБ ТОТЭ. Плотность мощности, снимаемой с единичных МЭБ составляет более 350 мВт/см² при рабочей температуре 850 °С (в качестве топлива используется водород, а в качестве окислителя – воздух).

С целью оптимизации конструкции биполярных токовых коллекторов было проведено компьютерное моделирование полей распределения температуры и давлений газовых смесей для различных рабочих условий батареи ТОТЭ [4]. По результатам моделирования была разработана конструкция биполярных и концевых токовых коллекторов, они были изготовлены методом трехмерного фрезерования из ферритной нержавеющей стали Crofer 22 H (ThyssenKrupp, Германия).

С целью предотвращения роста сопротивления контакта «биполярный токовый коллектор – катод ТОТЭ» была разработана технология нанесения проводящих защитных покрытий [5]. Защитные покрытия прошли испытаний в модельных сборках в течении более чем 20 000 часов без ухудшения значений контактного сопротивления.

Модельная сборка из 10 МЭБ размером 50x50 мм и соответствующих токовых коллекторов была испытана при рабочей температуре 850 °С, плотность мощности превышает 280 мВт/см², суммарная мощность – около 50 Вт. МЭБ размером 100x100 мм были использованы для изготовления батареи из 25 элементов, батарея была испытана с помощью установки FuelCon Evaluator C-1000, снимаемая мощность превысила 500 Вт.

4 батареи мощностью 500 Вт были использованы при создании энергетической установки совместно с ФГУП «Крыловский государственный научный центр» (г. Санкт-Петербург). В докладе представлены результаты испытаний отдельных МЭБ, модельныхборок, батарей и экспериментального образца энергетической установки.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок».

Список литературы

1. Агаков Д.А., Бурмистров И.Н., Курицына И.Е., Тунова О.В., Непочатов Ю.К., Бредихин С.И. Пат. 161024 (Россия). 2016.
2. Tiunova O.V., Zadorozhnaya O.Yu., Nepochatov Yu.K., Burmistrov I.N., Kuritsina I.E., Bredikhin S.I. // Russ. J. Electrochem. 2014 V. 50. P. 719-724.
3. Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Korovkin E.V., Yalovenko D.V., Bredikhin S.I. // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 873-879.
4. Федотов Ю.С., Смирнов Д.Б., Воробьев П.А., Хартон В.В., Бредихин С.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2014, Т. 20. С. 26-37.
5. Demeneva N., Matveev D., Kharton V., Bredikhin S. // ECS Trans. 2015. V. 68. P. 1707-1713.

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ИТТРИЯ СОСТАВА $YFe_{1-x}Co_xO_3$

А.В. Брюзгина*, А.А. Ёлохова, А.С. Урусова, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anna.brjuzgina@urfu.ru

Ферриты и кобальтиты щелочноземельных и редкоземельных металлов и твёрдые растворы на их основе обладают рядом электрических и магнитных свойств, что делает их пригодными для разнообразного практического использования.

Образцы для настоящего исследования были получены по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям. Отжиг образцов проводили при температуре 973 – 1373 К на воздухе.

Изучение фазовых равновесий в системе Y – Fe – Co – O проводили при 1373 К на воздухе. Для этого было синтезировано 52 образца с различным соотношением металлических компонентов данной системе было, из них в указанных условиях получено 18 однофазных, не однофазных – 34.

В качестве примера рассмотрим образцы номинального состава $Y_{0.8}Fe_{0.15}Co_{0.05}O_3$ и $Y_{0.7}Fe_{0.1}Co_{0.2}O_3$.

На дифрактограмме образца номинального состава $Y_{0.8}Fe_{0.15}Co_{0.05}O_3$ в качестве основной фазы зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту $YFe_{1-x}Co_xO_3$ ($0.00 \leq x \leq 0.45$) и дополнительно – линии, принадлежащие Y_2O_3 . На дифрактограмме состава $Y_{0.7}Fe_{0.1}Co_{0.2}O_3$ зафиксированы рефлексы, относящиеся к орторомбическому перовскиту $YFe_{0.55}Co_{0.45}O_3$, оксиду иттрия Y_2O_3 и $Co_{0.87}Fe_{0.13}O$.

На рисунках 1 и 2 представлены рентгенограммы образцов, обработанные по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

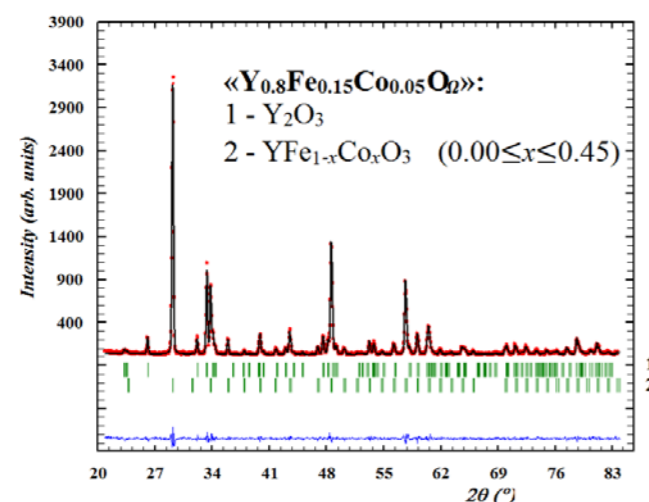


Рисунок 1. Рентгенографические данные для состава $\langle Y_{0.8}Fe_{0.15}Co_{0.05}O_3 \rangle$, по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр.

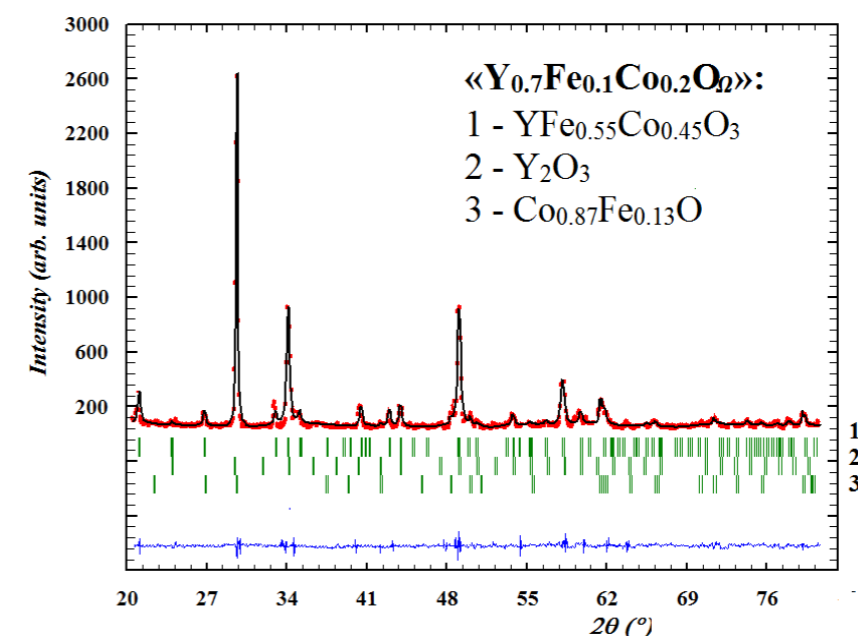


Рисунок 2. Рентгенографические данные для состава $\langle Y_{0.7}Fe_{0.1}Co_{0.2}O_3 \rangle$, по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр.

По результатам РФА построен разрез фазовой диаграммы Y – Fe – Co – O при 1373 К на воздухе. Диаграмма состояния была разбита на 8 фазовых полей.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в изучаемой системе образуется четыре ряда твёрдых растворов: твёрдые растворы на основе CoO (пр. гр. $P6_3/m$), на основе Fe_2O_3 (пр. гр. $R\bar{3}m$), на основе $CoFe_2O_4$ (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и на основе феррита иттрия $YFeO_{3\pm\delta}$ (пр. гр. $Pnma$).

В зависимости от температуры была изучена структура и т/д стабильность твёрдого раствора на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$. Установлено, что граница растворимости кобальта в феррите иттрия с увеличением температуры уменьшается.

Более подробно был изучен ряд твёрдых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) синтез, которых проводился при 1373 К на воздухе.

Для всех однофазных составов были рассчитаны параметры элементарных ячеек и факторы надежности. Из указанных данных видно, что введение кобальта в подрешетку железа для состава $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ приводит к уменьшению параметров, что связано с размерным эффектом ($r_{Fe^{3+}/Fe^{4+}} = 0.785 / 0.725 \text{ \AA}$, к.ч. = 6 и $r_{Co^{3+}/Co^{4+}} = 0.61 / 0.53 \text{ \AA}$, к.ч. = 6) [1].

Методом ТГА получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры ($T = 298 - 1373 \text{ K}$) на воздухе. Показано, что введение кобальта в позиции железа в $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) приводит к незначительному уменьшению содержания кислорода в образцах.

Температурная зависимость относительного линейного расширения частично замещенных ферритов $YFe_{1-x}Co_xO_{3\pm\delta}$ была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298–1373 К на воздухе. Из полученных данных рассчитаны коэффициенты термического расширения,

значения которых. варьируются от 10.56 до $14.87 \text{ КТР} \times 10^6, \text{ К}^{-1}$ при $298 - 650 \text{ К}$ и от 11.14 до $21.80 \text{ КТР} \times 10^6, \text{ К}^{-1}$ при $650 - 1373 \text{ К}$.

Общая электропроводность замещенных ферритов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ исследована четырех контактным методом на воздухе. Установлено, что для образца $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$ с ростом температуры общая электропроводность заметно увеличивается начиная с 800 К и достигает значения 19.28 См/см при 1373 К .

Исследование температурной зависимости магнитной восприимчивости образца $\text{YFe}_{0.55}\text{Co}_{0.45}\text{O}_3$ проводили на вибрационном магнитометре Lake Shore 7407 VSM. Измерения проводились в диапазоне температур $298 - 1273 \text{ Т, К}$ с приложенным магнитным полем в 10 кЭ . С ростом температуры наблюдается резкое снижение величины намагниченности (при температурах $300 - 500 \text{ К}$) до значения 0.129 Гс/г при 500 К .

Изучение химической совместимости образцов состава $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) с материалом электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ проводили на воздухе в течение 20 часов при $1173 - 1373 \text{ К}$. Установлено, что образцы, указанного состава, не взаимодействуют с материалом электролита во всем исследованном температурном интервале. В качестве примера на рисунке 3 представлены рентгенографические данные для смесей отоженных при 1373 К .

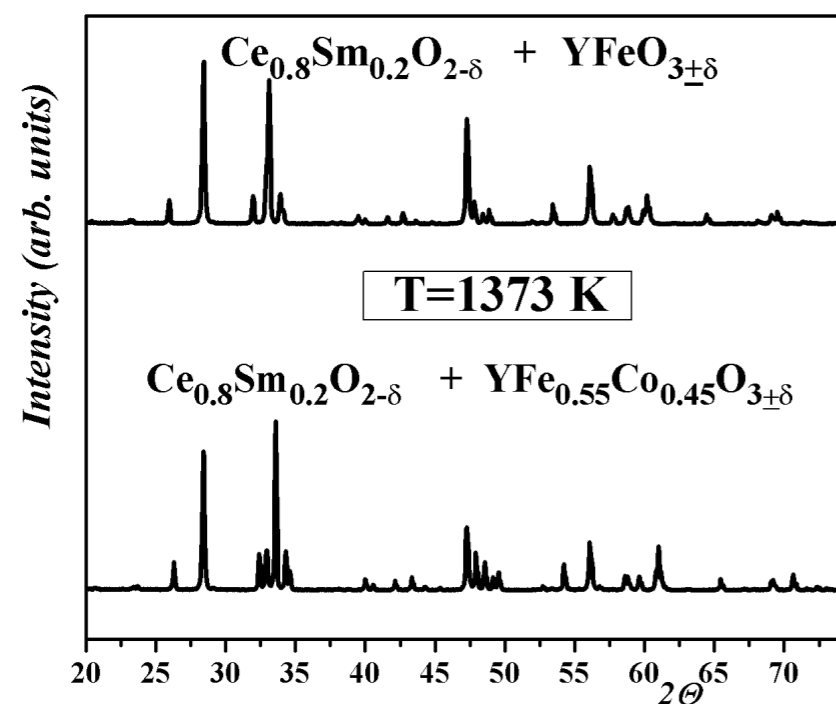


Рисунок 3. Химическая совместимость для составов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0.0, 0.45$) с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при $T=1373 \text{ К}$.

Список литературы

1. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. A. 32. P. 751–767.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНА In(III) В КЛАСТЕРАХ $(\text{InCl}_3)_n$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.Ю. Бузько^{1,2*}, Г.Ю. Чуйко¹, Х.Б. Кушхов³

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ», Краснодар, Россия

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
*e-mail: buzkonmr@mail.ru

Сольватационное состояние иона In(III) в расплавах его хлоридных солей и бинарных хлоридных системах слабо изучено. Тем не менее, расплавленные солевые системы типа $\text{InCl}_3\text{-KCl}$ и $\text{InCl}_3\text{-NaCl}$ являются перспективными низкотемпературными средами для проведения электропирохимического репроцессинга облученного ядерного топлива. Таким образом, изучение сольватационного состояния иона In(III) в его хлоридных расплавах представляет интерес.

Нами теоретически была изучена сольватация иона In(III) в модельных кластерах $(\text{InCl}_3)_n$ ($n=20-30$) с использованием полуэмпирического квантовохимического метода MNDO/PM3. Производилось моделирование по 6-8 структур для различных составов кластеров $(\text{InCl}_3)_n$ с полной геометрической оптимизацией по достижению энергетического предела $0,05 \text{ ккал/моль}$. Для определения средних значений расстояний In-Cl и углов Cl-In-Cl использовались наиболее энергетически устойчивые структуры согласно расчетным данным. На основании анализа результатов расчетов выявлено, что среднее расстояние In-Cl в наиболее устойчивом кластере состава $(\text{InCl}_3)_{30}$ составляет $2,64 \pm 0,15 \text{ \AA}$, а средний угол Cl-In-Cl между связями In-Cl составляет $91,2 \pm 15,3^\circ$. Исходя из расчетного распределения длин связей In-Cl (рисунок 1) для наиболее устойчивого кластера состава $(\text{InCl}_3)_{30}$ можно рассчитать среднее значения координационного числа (КЧ) иона In^{3+} в наиболее энергетически устойчивых модельных кластерах $(\text{InCl}_3)_n$ с разным числом структурных компонентов (рисунок 1).

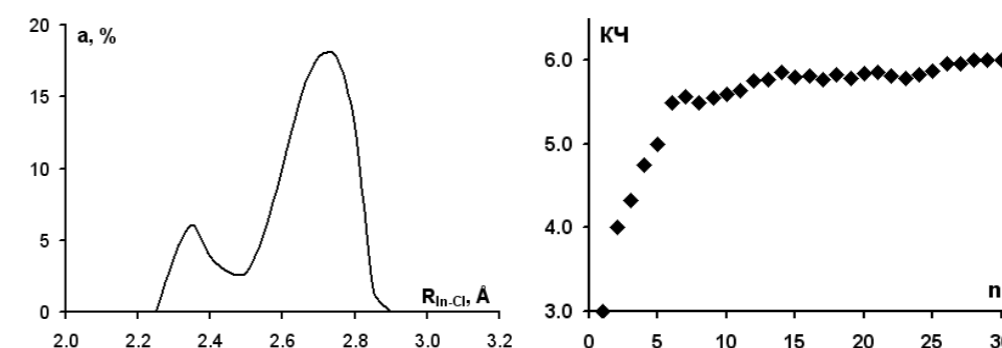


Рисунок 1. Среднее расстояние In-Cl в наиболее энергетически устойчивом кластере $(\text{InCl}_3)_n$ и среднее значения КЧ в кластерах $(\text{InCl}_3)_n$.

На основании представленных расчетных данных можно сделать вывод о преобладании в качестве структурной единицы комплексного аниона состава $[\text{InCl}_6]^{3-}$ искаженного октаэдрического строения в модельной кластерной сетке InCl_3 при комнатной температуре, что хорошо согласуется с известными рентгеноструктурными данными [1].

Для изучения влияния температуры на сольватацию ионов In(III) в модельном расплаве InCl_3 нами был применен метод молекулярно-динамического моделирования при температурах 850 и 870 К вблизи от точки плавления. Молекулярно-динамические расчеты проводились в каноническом NVT-приближении с потенциалами полуэмпирического квантовохимического метода PM3 в кубическом боксе с периодическими условиями для кластера $(\text{InCl}_3)_{30}$. Траектории изучаемой системы с шагом интегрирования уравнений движения 2 фс собирались на протяжении 20 пс со временем температурной релаксации 5 фс с использованием программы HyperChem 7.5. Расчет координационного числа ионов In(III) в ходе МД-симуляций производился путем анализа 5×10^3 динамических конфигураций для диапазона 10-20 пс, где система практически приходила к равновесному состоянию, по стандартной методике интегрирования функции радиального распределения.

Установлено, что при переходе от температуры 850 до 870 К среднее КЧ иона In(III) уменьшается с величины 5,98 до величины 5,92. Среднее расстояние In-Cl при переходе от температуры 850 до 870 К убывает на 0,06 Å, а средний угол Cl-In-Cl возрастает на $3,4^\circ$, что свидетельствует об увеличении доли более плотно упакованных комплексных анионов $[\text{InCl}_5]^{2-}$ в кластерной сетке расплава InCl_3 . в согласии с выводами работы [2].

Таким образом, проведенные квантовохимические и молекулярно-динамические расчеты показывают, что в условиях расплавления модельных кластеров InCl_3 наблюдается понижение КЧ иона In(III) в сетке расплава, тем не менее, основной структурной единицей остается комплексный анион $[\text{InCl}_6]^{3-}$ искаженного октаэдрического строения.

Список литературы

1. Price D.L., Saboungi M.L., Howells W.S., Tosi M.P. // Proc. Int. Sympos. Molten Salts. Eds. M.L. Saboungi, H. Kojima. Pennigton, New York: Electrochem. Soc., 1993, V. 1, P. 93–99.
2. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. // Расплавы. 2009. № 5. С. 55-64.

СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНА In(III) В КЛАСТЕРАХ $(\text{InCl}_3)_n$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

В.Ю. Бузько^{1,2*}, Г.Ю. Чуйко¹, Х.Б. Кушхов³

¹Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ «Югтехинформ», Краснодар, Россия

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
*e-mail: buzkonmr@mail.ru

Сольватационное состояние иона La(III) в расплавах его хлоридных солей и бинарных хлоридных системах изучается на протяжении долгих лет, однако согласованного мнения о типе основных частиц La(III) в структуре расплавов типа $\text{LaCl}_3\text{-MCl}$ до сих пор нет. Расплавы солевой системы $\text{LaCl}_3\text{-LiCl}$ являются перспективными средами для пироэлектрoхимического репроцессинга облученного ядерного топлива [1], также как и солевая система $\text{LaCl}_3\text{-LiCl-KCl}$ [2-6]. Таким образом, представляет интерес изучение сольватационного состояния иона La(III) в хлоридных расплавах на основе LiCl .

Нами была изучена сольватация иона La(III) в модельных кластерах $(\text{LiCl})_n$ ($n=6-12$) с использованием квантовохимического подхода теории функционала плотности в локальном приближении функционала SVWN5 и дубль-зета базисного набора LANL2DZdp с соответствующим псевдопотенциалом LANL2DZ. Производилось моделирование по 3-4 структуры различных составов кластеров $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ с полной оптимизацией геометрии без каких либо ограничений в симметрии. Для определения средних значений расстояний La-Cl , La-Li и углов Cl-La-Cl использовались наиболее энергетически устойчивые структуры.

Обнаружено, что в модельных кластерах $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ наибольшее координационное число (КЧ) иона La(III) составляет 9. Для кластеров $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ ($n = 10-12$) характерна структура мостиковых комплексов типа $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9\text{-Cl}_x\text{-Li}_x$. Рассчитанное среднее расстояние La-Cl в наиболее устойчивом кластере состава $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9$ (рисунок) составляет $2,995 \pm 0,144$ Å, среднее расстояние La-Li $3,788 \pm 0,238$ Å, а средний угол Cl-La-Cl между связями La-Cl составляет $70,78 \pm 6,2^\circ$. Для наиболее устойчивого кластера мостикового строения $[\text{LaCl}_9](\text{Li})_9\text{-Cl-Li}$ (рисунок) среднее расстояние La-Cl составляет $3,003 \pm 0,115$ Å, среднее расстояние La-Li $3,927 \pm 0,441$ Å, при этом наиболее удаленный хлорид-анион из второй координационной сферы находится на расстоянии 1,45 Å далее хлорид-анионов из первой координационной сферы комплексного аниона $[\text{LaCl}_9]^{6-}$.

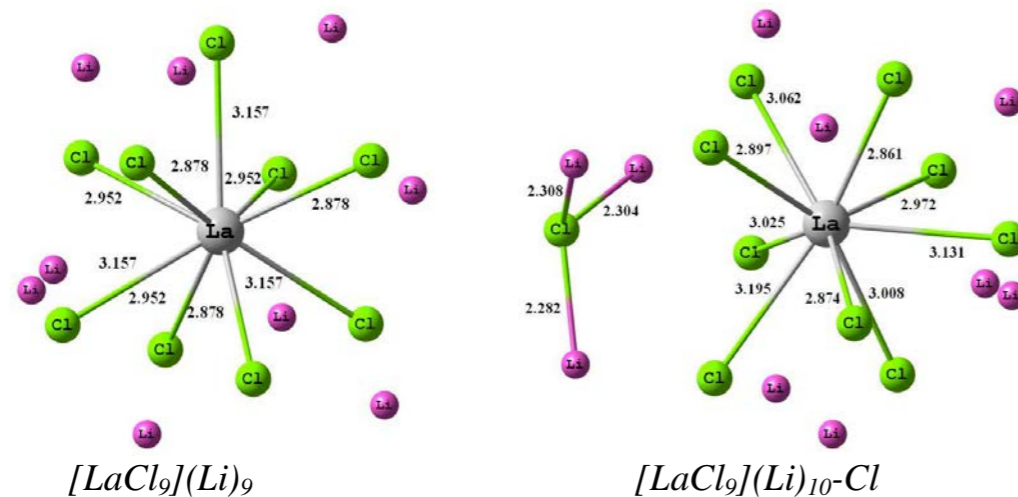
Рассчитанные средние расстояния La-Cl в наиболее устойчивых кластерах состава $[\text{LaCl}_n](\text{Li})_n$ приведены в таблице. Анализ данных таблицы 1 позволяет сделать вывод, что по достижению КЧ иона La(III) равного 9 дальнейшее дополнение десятого хлорид-аниона практически не приводит к увеличению среднего расстояния La-Cl в сольватокomплексе.

РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ В ДИСПЕРСНОЙ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.А. Бурмистров*, Ф.А. Ярошенко

Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: burmistrov@csu.ru



$[LaCl_9](Li)_9$

$[LaCl_9](Li)_{10}-Cl$

Рисунок. Структуры наиболее устойчивых комплексов состава $[LaCl_9](Li)_9$ и $[LaCl_9](Li)_{10}-Cl$.

Таблица. Рассчитанные средние расстояния La-Cl в модельных кластерах $[LaCl_n](Li)_n$.

n	6	7	8	9	10
R(La-Cl) _{ср} , Å	2,867	2,876	2,919	2,996	3,003

Согласно экспериментальным данным работы [7] на основании XAFS изучения расплавов системы $(LaCl_3)_{0,3}-(LiCl-KCl)_{0,7}$ при 1023 К среднее расстояние La-Cl составляет $2,83 \pm 0,02$ Å при среднем значении КЧ = 6,8, что хорошо согласуется с данными таблицы 1.

Таким образом, проведенные квантовохимические расчеты структуры и энергетики образования модельных кластеров $[LaCl_n](Li)_n$ с помощью теории функционала плотности показывают, что в солевых расплавах на основе LiCl структурной единицей с максимальной величиной КЧ для иона La(III) может являться комплексный анион $[LaCl_9]^{6-}$.

Список литературы

1. Sakamura Y. // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 80. P. 308–315.
2. Kurata M., Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K. // *Journal of Nuclear Materials*. 1995. V. 227. P. 110–121.
3. Castrillejo Y., Bermejo M. R., Martínez A. M., Díaz Arocas P. // *Journal of Mining and Metallurgy*. B. 2003. V. 39. № 1-2. P. 109–135.
4. Shirai O., Yamana H., Arai Y. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. № 408–412. P. 1267–1273.
5. Yamada D. Murai T., Moritani K., Sasaki T., Takagi I., Moriyama H., Kinoshita K., Yamana H. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. № 444–445. P. 557–560.
6. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Prabhakara Reddy B., Nagarajan K. // *Electrochimica Acta*. 2012. V. 59. P. 245–255.
7. Okamoto Y., Suzuki S., Shiwaku H., Ikeda-Ohno A., Yaita T., Madden P.A. // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 4664–4671.

В последнее время возрастает интерес к созданию гибридных мембран для водородных топливных элементов [1], в которых частицы протонного проводника входят как компонент и улучшают их свойства. Таким допантом может быть известный протонный проводник - полисурьмяная кислота (ПСК) состава $H(H_3O)Sb_2O_6H_2O \cdot 0,2H_2O$ [2].

Образец дисперсной ПСК представляет собой гетерогенную систему, состоящую из зерен и прослоек (межзеренного пространства). При этом проводимость обусловлена как объемом, так и поверхностью частиц. При низких температурах можно ожидать замораживание адсорбированной воды и уменьшение вклада поверхностных протонов в перенос заряда. В связи с этим представляет интерес исследование диэлектрических характеристик ПСК при низких температурах, которое позволит определить участие в проводимости протонов, находящихся в объеме частиц.

Измерения диэлектрических характеристик ПСК провели в диапазоне частот 100 Гц - 2 МГц в интервале температур 230 - 280 К на импедансметре «Elins Z-1000P». Использовали ячейку в виде плоского конденсатора с графитовыми электродами.

Проведенные исследования ПСК показали, что в температурном интервале 230 – 300 К при низких частотах действительная часть диэлектрической проницаемости имеет аномально большие значения ($\epsilon' \sim 10^3$) и уменьшается с увеличением частоты (рисунок 1).

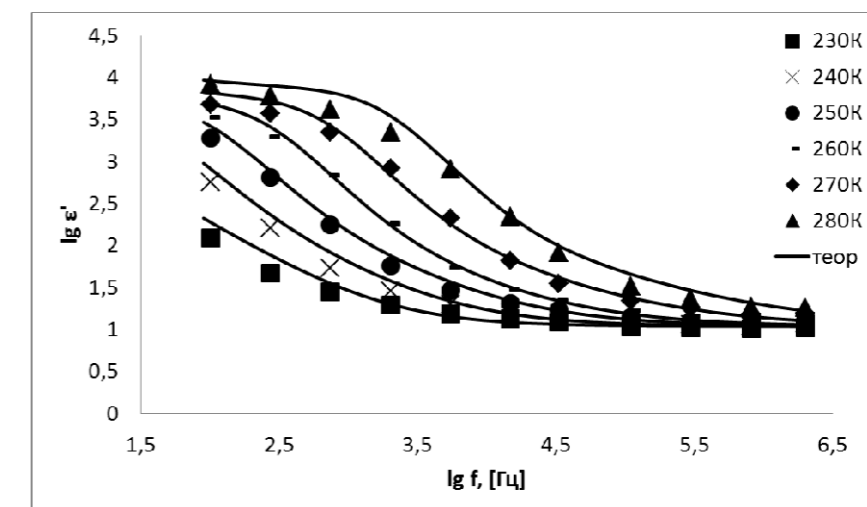


Рисунок 1. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ПСК от частоты электрического поля для разных температур.

Это обусловлено тем, что при низкой температуре прослойки между частицами ПСК образуют непроводящие области вследствие замораживания адсорбированной воды. При этом смещение заряда ограничивается размерами частиц. По-видимому, в образце при маленьких частотах образуются макродиполи, заряд которых обусловлен концентрацией подвижных протонов, что и обеспечивает большую величину действительной части диэлектрической проницаемости (рисунок 1).

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при различных температурах фиксируются максимумы, которые при увеличении частоты смещаются в сторону больших температур (рисунок 2), что свидетельствует об увеличении подвижности протонов и уменьшении времени релаксации заряда.

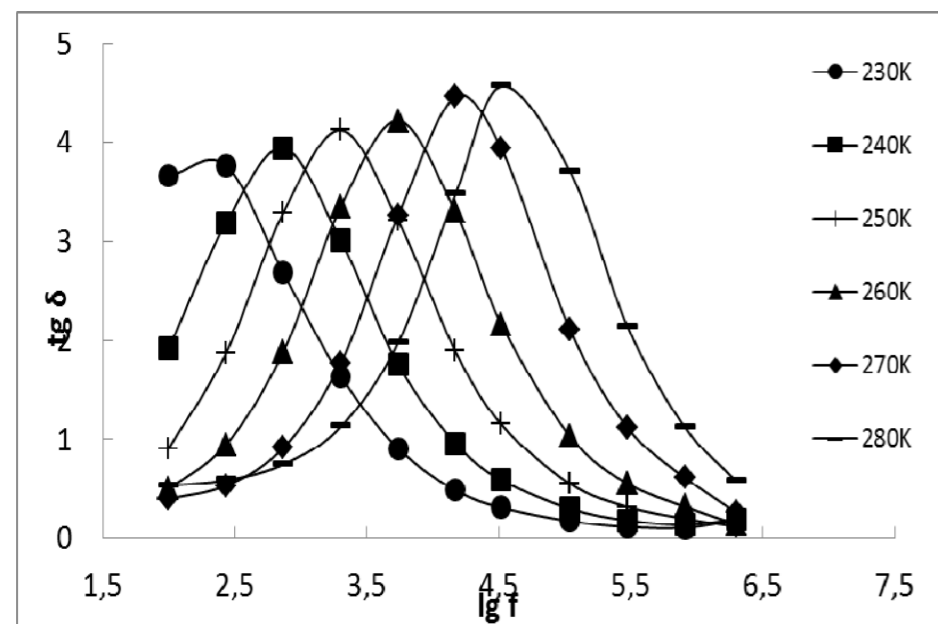


Рисунок 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты.

По значениям частот максимумов $\text{tg} \delta_{\text{max}}$ для различных температур были построены зависимости $\ln \delta_{\text{max}} - f(1/T)$ и определена энергия активации проводимости, которая составила $\Delta E_{\sigma} = 50$ кДж/моль.

Диаграммы Коула-Коула представляют собой полуокружности (рисунок 3) с центрами, лежащими на оси абсцисс. Для низких частот наблюдается отклонение значений от указанной зависимости, что свидетельствует о наличии сквозной проводимости. Экстраполяцией полуокружности на нулевую частоту (рисунок 2) были определены статические значения диэлектрической проницаемости и по зависимости $\ln \epsilon_s T - f(1/T)$ рассчитана энергия активации $\Delta W_n = 16 \pm 4$ кДж/моль, которая может быть отнесена к образованию подвижных носителей заряда. Полученные значения энергии активации позволили рассчитать энергию активации подвижности

протонов, которая равна $\Delta U_{\mu} = \Delta E_{\sigma} - \Delta W_n = 34$ кДж/моль и совпадает с таковой по данным ЯМР- спектроскопии для ПСК [3].

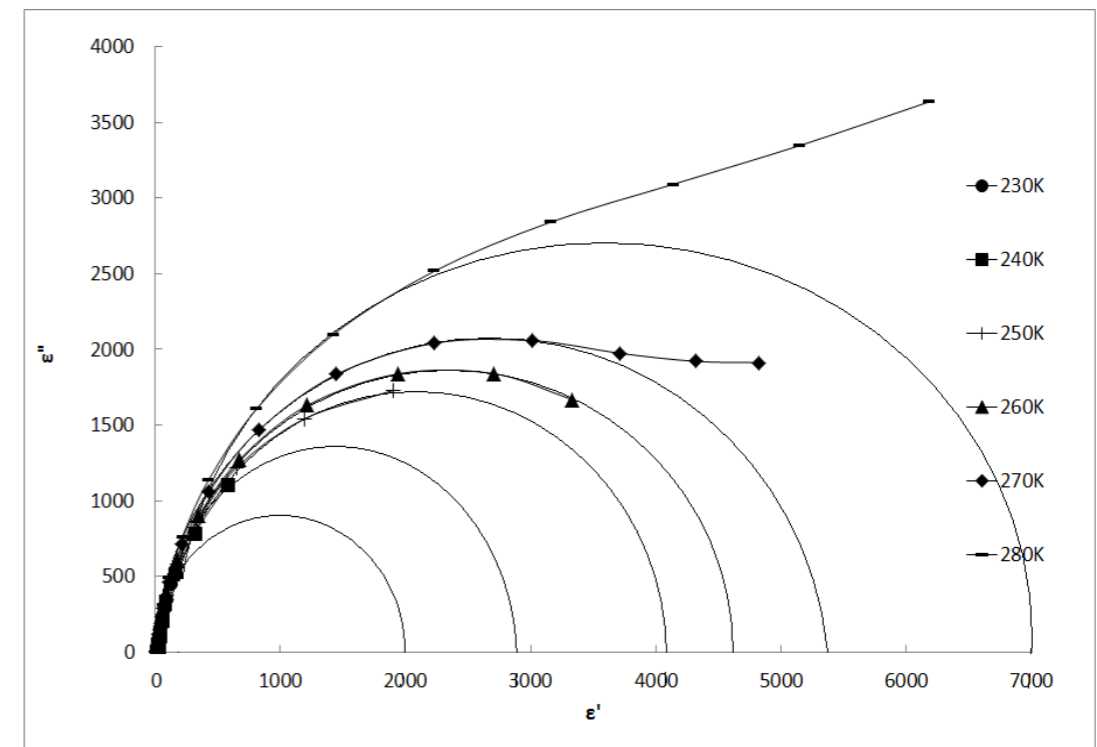


Рисунок 3. Диаграмма Коула-Коула.

Таким образом, поляризация образцов ПСК и наблюдаемые релаксационные процессы обусловлены транспортом протонов в пределах размера частиц. Смещение протонов при низких частотах приводит к образованию макродиполей, а при повышении частоты и температуры наблюдаются диэлектрические потери, связанные с транспортом протонов в пределах размера частиц. При этом определенные по этим данным энергии активации могут быть отнесены к энергии активации протонной проводимости $\Delta E_{\sigma} = 50$ кДж/моль, подвижности протонов $\Delta U_{\mu} = 34$ кДж/моль и энергии их образования $\Delta W_n = 16$ кДж/моль.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2016. Т. 85 (11). С.1255-1276.
2. Бурмистров В.А. Структура, ионный обмен и протонная проводимость полисурьмяной кристаллической кислоты. Челябинск: Изд-во Челяб.гос.ун-та, 2010.
3. Бурмистров В.А., Чернов В.М., Валеев Р.И. // Неорган. Материалы. 1998. Т. 34. № 5. С.1-4.

МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК ТОТЭ ЭЛЕКТРОЛИТ-ПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ

И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт физики твердого тела Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*e-mail: buril@issp.ac.ru

Разрабатываемые в ИФТТ РАН энергоустановки основаны на технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Рабочее напряжение на единичном ТОТЭ лежит в диапазоне 0,7-1 В, а снимаемая мощность коммерчески доступных образцов составляет 250-350 мВт/см². Для обеспечения практически применимых уровней мощности единичные элементы собирают в батареи. С учетом множества возможных реализаций, работы в ИФТТ РАН сконцентрированы на батареях ТОТЭ планарной геометрии электролит-поддерживающей конструкции. Такой подход позволяет использовать при создании электродной системы дешевого и производительного метода трафаретной печати. Высокая механическая и химическая стабильность несущего электролита на основе стабилизированного циркония обеспечивает длительный ресурс изготовленных элементов. Таким образом, единичный мембранно-электродный блок представляет собой многослойный керамический пакет.



Рисунок 1. Мембранно-электродные блоки ТОТЭ, изготовленные методом совместного спекания электродов.

При использовании в качестве несущего электролита пластин толщиной более 200 мкм применим метод отдельного спекания электродов, при котором каждый из электродов формируется в отдельном отжиге при оптимальной для него температуре [1]. Повысить эффективность работы ТОТЭ при

одновременном снижении его стоимости можно за счет уменьшения толщины несущего электролита. Однако, при уменьшении толщины (< 200 мкм) отдельное спекание электродов приводит к деформации элемента, вплоть до его разрушения. Для изготовления ТОТЭ на несущем электролите толщиной 150 мкм нами был использован метод совместного спекания электродов, при котором полная электродная система ТОТЭ формируется за один цикл температурной обработки. При совместном спекании электродов возникающие при усадке электродных слоев напряжения компенсируют друг друга, что позволяет избежать деформации при изготовлении мембранно-электродных блоков ТОТЭ на основе тонкого несущего электролита (рисунок 1).

При использовании такого подхода ключевую роль приобретает температура спекания, поскольку оптимальные температуры формирования катода и анода отличаются на 200-300°C. Были отработаны технологии создания МЭБ с использованием температур формирования, близких к оптимальной для катодного [2] и анодного [3] электродов. Было показано, что при температуре ниже 1200°C не удается достичь высокой плотности анодного электрода, что приводит к плохой связности электрон-проводящего кластера и, как следствие, деградации характеристик МЭБ первого типа на временах около нескольких суток. Для МЭБ второго типа было показано, что внесение необходимых изменений, связанных, в основном, с высокой температурой формирования катодного электрода, позволяет получить плоский МЭБ, имеющий стабильные во времени электрохимические характеристики. Проведенный анализ годографов импедансных спектров изготовленных ТОТЭ показал превышение омических потерь над полученным из величины анионной проводимости мембраны значением, что объясняется низкой слоевой проводимостью электродных слоев. Интерфейсная часть импедансного спектра показывает чувствительность к току нагрузки и давлению окислителя в катодной камере, что свидетельствует о наличии дополнительных потерь на активацию электродов и недостаточной каталитической активности к катодной реакции.

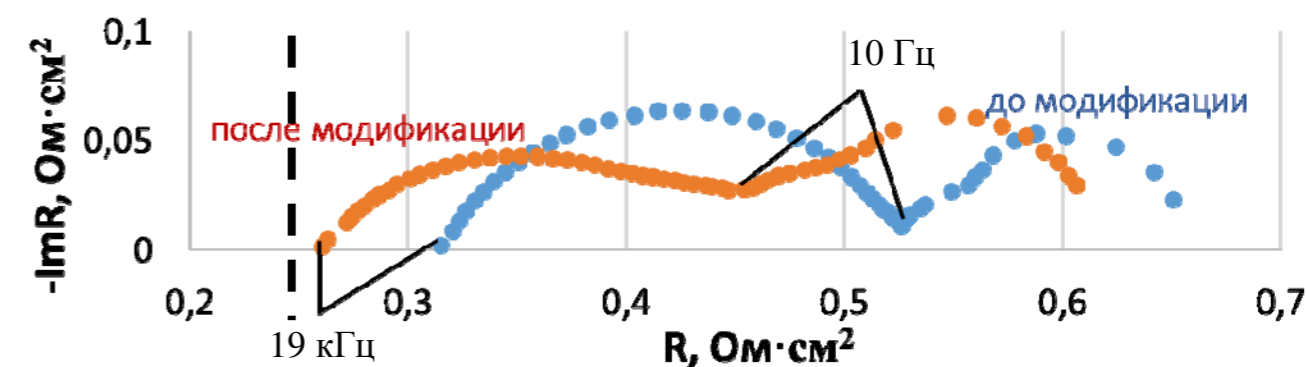


Рисунок 2. Годографы импедансного спектра МЭБ ТОТЭ до и после модификации электродных слоев.

В данной работе приводятся результаты дальнейшей оптимизации технологии создания мембранно-электродных блоков, связанной с изменением конструкции многослойных электродов, частичным изменением состава исходных компонентов, а также оптимизацией режима высокотемпературной обработки. В работе приводятся результаты исследований электрохимических характеристик топливных элементов методами измерения вольт-амперных характеристик, а также исследования структуры вкладов в полное внутреннее сопротивление методом анализа годографов импедансных спектров.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 17-79-30071 «Разработка научно обоснованных путей оптимизации мощностных и массогабаритных характеристик батарей ТОТЭ планарной конструкции и создание топливного процессора для высокоэффективных транспортных и стационарных энергоустановок».

Литература

1. *Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O.* // ECS Trans. 2013. V. 57. P. 917-923.
2. *Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tsybrov F.M., Bredikhin S.I.* // Russ. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 669-677.
3. *Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Korovkin E.V., Yalovenko D.V., Bredikhin S.I.* // Russ. J. Electrochem. 2017. V. 53. P. 873-879.

УДК 543.344.3 + 544.344.016.2

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХРОМАТОВ И ЙОДИДОВ КАЛИЯ И РУБИДИЯ

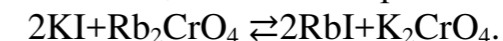
А.В. Бурчаков*, Д.Е. Рогожкина, И.А. Николаева

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Трехкомпонентная взаимная система $K,Rb||I,CrO_4$ изучена авторами работы впервые. Проанализированы термические свойства индивидуальных компонентов [1], фазовые равновесия в двухкомпонентных системах – элементах ограничения [2-5]. Системы $KI-K_2CrO_4$ и $RbI-Rb_2CrO_4$ относятся к системам эвтектического типа; в этих системах полиморфное превращение граничного твердого раствора, богатого по содержанию K_2CrO_4 и Rb_2CrO_4 соответственно, осуществляется по следующей реакции: $\beta-Me_2CrO_4 \rightleftharpoons \alpha-Me_2CrO_4 + Ж$ (где $Me - K$ или Rb). В системах $KI-RbI$ и $K_2CrO_4-Rb_2CrO_4$ наблюдается неограниченная смешиваемость компонентов в твердом состоянии – образуются непрерывные ряды твердых растворов состава $K_xRb_{1-x}I$ и $K_yRb_{2-y}CrO_4$ соответственно (где $0 < x < 1$ и $0 < y < 2$). В этих системах имеется точка минимума – точка с минимальной температурой плавления твердого раствора.

Система $K,Rb||I,CrO_4$ (риснок 1) по классификации Бергмана [6] относится к системе обратимо-взаимного типа. Для точки конверсии характерна следующая реакция ионного обмена, имеющая обратимый характер:



Для выявления стабильных фаз в системе выполнено экспериментальное исследование фазовых равновесий политермических разрезов для диагоналей квадрата составов системы. В системе образуются две стабильные твердые фазы α и β переменного состава: $K_{2x}Rb_{2-2x}I_{2-2m}(CrO_4)_m$ и $K_{2x}Rb_{2-2x}(CrO_4)_{1-n}I_{2n}$ и (где m и n – границы растворимости поясных бинарных твердых растворов, значение приблизительно около 0,1-0,3). Из разрезов определены точки для моновариантных линий $e_{620-e_{592}}$ и $e_{606-e_{592}}$, а также для линии, отвечающей моновариантному равновесию полиморфного превращения твердого раствора β . Дополнительной серией экспериментов выявлена следующая особенность строения фазового комплекса: в системе образуется условно двухкомпонентная система $min_1 626 - min_2 938$ (рисунок 2), в плоскости $T-x$ диаграммы которой лежат критическая нода моновариантного равновесия для точки e_{592} , соответствующая нонвариантному эвтектическому равновесию $Ж \rightleftharpoons \alpha + \beta$, а также критическая нода моновариантного равновесия полиморфного превращения твердого раствора β .

Экспериментальные данные о системе позволили построить 3D-модель фазового комплекса системы – пространственную диаграмму состояния, представляющую собой набор поверхностей различного типа кристаллизации (рисунок 3). Модель дает наглядное представление о соотношении фаз в

системе, позволяет строить политермические и изотермические сечения, производить расчет количеств равновесных фаз в системе.

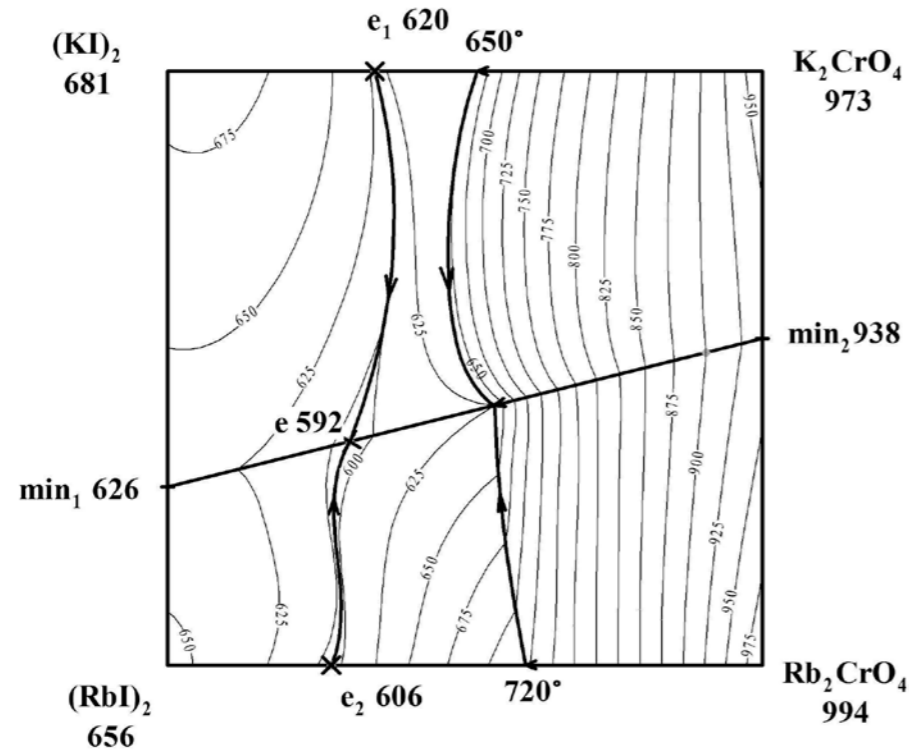


Рисунок 1. Проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов системы K,Rb||I,CrO₄.

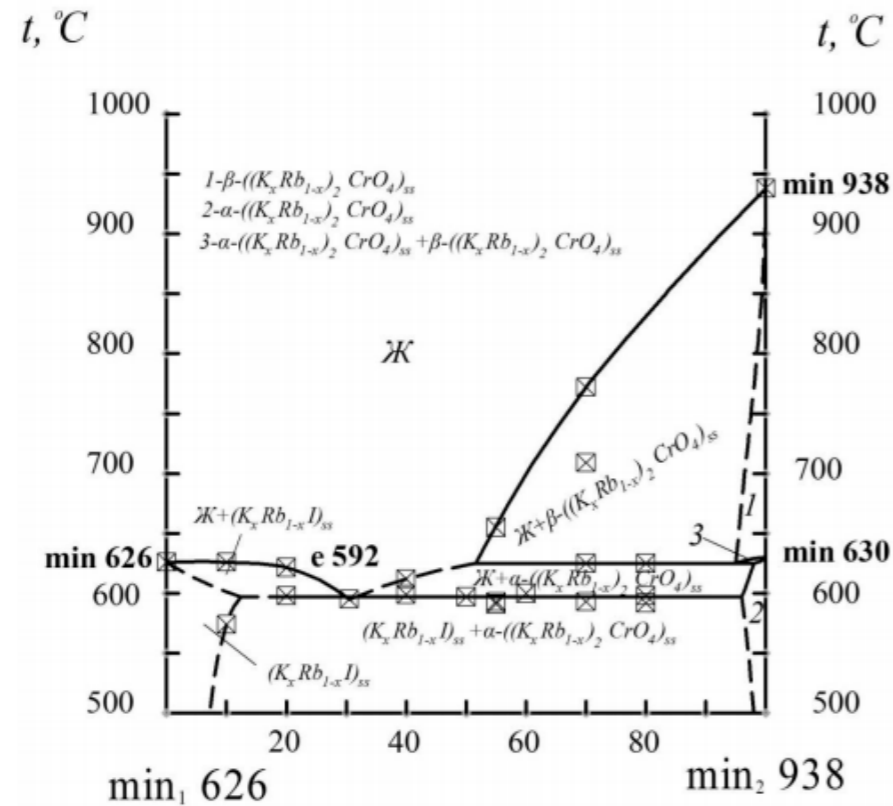


Рисунок 2. Т-х диаграмма политермического разреза min₁ 626 – min₂ 938 системы K,Rb||I,CrO₄.

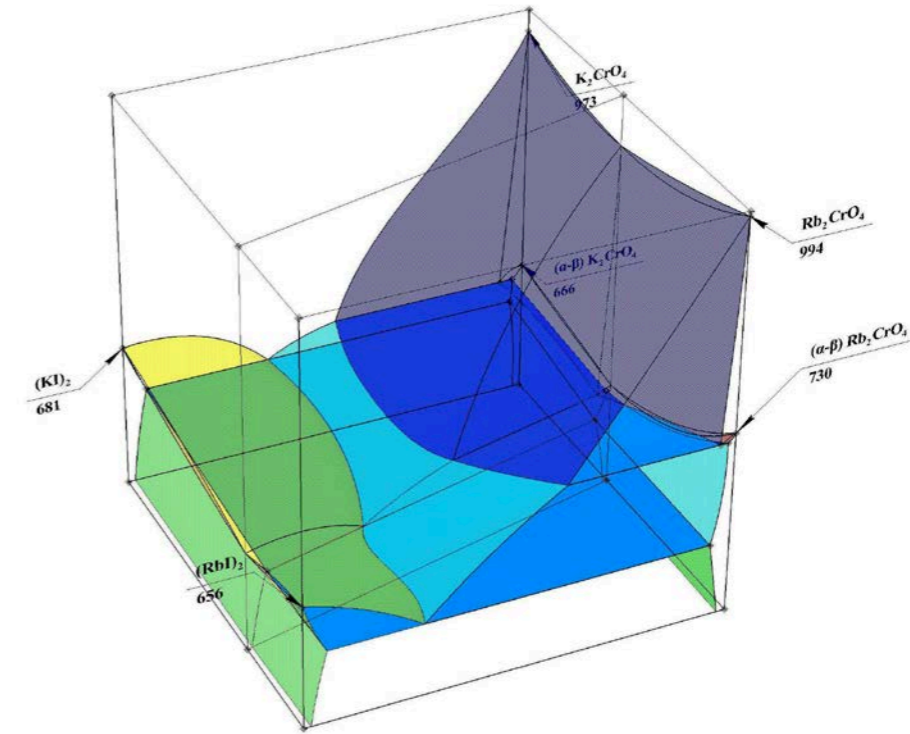


Рисунок 3. Пространственная модель фазового комплекса системы K,Rb||I,CrO₄.

Список литературы

1. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>.
 2. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: www.ceramics.org.
 3. Sangster J.M., Pelton A.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 1987. V. 16. № 3. P. 509-561.
 4. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2011. № 2 (16). С. 28–32.
 5. Саламаткина А.А., Бехтерева Е.М. // Тезисы докладов XXXVIII Самарской областной студенческой научной конференции. Самара. 2012. Часть I. С. 208–209.
- Бергман А.Г., Домбровская Н.С. // Журнал Российского физико-химического общества. 1929. Т. LXI. Вып. 8. С. 1451-1478.

СИНТЕЗ СПЛАВА-ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ПРАЗЕОДИМ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl-PrCl₃

А.Н. Бушуев*, О.В. Елькин, И.В. Толстобров, Д.А. Кондратьев, Д.А. Козулин

Вятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: an_bushuev@vyatsu.ru

Одним из перспективных методов получения интерметаллических соединений РЗМ-никель является использование солевых расплавов в качестве реакционных сред для осуществления технологических процессов. Как известно, объемное легирование редкоземельными металлами ухудшает стойкость к усталостным разрушениям, прочность, а также значительно повышает стоимость сплавов за счет высокой цены РЗМ [1]. Поэтому более перспективным является легирование поверхности металлов и сплавов в расплавленных солевых средах. На сегодняшний день имеется ряд работ, в которых изучались процессы поверхностного сплавообразования при катодном восстановлении на никеле таких металлов, как самарий, иттербий, тулий, эрбий, иттрий [2-6]. Получение интерметаллических соединений состава Ni-Pr рассмотрено лишь в работе [7], при этом эти сплавы представляют большой интерес в качестве магнитных материалов [8]. Одним из наиболее простых методов получения сплавов-покрытий является потенциостатический электролиз, который обеспечивает надежный контроль режимов нанесения легирующего компонента, высокую воспроизводимость результатов и позволяет получать ИМС заданного состава и толщины [2-4].

В работе изучено восстановление ионов празеодима на никелевом катоде в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавлением трихлорида празеодима методом циклической вольтамперометрии, измерены потенциалы образования сплава никель-празеодим. Методом потенциостатического электролиза получено покрытие состава Ni₂Pr.

В работе использовались хлориды натрия, калия и празеодима квалификации ХЧ. Кристаллогидрат хлорида празеодима обезвоживали по методике, описанной в [9]. Исследования проводили в ячейке из оптического кварца в атмосфере очищенного от влаги и кислорода аргона. Рабочим электродом служили предварительно отполированные никелевые пластины, токоподводом являлся молибденовый подвес. Вспомогательный электрод был выполнен из стеклоуглерода марки СУ-2000. Электродом сравнения служил свинцовый электрод, представляющий из себя молибденовую проволоку, запаянную в кварцевый чехол с расплавом NaCl-KCl+2,56 мол.% PbCl₂ над расплавленным свинцом. Температурная функция потенциала относительно хлорного электрода [0]:

$$E = 1,768 - 3,9 \cdot 10^{-4} \cdot T$$

Для определения параметров электрохимического синтеза были проведены исследования восстановления ионов празеодима на никелевом электроде

методом циклической вольтамперометрии в расплаве NaCl-KCl+3масс.% PrCl₃ при температуре 1073 К и скорости развертки потенциала 50 мВ/с. Хроновольтамперограмма представлена на рисунке 1.

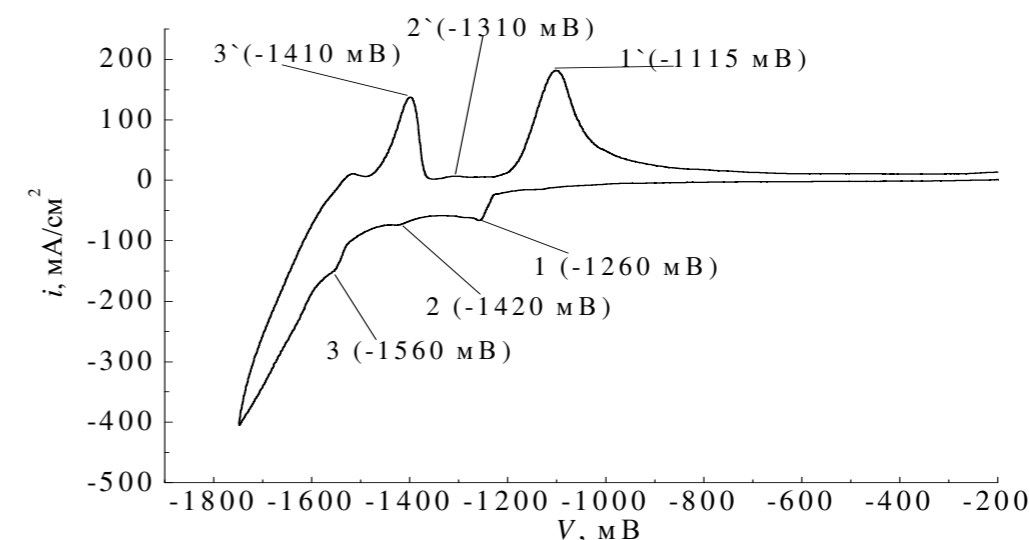


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма расплава NaCl-KCl-PrCl₃ на никелевом катоде при скорости развертки потенциала 50 мВ/с, T=1073 К, электрод сравнения свинцовый.

При восстановлении ионов празеодима на никелевом катоде обнаружено три катодных волны восстановления и соответствующие им три анодных волны растворения катодных продуктов. В работах [4, 5, 6], посвященных изучению электрохимического поведения ионов самария, тулия и эрбия на различных катодах, объясняется, что волны восстановления, наблюдающиеся на вольтамперограммах при различных потенциалах, соответствуют процессам образования сплавов различного состава, при этом более богатым фазам соответствуют волны восстановления при более отрицательных потенциалах. Таким образом, электрохимический синтез сплава празеодима на никеле потенциостатическим электролизом проводился при потенциале, отвечающему наиболее отрицательному катодному пику, с целью получения фаз, более богатых по редкоземельному металлу. Электролиз проводили в течение часа.

Состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма образца сплава празеодим-никель, полученного методом электролиза при потенциале -1680 мВ относительно свинцового электрода сравнения представлена на рисунке 3.

Был проведен металлографический анализ полученных образцов методом сканирующей электронной микроскопии, измерена микротвердость полученного сплава-покрытия, которая составила 515 единиц, что в 4 раза выше, чем у чистого никеля. Микрофотография среза покрытия, на котором указаны координаты точек химического анализа, представлена на рисунке 4.

Числовые значения соответствуют содержанию празеодима в покрытии в мольных процентах.

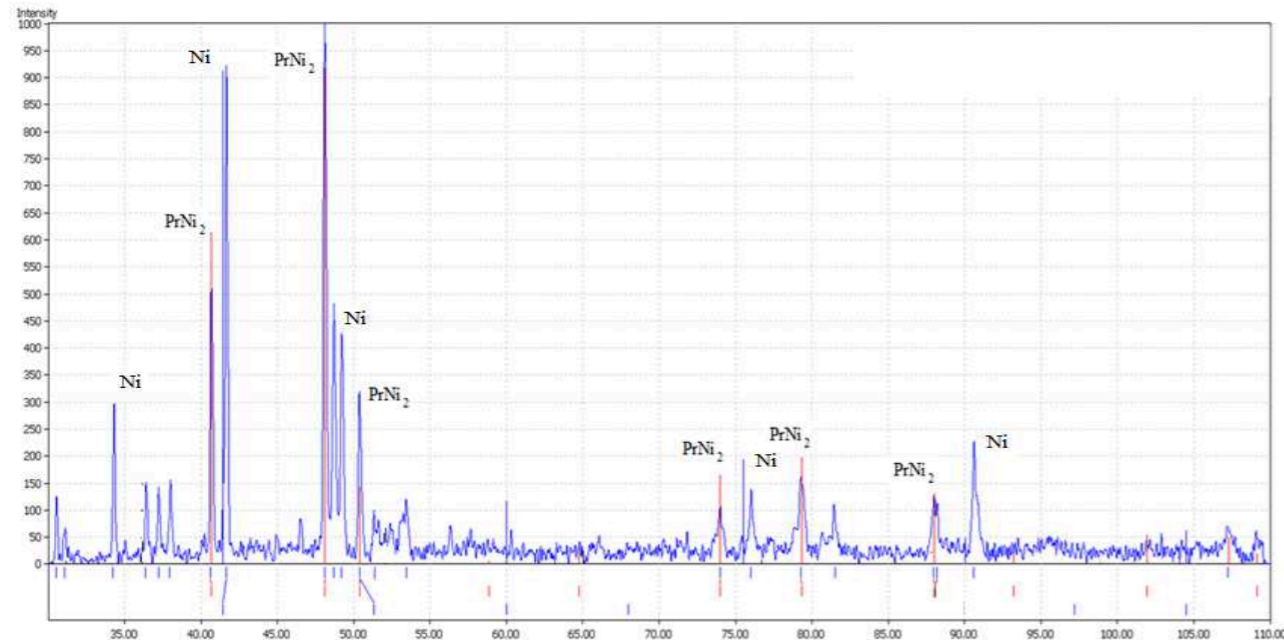


Рисунок 2. Рентгенограмма покрытия Ni-Pr, полученного методом потенциостатического электролиза.

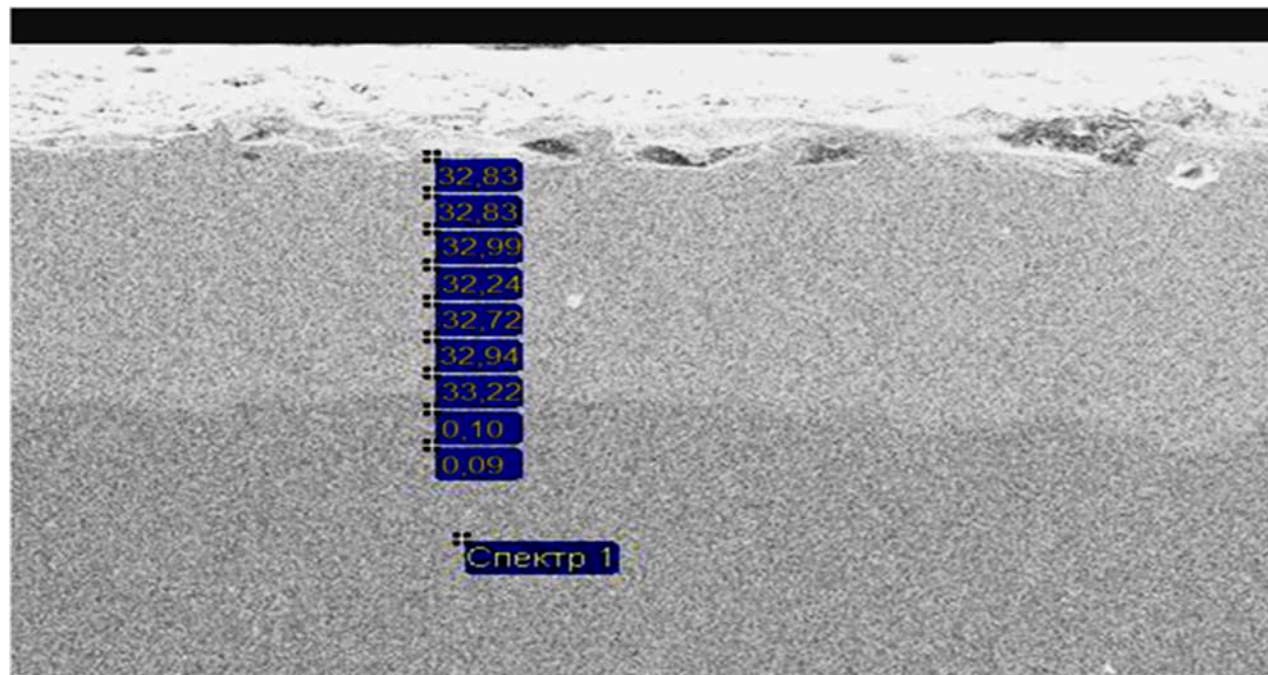


Рисунок 3. Микрофотография среза покрытия Ni-Pr, полученного методом потенциостатического электролиза (содержание празеодима в сплаве указано в мольных процентах).

Химический анализ показал постоянство состава сплава на разной глубине вплоть до металла-основы, из чего следует, что покрытие однофазное.

Содержание празеодима в сплаве соответствует фазе PrNi_2 , что согласуется с данными рентгенофазового анализа.

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что в условиях потенциостатического электролиза можно получать однофазные интерметаллические покрытия РЗМ-никель заданной толщины и состава.

Список литературы

1. Коровин С. С., Зимица Г. В., Резник А. М. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. Кн.1. М.: МИСИС, 1996. – 376 с.
2. Guankun L., Yexiang T., Quichan H., Hong H. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 1998. Vol. 8. P. 516-519.
3. Sato Y., Hara M. // Materials transaction, JIM. 1996. Vol. 37. No 9. P. 1525-1528.
4. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado E., Martínez A.M. // Electrochimica Acta. 2006. Vol.51. № 10. С. 1941-1951.
5. Massot L, Chamelot P., Taxil P. // Electrochimica Acta. 2005. Vol. 50. № 28. С. 5510-5517.
6. Smolenski V., Novoselova A. // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 63. P. 179-184.
7. LI Mei, LI Wei, Han Wei, Zhang Milin, Yan Yongde. // Kao teng hsueh hsiao hua heush hsueh pao. 2014. Vol. 35. No 12. P. 2662-2667.
8. Кудреватых Н. В., Волегов А.С. Магнетизм редкоземельных металлов и их интерметаллических соединений. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015, 198 с.
9. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. – Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967, вып. 16, с. 124–129.
10. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ Nd-Me-Fe-O (Me=Sr, Ca)

А.Е. Вахромеева*

Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Maruska1393n@mail.ru

Пристальное внимание исследователей уже достаточно длительное время направлено на изучение сложных оксидов со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, $A_4V_3O_{10\pm\delta}$, $A_3V_2O_{3\pm\delta}$, $A_2VO_{4\pm\delta}$, содержащих в узлах А – РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах В – 3d-переходный металл (Fe, Co, Ni, Cu, Ti, Cr, Mn). Данные соединения являются перспективными материалами в связи с возможностью их применения в различных областях техники, в качестве электродов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран.

Практическое использование данных соединений обусловлено удачным сочетанием их физико-химических свойств, таких как высокая стабильность структуры перовскита, устойчивость к окислительным средам и высоким температурам, высокая смешанная электронно-ионная проводимость и подвижность кислородной подрешетки.

Все это позволяет проводить допирование катионами в А- и/или В-позиции решетки с минимальным изменением структуры и существенно влиять на физико-химические свойства сложных оксидов. В связи с актуальностью данной темы хочется представить информацию о фазовых равновесиях и кристаллической структуре сложнооксидных соединений, образующихся в системах Nd-Me-Fe-O (Me=Sr, Ca).

Для изучения кристаллической структуры образующихся сложных оксидов по глицерин-нитратной технологии было синтезировано 70 образцов с различным соотношением по металлическим компонентам в системе Nd-Sr-Fe-O и 46 образцов в системе Nd-Ca-Fe-O. По результатам РФА установлено, что система Nd-Sr-Fe-O достаточно богата образующимися в условиях эксперимента типами твердых растворов: $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$, $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$, $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$, а в системе Nd-Ca-Fe-O установлено образование пока только одного ряда сложных оксидов: $Nd_{1-v}Ca_vFeO_{3-\delta}$.

Рентгенографические данные твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.6$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. $Pbnm$).

Необходимо отметить, что с увеличением содержания стронция от $x=0.0$ до $x=0.3$ на рентгенограммах оксидов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ наблюдается слияние дифракционных пиков при углах рассеяния $30-45^\circ$ и $55-60^\circ$, что свидетельствует об увеличении симметрии и уменьшении орторомбических

искажений; тогда как на рентгенограммах образцов с $x=0.5$ и 0.6 зафиксировано небольшое расщепление пиков при углах 58.5° и 68.7° (рисунок 1).

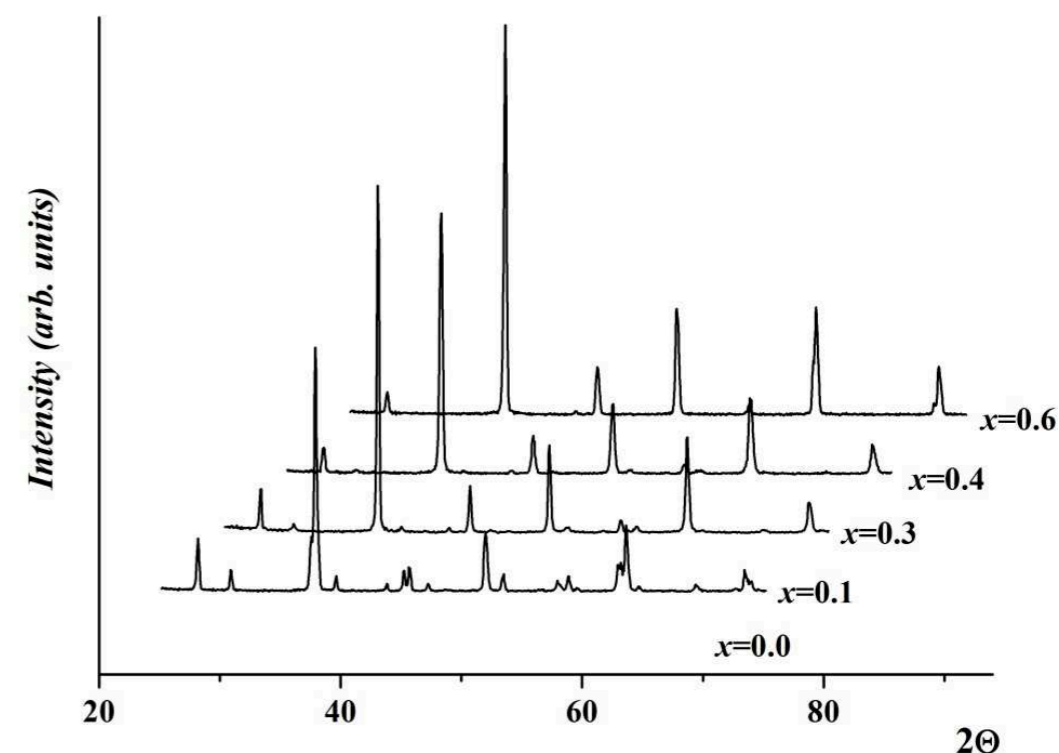


Рисунок 1. Рентгенограммы твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$.

Рассчитанный параметр орторомбических искажений D оказался максимальным для $NdFeO_{3-\delta}$ ($x=0.0$) и значительно уменьшался с увеличением концентрации вводимого стронция до $x=0.4$, при $x>0.4$ данный параметр вновь возрастал. Таким образом, с увеличением содержания допанта от $x=0.0$ до $x=0.6$ в $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ при 1373 К на воздухе происходит следующий переход орторомбической структуры: O -тип $\rightarrow O'$ -тип $\rightarrow O$ -тип.

Дальнейшее увеличение содержания стронция в образцах приводит к уменьшению орторомбических искажений, и составы с $0.7 \leq x \leq 0.9$ имеют практически идеальную кубическую структуру (пр.гр. $Pm3m$).

Твердые растворы $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале составов $0.7 \leq y/u \leq 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. $I4/mmm$). Недопированные оксиды $Sr_2FeO_{4-\delta}$ и $Sr_4Fe_3O_{10-\delta}$ при 1373 К на воздухе термодинамически нестабильны. Введение неодима в подрешетку стронция понижает среднюю степень окисления железа в твердых растворах, тем самым стабилизируя указанные фазы. Сложные оксиды $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$ ($0.7 \leq y/u \leq 0.9$) относятся к фазам Руддлсдена-Поппера с общей формулой $AO(ABO_3)_n$, где $n=2$ и $n=3$, соответственно. При кристаллизации они образуют слоистые решетки, в которых попеременно чередуются перовскитные слои ABO_3 и слои AO с решеткой типа NaCl (рисунок 2).

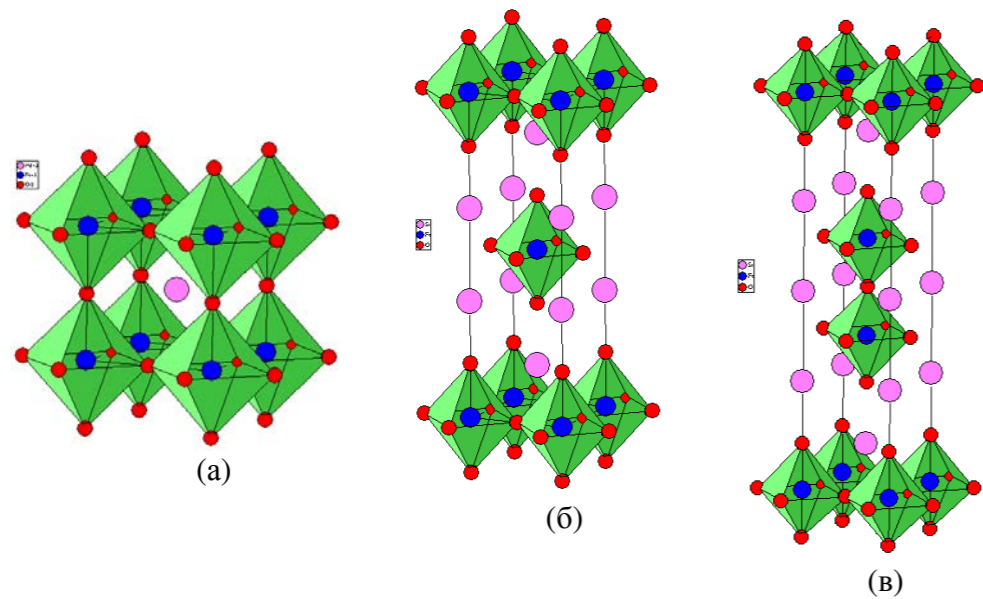


Рисунок 2. Кристаллическая структура оксидов гомологического ряда $AO(ABO_3)_n$, где: (а) $n=\infty$, формула ABO_3 ; (б) $n=1$, формула A_2BO_4 ; (в) $n=2$, формула $A_3B_2O_7$.

Область гомогенности сложных оксидов общей формулы $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ лежит в двух интервалах составов: $0.0 \leq z \leq 0.4$ и $1.8 \leq z \leq 1.9$. Подобно незамещенному ферриту $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, твердые растворы $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$.

Существование данного типа твердого раствора в двух отдельных интервалах можно объяснить исключительной стабильностью ионов железа находиться в сложных оксидах в степени окисления $\sim +3$. Основываясь на полученных нами результатах кислородной нестехиометрии, можно сказать, что твердый раствор $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ в интервале $0.0 \leq z \leq 0.4$ характеризуется уменьшением средней степени окисления ионов железа с $+3.06$ для $z=0.0$ до $+2.94$ для $z=0.4$. Дальнейшее замещение стронция на неодим еще более понижает степень окисления ионов железа, что является термодинамически невыгодным и приводит к расслоению твердого раствора $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ на $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$. Образование второй области гомогенности ($1.8 \leq z \leq 1.9$) так же подтверждает рассчитанное при 1373 К на воздухе значение степени окисления ионов железа в сложном оксиде $Sr_{1.1}Nd_{1.9}Fe_2O_{7-\delta}$, равное $+2.96$.

По полученным результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, была построена проекция изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Nd-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе (рисунок 3).

В системе Nd-Ca-Fe-O было обнаружено, что область гомогенности сложных оксидов состава $Nd_{1-v}Ca_vFeO_{3-\delta}$ простирается от $v=0$ до $v=0.35$ (рисунок 4). Рентгенограммы данных соединений были рассчитаны в рамках орторомбической структуры пространственной группы $Pbnm$.

Рентгенографические данные сложного оксида $Ca_{1.1}Nd_{0.9}FeO_{4\pm\delta}$ позволили обчислить его в рамках орторомбической ячейки с пр.гр. $Cmca$.

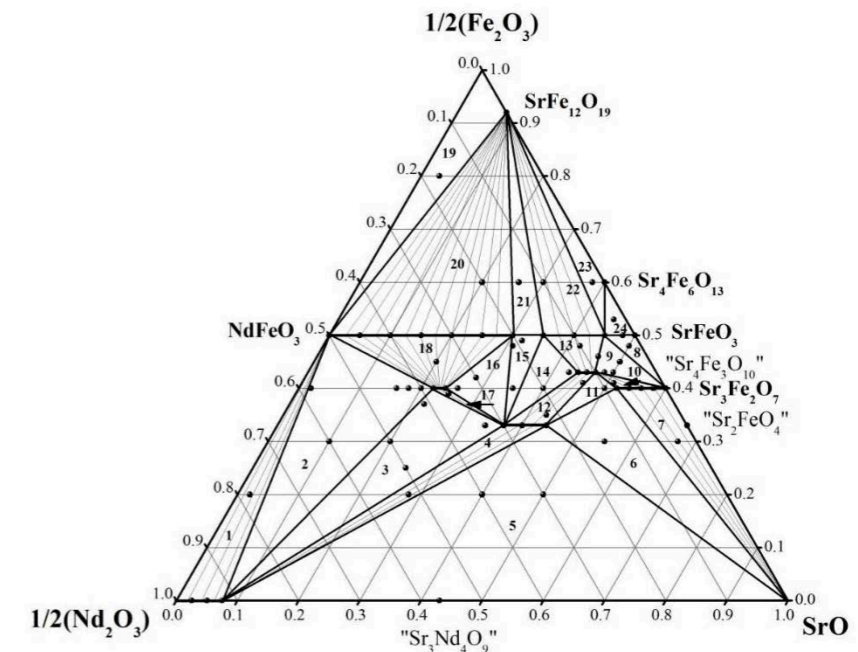


Рисунок 3. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Nd-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Так, на данном этапе работы можно представить следующий вид проекции изобарно-изотермической диаграммы состояния системы Nd-Ca-Fe-O при 1373 К на воздухе:

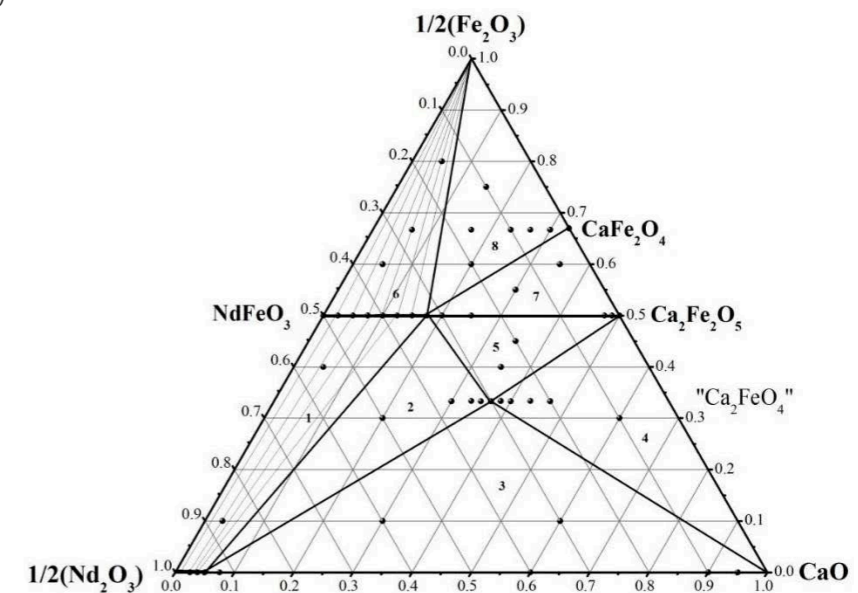


Рисунок 4. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Nd-Ca-Fe-O при 1373 К на воздухе.

Выражаю благодарность своим научным руководителям к.х.н. Т.В. Аксеновой, к.х.н. А.С. Урусовой, проф. В.А. Черепанову.

ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

Д.А. Ветрова*, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: vetrova-darja@rambler.ru

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в расплаве (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас.%)_{экв}-K₂NbF₇ и исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда данной редокс-пары.

Исследования проводились в диапазоне температур 973-1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Скорость развертки потенциала варьировалась от 0.3 до 2.0 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом.

Вольтамперные кривые (рисунок 1) регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения [1-3].

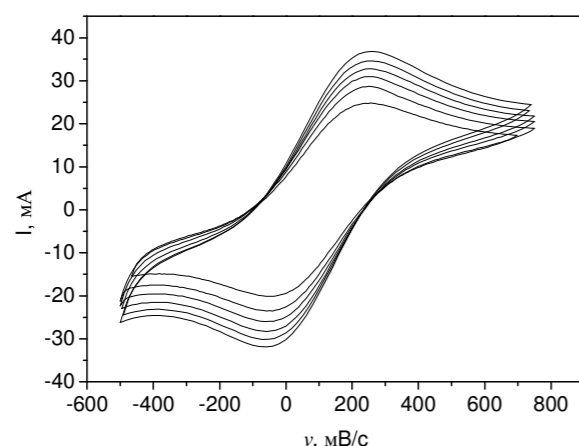


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы расплава (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас.%)_{экв}-K₂NbF₇ ($C(K_2NbF_7)=1,121 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³) при T=1023 К. Скорости поляризации (В·с⁻¹): 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

На основании диагностических критериев вольтамперометрии [4] было установлено, что процесс электровосстановления ниобия:



при скоростях поляризации выше 0.5 В·с⁻¹ является квазиобратимым. Стандартные константы скорости переноса заряда для редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) были рассчитаны по формуле Николсона [5]:

$$\psi_T = \frac{k_s (D_{ox} / D_{red})^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{ox} n F v) / RT}} \quad (2)$$

α – коэффициент переноса,

n – число электронов, участвующих в реакции.

Пересчет ΔE_p и ψ , приведенных в работе [5] для температуры 298 К, на рабочую температуру производился по уравнениям [6]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T \cdot 298}{T},$$

$$(3) \psi_T = \psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}} \quad (4)$$

Полученные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации представлены на рисунок 2. Увеличение значений k_s с температурой обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [7].

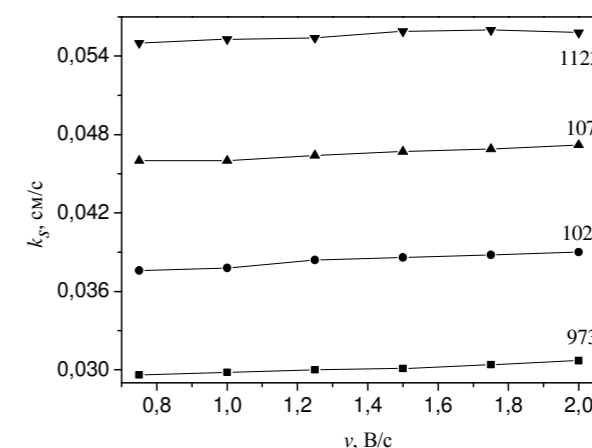


Рисунок 2. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда от температуры при различных скоростях поляризации.

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) в логарифмических координатах описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_{s(cy)} = (0.78 \pm 0.15) - (1965 \pm 390) / T \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции $R^2=0.995$.

Из уравнения (5) была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная (38 ± 7) кДж·моль⁻¹.

Исследование влияния сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Nb(V)/Nb(IV) показало, что при введении катионов Mg²⁺ в исходный расплав наблюдается увеличение k_s вплоть до соотношения Mg²⁺/Nb(V) < 1.1 (рисунок 3). Аналогичные изменения были отмечены и при введении катионов Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ в исходный расплав. Причем соотношение Me²⁺/Nb(V), при котором достигается максимальное значение k_s , тем меньше,

чем выше ионный потенциал катиона щелочноземельного металла, поскольку чем выше ионный потенциал, тем меньше соотношение $Me^{2+}/Nb(V)$ требуется для вытеснения катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов ниобия. Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов ниобия, что приводит к усилению контрполяризующего эффекта, вследствие их большего ионного потенциала, увеличению длин связи между ниобием и лигандами фтора и ослаблению фторидных комплексов ниобия. Уменьшение k_s при дальнейших добавках соли происходило из-за увеличения вязкости солевого расплава и, следовательно, уменьшения коэффициентов диффузии.

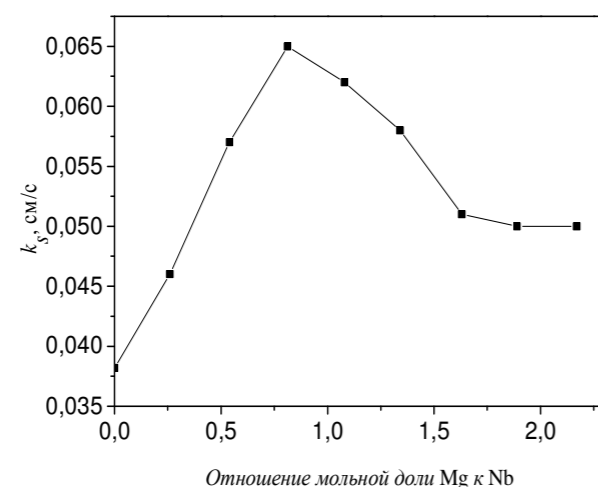


Рисунок 3. Зависимость k_s от отношения мольных долей Mg/Nb. Скорость поляризации $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $T=1023 \text{ К}$.

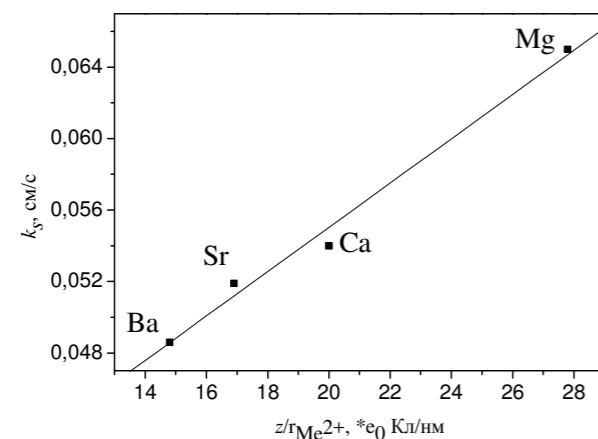


Рисунок 4. Зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катиона щелочноземельного металла.

На рисунке 4 представлена зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов (коэффициент корреляции $R^2 = 0,987$). Величины констант скорости переноса заряда

возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

Исходя из полученных температурных зависимостей $k_s(T)$ при введении катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} в исходный расплав были рассчитаны энергии активации переноса заряда, значения которых представлены в таблице. Видно, что энергии активации имеют близкие значения, и они существенно меньше, чем энергия активации исходной системы.

Таблица. Энергия активации переноса заряда в расплаве $(NaCl-KCl)_{экр}-NaF(10 \text{ мас.}\%)-K_2NbF_7$ при введении в расплав сильнополяризующих катионов

Катион	E_a , кДж/моль
Mg^{2+}	17 ± 3
Ca^{2+}	19 ± 4
Sr^{2+}	22 ± 4
Ba^{2+}	23 ± 3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02290_a).

Список литературы

1. Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. // ЖПХ. 2014. Т. 87. №4. С. 446-450.
2. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. // Расплавы. 2016. №6. С. 524-534.
3. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. // ECS Trans. 2016. V.75. №.15. P.363-371.
4. Nicholson R.S., Shain I. // Anal. Chem. 1964. V. 36. №4. P. 706-723.
5. Nicholson R.S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. № 11. P.1351-1355.
6. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. // Электрохимия. 1990. Т. 26. С. 63-68.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕР НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$

М.И. Власов^{1,2*}, М.В. Ананьев^{1,2}, А.С. Фарленков^{1,2}

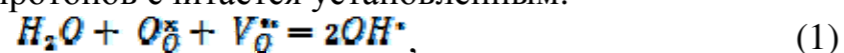
¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: mv@ihte.uran.ru

Акцепторно-допированные оксиды со структурой перовскита ABO_3 получили широкое применение в качестве протонных проводников. Их проводящие свойства достаточно хорошо изучены в атмосфере H_2O , и механизм растворения протонов считается установленным:



где O_δ^\bullet – кислород в регулярной позиции решетки оксида, $\text{V}_\text{O}^\bullet$ – кислородная вакансия в оксиде, OH^\bullet – протонный дефект вблизи позиции кислорода. Недавно было показано, что инкорпорирование в решетку оксида протонов возможно также и из атмосферы сухого H_2 [1]. Однако в этом случае механизм такого процесса не очевиден. Предполагается, что реакция растворения протонов следующая:



Видно, что в ходе такой реакции образуется нескомпенсированный электрон, локализация которого, очевидно, будет происходить на некоторых центрах захвата электрона, энергетически расположенных в запрещенной зоне оксида. Поэтому цель настоящей работы заключается в изучении энергетических уровней запрещенной зоны перспективного протонпроводящего оксида $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ и выявлении влияния высокотемпературных обработок в атмосферах H_2 , H_2O и O_2 на них.

Образцы порошков $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-x/2}$ (далее LSS) были синтезированы цитрат-нитратным методом для $x = 2, 5$ и 10 (LSS-02, LSS-05, LSS-10). Средний размер частиц для всех составов равнялся ~ 20 нм, удельная поверхность варьировалась в диапазоне $8\text{--}12$ м²/г. Обжиг образцов в атмосферах O_2 и H_2 выполнялся по следующей программе: 1 – нагрев образца под высоким вакуумом до $T = 950$ °С (60 °С/час) и выдержка под высоким вакуумом в течение 45 мин.; 2 – напуск атмосферы и выдержка 15 мин.; 3 – охлаждение в атмосфере до $T = 500$ °С (60 °С/час) и выдержка в течение 3 часов; 4 – охлаждение в атмосфере до $T = 100$ °С (60 °С/час). Давление напускаемых O_2 и H_2 равнялось 50 мбар. Обжиг образцов в атмосфере H_2O выполнен на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter по методике, описанной в [1]. Исследования энергетических уровней запрещенной зоны выполнены методом спектроскопии диффузного отражения света (DRS) на спектрометре Shimadzu 2450 UV-VIS в диапазоне длин волн $900\text{--}200$ нм. В качестве эталона использовался оптически чистый BaSO_4 . Пересчет DRS-

спектров в функцию $F(R)$, пропорциональную коэффициенту поглощения, проводился по формуле Кубелка-Мунка: $F(R) = (1-R)^2/2R$, где R – коэффициент диффузного отражения.

Полученные спектры оптического поглощения после O_2 обжига характеризуются краем фундаментального поглощения вблизи 6.1 эВ и широкими пиками поглощения при $5.7, 2.4, 3.2$ и 4.2 эВ (рисунок 1, кривая 1). Обнаружено, что высокотемпературная обработка в H_2 приводит к незначительному перераспределению интенсивностей указанных пиков, и появляется поглощение в красной-ИК области (кривая 2). Последнее обусловлено некоторыми центрами, лежащими глубоко в запрещенной зоне и не являющимися кислородными вакансиями. После аналогичной обработки в H_2O полоса поглощения в красной-ИК области не появляется, а пик при 5.7 эВ исчезает (кривая 3). В целом, спектры после обжигов в O_2 и H_2O атмосфер совпадают с данными из работы [2] для монокристаллов LSS, что говорит о достоверности полученных нами результатов. Поглощение при 5.7 эВ может быть связано с акцепторными уровнями [2] либо с кислородными вакансиями. Считается, что заряд этих вакансий « $2+$ » [3]. Установлено, при возбуждении образца УФ излучением поглощение при 2.4 и 4.2 эВ увеличивается, а при последующей стимуляции светодиодом белого свечения возвращается к исходному (рисунок 2, кривые 1 и 2). Следовательно, центры, поглощающие при 2.4 и 4.2 эВ, выступают в качестве центров захвата электронов. Из анализа разностного спектра (рисунок 1, кривая 4) можно заключить, что на них происходит локализация электронов, образующихся в ходе реакции (2). Природа этих центров, вероятно, связана с кислородными вакансиями.

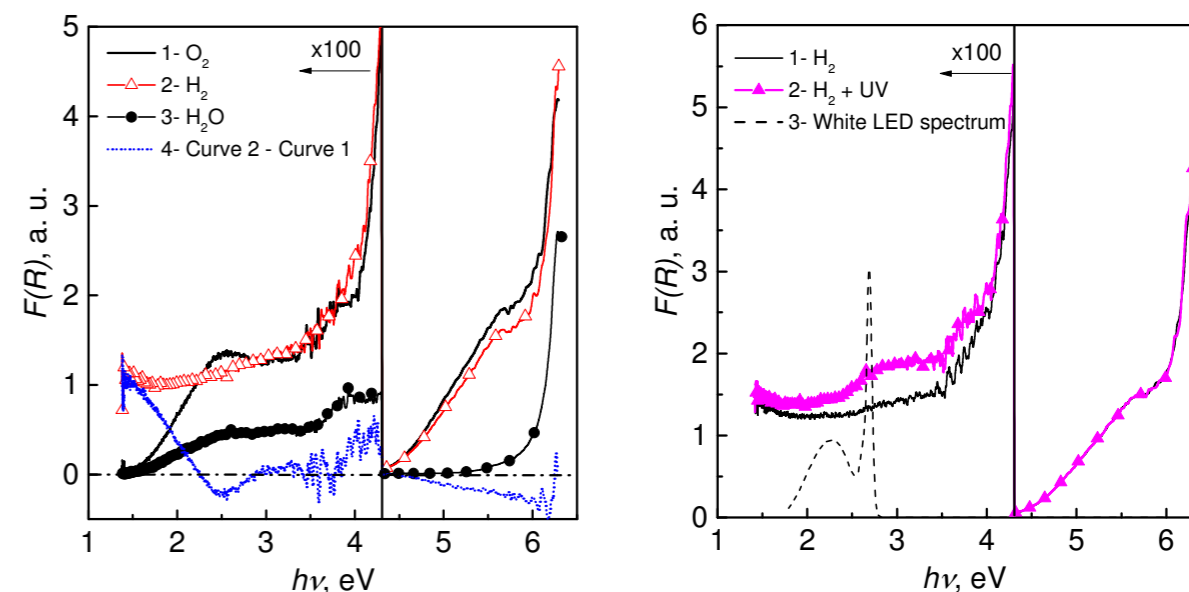


Рисунок 1. Спектры оптического поглощения образца LSS-05 при различных обработках (1-3) и разностный спектр (4), атмосфере H_2 и последующего полученный вычитанием кривой 1 из облучения УФ излучением (2). кривой 2

Открытым остается вопрос о зарядовом состоянии кислородных вакансий и связанных с ними полосами оптического поглощения. Во-первых, необходим эксперимент по исследованию оптических свойств LSS при отличных от акцепторного допирования способах создания кислородных вакансий. Сопоставление результатов такого эксперимента с полученными в данной работе позволит идентифицировать полосы оптического поглощения, обусловленные именно кислородными вакансиями, но не связанные с акцепторным замещением. Во-вторых, вакансии могут не только иметь заряд «2+», «+», либо быть нейтральными относительно решетки (F^{2+} , F^+ и F-центры соответственно), но и образовывать дивакансии (F_2 -центры) в разных зарядовых состояниях. Последний эффект возможен в связи с высокой концентрацией вакансий. Зная для скандата лантана элементарную ячейку ($La_4Sc_7O_{14}$) и ее размер ($\sim 266 \times 10^{-24} \text{ см}^3$), можно грубо оценить концентрацию C_{V_o} кислородных вакансий для заданного уровня допирования Sr. Так, для $x = 0.1$ $C_{V_o} \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Такие концентрации являются достаточно большими и могут приводить к агрегированию дефектов, т.е. к образованию дивакансий. Этот эффект хорошо известен, например, для Al_2O_3 , где агрегатные центры образуются при концентрациях вакансий начиная с 10^{17} см^{-3} [4, 5]. Как подобный эффект будет сказываться на оптических свойствах LSS и его способности растворять водород не известно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №16-13-00053). Часть исследований проведена на оборудовании ЦКП «Состав вещества». Авторы благодарны Строевой А.Ю. за предоставление образцов для исследований и Путилову Л.П. за плодотворное обсуждение.

Список литературы

1. M. Ananyev et al. // Abstracts of the 18th International Conference on Solid State Protonic Conductors, 38 (2016)
2. J. Liu et al. // SSI. 2007. V. 178. P. 521-526.
3. L.P. Putilov, V.I. Tsidilkovski // J. Solid State Chem. 2017. V. 247, P. 147.
4. T. Mohanty et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2003. V. 212, P. 179-183.
5. K.S. Jheeta et al. // J. Nucl. Mater. 2006. V. 353, P. 190-192.

УДК 544.014

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ

Ln – Me – M – O (Ln = Pr, Gd, Sm, Me = Ba, Sr, M = Fe, Co)

Н.Е. Волкова*, А.Э. Макарова, Д.У. Халмирзаева, Л.Я. Гаврилова
Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
*e-mail: nadezhda.volkova@urfu.ru

Повышенное внимание к комплексному изучению систем Ln–M–T–O, где Ln – РЗЭ; M – Ca, Sr, Ba; T – 3d элемент, обусловлено существованием в них ряда фаз, обладающих высокой смешанной электронно-ионной проводимостью и устойчивых в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода, перспективных для применения в качестве электродов в топливных элементах. В случае с системами, содержащими барий, при образовании перовскитоподобных структур, существенная разница в размерах Ba и РЗЭ, занимающих А-позиции в решетке перовскита, приводит к их упорядоченному распределению в чередующиеся плоскости с удвоением параметра *c* и образованием слоистых фаз $LnBaT_2O_{6-\delta}$ (T = Mn, Fe, Co). В отличие от Co-содержащих систем (Ln = Pr – Ho, Y), в которых двойные перовскиты получают на воздухе, в Fe-содержащих системах они могут быть получены только при пониженных P_{O_2} ($\sim 10^{-15} - 10^{-16}$ атм). Введение различных допантов в А- (Ca, Sr, Ba) и В- (Fe, Co, Ni, Cu) подрешетки приводит к изменению структуры и, как следствие, физико-химических свойств сложных оксидов.

Поэтому целью настоящей работы является определение кристаллической структуры в зависимости от природы и концентрации допанта, изучение физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов, образующихся в системах Ln- Ba -Me-Fe-O (M=Cu, Co).

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008». Дополнительно кристаллическая структура оксидных фаз была уточнена методом просвечивающей электронной микроскопии. Величину содержания кислорода однофазных оксидов определяли методами окислительно-восстановительного титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии (δ) получены методом термogravиметрического анализа (ТГА) в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода. Измерения относительного увеличения размера образцов проводили на воздухе в температурном интервале 25 – 1100°C на dilatометре DIL402 С фирмы Netzsch GmbH. Общую электропроводность и коэффициент Зеебека оксидов изучали 4-х контактным методом в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

Сложные оксиды $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Gd, Sm$)

Согласно данным РФА установлено, что твердые растворы $Ba_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ при $Ln = Sm, Gd$ образуются при $x = 0.375$ и 0.365 соответственно. Рентгенограммы обоих однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы $Pm\bar{3}m$. Дальнейшие структурные исследования образцов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии. Фаза состава $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$ по результатам просвечивающей электронной микроскопии характеризуется тетрагональной ячейкой с соответствующим 5-кратным увеличением параметра c , образующейся вследствие последовательного чередования альтернативных слоев, содержащих только атомы самария или бария и смешанных слоев: $Sm - Ba - (Sm, Ba) - (Sm, Ba) - Ba - Sm$. Соответственно, структура подобных соединений может быть описана общей формулой $Ln_{2-\epsilon}Ba_{3+\epsilon}Fe_5O_{15-\delta}$. Соединение $Ba_{0.635}Gd_{0.365}FeO_{3-\delta}$ образуется вследствие чередования двух слоев, содержащих ионы бария, и одного – гадолиний. Соответственно его структура может быть описана общей формулой $Gd_{1-r}Ba_{2+r}Fe_3O_{8+\delta}$ ($r = 0.095$). Применение РФА не позволяет зафиксировать образование данных сверхструктур из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для образца $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$, на основании зависимостей содержания кислорода ($3-\delta$) в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода, проведен модельный анализ дефектной структуры.

Сложные оксиды $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ ($Ln = Gd, Sm$)

Области существования твердых растворов $Sr_{1-x}Ln_x(Co, Fe)O_{3-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$) приведены в таблице.

Таблица. Области существования твердых растворов $Sr_{1-x}Ln_x(Co, Fe)O_{3-\delta}$ ($Ln = Sm, Gd$).

Состав	Область гомогенности	Состав	Область гомогенности
$Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$	$0.05 \leq x \leq 0.50$	$Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$	$0.05 \leq x \leq 0.50$
$Sr_{1-x}Gd_xCoO_{3-\delta}$	$0.1 \leq x \leq 0.40$	$Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$	$0.05 \leq x \leq 0.30$

Установлено, что увеличение концентрации ионов лантанида в оксидах указанных составов приводит к постепенному уменьшению параметров элементарной ячейки, что связано с размерным фактором.

Показано, что величина кислородной нестехиометрии δ уменьшается с понижением температуры и с увеличением содержания лантанида в $Sr_{1-x}Ln_x(Co, Fe)O_{3-\delta}$. Установлено, что с увеличением концентрации допанта в $Sr_{1-x}Ln_x(Co, Fe)O_{3-\delta}$ значение КТР уменьшается. Максимальное значение общей электропроводности для образцов достигается при температуре около 300-500°C. Коэффициент Зеебека положителен во всем исследуемом интервале

температур, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-6159.2016.3.

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТХИТ

О.В. Волкова*, В.В. Захаров

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihte.uran.ru

Высокотемпературные тепловые химические источники тока (ТХИТ) получили свое применение в качестве альтернативных резервных источников энергии высокой удельной мощности. Поэтому одной из задач развития высокотемпературных ТХИТ является повышение их удельных мощностных и энергетических характеристик. Известные в мировой практике батареи ТХИТ нашедшие промышленное применение обладают мощностью порядка 200 Вт/кг при длительном разряде и до 1 кВт/кг, при кратковременном. Энергоемкость данных изделий не превышает 60 Вт·ч/кг. Эти показатели зачастую оказываются недостаточными для их эффективного практического применения. В связи с выше сказанным, актуальными являются исследования направленные на поиск катодных материалов способных обеспечить повышение удельных электрических характеристик батарей ТХИТ.

В настоящей работе приведены результаты исследования восстановления катодных смесей $\text{NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ в процессе разряда твердофазного элемента ТХИТ. Разряд элементов ТХИТ проводили в гальваностатическом режиме плотностью тока от $0,1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ до $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ в расчёте на поверхность исходного катода. Добавка MoO_3 в исходный хлорид никеля позволяет стабилизировать разрядные характеристики катода в более широкой температурной области и повысить величину напряжения разряда. На рисунке 1 представлены разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодов, снятые при одинаковых условиях. Как видно из рисунка, наиболее предпочтительным является состав $\text{NiCl}_2(80 \text{ вес}\%)-\text{MoO}_3(20 \text{ вес}\%)$. При этом соотношении компонентов катода элементы ТХИТ обладают максимальной мощностью во всём рассмотренном температурном диапазоне.

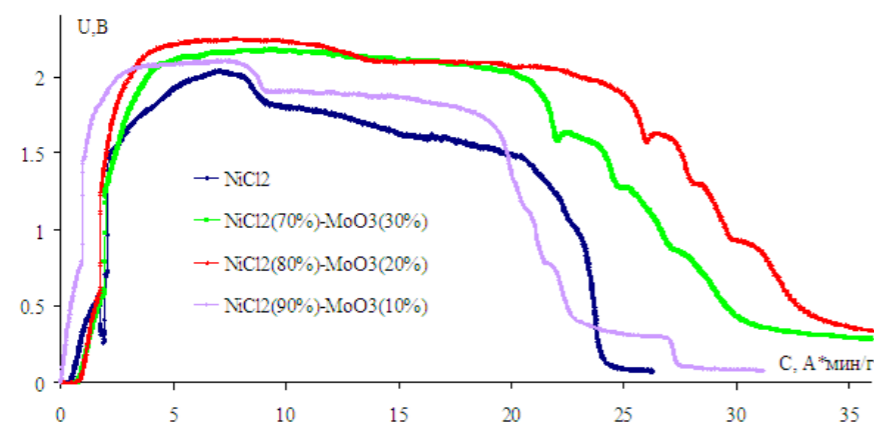


Рисунок 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ. $T_{\text{разряда}} = 550^\circ\text{C}$, $J_{\text{разряда}} = 1 \text{ A}/\text{cm}^2$.

Исследование продуктов восстановления катода методом РФА показали, что наряду с восстановлением металлов (Ni , Mo) происходит литирование окиси молибдена. Это позволяет предположить, что Li_2MoO_4 образует низкоплавкие смеси с галогенидами лития, обладающие повышенной проводимостью по ионам лития. Их температура плавления зависит от содержания MoO_3 в исходном составе катодного композита. Наличие более проводящей фазы в восстановленной части катода облегчает доставку по ней ионов лития к зоне электрохимической реакции.

На рисунке 2 представлены результаты синхронного термического анализа продуктов восстановления катодных материалов элементов ТХИТ на основе смесей $\text{NiCl}_2-\text{MoO}_3$ и чистого хлорида никеля. Отсутствие на диаграмме пика плавления LiCl (605°C) позволяет утверждать, что хлорид лития, образующийся при восстановлении катодного материала, образует твердые растворы с другими галогенидами, входящими в состав образцов. На СТА кривой нагрева разряженного NiCl_2 катода в высокотемпературной области регистрируются два эндотермических пика с экстремумами при 590°C и 540°C . Мы полагаем, что пик 590°C соответствует плавлению твердых растворов образующихся в системе $\text{LiCl} - \text{NiCl}_2$. Присутствие в образцах MoO_3 приводит к смещению данного пика в область более низких температур. Второй пик (540°C) соответствует образованию соединения Li_6NiCl_8 . В образцах содержащих MoO_3 , интенсивность этого пика снижается с ростом концентрации оксида. При содержании в исходном катоде MoO_3 более 10 вес% данный пик исчезает. Это позволяет предположить, что оксид молибдена затрудняет образование соединений в системе $\text{LiCl} - \text{NiCl}_2$.

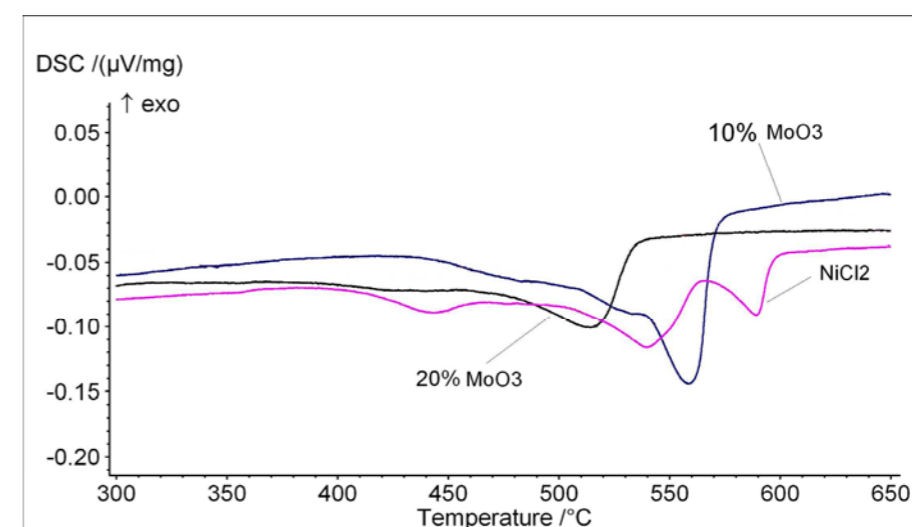


Рисунок 2. ДСК кривые нагрева разряженных катодных материалов $\text{NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ с различным содержанием оксида молибдена.

На основе полученных данных для единичных элементов ТХИТ с композитными катодами $\text{NiCl}_2 - \text{MoO}_3$ проведен расчет массогабаритных

параметров компонентов батарей ТХИТ с заданными электрическими характеристиками. Результаты расчетов показали, что данные катодные материалы позволяют создавать батареи ТХИТ с мощностью до 600 Вт/кг в режиме длительного включения и до 7 кВт/кг в режиме кратковременного включения. При этом их энергоёмкость превышает 100 Вт·ч/кг.

УДК 541.13

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ БАРИЯ В ЖИДКОМ СВИНЦЕ И ГАЛЛИИ

А.В. Волкович¹, В.И. Журавлёв¹, Ю.Н. Жиркова^{1*}, И.М. Коновалов²

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Новомосковск,

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

* e-mail: zhirkovynsk@rambler.ru

Сплавы щелочноземельных металлов (ЩЗМ), в том числе бария целесообразно получать электролизом богатых по BaCl₂ расплавов KCl – X BaCl₂. При этом концентрационная поляризация со стороны расплава мала. В тоже время концентрационная поляризация со стороны катодов-сплавов значительна и обусловлена скоростью диффузионного массопереноса бария с поверхности сплава в его глубину. Жидкие галлиевые и свинцовые катоды по совокупности свойств вполне подходят для получения сплавов электролизом барийсодержащих расплавов. В тоже время экспериментальные данные о коэффициентах диффузии бария в жидком галлии [1] требуют уточнения, а для свинца – отсутствуют. В работах [2, 3] предложены методы расчёта коэффициентов диффузии Me в жидких металлах с применением в уравнении Стокса-Эйнштейна эффективной величины радиуса диффузанта. В качестве такового рассмотрены микрогруппировки (МГ) [4], образующиеся в разбавленных сплавах щелочноземельных металлов – от MeMl до MeMl₁₃ [2]. Для выбора наиболее обоснованной методики расчёта D_{Me} необходим значительный массив экспериментальных данных о D_{Me} в разных металлах, в которых ЩЗМ образуют устойчивые МГ известной стехиометрии [2]. К таким системам можно отнести Ba-Ga (МГ BaGa₄) и Ba-Pb (МГ BaPb) [2]. Это даёт основания рассматривать механизм диффузии бария в составе МГ как коллективный трансляционный. По результатам измерений потенциалов сплавов Ba-Ga и Ba-Pb в расплаве KCl – 26 мол.% BaCl₂ в работе [5] получены уравнения изотерм вида

$$E = a + b \cdot \ln X_{Me} \quad (1)$$

Методика получения катодных хронопотенциограмм изложена в работе [6]. Опыты по измерению хронопотенциограмм кривых включения-отключения (E – τ) жидких галлиевого и свинцового электродов в расплаве KCl – 26 мол.% BaCl₂ проводились в трёхэлектродной ячейке с диафрагмированным анодным пространством, под атмосферой аргона. Время электролиза τ_э составляло 1 минуту, а плотность тока – i_э = 0,078 А/см². Значения i_{ост}, которые представляют собой сумму плотностей тока коррозии галлия или свинца и перезаряда Ba²⁺ до Ba⁺, определяли по продолжительности участка τ₁ на кривой отключения, как показано в [6] по формуле

$$i_{ост} = (\tau_э \cdot i_э) \cdot (\tau_э + \tau_1)^{-1} \quad (2)$$

Опыты по снятию E – τ кривых повторяли последовательно 6-7 раз в одном и том же электролите. После каждого опыта рассчитывали i_{ост}. Зависимость E –

τ , на кривой включения в каждом из последовательных опытов пересчитывали в координатах $E - \ln \sqrt{\tau}$, получая линеаризованные зависимости вида

$$E = c + b \cdot \ln \sqrt{\tau} \quad (3)$$

Линейный вид зависимости (3) свидетельствует о применимости уравнения Санда к описанию режима диффузии бария с поверхности в глубину сплава с галлием или свинцом. В работе [6] показано, что константа «с» в уравнении (3) включает константу «а» из уравнения (1) и описывается выражением

$$c = a - b \cdot \ln \left[2i \cdot A_{Ml} \cdot (nFd_{Ml} \cdot \sqrt{\pi D_{Me}})^{-1} \right] \quad (4)$$

где A_{Ml} – атомная масса галлия или свинца; d_{Ml} – их плотности при температурах опытов; b – предлогарифмический коэффициент в уравнении Нернста; n – число электронов, участвующих в реакции выделения бария в сплав; i – плотность тока выделения бария в сплав.

$$i = i_s - i_{ocm} \quad (5)$$

Установлено, что величина i_{ocm} уменьшается от опыта к опыту и всегда стабилизируется на 6-7 опытах, начальные и стабилизированные значения i_{ocm} возрастают с увеличением температуры. Данные опытов по определению i_{ocm} приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчётов i_{ocm} , мА/см² по уравнению (2), в расплаве КС1 – 26 мол.% ВаСl₂ по измерениям $E - \tau$ кривых.

Система	температура, К	номер измерения		
		1ый	6ой	7ой
Ва-Ga	953	25	4	4
	973	35	5	5
	1073	40	7	7
Ва-Pb	953	22	6	6
	1000	33	7	7
	1048	36	8	8
	1073	40	8	8

Условия проведения опытов позволяли субионам Ва⁺ накапливаться в расплавленном электролите от опыта к опыту, что и обеспечивало стабилизацию i_{ocm} после 5-6 опытов. Это позволило использовать стабилизированное значение i_{ocm} в расчётах (5). Константа «с» в уравнении (3) принимается с учётом вычета омической составляющей падения напряжения в расплаве, которую в настоящей работе, оценивали и с помощью коммутаторной установки. Это позволило уточнить эту величину в меньшую сторону, по сравнению с данными, приведенными в работе [1].

При наличии данных о коэффициентах «а» и «b» в уравнении вида (1), коэффициентов «с» и «b» в уравнении вида (3), а также данных о

стабилизированных i_{ocm} значения коэффициентов диффузии бария рассчитывали по выражению, приведенному в работе [6]:

$$D_{Ba} = \left[\frac{2 \cdot (i - i_{ocm}) \cdot A_{Ml}}{n \cdot F \cdot d_{Ml} \cdot \sqrt{\pi}} \cdot \exp \left(\frac{c - a}{b} \right) \right]^2 \quad (6)$$

Данные экспериментальных измерений величин «а» и «b» из работы [5], и «с» и «b», полученных в настоящей работе в расплаве КС1 – 26 мол.% ВаСl₂ приведены в таблице 2.

Таблица 2. Коэффициенты «а», «с» и «b» из уравнений вида (1) и (3).

Система	Т, К	-а, В	b·10 ²	-с, В	b·10 ²
Ва-Ga	953	3,156	4,11	2,870	4,10
	973	3,147	4,20	2,853	4,20
	1073	3,078	4,67	2,748	4,60
Ва-Pb	953	2,888	4,09	2,632	4,12
	1000	2,853	4,30	2,582	4,32
	1048	2,823	4,60	2,536	4,40
	1073	2,800	4,69	2,506	4,63

При рассмотрении экспериментальных данных о коэффициентах диффузии ЦЗМ в бинарных сплавах с легкоплавкими цветными металлами отмечается как согласование, так и значительное их отклонение от рассчитанных по уравнению Стокса-Эйнштейна [2-4]

$$D_{Me}^0 = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot N_A \cdot \eta_{Ml} \cdot r_{Me}} \quad (7)$$

где η – динамическая вязкость жидкого металла – диффузионной среды; r – радиус металла-диффузанта.

Исходя из модели коллективной диффузии атомов бария в составе МГ, например ВаZn₁₃, ВаGa₄, ВаPb, представлялось целесообразным оценить коэффициенты диффузии бария по уравнению (7) с учётом размеров МГ состава MeMl_v.

В работе [3] предложено выражение для расчёта «приведенного радиуса» МГ, основанное на допущении равенства «трущихся» поверхностей структуры МГ и условной сферы с «приведенным радиусом» $r_{MeMl_v}^*$

$$r_{MeMl_v}^* = \sqrt{r_{Me}^2 + kr_{Ml}^2} \quad (8)$$

где k – коэффициент, равный 0,5 при $v=1$; 1 при $v=2$; 1,5 при $v=3$; 2 при $v=4$.

При $v=13$ (для ВаZn₁₃), принимается «сферическая» структура МГ, и «приведенный» радиус рассчитывается по формуле

$$r_{MeMl_v}^* = r_{Me} + 2r_{Ml} \quad (9)$$

По формуле (8) и (9) с учётом стехиометрии были рассчитаны значения радиусов МГ.

Экспериментальные значения коэффициентов диффузии бария в жидких галлии и свинце, рассчитанные по выражению (6) (D_{Ba}), а также рассчитанные в жидких галлии, свинце и цинке по уравнению Стокса-Эйнштейна (7) с использованием радиуса бария (D_{Ba}^0) и «приведенного» радиуса $r_{MeMl_v}^*$ (D_{Ba}^{0*}) приведены в таблице 3.

Таблица 3. Расчётные и экспериментальные коэффициенты диффузии бария в жидких галлии, свинце и цинке [2], $D_{Ba} \cdot 10^{-9}$, м²/с.

Система	T, К	ν	D_{Ba}^0	D_{Ba}^{0*}	D_{Ba}	D_{Ba}^{0*} / D_{Ba}
Ba-Ga	953	4	4,27	3,19	3,1	1,03
	973	4	4,42	3,14	3,4	0,92
	1073	4	5,47	4,09	4,2	0,97
Ba-Pb	953	1	2,23	1,95	1,9	1,03
	1000	1	2,48	2,17	2,1	1,03
	1048	1	2,74	2,39	2,3	1,04
	1073	1	2,89	2,53	2,4	1,05
Ba-Zn	973	13	1,63	0,72	0,69	1,04

Из сравнения данных, приведенных в таблице 3 видно, что между экспериментальными значениями коэффициентов диффузии бария в жидких свинце, галлии и цинке и рассчитанными по уравнению Стокса-Эйнштейна с использованием «приведенных радиусов», образующихся в соответствующих сплавах микрогруппировок BaPb, BaGa₄ и BaZn₁₃ наблюдается вполне удовлетворительное согласование. В тоже время, расчёт по уравнению Стокса-Эйнштейна D_{Ba}^0 с использованием радиуса бария даёт завышенные значения коэффициентов диффузии бария, при этом отклонение возрастает в ряду сплавов BaPb < BaGa₄ < BaZn₁₃, что соответствует возрастанию в этом же ряду «приведенных радиусов» микрогруппировок бария. Это подтверждает обоснованность модели коллективной диффузии бария в составе МГ.

Список литературы

1. Журавлёв В.И., Волкович А. В., Жиркова Ю.Н. // Известия ТулГУ. Естественные науки. Вып. 1. Ч. 2. С. 162–170.
2. Волкович А.В., Журавлёв В.И., Трофимов И.С. Термодинамика сплавов щелочноземельных металлов. Новомосковск. ФГБОУ ВПО РХТУ им. Д.И. Менделеева. Новомосковский институт (филиал). 2015.
3. Коновалов И.М., Волкович А.В., Журавлев В.И. // Успехи в химии в и химической технологии: сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016. Том XXX. №3 (172). С. 53–55.
4. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение. 1993.

5. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С. // Расплавы. 2011. № 1. С. 31–37.

6. Журавлёв В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 105–109.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТНОГО СИЛИЦЕНА НА СЕРЕБРЯНОЙ ПОДЛОЖКЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО С ИОНОМ ЛИТИЯ

А.С. Воробьев*, А.Е. Галашев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alex2006-91@mail.ru.

Силицен был получен на подложке Ag(111) [1], а силиценовые наноленты на подложке Ag(110) [2]. Стабильный силицен представляется в виде плоской «гофрированной» ячеистой структуры [3]. Ширина запрещенной зоны в автономном монослойном силицене составляет 1.6 эВ [4]. Представляется перспективным изменять электронную структуру силицена путем создания в нем дефектов. Вакансии или поливакансии можно формировать в силицене путем его ионной бомбардировки. Нескомпенсированные связи у атомов Si, расположенных на краях вакансий (поливакансий), притягивают к себе электрические заряды, тем самым изменяя электронные свойства силицена. Удерживание отрицательных или положительных зарядов на границах вакансионных дефектов будет приводить к образованию областей *n*-типа или *p*-типа соответственно. Наряду с применениями в электронике, силицен предполагается использовать также в качестве материала анода литий-ионных батарей.

Цель настоящей работы – изучить устойчивость дефектного двухслойного силицена на Ag (001) и Ag (111) подложках при прохождении иона Li^+ в постоянном электрическом поле между его листами.

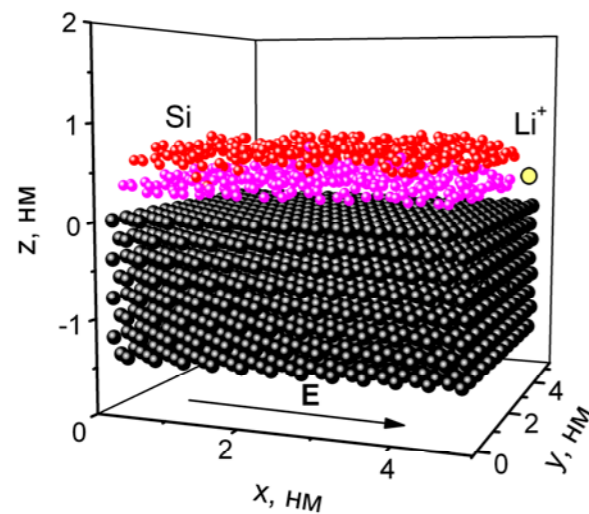


Рисунок 1. Двухслойный силицен с бивакансиями на подложке Ag(111) в момент времени 400 пс. Зазор $h_g = 0.85$ нм, $E = 10^6$ В/м.

Двухслойный силицен размещался на Ag(001) и Ag(111) поверхностях ГЦК кристалла серебра. Величина зазора h_g между листами силицена составляла от

0.65 до 0.85 нм (с шагом 0.05 нм для совершенного силицена) и 0.85 нм (для силицена с дефектами). Величина напряженности электрического поля, действующего на ион лития, была равна 10^6 В/м. Метод расчета напряжений, возникающих в листах силицена, изложен в работе [5]. Для исследования передачи электрического заряда от иона Li^+ к атомам Si здесь использован метод плотности деформации Вороного [6].

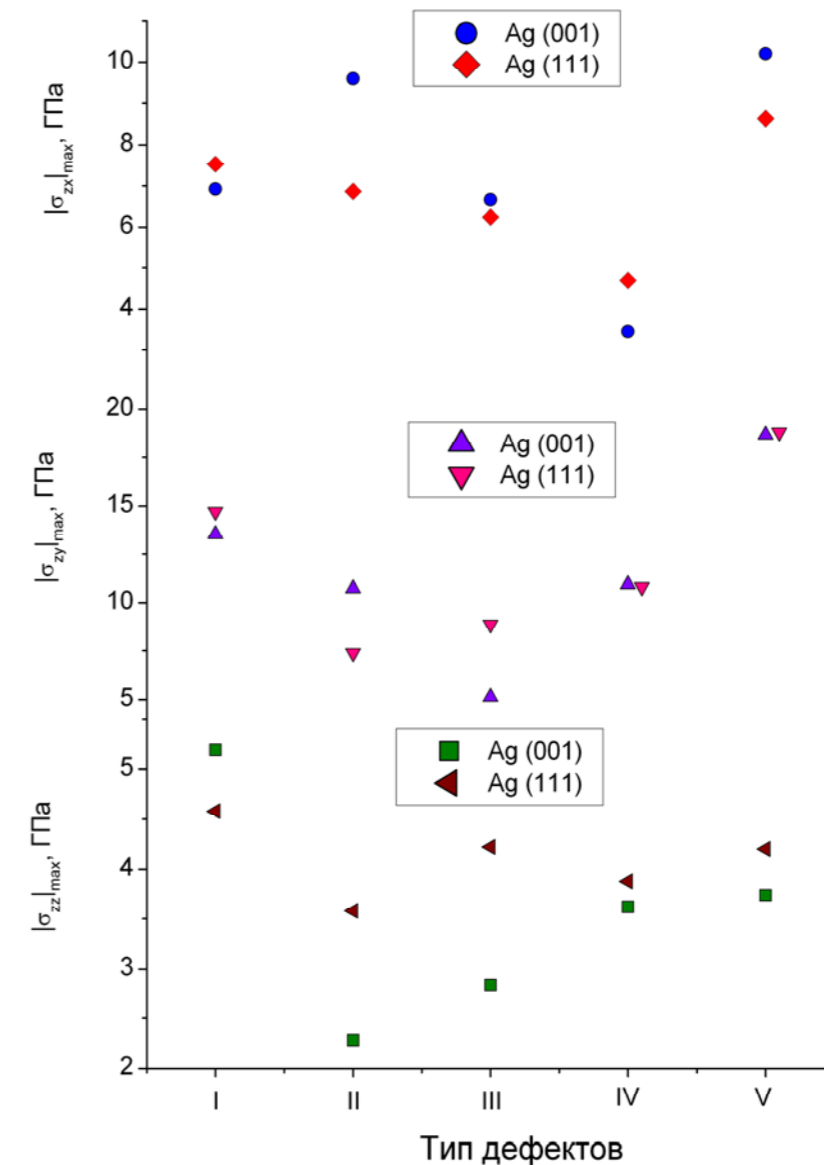


Рисунок 2. Максимальные абсолютные значения локальных напряжений в нижних листах силицена, размещенных на Ag (001) и Ag (111) подложках, при движении в плоском силиценовом канале иона Li^+ под действием электростатического поля. Типы листов силицена: I – бездефектный, II – моно-, III – би-, IV – три- и V – гексавакансиями[218].

Максимальные абсолютные значения рассматриваемых напряжений, полученные как средние на временном макрошаге (10 пс), для всех исследуемых силиценовых каналов показаны на рисунке 2. Самое большое

значение $|\sigma_{zz}|_{\max}$ достигается в совершенном силицине на подложке Ag(001). На этой же подложке достигается максимальное абсолютное значение $|\sigma_{zx}|_{\max}$, что соответствует случаю присутствия в силицине гексавакансий. Наибольшие напряжения в силицине появляются благодаря силам, действующим параллельно поверхности листа и в перпендикулярном вектору \mathbf{E} направлении (т.е. вдоль оси oy). Деформируемый двухслойный силицен имеет положительный коэффициент Пуассона. Перемещение иона между листами силицена связано со значительными локальными флуктуациями напряжений, действующих в плоскости листов силицена. Причем, в большинстве случаев напряжения в совершенном силицине преобладают над соответствующими напряжениями в дефектном силицине.

Главным исключением из этой закономерности является силицен с гексавакансиями, имеющий самые значимые напряжения $|\sigma_{zy}|_{\max}$ на обоих типах подложек. Регулирование перемещения иона Li^+ с помощью электрического поля легче осуществлять в плоском канале, созданном из автономного силицена, чем в двухслойном силицине, находящемся на подложках Ag (001) или Ag (111). Также в свободном силицине лучше сохраняются дефекты вакансионного типа.

Ослабленные присутствием дефектов вакансионного типа листы силицена сначала деформируются за счет вертикальных смещений атомов Si, чему способствует взаимодействие иона Li^+ с атомами кремния. При этом Si-Si связи еще больше ослабляются, и начинается постепенное разрушение точечных дефектов. Мелкие дефекты – моновакансии могут затягиваться, образуя новые кольца из атомов Si, как правило, с нечетным числом звеньев. Крупные поливакансии изменяют форму и размеры, тем самым стимулируя изменение структуры всего графенового листа, в котором решетка в виде «пчелиных сот» заменяется на аморфную структуру.

Нахождение иона лития в плоском канале, образованном листами силицена, связано с передачей части заряда от иона окружающим его атомам Si. На рисунке 3а показана локальная конфигурация совершенного силицена, находящегося на Ag(111) подложке [5]. Состав конфигурации определен сферой радиуса 0.65 нм, центрированной по местоположению иона Li^+ в один из моментов нахождения иона вблизи середины листов силицена. В сферу кроме иона Li^+ попали 16 атомов Si. Причем 14 из них принадлежат нижнему листу силицена, к которому притянулся ион лития, и 2 атома оказались захваченными из верхнего листа. Числами показаны передаваемые ионом заряды, которые определялись как разность между зарядами частиц в присутствии и отсутствии иона. В данном случае ион лития в окружении совершенного силицена потерял 17.3% своего заряда, перешедшего на атомы Si. При этом перераспределение заряда коснулось всех атомов, находящихся в выделенной области. Атомы верхнего листа, слабо связанные с атомами нижнего листа силицена, под влиянием иона Li^+ приобретают небольшой положительный заряд. Наличие дефектов в листах силицена, как правило, приводит к увеличению числа атомов Si в окружение иона Li^+ . Так, когда

дефектами являются гексавакансии, число атомов Si, попадающих в описанную вокруг иона сферу радиуса 0.65 нм, может увеличиться до 27 (рисунок 3б). Приближение атомов Si к иону, обусловленное ослаблением связей между атомами Si в дефектном силицине, приводит к увеличению передачи ионного заряда атомам. В представленном случае ион лития передает атомам Si 76.6% своего первоначального заряда. Остаточный заряд у иона лития становится сопоставимым с зарядом отдельных атомов Si. В присутствии в силицине гексавакансий одному атому Si передается не более 8% заряда иона.

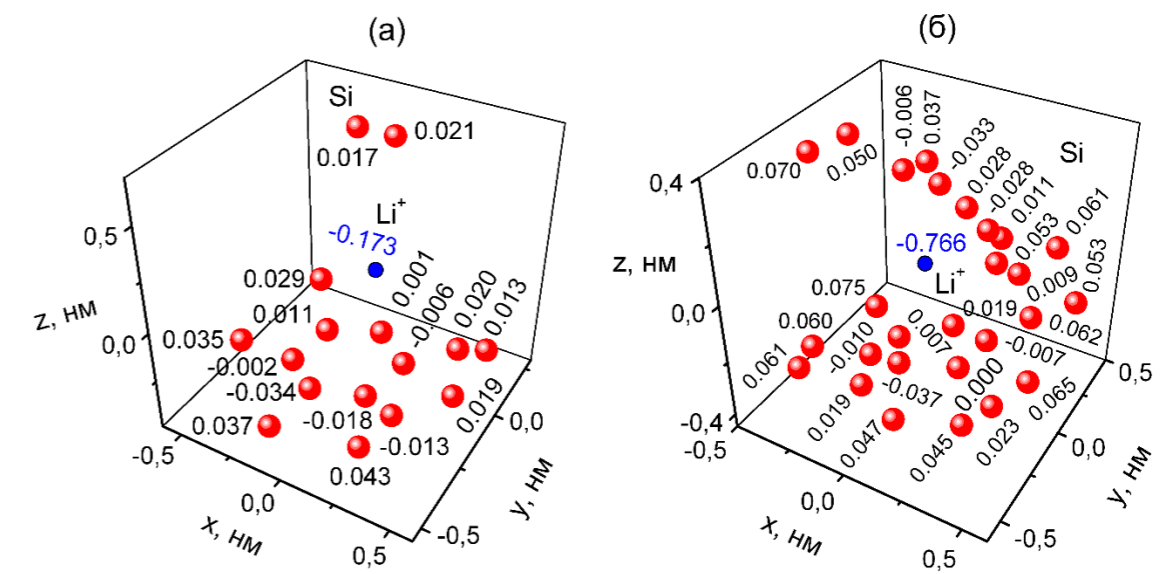


Рисунок 3. Локальная конфигурация плоского силицевого канала на подложке Ag(111), выбранная с помощью сферы радиуса 0.65 нм, центрированной по местоположению иона Li^+ , находящегося вблизи середины листов силицена. Числа около атомов Si и иона обозначают величину переданного ионом заряда. (а) совершенный силицен, (б) силицен с гексавакансиями.

Регулирование электронных свойств силицена за счет формирования в нем дефектов ограничено неустойчивостью дефектных структур вследствие влияния подложки или мигрирующего иона.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 16-13-00061.

Список литературы

1. Feng B., Ding Z., Meng S., et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. P. 3507–3511.
2. Kara A., Vizzini S., Leandri C., et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2010. V. 22. P. 045004 (1–5).
3. Lebegue S., Eriksson O. // Phys. Rev. B 2009. V. 79. P. 115409.
4. Liu C.-C., Feng W., Yao Y. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 107. P. 076802.

5. Галашев А.Е., Иваничкина К.А., Воробьев А.С., Рахманова О.Р. // *ФТТ*, 2017. Т. 59. С. 1218–
6. *Guerra C.F., Handgraaf J.-W., Baerends E.J., Bickelhaupt F.M.* // *J. Comp. Chem.* 2004. V. 25. P. 189–210.

УДК 541.13

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ BaZrO_3

В.А. Воротников^{1,2*}, Ю.В. Новикова^{1,2}, А.Ю. Строева^{1,2},
А.С. Фарленков^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: vorotnikov130@mail.ru

Высокотемпературные протонпроводящие твердые электролиты – это оксидные материалы, проявляющие протонную проводимость в присутствии водородсодержащих компонентов газовой фазы. Среди протонпроводящих оксидов наибольшее внимание исследователей уделяется системе на основе цирконата бария (BaZrO_3), что обусловлено высокими значениями объемной протонной проводимости Ва-содержащих перовскитов по сравнению с аналогичными параметрами других систем [1]. Данные преимущества позволяют использовать эти материалы в качестве электролитов для таких электрохимических устройств, как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), сенсоры, электролизеры и т.д.

Несмотря на множество проведенных исследований, до сих пор существует актуальная проблема, связанная с поиском методов синтеза, позволяющих получить плотные однофазные керамические материалы на основе BaZrO_3 . При использовании традиционного твердофазного метода синтеза для достижения высокой плотности используют температуры спекания, достигающие до 1800°C , вследствие замедленного роста зерен керамики. Для получения плотного материала при пониженных температурах может применяться твердофазный метод с добавлением к исходной шихте малых количеств спекающих добавок – оксидов кобальта, никеля, меди и цинка [2]. Данный способ способствует получению плотной керамики при пониженных температурах, но может вызвать ухудшение транспортных свойств материалов на основе BaZrO_3 из-за сегрегации примесей на границах зерен. Помимо этого, устойчивость электролитов, содержащих оксиды 3d-элементов, в восстановительных атмосферах может быть неудовлетворительной из-за их восстановления до металлического состояния. Растворные методы также не всегда позволяют добиться желаемого результата из-за гидратации и карбонизации поверхности порошков в ходе синтеза.

В связи с этим, задачей настоящего исследования являлась разработка методики получения высокоплотной однофазной керамики твердых растворов на основе цирконата бария.

В ходе исследования разработана методика получения порошков, основанная на методе сжигания. Данный способ позволяет проводить синтез в одну стадию, избегая потерь продукта, а также получать гомогенные и активные к спеканию порошки. На первом этапе синтеза готовили раствор

нитратов иттрия, бария и циркония, взятых в стехиометрическом соотношении. В качестве хелатного агента использовалась лимонная кислота, избыточную кислотность нейтрализовали раствором аммиака. Для протекания процесса самовоспламенения в качестве топлива использовали этиленгликоль, полученный раствор выпаривали до момента бурного образования легкого и воздушного порошка. Полученный продукт предварительно прокаливали в две стадии для полного разложения карбоната бария. Порошок $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ прессовали в стальной пресс-форме и проводили окончательный синтез при 1650°C в засыпке из того же материала.

В результате синтеза были получены керамические образцы $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\div 0,15$) с плотностью порядка 95% относительно теоретической и размером зерна ~ 2 мкм (рисунки 1 и 2). Микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) показал, что материал не содержит посторонних примесей, катионный состав практически соответствует заданным концентрациям.

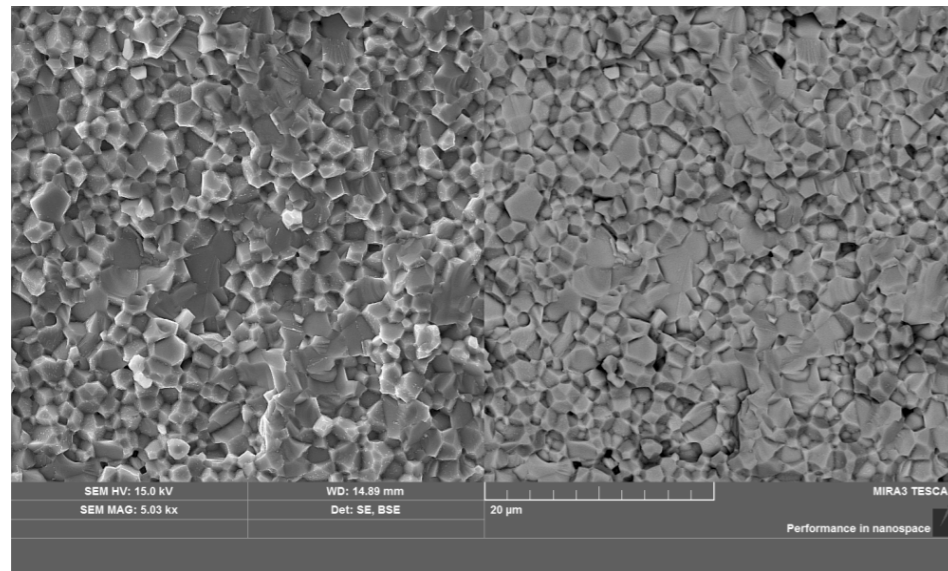


Рисунок 1. Микрофотографии слома керамики $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

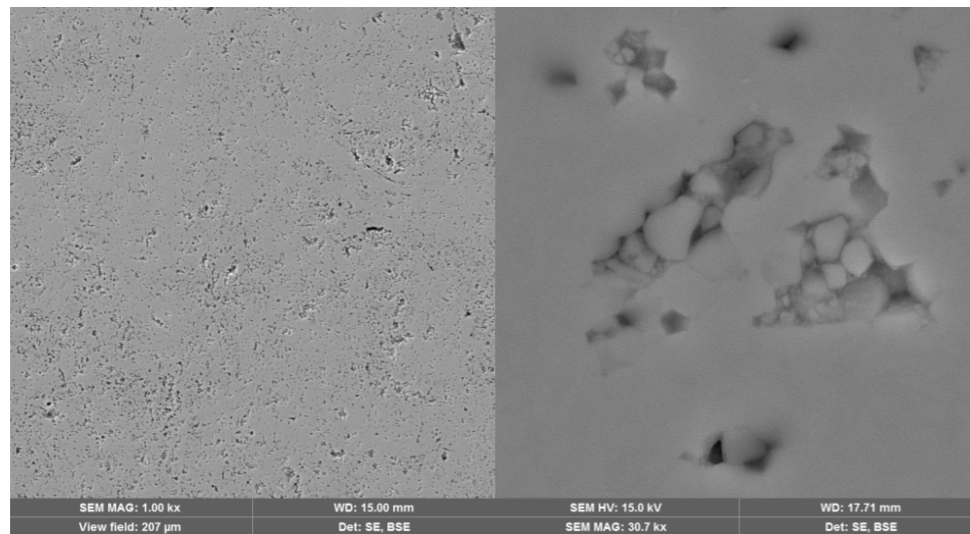


Рисунок 2. Микрофотографии шлифа поперечного сечения керамики $\text{BaZr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$.

По данным рентгенофазового анализа образцы $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0\div 0,1$) являются однофазными твердыми растворами со структурой типа перовскита и кубической симметрией (рисунок 3). На рентгенограммах состава с $x=0,15$ наблюдаются линии дополнительной фазы, идентифицируемой как Y_2O_3 . В работе [3] также было показано, что образцы, содержащие 2, 5 и 10% Y^{3+} являются однофазными и имеют структуру кубического перовскита. При более высоких содержаниях иттрия (15 и 20% Y^{3+}) появляется вторая фаза $\text{Ba}_2\text{YZrO}_{5,5}$, количество которой увеличивается с увеличением содержания иттрия и которая также имеет кубическую структуру. Экстраполяцией интенсивностей линий второй фазы по двум точкам ($x=0,15$ и $x=0,20$) на нулевое значение была определена граница однофазных твердых растворов (около $x=0,12$). Параметр кубической решетки $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ практически линейно увеличивается с увеличением концентрации Y в однофазной области.

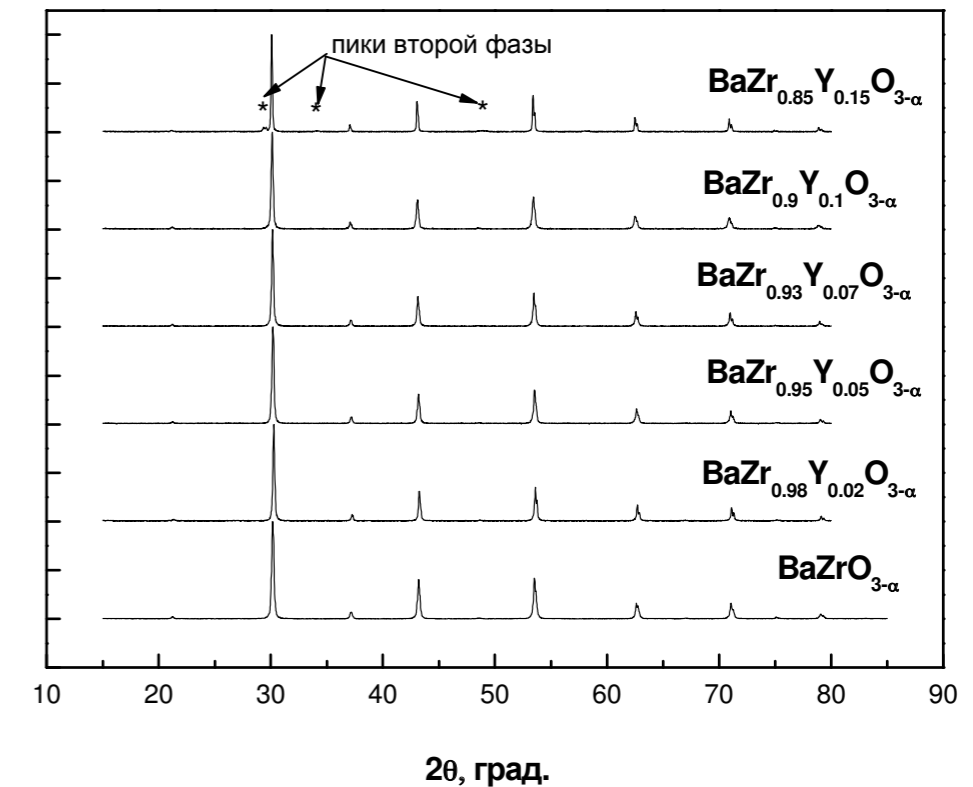


Рисунок 3. Рентгенограммы керамических образцов $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$.

На полученных образцах проведены измерения температурных зависимостей линейного расширения и электропроводности (рисунок 4) при различной влажности воздуха. Рассчитаны значения температурных коэффициентов линейного расширения и эффективной энергии активации проводимости. Рассмотрено влияние концентрации допанта и парциального давления паров воды на адсорбционно-десорбционные процессы и вклад различных носителей заряда в общую проводимость.

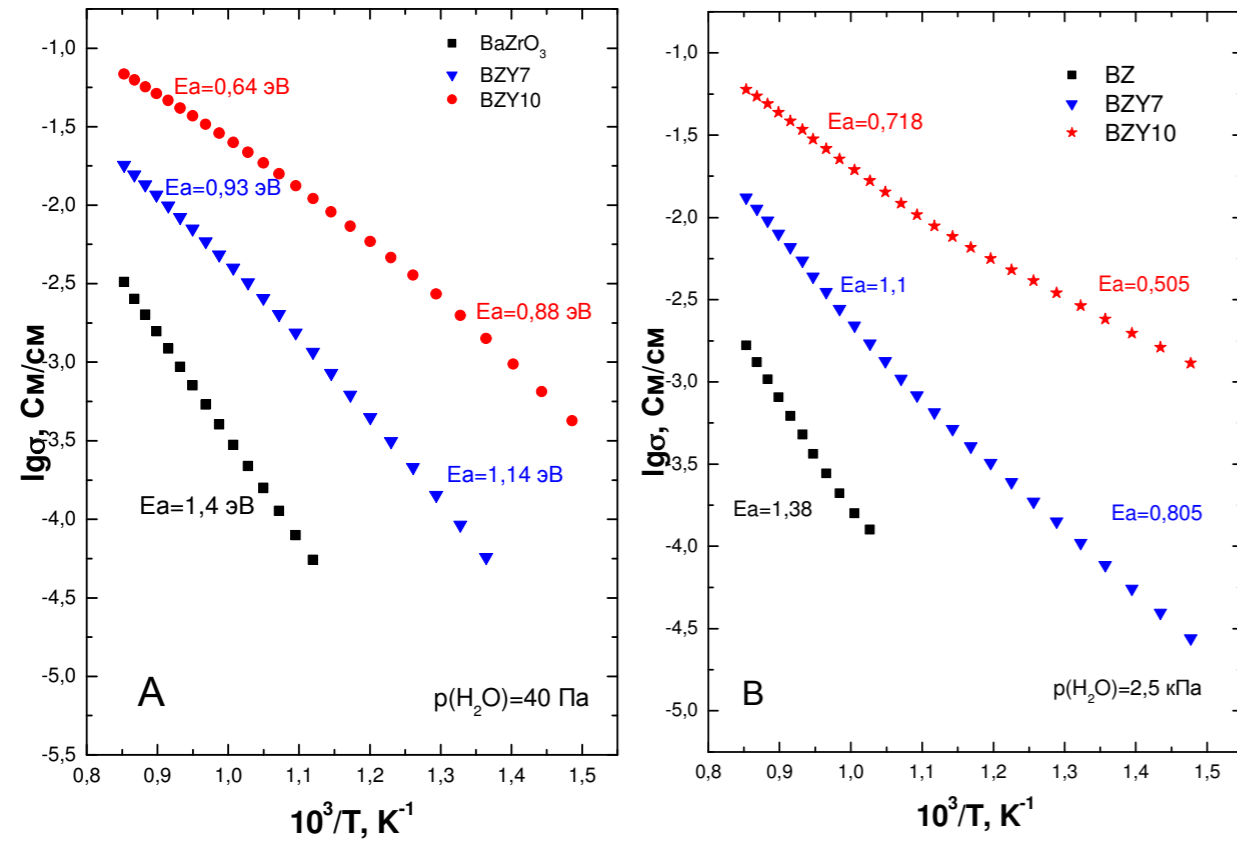


Рисунок 4. Температурные зависимости электропроводности образцов BZY: А – сухой воздух $p(H_2O) = 40$ Па; В – влажный воздух $p(H_2O) = 2500$ Па.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Уральского отделения РАН, проект № 15-20-3-6 «Акцепторно-допированные протонпроводящие оксиды для электрохимических приложений в возобновляемой энергетике».

Список литературы

1. Kreuer K.D. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 333–359.
2. Медведев Д.А., Мурашкина А.А., Демин А.К. // Обзорный журнал по химии, 2015. Т. 5. № 3. с. 223–244.
3. Кузьмин А.В., Балакирева В.Б., Плаксин С.В., Горелов В.П. // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 12. С. 1460–1466.

ТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОФАЗНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ОБЪЕКТАХ НА ОСНОВЕ $Me^{z+}_{2/z}\{WO_4\}$ ($Z_{Me} \geq 2$)

Е.Л. Востротина, Д.А. Лопатин, Д.Д. Отческих, А.Ф. Гусева, Н.Н. Пестерева
 Уральский федеральный университет, ИЕНиМ, Екатеринбург, Россия
 *e-mail: lenochka_vos@mail.ru

Структуры вольфраматов $Me_{2/Z}\{WO_4\}$ ($Z_{Me} \geq 2$), где Me – ЩЗМ, In, Sc, Ln, с изолированными тетраэдрами $[WO_4]$, относятся к гетеродесмическому типу. Комплексом методов был изучен электро- и массоперенос в $Me_{2/Z}\{WO_4\}$ и композитах $Me_{2/Z}\{WO_4\} \cdot xWO_3$.

Было показано [1], что для композитов на основе $Me_2(WO_4)_3$ и WO_3 (Me-Sc, In) измеренная проводимость в интервале составов $x = 0 \dots 70$ мол.% (0...20 об.%), показала различие кривых не более чем на 0.2 порядка величины при малых добавках WO_3 ($x = 1$ моль%).

В системах $MeWO_4 - xWO_3$ (Me = Ca, Sr, Ba) наблюдался резкий рост проводимости, на 2 порядка, уже при незначительных добавках WO_3 в композит (рисунок 1) за счет образования высокопроводящей интерфейсной фазы [2].

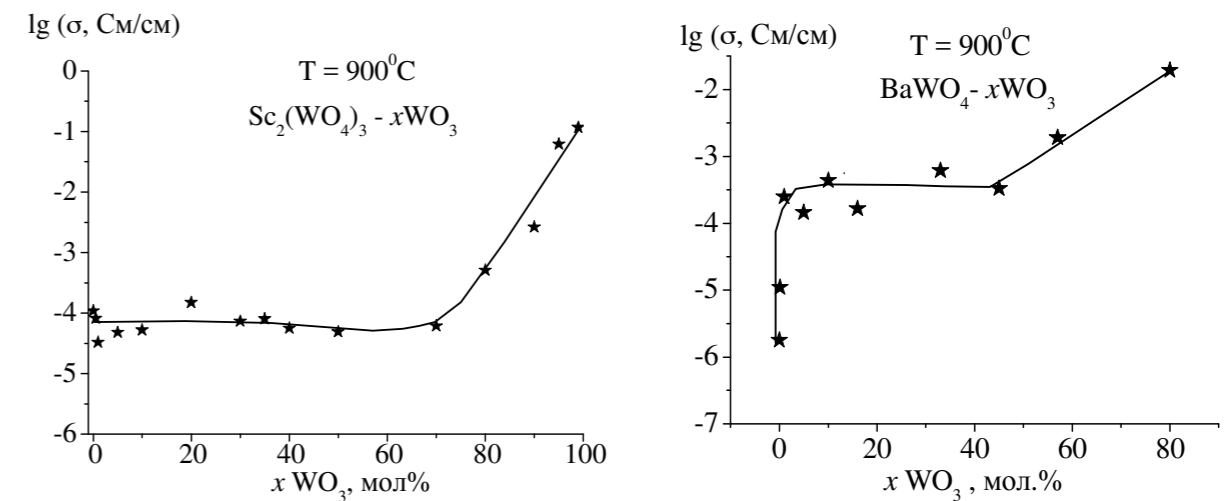


Рисунок 1. Концентрационная зависимость общей проводимости для систем.

Для поиска новых систем с метакомпозитной проводимостью [2] твердофазным методом были синтезированы композиты $Me_2(WO_4)_3 - xWO_3$ ($x - 0 \dots 90$ мол.%; Me-Sm, Gd). Данные вольфраматы изоструктурны вольфраматам ЩЗМ, поэтому мы ожидали обнаружить в исследуемых системах метакомпозитный эффект.

Для полученных составов в широком температурном интервале была измерена зависимость электропроводности от температуры и давления

кислорода в газовой фазе и сумма ионных чисел переноса (метод ЭДС) (рисунки 2-4).

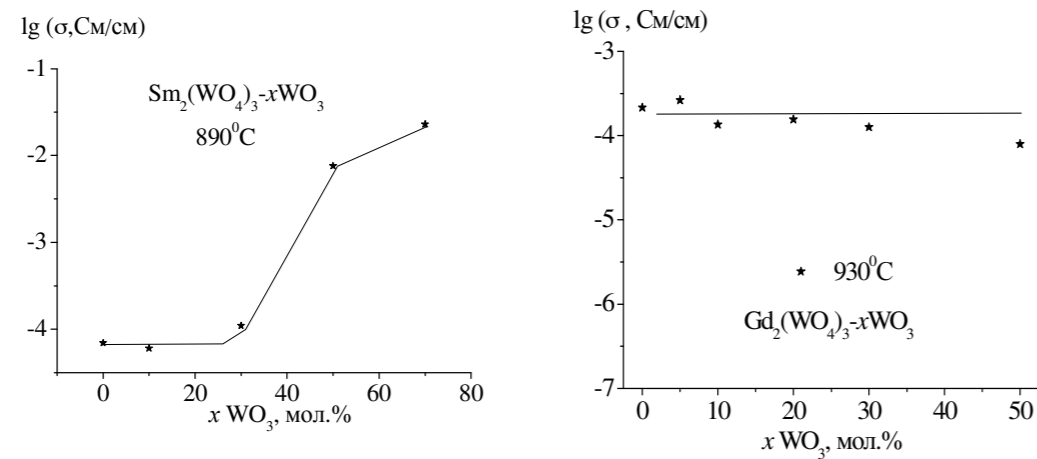


Рисунок 2. Зависимость электропроводности композитов от температуры и содержания WO_3 .

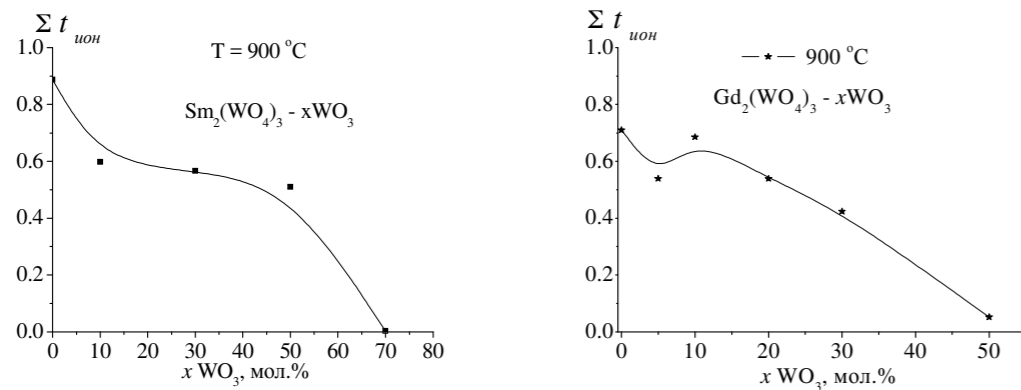


Рисунок 3. Зависимость суммы ионных чисел переноса композита (метод ЭДС) от содержания WO_3 для систем $Gd_2(WO_4)_3 - xWO_3$ и $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$.

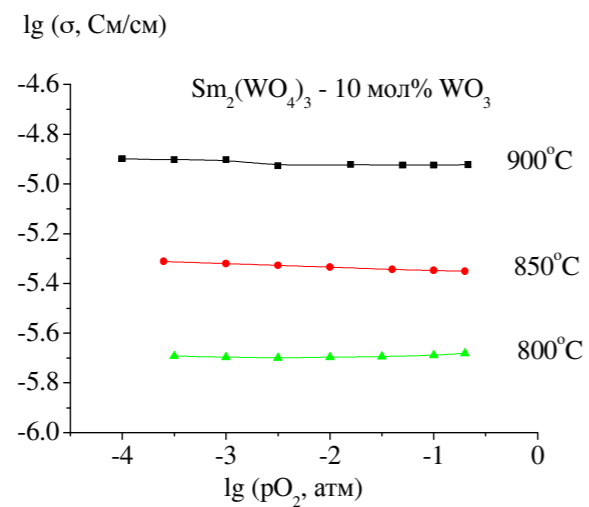


Рисунок 4. Зависимость проводимости от давления кислорода в газовой фазе для композита $Sm_2(WO_4)_3 - 10WO_3$.

Полученные данные показывают, что при $890^\circ C$ для $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$ и при $930^\circ C$ для $Gd_2(WO_4)_3 - xWO_3$ композитов объемная проводимость, измеренная методом электрохимического импеданса, не зависит от содержания WO_3 , вплоть до $x = 50\%$ мол.%, при этом характер проводимости исследуемых композитов преимущественно ионный, как и у вольфраматов самария и гадолиния, рисунки 3 и 4. При содержании WO_3 более 50% мол.% электропроводность композита $Sm_2(WO_4)_3 - xWO_3$ резко возрастает, а вклад ионной составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO_3 более 70% мол.% электропроводность композита близка к электропроводности чистого оксида вольфрама, а сумма ионных чисел переноса равна нулю (WO_3 – чисто электронный проводник).

Список литературы

1. Нейман А.Я., Карпетян А.В., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2014.Т. 50. № 1. С. 66–77.
2. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2005.Т. 41. № 6. С. 680–693.

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОДНО- И ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ РУБИДИЯ

А.А. Гайдамака^{1,2*}, И.Н. Багрянцева^{1,2}, В.Г. Пономарёва^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Россия

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Новосибирск, Россия

*e-mail: a.gaidamaka@g.nsu.ru

Кислые соли щелочных металлов с общей формулой $M_nH_m(АO_4)_p$ - (ди)гидро- фосфаты, сульфаты, селенаты щелочных металлов — перспективный класс твердых электролитов. Для соединений этого класса характерна низкая проводимость при комнатной температуре и скачкообразное увеличение проводимости на порядки величин (до $\sigma \sim 10^{-2}$ См/см) при 120-230°C вследствие фазового перехода в суперпротонное состояние. Данные соли представляют интерес с фундаментальной точки зрения для изучения механизма переноса протона и природы водородной связи и используются для создания протонпроводящих мембран среднетемпературных топливных элементов. Одним из преимуществ топливных элементов с такими мембранами является пониженные требования к качеству топлива.

Для улучшения функциональных характеристик электролитов применяются различные методы, такие как катионное или анионное гомогенное замещение, гетерогенное допирование [1]. В работе [2], было показано, что эффект допирования CsH_2PO_4 солью $Cs_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ превышает эффект катионного замещения и гетерогенного допирования высокодисперсными оксидами. При изучении системы $(1-x)CsH_2PO_4-x Cs_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в широком диапазоне $x=0-1$ было зафиксировано значительное повышение проводимости в низкотемпературной области, обусловленное разупорядочением на границе раздела фаз. Кроме того, обнаружено ранее неизвестное соединение $Cs_3(H_2PO_4)(HPO_4) \cdot 2H_2O$.

Исходя из изоструктурности солей RbH_2PO_4 и CsH_2PO_4 , а также $Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Cs_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ нами было высказано предположение, что допирование RbH_2PO_4 солью $Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ будет оказывать влияние на проводимость системы. Кроме того, возможно и образование новых фаз. Целью данной работы было исследование физико-химических свойств системы $(1-x)RbH_2PO_4-x Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ в зависимости от состава электролита в широком диапазоне $x=0-1$.

RbH_2PO_4 и $Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ были получены медленным изотермическим испарением из водного раствора, содержащего Rb_2CO_3 и H_3PO_4 в стехиометрическом соотношении. Образцы для исследования $(1-x)RbH_2PO_4-x Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ ($x=0.1, 0.2, 0.25, 0.33, 0.5, 0.67$) были получены методом твердофазного синтеза.

Фазовый состав образцов был определен с помощью рентгенофазового анализа (РФА). При $x=0.25$ была обнаружена монофазная область, по стехиометрии соответствующая соединению $Rb_5H_7(PO_4)_4$. Для других образцов

дифрактограммы соответствуют смеси фаз, где образуются т.н. структурные композиты на основе двух родственных солей. При $x=0.1-0.33$ в составе присутствует RbH_2PO_4 и $Rb_5H_7(PO_4)_4$, при $x=0.5$ и 0.67 - $Rb_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и $Rb_5H_7(PO_4)_4$. С помощью программы Toras был проведен количественный анализ состава фаз. Кристаллическая структура $Rb_5H_7(PO_4)_4$ известна из литературы [3], но другие свойства этого соединения ранее не изучались.

Термические свойства исходных солей и синтезированных составов были изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Термические свойства системы изменяются закономерно в соответствии с фазовым составом. На кривой ДСК для $Rb_5H_7(PO_4)_4$ наблюдаются эндоэффекты при $T=200$ и $232^\circ C$, соответствующие частичной дегидратации и фазовому переходу в суперпротонное состояние в узком диапазоне температур (рисунок 1). Частичной дегидратации можно избежать при создании повышенной влажности.

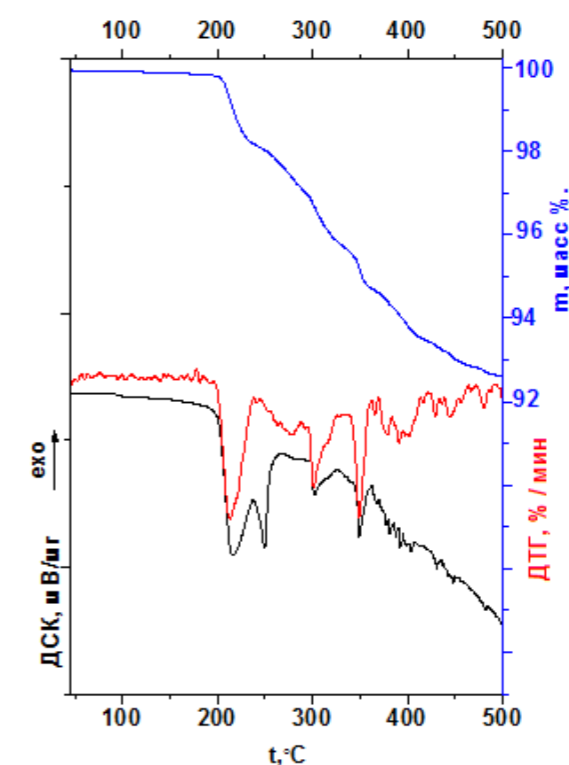


Рисунок 1. Данные ДСК, ТГ и ДТГ $Rb_5H_7(PO_4)_4$.

Для определения ближайшего окружения ионов и исследования сетки водородных связей использовалась ИК-спектроскопия. Спектры представляют собой суперпозицию полос поглощения соединений, входящих в состав образца. Для всех образцов характерно присутствие нескольких широких полос в области $1500 - 2700 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о наличии сетки сильных водородных связей. Как следствие, низкотемпературные фазы будут проявлять низкую проводимость.

Электротранспортные свойства изучались с помощью метода импедансной спектроскопии при относительной влажности 15-20%, а также при повышенной влажности $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 0.3$ атм в потоке аргона. Протонная проводимость $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ исследовалась впервые, было показано, что протонная проводимость суперионной фазы в условиях повышенной влажности составляет $3 \cdot 10^{-2}$ См/см, тогда как при $T < 200^\circ\text{C}$ проводимость не превышает $\sim 10^{-5}$ См/см. Для составов $x=0.1-0.2$ также выявлено наличие суперионной области при повышенной влажности, обусловленной суперионными фазами $\text{Rb}_5\text{H}_7(\text{PO}_4)_4$ и RbH_2PO_4 (рисунок 2).

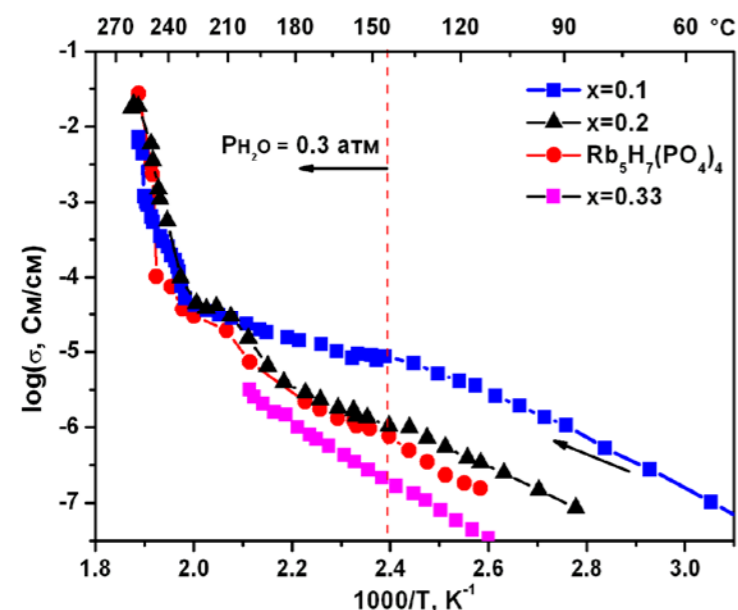


Рисунок 2. Температурная зависимость проводимости $(1-x)\text{RbH}_2\text{PO}_4\text{-Rb}_2\text{HPO}_4$ ($x=0.1-0.33$).

Впервые определена протонная проводимость $\text{Rb}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дегидратированная фаза Rb_2HPO_4 характеризуется низкими значениями протонной проводимости с энергией активации проводимости 1.2 эВ, обусловленными наличием сильных водородных связей. Показано, что для составов $x=0.33-0.67$ протонная проводимость и энергия активации близка к безводному Rb_2HPO_4 .

Список литературы

1. Ponomareva V.G., Lavrova G.V., Simonova L.G. // Solid State Ionics. 1999. V.118. P.317–323.
2. Ponomareva V., Lavrova G., Bagryantseva I. // Conf. proc. of Int. conf. «Ion transport in organic and inorganic membranes» (23–28 May 2016, Krasnodar-Sochi) P. 226.
3. Averbuch-Pouchot M.T., Durif A. // Acta Cryst. 1985. V. C41. P.1555–1559.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

И.И. Галиева, Т.Н. Останина*, Н.И. Останин, Е.А. Долматова, М.И. Деменева
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
*e-mail: ostni@mail.ru

Порошки никеля широко используют при производстве композиционных материалов, применяемых в качестве электродов химических источников тока. Преимуществом электролитических порошков является разветвленная дендритная форма частиц, размер которых зависит от величины тока и времени роста рыхлого осадка. Для получения частиц микронного размера необходима периодическая очистка рыхлого осадка с электрода. В связи с этим представляет интерес метод получения порошка никеля диспергированием, то есть в результате механического отрыва дендритных частиц с катода в процессе электролиза. Явление диспергирования частиц [1,2] наблюдали при высоких токах в разбавленных нейтральных растворах, когда восстановление металла сопровождалось интенсивным выделением газообразного водорода. Процесс отрыва мелких частиц может быть облегчен при осаждении никеля на катоды из чужеродного металла, например алюминий или титан.

Целью настоящей работы было исследование влияния материала катода и условий электролиза на динамику процесса диспергирования никелевых частиц.

Поляризационные исследования проводили с помощью электрохимической станции Solartron 1280С в электрохимической ячейке, подключенной по трехэлектродной схеме. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для исследования динамики процесса диспергирования никеля использовали установку, позволяющую одновременно с электрохимическими измерениями проводить сбор газообразного водорода и осуществлять наблюдения за явлением диспергирования с помощью видео камеры Sony HDR – PJ650. Рыхлые осадки никеля получали электролизом из сульфат-хлоридного и хлоридного электролитов, содержащих 0,05 моль/л никеля, на катодах из титана и алюминия. Рабочие электроды штырькового типа имели диаметр 4 мм (алюминий) и 2,5 (титан) и высоту 10 мм. В качестве фона в оба раствора вводили 0,62 моль/л NH_4Cl и 2,22 моль/л NaCl . Исходные растворы имели $\text{pH} = 3,5$. Процесс вели при постоянном токе (I), превышающем предельный диффузионный ток (I_d) на исходном электроде в K_i раз ($K_i = I/I_d$).

В процессе электроосаждения никеля можно выделить 3 основных периода. Сразу после включения тока (1 период) наблюдали интенсивное образование и удаление с поверхности катода пузырьков водорода. Одновременно происходил рост частиц рыхлого осадка в длину. Через некоторое время начинался 2 период ($\tau_{\text{дис}}$), во время которого происходил отрыв отдельных дендритных частиц и мелких агрегатов из них от поверхности

электрода одновременно с пузырьками газа. После завершения периода диспергирования на электроде формировался нерегулярный осадок (3 период), когда под действием силы тяжести от электрода иногда отделялись более крупные образования из дендритных частиц.

Отрыв пузырьков водорода и частиц металла с поверхности электрода приводил к колебаниям потенциала (рисунок 1). Амплитуда колебаний зависела от размера пузырьков газа и отрывающихся агрегатов из дендритных частиц.

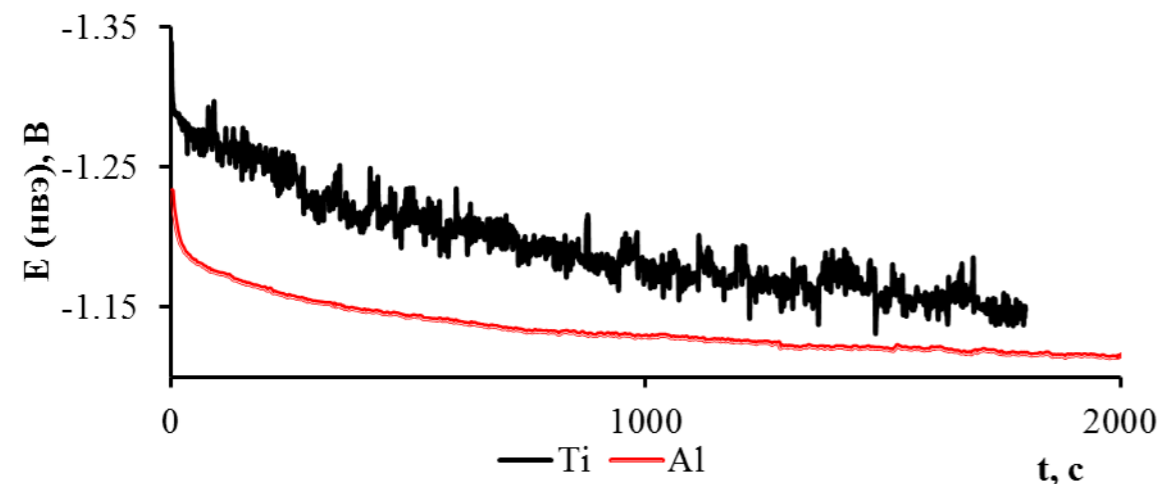


Рисунок 1. Изменение потенциала в процессе электроосаждения никеля из сульфат-хлоридного электролита на разных подложках при $K_{и} = 50$.

По объему выделавшегося газа определяли выход по току водорода и никеля, что позволило с помощью закона Фарадея рассчитать массу осадка никеля. Для определения массы диспергированных частиц раствор после электролиза фильтровали, осадок сушили и взвешивали. Затем рассчитывали долю диспергированного металла в общей массе металла ($\omega_{дис}$).

В таблице 1 представлены параметры, характеризующие процесс диспергирования никеля. С повышением тока ($K_{и}$) наблюдали увеличение доли диспергированных частиц металла, что коррелирует с ростом выхода по току водорода и интенсивностью газовой выделению. Это можно объяснить тем, что именно механическое воздействие образующихся пузырьков водорода приводит к отрыву мелких частиц никеля.

Природа материала катода не оказывала заметного влияния на процесс отрыва частиц. По-видимому, это связано с тем, что в течение переходного времени на катоде осаждается слой компактного никеля и последующий рост дендритных частиц происходит на нем.

Важную роль в возникновении и развитии эффекта диспергирования кроме процесса газовой выделению (размер пузырьков и скорость их отрыва) имеет изменение pH у поверхности электрода в процессе электроосаждения. С помощью молибденового индикаторного электрода было проведено измерение pH в непосредственной близости от границы раздела фаз (рисунок 2).

Таблица 1. Влияние материала катода и условий электролиза на параметры процесса диспергирования.

Раствор	Катод	$K_{и}$	Параметры процесса диспергирования				
			$\tau_{дис}, мин$	$\omega_{дис}$	Размер частиц, мкм	Выход по току водорода	Диаметр пузырьков, мкм
Сульфат-хлоридный	Al	50	39	0,28	7 - 20	0,22	31
		100	35	0,87	3 - 10	0,62	31
	Ti	50	29	0,213	5 - 15	0,39	224
		100	32	0,342	5 - 10	0,52	200
Хлоридный	Al	50	56	0,21	5 - 15	0,40	26
		100	58	0,95	5 - 10	0,86	21
	Ti	50	59,5	0,245	5 - 15	0,36	295
		100	59,5	0,965	5 - 10	0,79	375

*Средний размер частиц диспергированного порошка после размола

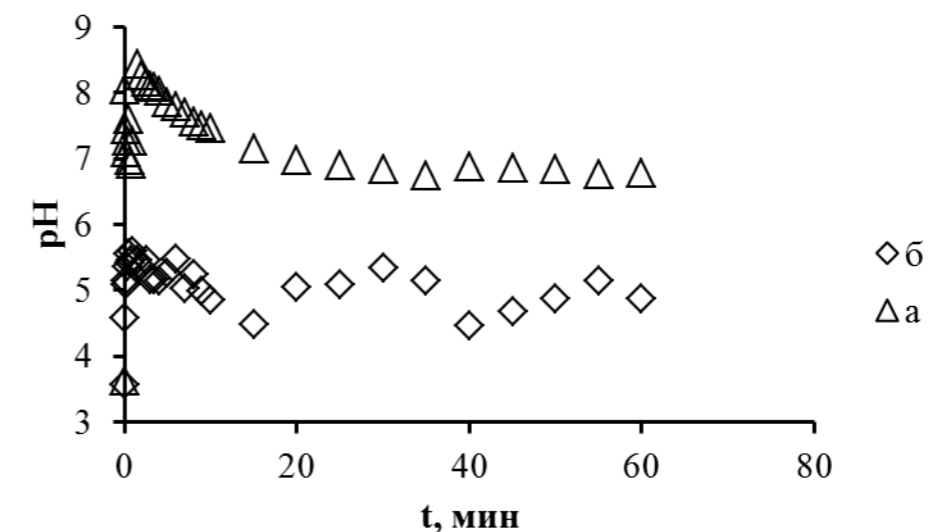


Рисунок 2. Изменение pH у поверхности алюминиевого катода во время электроосаждения никеля в сульфат-хлоридном (а) и хлоридном (б) электролитах.

Уже в первые минуты после включения тока вследствие интенсивного выделения водорода происходит накопление анионов гидроксила у поверхности катода и pH увеличивается до значений, близких к pH гидратообразования никеля. Последующее снижение pH может быть связано с интенсивным перемешиванием пузырьками газа раствора вблизи электрода.

Частичная адсорбция труднорастворимых соединений на поверхности частиц способствует ослаблению когезии и возникновению процесса

диспергирования. Однако, сильное подщелачивание приэлектродного пространства, как в случае сульфат-хлоридного электролита, способствует сокращению продолжительности периода диспергирования (таблица 1).

При осаждении никеля на титановом электроде размер пузырьков водорода был почти на порядок больше, чем при осаждении на алюминии. С этим связаны отличия в морфологии дендритных частиц никеля (рисунок 3). При большом заполнении электрода крупными пузырьками газа поверхность, доступная для кристаллизации металла невелика, что приводит к образованию вытянутых дендритных частиц на титане. В случае интенсивного отрыва мелких пузырьков поверхность металла-основы чаще обновляется, что способствует осаждению кустообразных дендритов.

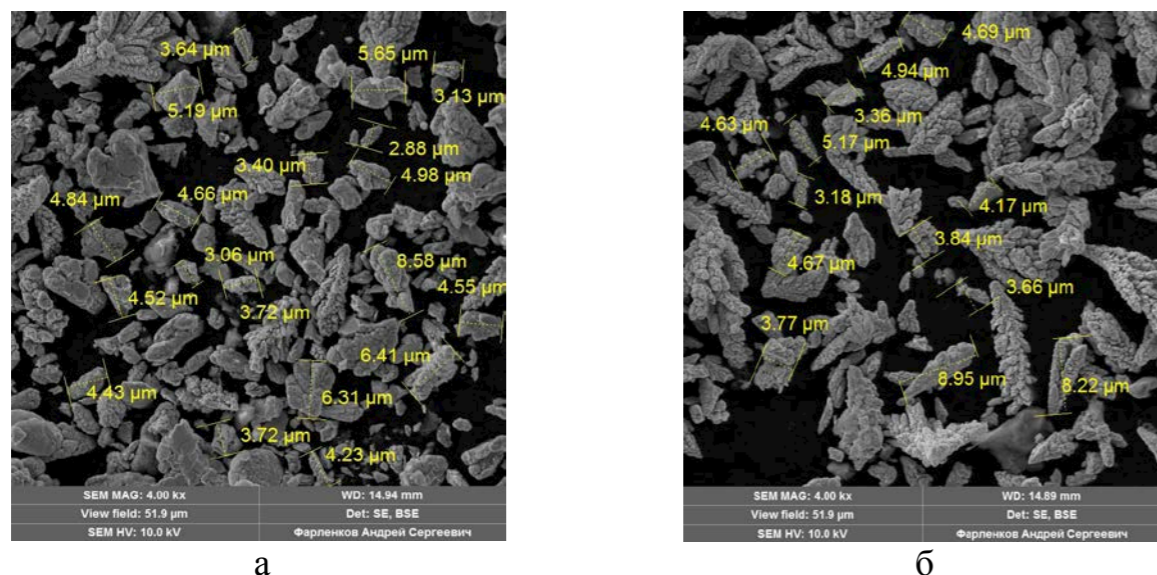


Рисунок 3. Морфология частиц никеля, полученных в сульфат-хлоридном электролите на катодах из алюминия (а) и титана (б), при $K_i = 100$.

Микроструктурные исследования осадков были выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Останина Т.Н., Патрушев А.В., Рудой В.М., Верецагина А.В., Никитин В.С., Фарленков А.С. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2014. № 27(53). С. 22-27.
2. Патрушев А.В., Останина Т.Н., Трофимов А.А., Рудой В.М., Котельников И.В., Галиева И.И. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Т.3: тез. докладов. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016, С. 431.

УДК 541.123.2

РАСЧЕТ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ NaF-RaF₂ ИЗОКОНЦЕНТРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПО ДАННЫМ РЯДА NaF-MeF₂ (Me – Ca, Sr, Ba)

И.К. Гаркушин, А.В. Бурчаков, У.А. Емельянова*

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: uliana_sergeeva@bk.ru

Авторами в работе выполнен прогноз фазовых равновесий в двухкомпонентной системе NaF-RaF₂ на основе ряда двойных систем NaF-MeF₂ (где Me – Ca, Sr, Ba, Ra) изоконцентрационным методом [1]. Данные о фазовых равновесиях в системах взяты из [2–9]. Все системы рассматриваемого ряда относятся к системам эвтектического типа (рисунки 1–3). Проведена обработка экспериментальных данных и получены функциональные зависимости температуры от состава $T = f(x)$ для кривых ликвидуса первых трех систем рассматриваемого ряда (таблица 1).

Изоконцентрационный метод заключается в выборе сечения при заданной концентрации для каждой системы ряда (в данном случае при 10, 20 30, 55, 65, 75, 85, 95 моль. % MeF₂), расчете температур плавления по функциям, представленным в таблице 1, построении графиков функции $T/z = f(z)$ для серии изоконцентрационных разрезов (где T – температура плавления состава при данной концентрации, K, z – заряд ядра атома щелочноземельного элемента (Ca-Sr-Ba-Ra)). На рисунке 4 представлена одна из 8 зависимостей с соотношением компонентов 20% MeF₂-80% NaF. Далее экстраполяцией полученных функций для неизученной системы NaF-RaF₂ рассчитываются температуры плавления составов. По полученным значениям температур плавления определяются функциональные зависимости $T = f(x)$ (таблица 1) для линий ликвидуса и строится T-x диаграмма системы NaF-RaF₂ (рисунок 5). Координаты эвтектики (T=1148 K, 51.4% RaF₂, 47.6% NaF) рассчитаны с помощью совместного решения двух уравнений для моновариантных линий $J \rightleftharpoons NaF$ и $J \rightleftharpoons RaF_2$ (таблица).

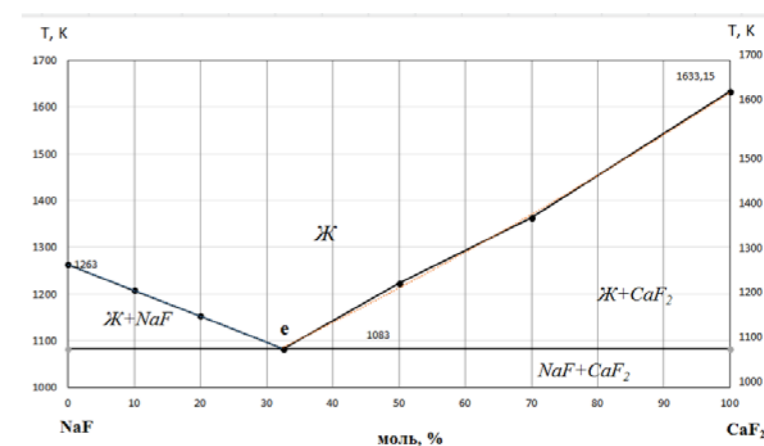


Рисунок 1. T-x диаграмма двухкомпонентной системы NaF-CaF₂.

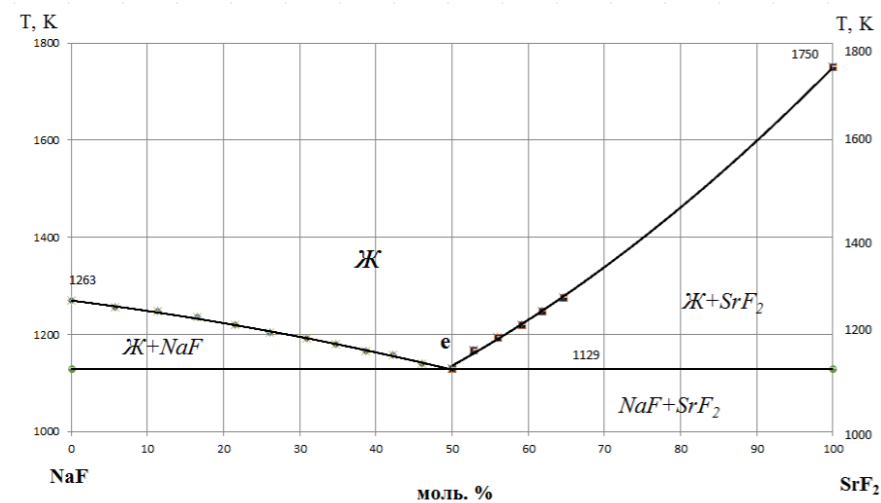


Рисунок 2. Т-х диаграмма двухкомпонентной системы NaF-SrF₂.

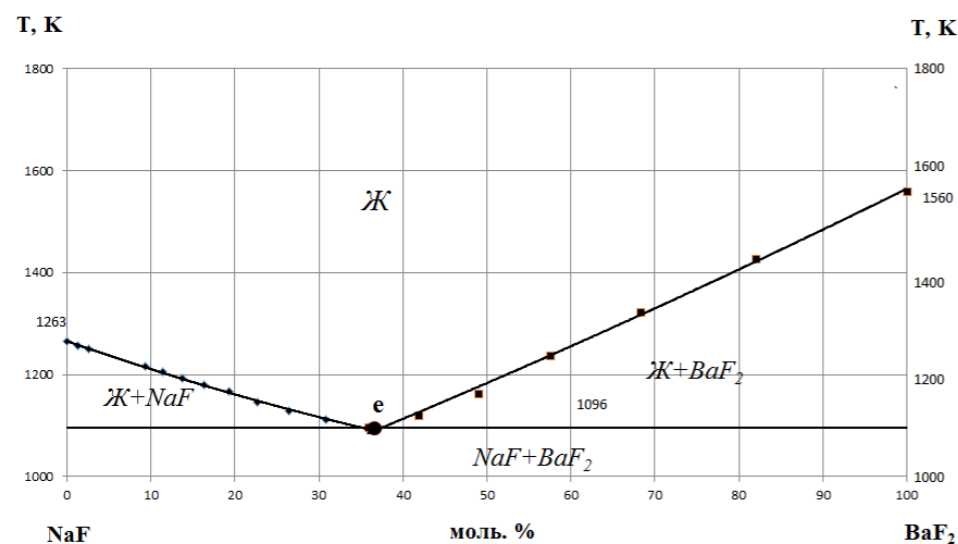


Рисунок 3. Т-х диаграмма двухкомпонентной системы NaF-BaF₂.

Таблица. Функции вида $T=f(x)$ (где T – температура превращения в K , x – состав в моль. %) для линий ликвидуса фазовых диаграмм двухкомпонентных систем ряда NaF-MeF₂ (где Me – Ca, Sr, Ba, Ra)

Система	Функция линии ликвидуса с фазовым равновесием:	
	$Ж \rightleftharpoons NaF$	$Ж \rightleftharpoons MeF_2$
NaF-CaF ₂	$T = -0,0025x^2 - 5,4541x + 1263,1$ $R = 1$	$T = 0,0167x^2 + 5,8507x + 879,15$ $R = 0,9995$
NaF-SrF ₂	$T = -0,0176x^2 - 1,9653x + 1269,7$ $R = 0,9950$	$T = 0,0712x^2 + 1,5914x + 878,32$ $R = 0,9998$
NaF-BaF ₂	$T = 0,0262x^2 - 5,7484x + 1265,5$ $R = 0,9993$	$T = 0,01x^2 + 6,1283x + 852,08$ $R = 0,9987$
NaF-RaF ₂ *	$T = 0,0515x^2 - 5,1195x + 1275,2$ $R = 0,9993$	$T = 0,0207x^2 + 6,2285x + 773,51$ $R = 0,9999$

Примечание: система * спрогнозирована в данной работе.

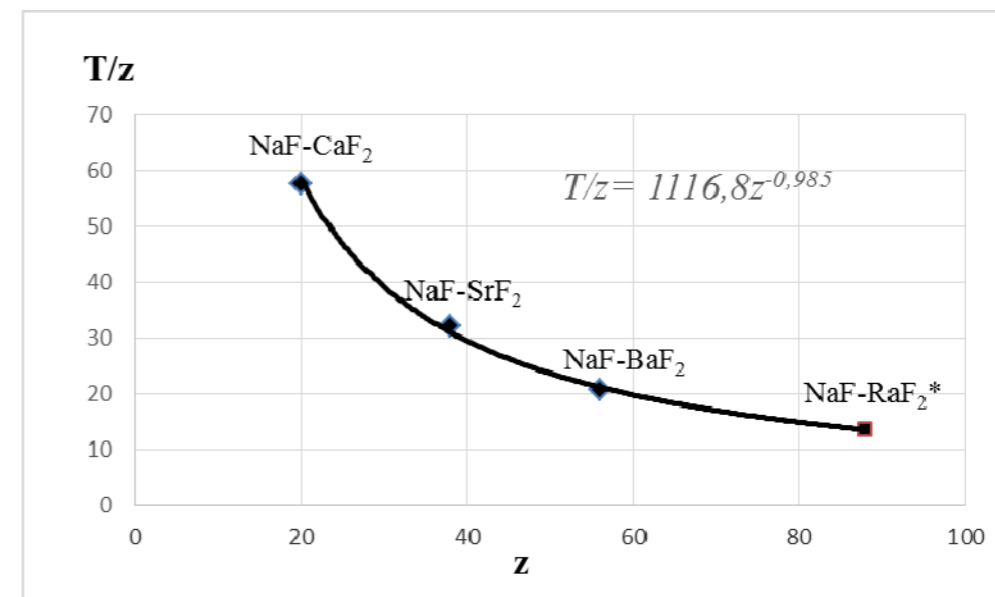


Рисунок 4. График функции $T/z=f(z)$ для составов с 80% NaF в двойных системах рассматриваемого ряда. Комментарии в тексте.

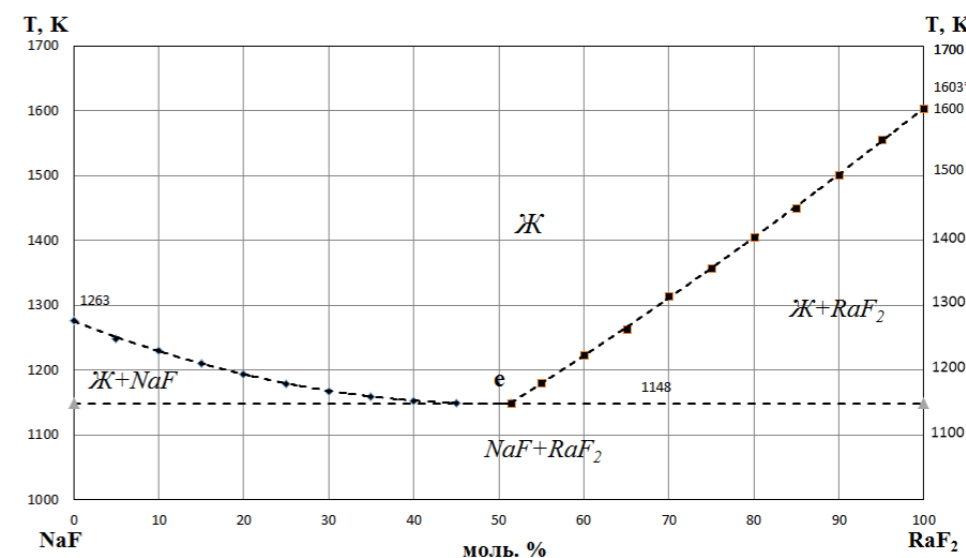


Рисунок 5. Т-х диаграмма прогнозируемой двухкомпонентной системы NaF-RaF₂.

Список литературы

1. Гаркушин И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием н-декана и н-ундекана: Монография. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 118 с.
2. Термические константы веществ. / Справочник в 10 вып. под научным руководством академика Глушко В.П. и др., Вып. 10, ч. 1, М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981, С. 42
3. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
4. Беляев И.Н., Сигида Н.П. // Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 1553.
5. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Журнал общей химии (СССР). 1951. Т. 21. С. 1571.

6. Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // Известия Сибирского отделения Академии наук СССР. Серия химических наук (СССР). 1970. № 2. вып. I. С. 3.
7. Бережная В.Т., Бухалова Г.А. // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. С. 2179.
8. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. Справочник. М., «Металлургия», 1977. 304 с.
9. Бухалова Г.А., Бережная В.Т., Матейко З.А. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. С. 2233.

УДК 541.13

ДЕФАЗИРОВКИ КОЛЕБАНИЙ ТИОЦИОНАТ ИОНА В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-KSCN

М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов*, Н.С. Шабанов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров
Дагестанский научный центр, Аналитический центр коллективного пользования ул.,
Махачкала, Россия
*e-mail: rksh83@mail.ru

Водно-солевые растворы поливинилового спирта (ПВС) и получаемые из них пленки являются подходящими модельными объектами для исследования механизмов влияния ионов солей на структуру полимеров. Изучение влияния солевых добавок на структуру ПВС представляет также практический интерес, так как пленки, волокна и гидрогели этого полимера широко используются или считаются перспективными для применения в биологии, медицине, оптоэлектронике, энергетике, экологии [1]. Методом ИК спектроскопии было обнаружено, что добавление некоторых галогенидов щелочных металлов и других неорганических солей в водные растворы ПВС приводит к существенному увеличению степени кристалличности пленок ПВС, получаемых из этих растворов [2]. Показано также, что анионы растворенной соли вступают в водородные связи с ОН-группами ПВС, а катионы связываются с атомом кислорода ОН-группы [2]. Влияние этих «статических» взаимодействий с полимером на динамику ионов растворенной соли не изучалось. Между тем, анализ колебательных мод молекулярных ионов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет получать сведения о динамике иона и характере его локального окружения [3,4].

Кроме того, молекулярные колебания аниона SCN^- могут быть использованы в качестве зондов элементарных динамических взаимодействий в полимерных электролитах.

Для получения пленок использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки ВФ-17 со степенью гидролиза $\geq 99.0\%$ и средней молекулярной массой 80000. Роданид калия (Aldrich) дополнительной очистке не подвергался. В 8 %-ный водный раствор ПВС при постоянном перемешивании добавляли водный раствор соли, количество и концентрацию которого выбирали из расчета получения водно-солевого раствора с концентрацией ПВС 4 % (1 моль/л) и концентрацией соли 0.05–0.5 моль/л. Из этих растворов готовили пленки толщиной 4–6 мкм методом полива на дно чашек Петри из полистирола с последующей сушкой при 20–25 °С в течение 1–3 сут. Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводились на конфокальном КР микроскопе Senterra («Bruker», Германия) - лазер 532 нм (мощность – до 20 мВт) и спектральный диапазон – $50 \div 3400\text{ см}^{-1}$. Все измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Поскольку динамические процессы характеризуются временными параметрами то как правило для их описания переходят от частотного описания

спектра к его временному описанию. Такой переход осуществляется посредством использования так называемых временных корреляционных функций (ВКФ) колебательной релаксации, $G_V(t)$, являющиеся Фурье-преобразованиями контуров линий, регистрируемых в спектрах КР [5],

$$G_V(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{iso}(\nu) \exp(2\pi i \nu t) d\nu, \quad (1)$$

Колебательная дефазировка считается универсальной причиной уширения колебательных линий, а потому ее теория разработана наиболее детально. Дефазировка колебаний молекулярного иона в ионной системе может произойти по двум главным причинам: 1) как следствие упругих столкновений с ближайшими соседями за счет случайных изменений расстояний и углов между частицами при неизменном характере самого локального окружения и 2) в результате диффузионного перехода молекулярного иона в "новое" локальное положение. Эти процессы в ионных конденсированных системах протекают с различными скоростями, обуславливая однородное и неоднородное уширение изотропных полос спектра КР [6]

На рисунке 1 представлены КР спектры пленок ПВС, отлитых из водного раствора, содержащих тиоцианат калия при различных концентрациях. Для исключения различий в спектрах КРС из-за различной толщины исследуемых пленок, использовали нормировку на интенсивность полосы валентных колебаний C–H связей $\nu_{CH}=2910 \text{ см}^{-1}$.

Единственной функциональной группой ПВС, способной связывать ионы и, тем самым, обеспечивать растворение соли в полимере является гидроксильная группа. Поэтому для исследования связывания ионов соли с макромолекулами ПВС наибольший интерес представляет полоса валентных колебаний OH-групп (ν_{OH}), лежащая в области $3100-3600 \text{ см}^{-1}$. Из рисунка 1 видно, что с ростом концентрации соли максимум полосы ν_{OH} (валентные колебания гидроксильных групп) смещаются в высокочастотную область. Этот факт указывает на изменение системы водородных связей в полимере под действием соли. В спектрах КР заметно также, что интегральная интенсивность высокочастотного плеча (3450 см^{-1}) растет с ростом содержания соли.

Из спектров КРС (рисунк 1) видно отчетливое проявление внутренних колебаний тиоцианат иона. Линейный трехатомный анион тиоцианат-ион характеризуется тремя внутренними колебаниями: ν_1 ($2050 - 2070 \text{ см}^{-1}$) – валентное колебание связи $C\equiv N$; ν_2 ($470 - 490 \text{ см}^{-1}$) – дважды вырожденное деформационное колебание линейного аниона SCN; ν_3 ($740 - 760 \text{ см}^{-1}$) – валентное колебание связи C–S. Наиболее интенсивны колебания ν_1 и ν_3 . С увеличением концентрации частота колебания ν_1 незначительно увеличивается, а ν_3 – уменьшается. Во всем исследованном диапазоне концентраций в области колебаний ν_1 и ν_3 наблюдаются одиночные симметричные полосы. Дополнительные полосы, характерные для контактных ионных пар и более сложных ион-ассоциированных комплексов (ИАК), не наблюдаются. Для исследования влияния полимерной матрицы на ионную динамику, молекулярно-релаксационные характеристики аниона мы провели анализ

контуров колебательных полос, ν_1 и ν_3 на основе теории ширины линий в спектрах конденсированных систем.

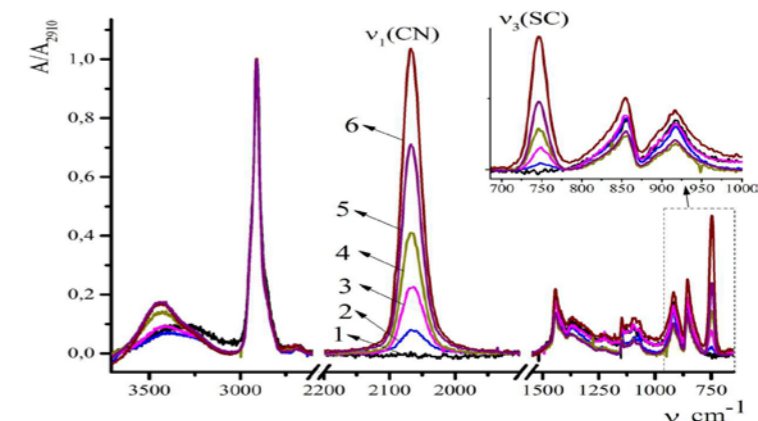


Рисунок 1. Спектры КРС PVA- x *KSCN при ($x=0.05; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5$) моль/л. На вставке спектр КРС в области колебаний $\nu_3(745 \text{ см}^{-1})$ тиоцианат-иона.

Характер релаксации колебательных возбуждений внутримолекулярных мод ν_1 и ν_3 показывают соответствующие временные корреляционные функции (ВКФ) систем ПВС-KSCN при различных концентрациях соли (рисунк 2). Для сравнения на этом же рисунке представлена ВКФ для водного раствора KSCN-H₂O заимствованная из работы [6].

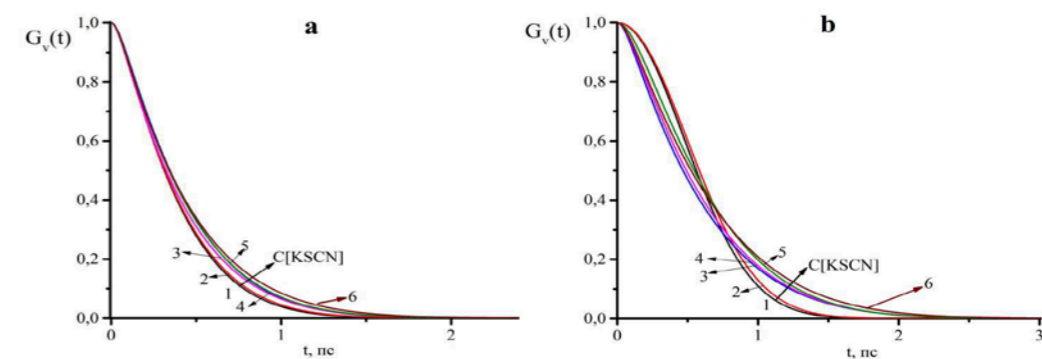


Рисунок 2. Корреляционные функции (АКФ) колебательной релаксации $G_V(t)$ колебаний $\nu_1(CN)$ (а) и $\nu_3(CS)$ (б) в полимере ПВС- c *KSCN при различных концентрациях соли $c=0,1$ (1); 0,2 (2); 0,3 (3); 0,4 (4); 0,5 (5). Стрелка указывает направление роста концентрации $C[KSCN]$.

Анализ результатов расчета показывает, что для колебания $\nu_1(CN)$ молекулярного аниона одновременно актуальны как процессы быстрой так и медленной модуляцией частоты. Кроме того, с ростом концентрации соли в полимерной матрице скорость колебательной релаксации уменьшается. Интересное наблюдение иллюстрирует также рисунок 2(а) из которого видно, что ВКФ колебания $\nu_1(CN)$ тиоцианат иона в системе ПВС-KSCN практически совпадает с соответствующей функцией для колебания $\nu_1(CN)$ 0.5 KSCN в водном растворе (кривая б). Это обстоятельство, на наш взгляд,

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.К. Гильдерман*, Б.Д. Антонов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V.Gilderman@ihte.uran.ru

свидетельствует о том, что в обоих случаях имеет место дефазировка колебательной моды $\nu_1(\text{CN})$ аниона SCN^- связанного с гидроксильной группой посредством водородной связи. В работе [6], было показано, что даже в разбавленных растворах имеет место медленная неоднородная модуляция, обусловленная взаимодействием тиоцианат иона с катионами и молекулами воды. Это означает, что временной характер релаксации колебательных возбуждений SCN^- в полимерной матрице и водном растворе идентичен, хотя сама природа динамических взаимодействий в них различна.

Иная картина наблюдается для колебания $\nu_3(\text{CS})$ (рисунок 2.б). При низких концентрациях ($c < 0.3$) соли форма контура колебания ν_3 описывается гауссовой функцией и релаксация обусловлена в основном вкладом неоднородного уширения, т.е. сбой фазы колебательной моды ν_3 по сравнению с модой ν_1 происходит значительно реже. Поскольку сбой фазы указанных колебаний – это результат динамического взаимодействия SCN^- с ближайшими соседями то можно говорить о том, что при низких концентрациях соли в полимере тиоцианат ион имеет относительно долгоживущее локальное окружение со стороны атома серы. Такая ситуация легко объяснима если иметь в виду что отрицательный заряд на тиоцианат-ионе главным образом локализован на атоме азота, его динамические взаимодействия с ближайшим окружением также осуществляются через атом азота, а это в свою очередь уменьшает возможные каналы диссипации энергии колебательного возбуждения моды ν_3 . При концентрациях $c \geq 0.3$ характер и скорость колебательной дефазировки ν_3 , как и в случае колебания ν_1 , становится идентичным колебаниям SCN^- иона в водном растворе (рисунок 2б, кривая, б).

Таким образом, показано, что при низких концентрациях соли тиоцианат ион имеет относительно долгоживущее локальное окружение со стороны атома серы, которое связано, скорее всего, с влиянием полимерной матрицы связь C-S молекулярного аниона. При больших концентрациях соли характер колебательной и ориентационной релаксации близок к поведению тиоцианат иона в водном растворе.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Список литературы

1. Maiti J., Kakati N., Lee. S. H. // J. Power Sources. 2012. V.216. P. 48–66
2. Третинников О.Н., Загорская С.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55. № 8. С. 1031-1039.
3. Kirillov S.A., Gorobets M.I., Gafurov M. M. et al. // J. Phys. Chem. B. 2013. V. 117. P.9439–9448.
4. Gafurov M.M., Aliev A.R., Ataev M.B., Rabadanov K.Sh. // Spectrochimica Acta Part A. 2013. V. 114. P.563–568.
5. Bartoli F.J. and Litovitz T.A. // J. Chem. Phys. 1972. V.56. P. 404–412.
6. Kato T. //Molecular Physics 1987. V. 60. P. 1079–1092.

Длительное время разрабатывались электрохимические устройства с твёрдыми электролитами на основе стабилизированной ZrO_2 , работающие при высоких (1000°C) температурах. Преимущественно в качестве электродных материалов для этих устройств исследовались сложные оксиды со структурой перовскита ABO_3 . Это кобальтиты, манганиты, хромиты, никелиты и ферриты редкоземельных элементов, и их твёрдые растворы с оксидами щёлочноземельных элементов [1-2]

Появление новых электролитов на основе галлата лантана и двуокиси церия позволяет уменьшить рабочую температуру электрохимических устройств, что в свою очередь вызывает исследования новых электродных материалов.

Материалы со структурой слоистого перовскита A_2BO_4 , обладающих смешанной проводимостью на основе никелатов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$ и Nd), являются перспективными материалами для катодов среднетемпературных электрохимических устройств ($600-700^\circ\text{C}$) с данными твёрдыми электролитами.

В данной работе приводятся результаты исследования электрофизических свойств $(\text{Pr}_x\text{La}_{1-x})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ ($X=0,0;0,1;0,5;0,9$ и 1) $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ ($Y=0,0;0,05;0,1;0,15;0,16$ и $0,2$) и $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-z}\text{Cu}_z\text{O}_4$ ($Z=0,0;0,1;0,5$ и 1).

Образцы были приготовлены твердофазным синтезом. Исходными материалами служили $\text{Pr}(\text{OH})_3, \text{PrO}_2, \text{La}(\text{OH})_3$ и Cu_2O квалификации – «ч.», NiO и SrCO_3 – «осч».

Синтезированные образцы имели структуру слоистого перовскита A_2BO_4 , за исключением составов Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{NiO}_4$, $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$, $(\text{Pr}_{0,1}\text{La}_{0,9})_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ и $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$, которые кроме основной фазы слоистого перовскита A_2BO_4 имели дополнительно примесные фазы. Параметры решётки a , b , c и V фазы A_2BO_4 увеличиваются при замещении празеодима на стронций в $\text{Pr}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ до $x=0,05$ и далее уменьшаются до $X=0,16$ и вновь увеличиваются до $X=0,2$.

Уменьшение параметров при замещении Pr на Sr связано тем, что разница между суммами ионных радиусов (по Шеннону) $r(\text{Pr}^{3+}) + r(\text{Ni}^{2+}) = 0,168$ нм и $r(\text{Sr}^{2+}) + r(\text{Ni}^{3+}) = 0,166$ нм составляет $0,002$ нм. При замещении празеодима на стронций δ может уменьшиться, это приводит к уменьшению $\text{Ni}_{2\delta}^{3+}$ и к увеличению $\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}$. Ионный радиус никеля ($2+$) $r(\text{Ni}^{2+}) = 0,69$ нм больше ионного радиуса Ni^{3+} ($r(\text{Ni}^{3+}) = 0,056$ нм), что приводит к увеличению параметров при изменении x от $0,0$ до $0,05$ и от $0,16$ до $0,20$. Параметры решётки увеличиваются при замещении Pr на La в $(\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x)_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$, что

связано большим ионным радиусом лантана ($r(\text{La}^{3+})=0,1032\text{нм}$ по сравнению с ионным радиусом празеодима $r(\text{Pr}^{3+})=0,099\text{нм}$. Параметры решётки также увеличиваются в $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ при замещении никеля на медь, что обусловлено большим ионным радиусом $r(\text{Cu}^{2+})=0,073\text{нм}$ по сравнению с ионным радиусом никеля $r(\text{Ni}^{2+})=0,069\text{нм}$.

Введение стронция в Pr_2NiO_4 приводит к увеличению электропроводности до $Y=0,1$ и далее электропроводность уменьшается. Энергия активации электропроводности $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ малы и почти не зависят от содержания стронция в Pr_2NiO_4 . Значения E_a находятся в интервале (0,069-0,085) эВ.

Замещение празеодима в $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ на лантан приводит к уменьшению электропроводности. Наименьшую электропроводность имеет состав $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$. Незначительное замещение лантана на празеодим в $\text{La}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ приводит к значительному повышению электропроводности. Значения E_a ($\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x$) $_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ находятся в интервале (0,055-0,077)эВ. Основной причиной уменьшения электропроводности $\text{Pr}_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ при замещении празеодима на лантан, очевидно, является изменение значения стехиометрического коэффициента кислорода, т.е. $\delta(\text{Pr}) > \delta(\text{La})$ что приводит к уменьшению концентрации Ni^{3+} согласно формулы $\text{Pr}_2^{3+}\text{Ni}_{1-2\delta}^{2+}\text{Ni}_{2\delta}^{3+}\text{O}_{4+\delta}$. Подтверждением этого являются результаты полученные в работе [3] по определению δ , показано что δ (Pr_2NiO_4)=0,22 а δ (La_2NiO_4)=0,11 при комнатной температуре. Замещение никеля на медь в этих составах приводит к изменению температурной зависимости электропроводности. Составы, имеющие большое содержание меди имеют меньшую электропроводность по сравнению с составами $X=0,0-0,5$ при низких температурах. При высоких температурах состав $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CuO}_4$ имеет большую электропроводность.

Энергия активации электропроводности $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ увеличивается с увеличением содержания меди и находится в интервале (0,069-0,209)эВ.

Значения КТЛР $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ не существенно зависят от состава $\text{Pr}_{2-y}\text{Sr}_y\text{NiO}_4$ и находятся в интервале (12,9-16,3) $\times 10^{-6}\text{град}^{-1}$. Значения КТЛР ($\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x$) $_{1,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_4$ находятся в интервале(11,7-15,4) $\times 10^{-6}\text{град}^{-1}$ и уменьшаются с увеличением содержания лантана. КТЛР $\text{Pr}_{1,84}\text{Sr}_{0,16}\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ несколько уменьшается с увеличением меди и находится в интервале значений (11,6-14,3) $\times 10^{-6}\text{град}^{-1}$.

Список литературы

1. Пальгубев С.Ф., Гильдерман В.К., Земцов В.И. Высокотемпературные оксидные электронные проводники для электрохимических устройств. М.: Наука, 1990.
2. Пальгубев С.Ф., Гильдерман В.К. Кислородный перенос в оксидных электронных проводниках. Екатеринбург. УрО РАН, 2004.
3. Bassat J.M, Burriel M., Ceretti M., Veber P., Grenier J.C., Paulus W., Kilner J.A. // ECS Transactions, 2013.V.57 P.1743-1760.

ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В СВИНЦЕ

О.А. Голосов*, В.Н. Николкин, Е.А. Бахтина, С.С. Хвостов
АО «Институт реакторных материалов», Заречный, Россия
*e-mail: golosov_oa@irmatom.ru

Одним из основных факторов, определяющих работоспособность конструкций РУ БРЕСТ-ОД-300, является коррозионная стойкость конструкционных материалов (КМ) в свинцовом тяжелом жидкометаллическом теплоносителе (ТЖМТ), содержащем кислород в определенных количествах. В качестве материала оболочек твэлов предполагается использование ферритно-мартенситной стали 16Х12МВСФБР (ЭП-823Ш), в качестве материала основного оборудования, контактирующего с ТЖМТ, – аустенитной хромоникелевой стали 10Х15Н9СЗБ1 (ЭП-302Ш) и в качестве материала теплообменного оборудования – ферритно-мартенситной стали 10Х9НСМФБ. Оболочки твэлов должны быть работоспособными при температурах ТЖМТ 420-650 °С в течение 5 лет при максимальной повреждающей дозе 130 сна, материалы основного и теплообменного оборудования – при температуре 420-540 °С в течение назначенного срока 30 лет эксплуатации РУ БРЕСТ-ОД-300.

В литературе накоплен большой объем экспериментальных данных по исследованию коррозионного поведения сталей в свинцовом теплоносителе [1–18]. Эти данные разрознены и направлены на изучение качества и состава оксидных пленок на поверхности сталей. Имеется лишь одна обзорная статья, представляющая результаты коррозионных испытаний сталей в свинце и свинцово-висмутовой эвтектике без их сравнительного анализа [1].

Предпринимались попытки разработки моделей коррозии сталей в расплавах свинца и его сплавов [19–22]. Основой моделей являются положения диффузионной кинетики и растворения/осаждения частиц продуктов коррозии сталей в потоках расплавов свинца. Для согласования расчетных значений коррозии с экспериментальными результатами в расчетные выражения моделей входят константы, значения которых различны для разных сталей. Это ограничивает практическую применимость вышеуказанных моделей применительно к КМ и параметрам их эксплуатации в РУ БРЕСТ-ОД-300. Для обоснования работоспособности КМ в РУ БРЕСТ-ОД-300 с коррозионной точки необходимо иметь прогнозные оценки коррозионного поведения сталей на весь ресурс их работы в довольно широких пределах изменения эксплуатационных параметров. Поэтому разработка моделей коррозии сталей в свинцовом теплоносителе является актуальной задачей.

В настоящей работе предложена полуэмпирическая модель коррозии сталей в свинце, основанная на экспериментальных результатах.

Для получения полуэмпирического выражения изменения толщины оксидной пленки (ОП), образующейся на поверхности сталей в свинцовом теплоносителе, содержащем кислород, исходили из представления

мультипликативной зависимости толщины ОП в виде произведения функций всех значимых параметров

$$\delta = f(t) \cdot f(T) \cdot f(C_{Cr}) \cdot f(C_{Ni}) \cdot f(C_{Si}) \cdot f(C_{Al}) \cdot f(C_O) \cdot f(v). \quad (1)$$

При этом предполагалось, что зависимость от времени определяется диффузионной кинетикой и имеет параболическую зависимость

$$\delta^2 = k \cdot t. \quad (2)$$

Константа параболического окисления зависит от температуры и имеет вид зависимости типа Аррениуса

$$k = k_0 \cdot \exp(-Q/RT). \quad (3)$$

Зависимость толщины ОП от остальных параметров, входящих в выражение (1) (содержания легирующих элементов в стали Cr, Ni, Si, Al, концентрации кислорода в Pb и скорости свинца), принимается равной функциям степенного вида

$$\delta \approx f(C) = a_1 \cdot (C)^n, \quad (4)$$

$$\delta \approx f(v) = a_6 \cdot (v)^m, \quad (5)$$

где C - содержание легирующих элементов Cr, Ni, Si, Al в стали и концентрация кислорода в свинце выражены в % масс., а скорость свинца v - в м/с.

Экспериментальные результаты получены для широкого интервала изменения таких параметров как температура и содержание кислорода в свинце. С термодинамическими расчетами они попадают в три различные области существования оксидных фаз на поверхности сталей (рисунок 1).

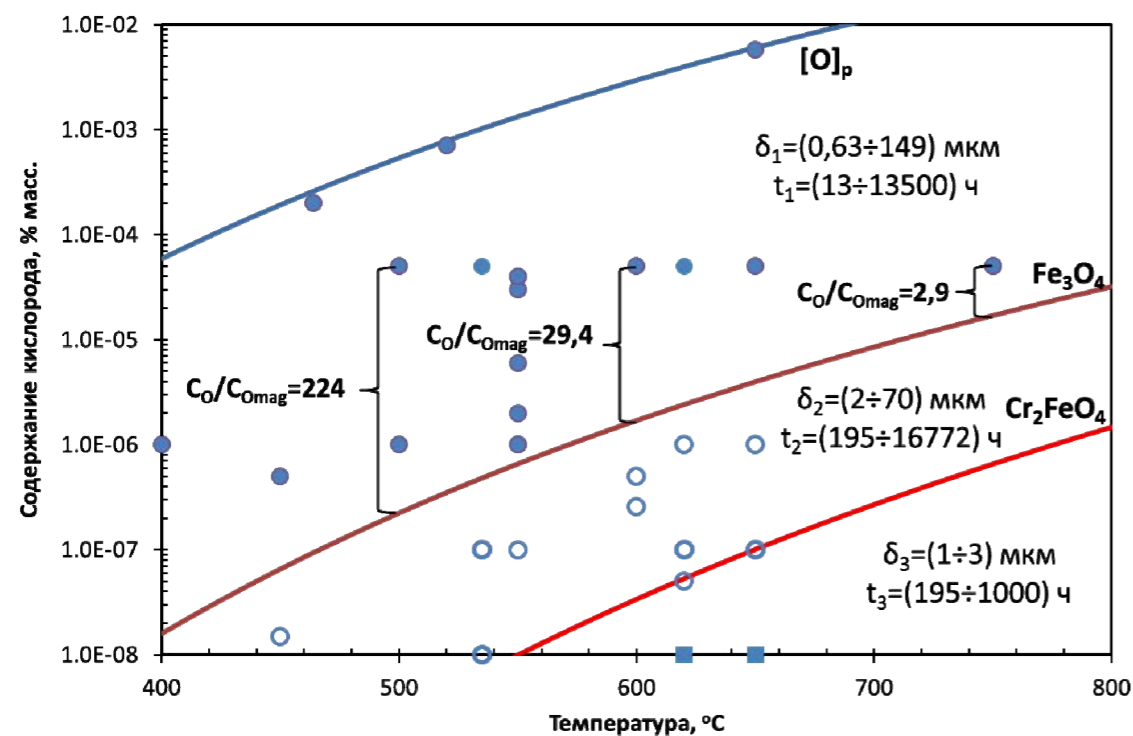


Рисунок. Области термодинамической стабильности оксидов и параметры испытаний сталей.

Основной массив данных (113 значений) попадает в область образования и стабильного существования на поверхности сталей двухслойных ОП, состоящих преимущественно из магнетита и железо-хромистой шпинели. Эта область располагается выше значений кислорода, соответствующих равновесию магнетита (рисунок 1). В экспериментах при параметрах, соответствующих этой области, были зафиксированы значения толщины ОП в пределах от 0,63 до 149 мкм при испытаниях 26 отечественных и зарубежных сталей широкого класса в диапазоне температур 400-750 °C, длительности испытаний от 13 до 13500 часов и концентрации O_2 от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1,9 \cdot 10^{-2}$ % масс.

Второй области, располагаемой между значениями кислорода, соответствующих равновесию магнетита и железо-хромистой шпинели, соответствует меньший, однако достаточно большой массив данных (40 значений), полученных на меньшем количестве сталей. В этой области значения толщины однослойной ОП находились в пределах от 2 до 70 мкм при испытаниях в диапазоне температур 450-650 °C и длительности испытаний от 195 до 16772 часов и концентрации кислорода от $1 \cdot 10^{-8}$ до $2 \cdot 10^{-6}$ % масс.

К третьей области, располагаемой ниже значений кислорода, соответствующих равновесию железо-хромистой шпинели, относится очень незначительное количество экспериментальных данных (всего 5 значений) для одной стали ЭП-823 с толщиной ОП от 1 до 3 мкм, образующейся в локальных участках на поверхности при испытаниях в диапазоне температур 600-650 °C, и длительности испытаний от 195 до 1000 часов и концентрации кислорода от $1 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$ % масс.

Математическая обработка экспериментальных данных с использованием регрессионно-дисперсионного анализа в приближении принятых моделей дает следующие выражения:

для области $C_O > C_{O_{mag}}$

$$\delta(C_O > C_{O_{mag}}) = 5,87 \cdot 10^3 \cdot \exp(-7500/T) \cdot t^{0,5} \cdot (C_O / C_{O_{mag}})^{0,15} \cdot (C_{Cr})^{-0,65} \cdot (C_{Ni})^{0,08} \cdot (C_{Si})^{-0,27} \cdot (C_{Al})^{-0,15} \cdot v^{0,23}; \quad R^2 = 0,99; \quad n = 66 \quad (5)$$

для области $C_{O_{mag}} > C_O > C_{O_{sp}}$

$$\delta(C_{O_{mag}} \geq C_O > C_{O_{sp}}) = 1,24 \cdot \exp(-780/T) \cdot t^{0,35} \cdot (C_{Cr})^{-0,63} \cdot (C_{Si})^{-0,18} \cdot v^{2,25}; \quad R^2 = 0,99; \quad n = 28 \quad (6)$$

Согласно данным регрессионно-дисперсионного анализа наблюдаются высокие значения коэффициентов множественной регрессии R^2 , равные в обоих случаях 0,99 для обеих областей, что свидетельствует о тесной функциональной взаимосвязи толщин ОП, формирующихся на поверхности различных марок сталей в расплавах свинца, с параметрами испытаний и с содержанием легирующих элементов в сталях. Значимость критерия Фишера F , определенного при 95%-ной доверительной вероятности, свидетельствует об адекватности принятой модели (1) для описания изменения толщины ОП на сталях в расплавах свинца с параметрами испытаний и с содержанием в них

легирующих элементов. Значимость констант, входящих в уравнения (5) и (6), определенная по t -критерию Стьюдента при уровне значимости 0,05, свидетельствуют о статистической значимости всех констант, входящих в уравнения (5) и (6).

При получении выражений (5) и (6) в качестве параметра функциональной зависимости толщины оксида от содержания кислорода в Pb использовался параметр, равный C_O/C_{Omag} и характеризующий степень пересыщения Pb по кислороду по сравнению с его равновесной концентрацией на линии равновесия магнетита при данной температуре.

Наблюдается высокая корреляция между экспериментальными значениями и расчетными данными, выполненными по выражениям (5) и (6), разница между этими величинами не превышает 25 %.

Одной из важных коррозионных характеристик сталей в Pb и, особенно, в неизотермических контурах является вынос продуктов коррозии (ПК) в теплоноситель. Эта характеристика экспериментально не исследовалась. Поэтому нами получено выражение для выноса ПК для области $C_O > C_{Omag}$

$$W(C_O > C_{Omag}) = 8,47 \cdot 10^4 \cdot \gamma \cdot \rho_{ok} \cdot \exp(-8600/T) \cdot t^{0,37} \cdot (C_O/C_{Omag})^{0,04} \cdot (C_{Cr})^{-1,08} \cdot (C_{Ni})^{0,13} \cdot (C_{Si})^{-0,30} \cdot (C_{Al})^{-0,13} \cdot \nu^{0,05}; R^2 = 0,99; n = 21 \quad (7)$$

где γ - коэффициент, равный массовому содержанию атомов металла в оксиде пленке, ρ_{ok} и ρ_{Me} - соответственно плотность оксидной пленки и стали.

Получение аналогичного выражения для области $C_{Osp} < C_O < C_{Omag}$ было проблематично по причине малого объема данных. Однако для этой области предполагается, что весь поток ионов Fe, участвующий в области $C_O > C_{Omag}$ в образовании внешнего слоя магнетита и выноса ПК, полностью переходил в Pb.

Список литературы

1. Zhang J. // J. Corrosion Science. 2009. V. 51. P. 1207–1227.
2. Fazio C., Benamati G., Martini C., Palombarini G. // J. Nucl. Mater. 2001, V. 296, P. 243–248.
3. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. // J. of Nucl. Mater. 2000. V. 278, P. 85–95.
4. Benamati G., Buttol P., Imbeni V., Martini C., Palombarini G. // J. of Nucl. Mater. 2000. V. 279, P. 308–316.
5. Eliseeva O.I., Tsisar V.P., Fedirko V.M., Matychak Y.S. // J. Mater. Science. 2004. V. 40 (2). P. 260–269.
6. Tsisar V.P., Eliseeva O.I., Fedirko V.M., Lopushans'nyi V.A. // J. Mater. Science. 2003. V. 39 (4). P. 539–544.
7. Eliseeva O.I. Tsisar V.P. // J. Mater. Science. 2005. V. 41 (5). P. 603–608.
8. Fedirko V.M., Eliseeva O.I., Kalyandruk V.I., Lopushans'nyi V.A. // J. Mater. Science. 1997. V. 33 (3). P. 358–363.
9. Fedirko V.M., Eliseeva O.I., Kalyandruk V.I., Lopushans'nyi V.A. // J. Mater. Science. 1997. V. 33 (2), P. 207–211.

10. Glasbrenner H., Konys J., Mueller G., Rusanov A. // J. of Nucl. Mater. 2001. V. 296. P. 237–242.
11. Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G., Lavrukhin V.S., Yakovlev V.A. // In: Proceedings: Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology (HLMC-98). Obninsk, Russia. 1998. V. 1. P. 120.
12. Gromov B.F., Orlov Yu.I., Martynov P.N., Ivanov K.D., Gulevsky V.A // Liquid Metal Systems, Plenum, New York. 1995. P. 339.
13. Gorynin I.V., Karpov G.P., Markov V.G., Lavrukhin V.S., Yakovlev V.A. // In: Proc. Conf. on Heavy Liquid Metal Coolants in Nuclear Technology, SSC RF-IPPE, Obninsk. 1999. V. 1, P. 120.
14. Muller G., Schumacher G., Zimmermann F. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 278, P. 85-95.
15. Benamati G., Buttol P., Imbeni V., Martini C., Palombarini G. // J. Nucl. Mater. 2000. V. 279, P. 308.
16. Konys Ed.J. Minutes of the Workshop on Heavy Liquid Metal Technology, 16-17 September. Karlsruhe, Germany. 1999.
17. Kieser M., Muscher H., Weisenburger A., Heinzel A., Müller G. // J. of Nucl. Mater. 2009. V. 392. P. 405–412.
18. Weisenburger A., Jianu A., Doyle S., Bruns M., Fetzer R., Heinzel A., DelGiacco M., An W., Müller G. // J. of Nucl. Mater. 2013. V. 437. P. 282-292.
19. Malkow T., Steiner H., Muscher H., Konys J. // J. of Nucl. Mater. 2004 V. 335. P. 199–203.
20. Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Terlain A., Delpech S., Santarini G., Favergeon J., Moulin G., Tabarant M., Picard G. // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2523–2536.
21. Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Terlain A., Bosonnet S., Picard G., Santarini G. // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2537–2548.
22. Martinelli L., Balbaud-Célérier F., Picard G., Santarini G. // J. Corros. Science. 2008. V. 50. P. 2549–2559.

ПОЛИМОРФИЗМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $ZrO_2-Y_2O_3$

В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: gorelov@ihite.uran.ru

Диоксид циркония ZrO_2 обладает высокой химической стойкостью в окислительных и восстановительных средах, низкой летучестью, механической прочностью, тугоплавкостью ($T_{\text{плавл}}$ около 2700 °С), широкой запрещенной зоной, низкой теплопроводностью, биологической инертностью. Поэтому неудивительна высокая востребованность материалов на его основе и, в первую очередь, в современной высокотемпературной технике.

Диоксид циркония может существовать в нескольких полиморфных модификациях, включая фазы высокого давления. При обычных условиях стабильна моноклинная форма (m), которая около 1100 °С переходит в тетрагональную форму (t) с разрушительным изменением объема, что препятствует применению изделий из нелегированного диоксида циркония. Легирование рядом оксидов позволяет стабилизировать высокотемпературные модификации, в том числе, кубическую типа флюорита. Лучшим стабилизатором является оксид иттрия. Материалы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ относятся к одним из важнейших и наиболее исследуемых материалов на основе ZrO_2 . В этой системе реализуются кислородные твердые электролиты с кубической структурой, широко использующиеся в различных электрохимических устройствах (топливные элементы, электролизеры, сенсоры кислорода, кислородные насосы), высокопрочный тетрагональный диоксид циркония (обрабатывающая промышленность, медицина), а также материалы для высокотемпературных нагревателей, огнеупоров, термобарьерных покрытий и фианиты.

Первую ориентировочную фазовую диаграмму системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ опубликовали в 1951 году Duwez et al. [1]. На диаграмме присутствовал только моноклинно-тетрагональный $m \leftrightarrow t$ переход, тетрагональная фаза показана существующей вплоть до температуры плавления диоксида циркония. Поля моноклинных и тетрагональных твердых растворов опирались на моноклинную и тетрагональную модификации ZrO_2 , но возникал вопрос о причинах появлении кубических твердых растворов типа флюорита.

В 1974 году Srivastava et al. [2] опубликовали фазовую диаграмму системы $ZrO_2 - YO_{1.5}$, которая была дополнена тетрагонально-кубическим $t \leftrightarrow c$ фазовым переходом (около 2400 °С). Это сняло проблему возникновения кубических твердых растворов: они опирались на кубическую модификацию ZrO_2 . С тех пор общепринятым считается, что ZrO_2 при обычном давлении имеет три модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую, последовательно переходящие одна в другую при повышении температуры и на которые опираются соответствующие поля твердых растворов. По этой схеме построены

и прочие фазовые диаграммы на основе ZrO_2 в области, прилегающей к диоксиду циркония.

Однако еще в 1963 году французский исследователь Lefevre указал на существование двух тетрагональных фаз [3] в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ (а также в системе $ZrO_2 - Sc_2O_3$), но этот факт последующими исследователями во внимание не принимался. Существование еще одной тетрагональной фазы является проблемой для построения равновесных фазовых диаграмм на основе ZrO_2 , если считать, что при обычном давлении он имеет только три полиморфные модификации. Вторая тетрагональная фаза t' не вписывается в эту схему и её приходится считать метастабильной. Тем не менее, само существование фазы t' как в системе $ZrO_2-Y_2O_3$, так и в других системах на основе ZrO_2 не вызывает никаких сомнений, более того, материалы на её основе состава $ZrO_2+(7-8)$ масс% Y_2O_3 , что соответствует (4-4.5) мол% Y_2O_3 , уже используются в промышленности для защитных покрытий [4].

В 1978 году автор настоящей статьи опубликовал фазовую диаграмму системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (0-12 мол.% Y_2O_3), исследованную в интервале температур 1300-2000 °С [5] на закаленных образцах 24 составов, синтезированных методом соосаждения гидроксидов. Эта диаграмма отличается от прочих диаграмм тем, что содержит не три, а четыре полиморфные модификации диоксида циркония, включая две тетрагональные, t и t' . Следует отметить, что определение границ фазовых областей было проведено при подходе к ним как с высоких, так и с низких температур. Ясно, что в случае метастабильности фазы положения границ и фазовый состав не воспроизводились бы в этой ситуации, но они воспроизводились, что указывает на равновесность при соответствующих температурах всех фазовых состояний.

Ревизованная автором фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (0-20 мол%) с учетом литературных данных Suzuki [6] при температурах ниже 1500 °С и кривой ликвидуса по данным [7], приведена на рисунке 1. Наличие у ZrO_2 еще одной тетрагональной модификации решает проблему существования твердых растворов со структурой t' : они опираются на вторую тетрагональную модификацию ZrO_2 и стабильны в своем интервале температур. Диаграмма была включена в справочник [8], а также в базу диаграмм ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams Database: (ранее известную, как *Phase Diagrams for Ceramists*). Эта диаграмма резко отличалась от всех прочих, которых для данной системы в настоящее время насчитывается не менее полутора десятков. По этой причине, как противоречащая остальным данным, практически не цитируется и не используется для анализа высокотемпературных состояний.

Исследователи по-прежнему пытаются объяснить наличие фазы t' с позиций метастабильности. А поскольку фаза t' может распадаться (рисунок 1) с образованием сосуществующих фаз ($t+t'$), возникла искусственная проблема существования третьей тетрагональной фазы, которую стали обозначать t'' .

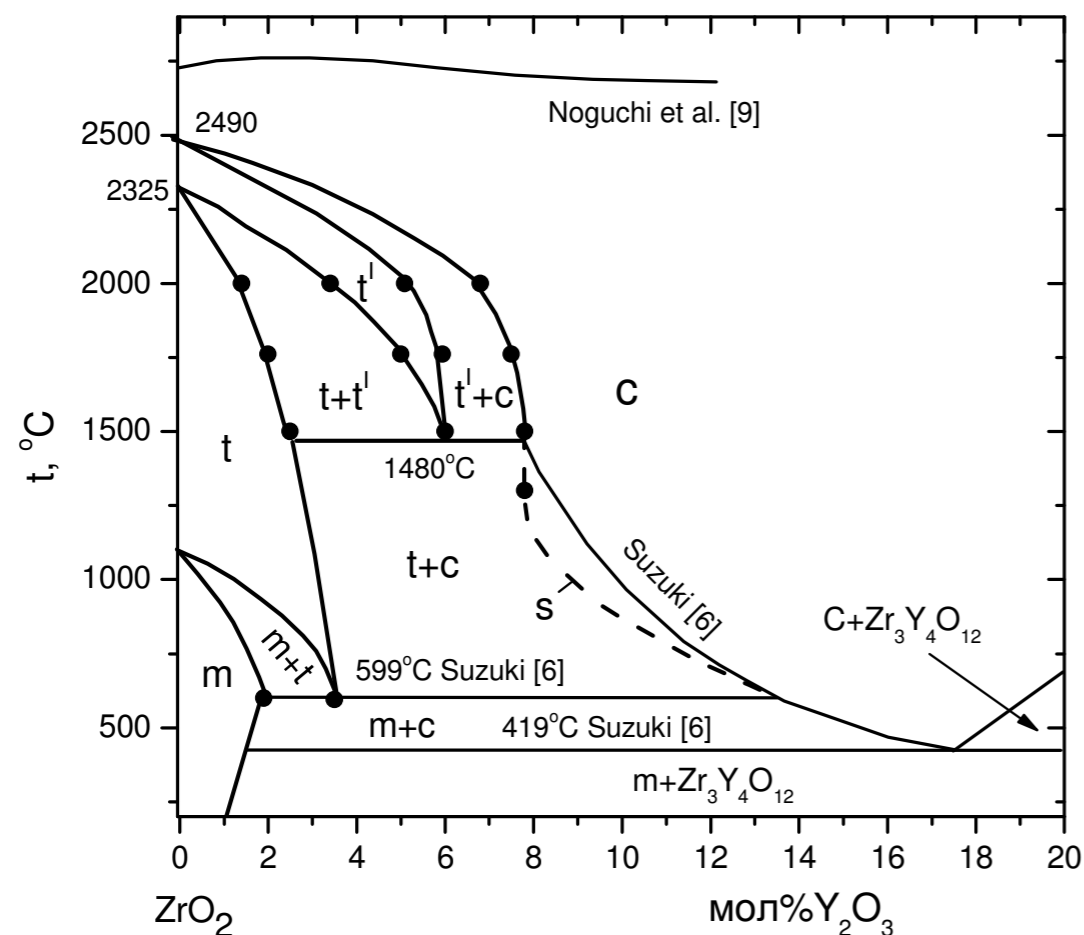


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Y_2O_3 : m – моноклинная фаза; t и t' – тетрагональные фазы; c – кубическая фаза типа флюорита; точки на диаграмме – экспериментально определенные границы фазовых областей; s – линия спинодали (пунктирная).

Существуют ли прямые свидетельства наличия у ZrO_2 не одной, а двух тетрагональных модификаций? Ведь диоксид циркония неоднократно подвергался исследованиям вплоть до температуры плавления. Такие факты есть. Например, при исследовании высокотемпературной области системы ZrO_2 - SrO Noguchi et al. [9] наблюдали для чистого ZrO_2 пик на кривой ДТА при $2325 \pm 20^\circ C$, который авторы приписали известному тетрагонально-кубическому переходу. Но кроме этого пика был обнаружен дополнительный пик при $2490 \pm 20^\circ C$, который уже нельзя приписать известному фазовому переходу, и авторы высказали предположение о возможном существовании некоего стабильного состояния ZrO_2 выше $2490^\circ C$. В следующей работе [8] при изучении системы ZrO_2 - Y_2O_3 авторы вновь приводят пик на кривой ДТА при $2490^\circ C$, демонстрируя, что не сомневаются в своем эксперименте. Однако эти результаты не вписывались в устоявшуюся картину и были сочтены артефактом.

Hubert [10], используя рентгеновский дифрактометр в комбинации с отражательной печью с ксеноновой лампой в атмосфере воздуха, явно наблюдал все четыре полиморфные модификации, судя по дифрактограммам,

которые приводит. В работе демонстрируется появление и исчезновение неизвестного пика, который автор, оставаясь в рамках представлений о существовании только трех модификаций ZrO_2 , приписывает промежуточной кубической фазе, потом снова появляющейся выше $2500^\circ C$. Совершенно очевидно, что это не появление и исчезновение какой-то промежуточной кубической фазы, а наблюдение второй тетрагональной фазы t' . Авторская трактовка не оставила шансов принять во внимание его результаты.

Синтез кубических твердых электролитов, содержащих 8-10 мол% Y_2O_3 , ведется обычно при температурах 1500-1600 $^\circ C$, но эксплуатируются они обычно при температурах $\leq 1000^\circ C$, при которых попадают в двухфазную область, где распадаются на $(t+c)$ фазы с уменьшением проводимости во времени. Обсужден спинодальный распад кубических твердых электролитов, т.е. первоначальная стадия образования упорядоченных микродоменов. На диаграмме нанесена ориентировочная линия спинодали (рисунок 1).

Работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов», а также при частичной поддержке гранта РФФИ 17-08-01227.

Список литературы

1. Duwez P.S., Brown F.N., Odell F. // J. Electrochem. Soc. 1951, V. 98. № 9. P. 356–362.
2. Srivastava K.K., Patil R.N., Choudhary C.B., Gokhale K.V.G.K., Subbarao E.C. // Trans. J. Brit. Ceram. Soc., 1974. V. 73. № 3. P. 85–91.
3. Lefevre J. // Annales de Chimie. 1963. V. 8. № 1–2. P. 117–149.
4. Krogstad J. A., Krämer S., Lipkin D. M., Johnson C. A. Mitchell D. R. G. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2011. V. 94 [S1]. S168–S177.
5. Горелов В.П. // Тр. Ин-та электрохимии. УНЦ АН СССР. 1978. Вып. 26. С. 69-75. Свердловск: Изд. РИСО УНЦ. 1978.
6. Suzuki Y. // Solid State Ionics. 1995. V. 81. P. 211–216.
7. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1970. V. 43. № 8. P. 2614–2616.
8. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справ. // АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова; Л.: Наука, 1985. Вып. 5: Двойные системы, ч. 1. – 384 с.
9. Noguchi T., Okubo T., Yonemochi O. // J. Am. Ceram. Soc., 1969. V. 52. № 4. P. 178–181.
10. Hubert J. // Rev. Int. Hautes. Temper. Refract. 1974. V. 11. № 4. P. 253–262.

ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$

М.Ю. Горшков*, Н.М. Богданович, Е.П. Антонова, Д.И. Бронин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: gorshkov@ihte.uran.ru

Целью данной работы является поиск оксидных смешанных проводников, перспективных для использования в качестве катодов твердооксидных топливных элементов с твердыми кислородпроводящими электролитами апатитоподобной структуры, для чего проведено изучение химической совместимости ряда электрохимически активных электродных материалов – $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 и $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ с силикатом лантана $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, а также электрохимической активности катодов из этих материалов.

Как порошки твердого электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, так и компактные образцы из этого материала (плотность относительно кристаллографической 90-93%) изготавливались методом твердофазного синтеза в две стадии с температурой окончательного синтеза (спекания) 1650°C . Порошки электродных материалов получены методом твердофазного синтеза (La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 , $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$) или таким же методом, но с элементами химических технологий (Pr_2NiO_4 , Nd_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$). Для доведения этих порошков до требуемого уровня дисперсности они дополнительно размалывались в планетарной мельнице до удельной поверхности 1,2-2,6 $\text{m}^2/\text{г}$. Рентгенофазовый анализ показал однофазность полученных электродных материалов.

Для изучения химической совместимости порошки каждого из вышеуказанных электродных материалов смешивались с порошком твердого электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ в соотношении 1:1 по массе, компактировались для лучшего контакта частиц друг с другом и подвергались термообработкам, характерным для условий формирования электродов: 1100 и 1200°C . После указанных температурных воздействий рентгенофазовый анализ не выявил каких-либо других фаз, кроме исходных материалов.

Для изучения электрохимической активности исследуемых электродных материалов в контакте с электролитом $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ изготавливались симметричные электрохимические ячейки, и в воздушной среде импедансным методом определялась величина поляризационного сопротивления электродов. Электроды представляли собой двухслойные пористые покрытия с функциональным слоем из La_2NiO_4 , Pr_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ или композиции 99,5% (50% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ + 50% SDC) + 0,5% CuO толщиной около 15 мкм. Методические сведения об изготовлении таких электродов приводятся в [1-3]. Слой токового коллектора изготавливался из платины или из композиции 95% $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ + 5% $\text{Bi}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.50}$. Функциональные слои формировались на электролитной подложке при 1100 - 1200°C , а коллекторные – при 1000 - 1050°C . Используемые режимы формирования электродов обеспечили их хорошую адгезию к электролитной подложке и отсутствие напряжений, которые часто

приводят к появлению трещин рассогласования по температурному расширению.

На рисунке 1 представлены результаты определения сопротивления электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, определенного путем экстраполяции высокочастотной части импедансных спектров, для всех исследованных электрохимических ячеек.

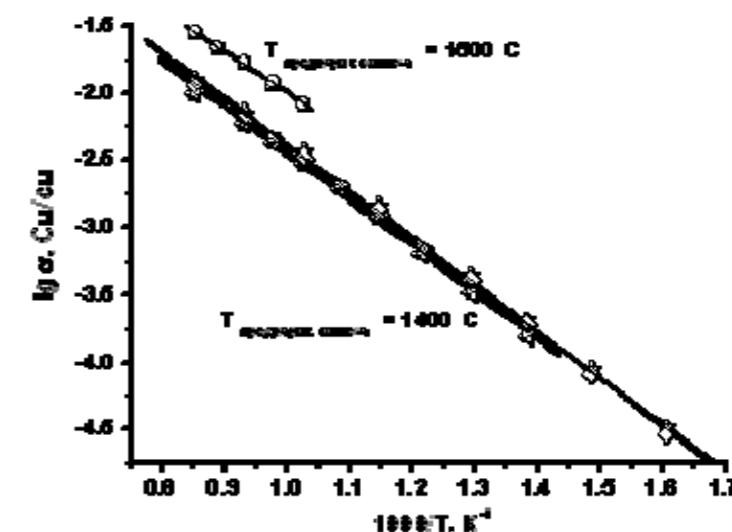


Рисунок 1. Температурные зависимости электропроводности электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, определенные в различных электрохимических ячейках.

Для двух из семи электрохимических ячеек значения электропроводности электролита оказались несколько выше остальных. Это связано с различием в температурах предварительного синтеза образцов электролита $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$. Энергия активации проводимости электролита также несколько отличалась: 58 ± 2 кДж/моль для образцов с более высокой электропроводностью и 66 ± 1 кДж/моль для остальных образцов.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости поляризационного сопротивления изученных электродов (в легенде рисунка указаны материалы функционального слоя и, в скобках, материалы слоя токового коллектора).

Наиболее активными оказались катоды из La_2NiO_4 . Для разных ячеек их поляризационное сопротивление несколько отличалось, но эффективная энергия активации в пределах погрешности одинакова: $107 \dots 109 \pm 2$ кДж/моль. Для сравнения на этом же рисунке приведена температурная зависимость для электрода из этого же материала, но на электролите из $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [4], у которого поляризационное сопротивление несколько ниже, но энергия активации очень близка: 104 ± 2 кДж/моль.

Электроды из Pr_2NiO_4 , $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_4$ и композитного $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ проявили меньшую электрохимическую активность по сравнению с La_2NiO_4 и более высокую энергию активации: $147 \dots 180$ кДж/моль.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.Г. Григоров^{1*}, А.А. Понкратов², Е.Г. Ковалева³,
Л.С. Молочников⁴, Д.П. Степанова³

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Химико-технологический институт УрФУ, Екатеринбург, Россия

⁴Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: grigorov@ihim.uran.ru

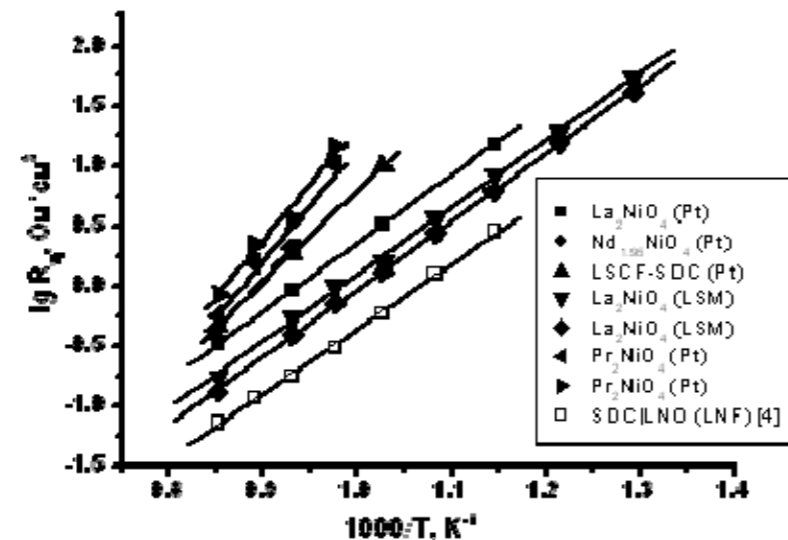


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационного сопротивления оксидных катодов на электролите $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$.

Полученные результаты говорят о перспективности использования смешанных проводников в качестве катодов топливных элементов с твердым электролитом $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$, поскольку уже первые эксперименты показали химическую инертность материала электролита и достаточно высокую электрохимическую активность выбранных электродных материалов. Можно ожидать, что активность электродов удастся повысить путем оптимизации их микроструктуры, использования материалов апатитоподобной структуры для изготовления композитных электродов, а также введения в матрицу электродов каталитически активных добавок.

Работа частично выполнена в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ (Договор № 14.Z50.31.0001). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Кузин Б.Л., Богданович Н.М., Бронин Д.И., Ярославцев И.Ю., Вдовин Г.К., Котов Ю.А., Багазеев А.В., Медведев А.И., Мурзакаев А.М., Тимошенкова О.Р., Штольц А.К. // Электрохимия. 2007. Т. 43. С. 968-977
2. Богданович Н.М., Бронин Д.И., Вдовин Г.К., Ярославцев И.Ю., Кузин Б.Л. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 486-494
3. Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Bogdanovich N., Bronin D.I. // Adv. Sci. Techn. 2014. V. 93. P. 25-30
4. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 48-53.

Интерес к пористому анодному оксиду алюминия (АОА) вызван перспективами применения его в нано- и оптоэлектронике. Методы сканирующей микроскопии позволяют исследовать морфологию пористых оксидов алюминия АОА, полученных в различных условиях [1]. АОА широко используются исследователями УрФУ в качестве перспективных носителей для дизайна композиционных покрытий и гибридных самособранных систем с участием фосфолипидов и ферментов для исследования их электроповерхностных и каталитических свойств [2]. Получение АОА с контролируемыми размерами и узким распределением пор представляется важной задачей.

В представленной авторами работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и сканирующей зондовой микроскопии: сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), исследованы морфологические особенности коммерческой нанопористой мембраны фирмы Whatman Anodisc и высокоорганизованной проницаемой ААО мембраны, полученной при анодном окислении алюминиевой (anodic aluminum oxide – ААО) фольги высокой чистоты синтезированной электрохимическим способом группой проф. Алекса Смирнова в Университете Северной Каролины (США) [3, 4].

Для получения изображений высокого разрешения с помощью РЭМ и СТМ исследуемые поверхности ААО были покрыты золотом методом магнетронного напыления (Desk V HP). На рисунках 1 (РЭМ) и 2 (АСМ) приведены характерные морфологические особенности пор мембраны фирмы Whatman Anodisc с диаметром пор около 200 нм. Вид пор мембраны с покрытием из золота имеет ячеистую структуру, которая в сечении сильно отличается от окружности (рисунок 1). Дополнительно плоская поверхность мембраны Whatman Anodisc без покрытия золотом была исследована с помощью АСМ (рисунок 2). ААО мембраны, синтезированные в Университете Северной Каролины (США) и покрытые золотом, были исследованы с помощью РЭМ и СТМ. На рисунке 3 (РЭМ) хорошо видны каналы монодисперсных пор и их равномерное распределение в объеме. По рисунку 4 (РЭМ) можно судить об отклонении сечения пор от окружности и размера их диаметра от монодисперсности (58 нм). На рисунке 5 (СТМ) хорошо видна

текстура покрытия из золота на поверхности ААО, а также поры диаметром приблизительно 18 нм.

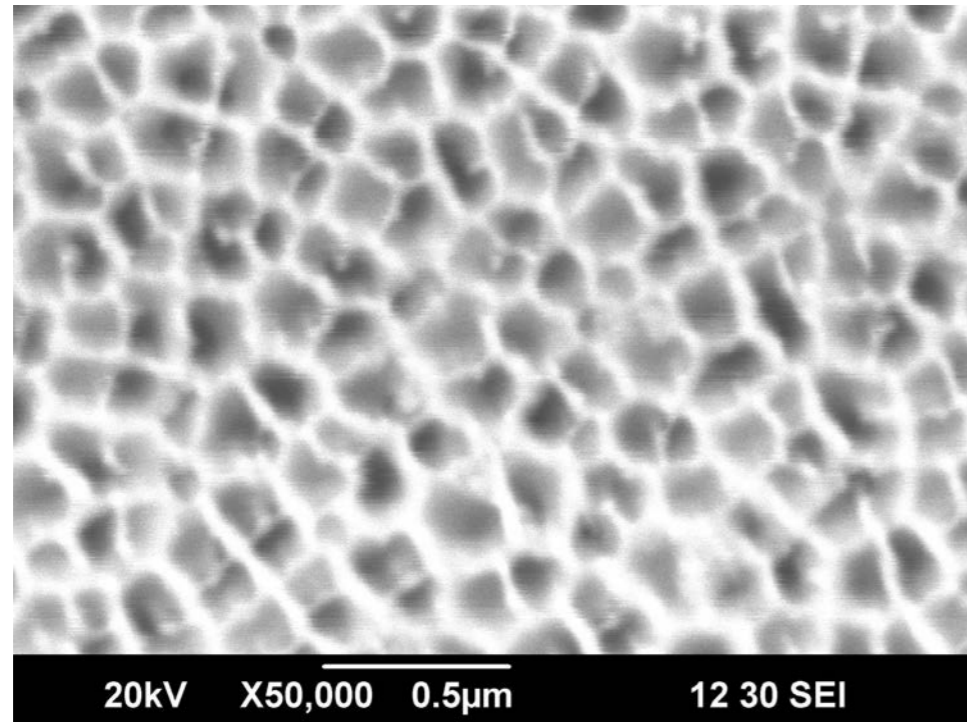


Рисунок 1. Изображение ААО фирмы Whatman Anodisc в плоскости поверхности мембраны. РЭМ JSM 6390LA (JEOL).

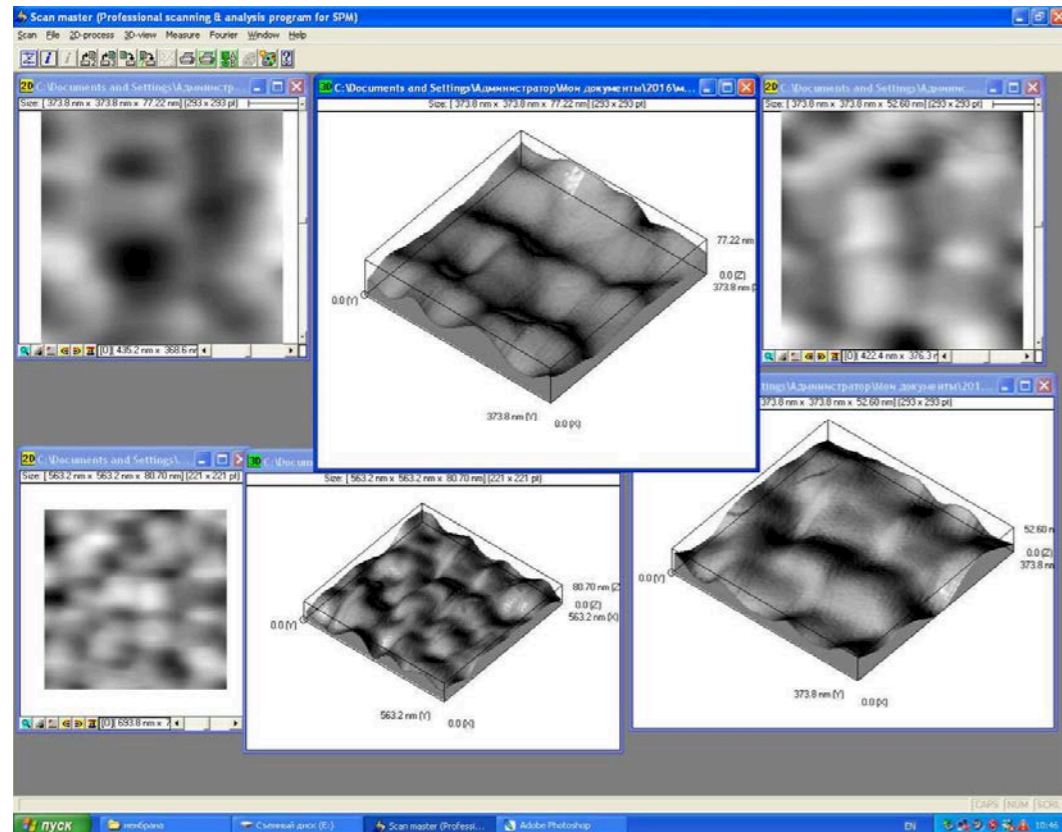


Рисунок 2. Изображение ААО фирмы Whatman Anodisc в плоскости поверхности мембраны. АСМ SMM2000А (МИЭТ).

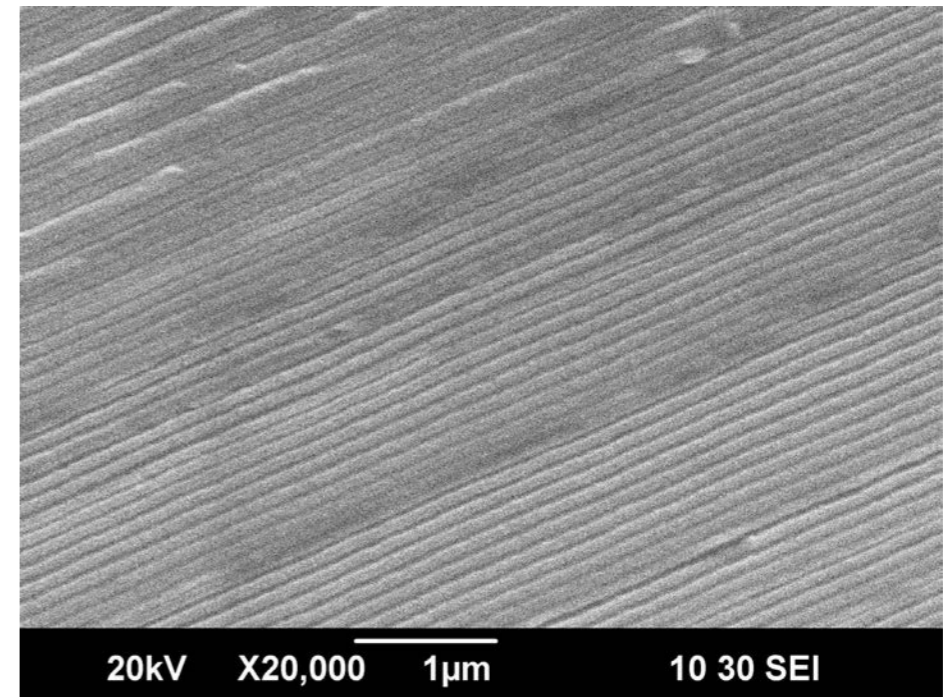


Рисунок 3. Изображение ААО мембраны (Университет Северной Каролины, США) перпендикулярно плоскости поверхности мембраны. РЭМ JSM 6390LA (JEOL).

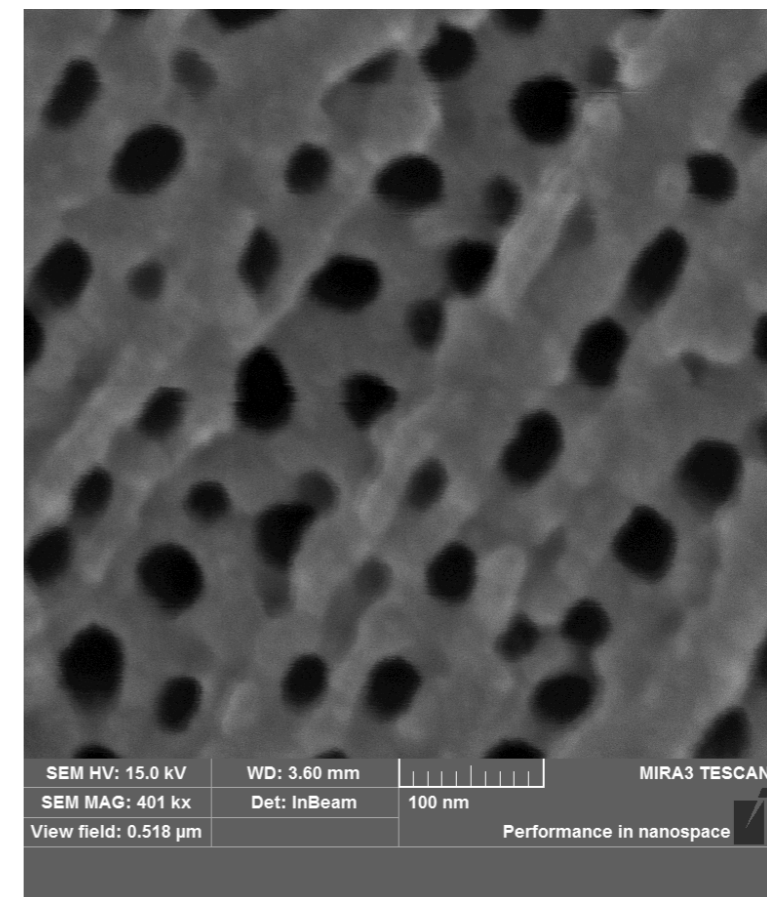


Рисунок 4. Изображение ААО мембраны (Университет Северной Каролины, США) в плоскости поверхности мембраны. РЭМ MIRA (TESCAN).

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИМПЕДАННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА С ДОБАВКОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

С.Д. Гриценко*, В.О. Данилова, М.М. Бурашникова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

*e-mail: stas-gricenko@mail.ru

Одной из причин преждевременной потери емкости свинцово-кислотного аккумулятора, работающего в условиях высокоскоростного заряда и постоянного недозаряда, является сульфатация активной массы отрицательного электрода. Актуальным направлением для решения проблемы необратимой сульфатации является введение добавок углерода в активную массу [1].

Одним из методов оперативной оценки состояния аккумуляторной батареи является спектроскопия электрохимического импеданса.

Поэтому целью данного исследования явилось изучение влияния добавки углерода в активную массу отрицательного электрода свинцово-кислотного аккумулятора методом импедансной спектроскопии.

Объектами исследования являлись пористые отрицательные электроды с различным процентным содержанием углеродной добавки. В качестве добавки использовался углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано» марки НСУ «С» (ТУ ВУ 690654933.001-2011) с основным эффективным размером частиц 5-10 мкм и удельной площадью поверхности 65 м²/г. Содержание добавки составляло 0,5, 1,0 и 1,5 масс.% по отношению к массе свинцового порошка. Отрицательная паста была приготовлена в соответствии с ГОСТом 3.1.105-84 и намазывалась на свинцово-кальциевую решетку. Далее собирался электродный блок, состоящий из одного исследуемого отрицательного электрода и двух положительных электродов. В качестве сепаратора использовался абсорбтивно-стеклянно-матричный сепаратор (Hollingsworth&Vose, США). Электролитом служил раствор серной кислоты (марка «осч», $d=1.28$ г/см³). Циклирование ячеек проводилось гальваностатическим способом. Измерение электрохимического импеданса отрицательного электрода производилось в заряженном и разряженном состояниях на электрохимическом комплексе AUTOLAB PGSTAT302N. Импедансный спектр снимался в заданном спектре частот от 100 кГц до 1 МГц при стационарном потенциале (порядка минус 0,53 В) с амплитудой 5 мВ. Полученные импедансные спектры обрабатывались с помощью программы ZView[®] 3.0a (Scribner Associates, Inc.), которая позволяет проводить подбор эквивалентных схем, а также рассчитывать значения элементов этих схем.

На рисунке 1 представлены кривые Найквиста для отрицательных свинцовых электродов с различным содержанием углеродной добавки в заряженном состоянии на первом (а) и третьем (б) циклах, соответственно. Из

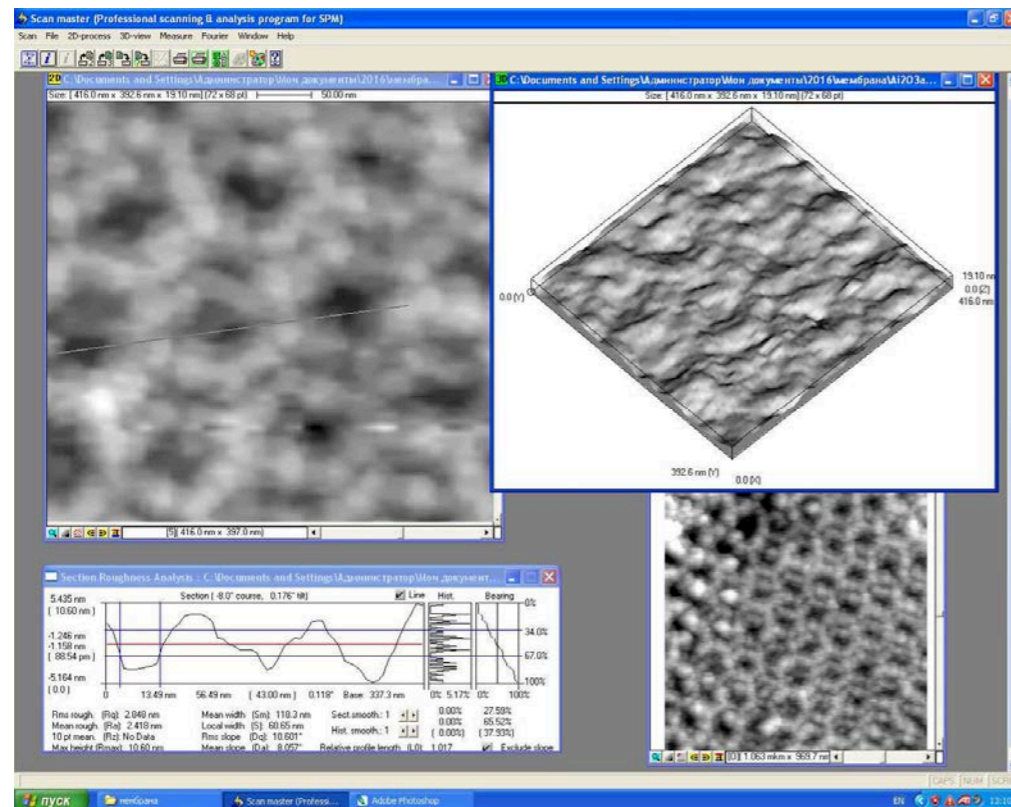


Рисунок 5. Изображение текстуры напыления из золота на ААО мембраны (Университет Северной Каролины, США) в плоскости поверхности мембраны. СТМ СММ2000Т (МИЭТ).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-29-04868 и 14-03-00898.

Список литературы

1. Герасенкова И.В., Андрухович И.М. Морфология пористого анодного оксида алюминия по данным растровой электронной микроскопии // Тезисы докладов XXVI Российской конференции по электронной микроскопии. М.: ИПТМ РАН. В 2 т. Т 2. С. 410-411.
 2. Степанова Д.П., Ковалева Е.Г., Молочников Л.С., Пестов А.В. «Влияние диаметра наноканалов и функционализации их поверхности на электростатические и кислотно-основные свойства проницаемых каталитических мембран на основе анодного оксида алюминия» // Тезисы докладов XXXIII Всероссийского симпозиума молодых ученых по химической кинетике. МГУ, Московская область, Березки, 2015. С. 46.
 3. Юферов Ю.В. Получение оксида алюминия со структурированными нанопорами на техническом алюминии методом электрохимического оксидирования // Тезисы докладов III Международной молодежной научной конференции: Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2016 (16-20 мая 2016 г.) Екатеринбург: УрФУ, 2016. С. 442-443.
- Smirnov, A. I. "Nanotube structures having a surfactant bilayer inner wall coating". United States Patent Number US 7879560, 2011.

полученных данных видно, что годографы включают в себя две дуги. Первая дуга связана с тонкой плотно прилегающей пленкой сульфата свинца, вторая – с вкладом неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода, вследствие неэквипотенциальности поверхности электрода по толщине. Для полученных импедансных спектров была предложена эквивалентная схема, которая изображена на рисунке 2.

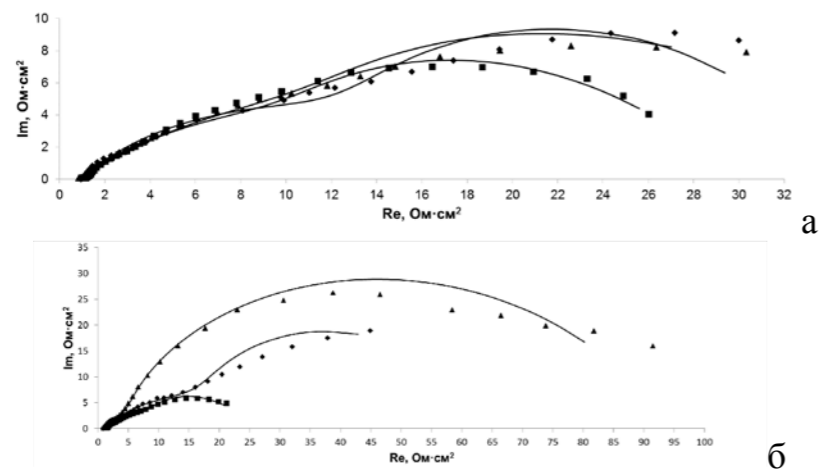


Рисунок 1. Кривые Найквиста для отрицательных электродов в заряженном состоянии на 1-ом (а) и 3-ем (б) циклах с добавкой углерода наноструктурированного НСУ «С», масс. %: 0 (♦), 0.5 (■), 1 (▲). Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии.

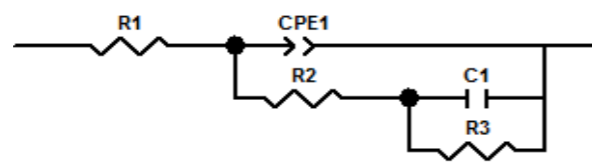


Рисунок 2. Эквивалентная схема, используемая для подгонки импедансных спектров в области частот от 5 кГц до 1мГц, снятых на отрицательном пористом свинцовом электроде в заряженном состоянии при стационарном потенциале в растворе 4.8М H₂SO₄.

Представленная схема подходит для аппроксимации экспериментальных данных в области частот 0.001 – 5000 Гц и включает в себя следующие элементы: R1, параллельно соединенный с ним блок CPE1-R2, и параллельно включенный блок C1-R3. Сопротивление R1 соответствует омическому сопротивлению электролита, блок CPE1-R2 можно интерпретировать как вклад неоднородного возмущения тока на макропористой поверхности электрода, емкость C1 соответствует емкости двойного электрического слоя на границе электрод/электролит, а сопротивление R3 может быть интерпретировано как сопротивление переносу заряда на этой границе.

Расчетные значения элементов приведены в таблице 1. Из полученных данных видно, что степень n в элементе CPE близка к 0.5, т.е. CPE по своему физическому смыслу близок к элементу Варбурга, что говорит о некоторых диффузионных затруднениях электрохимической реакции. Также стоит

отметить, что емкость ДЭС в присутствии добавки увеличивается, следовательно уменьшается толщина сульфатной пленки (сульфат свинца более активно восстанавливается), а сопротивление R3 уменьшается при введении добавки, т.е. уменьшается сопротивление переноса заряда на границе электрод/электролит (уменьшается сопротивление реакции). Сравнивая значения на первых и третьих циклах, можно сделать вывод о том, что в процессе циклирования происходит накопление сульфата свинца.

Таблица 1. Значения элементов эквивалентной схемы, рассчитанные из импедансных спектров, для отрицательных свинцовых электродов с различным содержанием углеродной добавки в заряженном состоянии (на первом и третьем цикле)

Элемент схемы	Содержание углеродной добавки в ОАМ, масс. %						
	0.0		0.5		1.0		
	Значение элементов эквивалентной схемы						
	1-й цикл	3-й цикл	1-й цикл	3-й цикл	1-й цикл	3-й цикл	
R1, Ом·см ²	0.95	0.84	0.79	0.79	1.3	0.70	
CPE1	Y, Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	0.10	0.090	0.14	0.11	0.12	0.12
	n	0.58	0.51	0.54	0.57	0.59	0.59
R2, Ом·см ²	18	28	17	29	26	97	
C1, Ф	2.4	1.7	11	3.2	13	5.9	
R3, Ом·см ²	16	40	3.0	11	8.0	10	

Для разряженного состояния вид годографов меняется, что видно из рисунка 3. Характер зависимостей составляющих импеданса для разряженного состояния может быть объяснен замедленностью как электрохимической реакции, так и процессов кристаллизации сульфата свинца и диффузии соединений свинца в растворе.

Полученные частотные зависимости электродного импеданса наиболее точно аппроксимируются эквивалентной схемой, представленной на рисунке 4. Таким образом, элемент R2 можно отнести к сопротивлению переноса заряда через пленку сульфата свинца, R3 – к сопротивлению кристаллизации сульфата свинца, W1 – к диффузии соединений свинца в растворе. Расчетные значения элементов приведены в таблице 2.

Анализируя полученные значения можно сделать вывод, что W1-T и R3 с введением добавки углерода уменьшаются. Это говорит об увеличении коэффициента диффузии соединений свинца, а также об облегчении процесса кристаллизации сульфата свинца. С увеличением номера цикла также наблюдается рост сопротивления переносу заряда через пленку сульфата свинца.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ДИФFUЗИОННЫХ ЗАДАЧ С ПОДВИЖНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕЙ

А.В. Гунцов*, Н.М. Хлынова

Тюменский индустриальный университет, Тюмень, Россия

e-mail: avgun@mail.ru

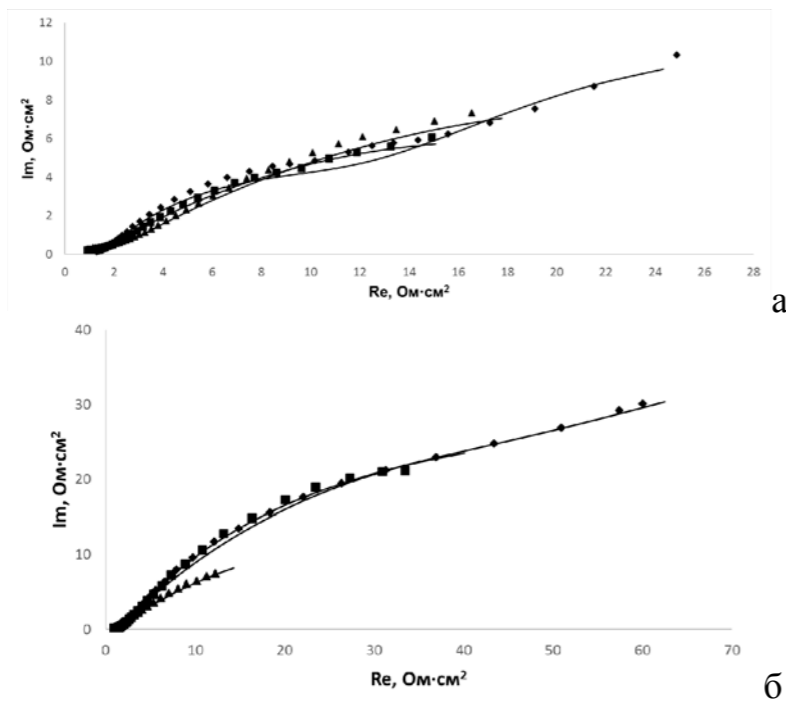


Рисунок 3. Кривые Найквиста для отрицательных электродов в разряженном состоянии на 1-ом (а) и 3-ем (б) циклах с добавкой углерода наноструктурированного НСУ «С», масс. %: 0 (◆), 0.5 (■), 1 (▲). Экспериментальная (маркер) и подгоночная (линия) линии.

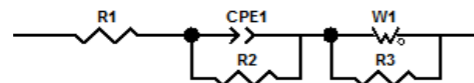


Рисунок 4. Эквивалентная схема, используемая для подгонки импедансных спектров, снятых на отрицательном свинцовом электроде в разряженном состоянии при стационарном потенциале в растворе 4.8 М H₂SO₄.

Таблица 2. Значения элементов эквивалентной схемы, рассчитанные из импедансных спектров, для отрицательных свинцовых электродов с различным содержанием углеродной добавки в разряженном состоянии.

Элемент схемы	Содержание углеродной добавки в ОАМ, масс. %						
	0.0		0.5		1.0		
	Значения элементов эквивалентной схемы						
	1-й цикл	3-й цикл	1-й цикл	3-й цикл	1-й цикл	3-й цикл	
R1, Ом·см ²	1.1	1.0	0.91	0.87	1.1	0.89	
CPE1	Y, Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	1.1	0.51	0.16	0.11	0.14	0.16
	n	0.62	0.60	0.43	0.57	0.41	0.47
R2, Ом·см ²	37	150	33	110	45	60	
W1-R, Ом·с ^{-0.5}	1.8	2.8	7.1	5.9	8.0	4.3	
W1-T	0.080	0.35	0.010	0.010	0.020	0.020	
W1-P	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
R3, Ом·см ²	11	42	0.37	0.56	0.61	0.25	

Список литературы

1. Pavlov D. Lead-acid batteries: science and technology. Elsevier, 2011.

В научных исследованиях по теории и практике электрохимии достаточно важное значение имеют задачи, связанные с анализом процессов роста и растворения осадка на твердых электродах. Вопросы роста осадка относятся к электрокристаллизации, а растворение малых количеств осадка наиболее часто рассматривается при аналитическом определении веществ электрохимическими методами анализа. Вопросы роста и растворения осадка на твердых электродах лежат в основе наиболее чувствительного метода анализа – метода инверсионной вольтамперометрии [1].

Процессы роста и растворения сплошных пленок или зародышей (либо пленки) осадка на твердых электродах представляют собой диффузионные задачи Стефана или диффузионные задачи с подвижной фазовой границей. Решая диффузионные задачи Стефана с граничными условиями характерными для соответствующих электродных процессов получают уравнения вольтамперных кривых. Постановка диффузионной задачи Стефана отличается от постановки обычной электрохимической диффузионной задачи наличием уравнения баланса массы на фазовой границе. Главное отличие заключается в том, что сама фазовая граница изменяет своё положение по заранее неизвестному закону [2].

Например, постановка диффузионной задачи Стефана о растворении диффузионно-невзаимодействующих зародышей осадка, радиуса R имеет вид (в сферической системе координат):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right); \quad (1)$$

$$c[t = 0, r > R(t)] = c_0; \quad (2)$$

$$c(t, r \rightarrow \infty) = c_0; \quad (3)$$

$$-\frac{zFD}{i_0} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} = e^{\beta f \eta} - \frac{c[t, R(t)]}{c_0} e^{-\alpha f \eta}; \quad (4)$$

$$\{c_T - c[t, R(t)]\} \frac{dR}{dt} = D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R(t)}. \quad (5)$$

Условие (4) отражает суть квазиобратимого электродного процесса анодного электрорастворения осадка металла с поверхности индифферентного электрода, а уравнение баланса массы (5) позволяет найти зависимость радиуса зародышей от времени электролиза $R(t)$.

Для процессов роста полусферических зародышей осадка постановка задачи Стефана будет аналогичной (1-5) за исключением условия (4). Катодный квазиобратимый электродный процесс электронакопления зародышей осадка металла описывается уравнением

$$\frac{zFD}{i_0} \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R(t)} = \frac{c[t, R(t)]}{c_0} e^{\alpha f \eta} - e^{-\beta f \eta}. \quad (6)$$

Основные результаты по теории растворения и роста изолированных зародышей осадка приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Растворение изолированных зародышей осадка.

Обратимый электродный процесс	Необратимый электродный процесс
Вольтамперометрия с линейной развёрткой потенциала	
1) Радиус зародыша	
$R(t) = \sqrt{R_0^2 - \frac{2DC_0}{C_T} \left[\frac{\exp(fwt) - 1}{fw} - t \right]}$	$R(t) = R_0 \left\{ 1 - \frac{I_0 [\exp(\beta fwt) - 1]}{3\beta fwQ} \right\}$
2) Уравнение вольтамперной кривой	
$I(t) = 2\pi FDC_0 [\exp(fwt) - 1] R(t)$	$I(t) = I_0 \exp(\beta fwt) R(t)$
3) Ток пика вольтамперограммы	
$I_p = \frac{1}{\sqrt{3}} fwQ$	$I_p = \frac{4}{9} \beta fwQ$
4) Потенциал тока пика	
$E_p = E_r + \frac{1}{2f} \ln \frac{fwC_T R_0^2}{3DC_0}$	$E_p = E_i + \frac{1}{\beta f} \ln \frac{\beta fwQ}{I_0}$
5) Ширина полупика	
$\Delta E = \frac{0.742}{f}$	$\Delta E = \frac{2.01}{\beta f}$
Хроноамперометрия	
1) Радиус зародыша	
$R(t) = \sqrt{R_0^2 - \frac{2DC_0 t}{C_T} [\exp(f\eta) - 1]}$	$R(t) = R_0 - \frac{i_0 t \exp(\beta f \eta)}{nFC_T}$
2) Бросковый ток	
$I(0) = 2\pi FDC_0 R_0 [1 - \exp(f\eta)]$	$I(0) = I_0 \exp(\beta f \eta)$

Из таблицы 1 видно, что в уравнения, характеризующие стадию электрорастворения, входят параметры, которые определяются на стадии электронакопления. Главным из них является величина радиуса зародыша R_0 , который представляет собой или начальное значение радиуса зародыша на стадии электрорастворения или конечное значение радиуса зародыша на стадии электронакопления.

Решение диффузионных задач для электронакопления осадка на поверхности электрода позволяет получить формулы для радиусов зародышей, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2. Рост изолированных зародышей осадка.

Режим электролиза	Обратимый электродный процесс	Необратимый электродный процесс
Потенциостатический ($\eta = \text{const}$)	$R(t) = \sqrt{\frac{2DC_0 t}{C_T} [1 - \exp(-f\eta)]}$	$R(t) = \frac{i_0 t \exp(\alpha f \eta)}{nFC_T}$
Потенциодинамический ($\eta = wt$)	$R(t) = \sqrt{\frac{2DC_0}{C_T} \left[t + \frac{\exp(-fwt) - 1}{fw} \right]}$	$R(t) = \frac{i_0 [\exp(\alpha fwt) - 1]}{nFC_T \alpha fw}$

Из таблиц 1 и 2 можно получить зависимость тока пика I_p вольтамперограммы от параметров стадии электронакопления - концентрации C_0 , времени и потенциала предэлектролиза t и η .

Получены также соответствующие результаты для осадка в виде сплошной тонкой пленки. В работах [3-5] получены экспериментальные данные, которые согласуются с предлагаемыми теоретическими выводами.

Список литературы

1. Гунцов А.В. Основы теории инверсионной вольтамперометрии на твердых электродах. Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – 96 с.
2. Гунцов А.В. Математическое моделирование процессов электронакопления микроколичеств осадка, осложненных химическими реакциями. Тюмень: ТюмГНГУ, 2013. – 80 с.
3. Хлынова Н.М., Чемезова К.С. Анодные пленки в инверсионных электрохимических методах. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2005. – 200 с.
4. Хлынова Н.М., Чемезова К.С. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 1. С. 63–66.
5. Хлынова Н.М., Чемезова К.С. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 8. С. 12–15.

СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТА Pb_2InNbO_6 ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫХ ПРЕКУРСОРОВ

А.А. Гусев^{1*}, И.П. Раевский², В.П. Исупов¹, Р.А. Савко¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: gusev@solid.nsc.ru

Тройные перовскиты относятся к функциональным материалам. Они имеют очень широкую область применения, однако при этом они должны обладать структурой перовскита. Наличие в изделиях второй фазы пироклора резко снижает их рабочие характеристики.

Целью работы является получение однофазного продукта - пьезокерамики Pb_2InNbO_6 со структурой перовскита. Были произведены синтезы тремя разными способами.

Способ 1. Предварительно был получен $InNbO_4$ из оксидов индия и ниобия спеканием без предварительной механической активации. Затем он был смешан с оксидом свинца и проведена механическая активация в течение 10 и 20 минут. Активация проводилась в шаровой планетарно - центробежной мельнице АГО-2 в воздушной атмосфере при ускорении 40 g.

Спекание образцов осуществлялось в печи ПВК-1,4-8 с регулируемой скоростью нагрева. Скорость нагрева образцов до температуры 600°C – 20 градусов в минуту, а с 600°C и выше – 10 градусов в минуту. При всех заданных температурах (от 600°C до 1250°C) образцы отжигались в течение двух часов. Охлаждение образцов проходило вместе с печью после ее выключения.

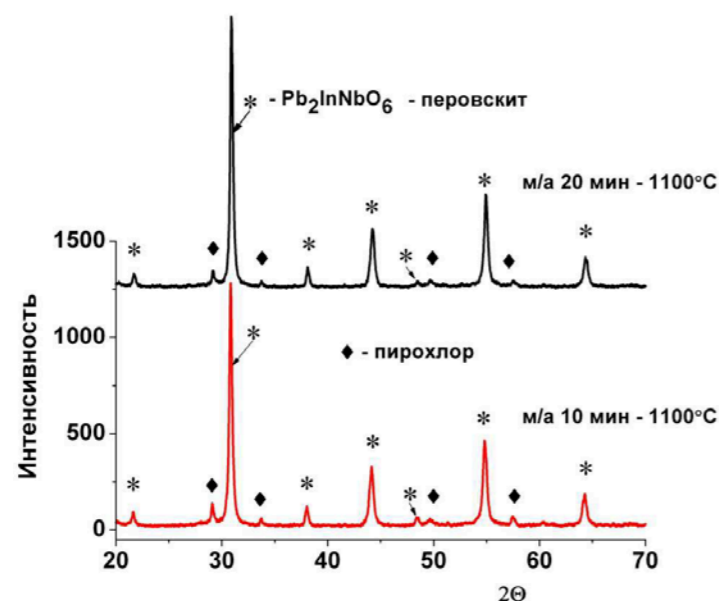


Рисунок 1. Дифрактограммы наиболее плотных образцов.

Как следует из данных рентгенофазового анализа (рисунок 1), получить беспримесную фазу перовскита во всем диапазоне температур спекания не удастся. Наиболее плотные образцы получены при температуре спекания 1100°C. В образце, активированном в течение 10 минут, содержится 8.3% фазы пироклора, а в образце, активированном в течение 20 минут – около 5.6%. При шлифовке образцов количество фазы пироклора не уменьшается.

Как видно из представленных фотографий (рисунок 2), образцы двухфазны. Светлые зерна – это структура перовскита (по данным РФА ее больше), темные кристаллы – структура пироклора.

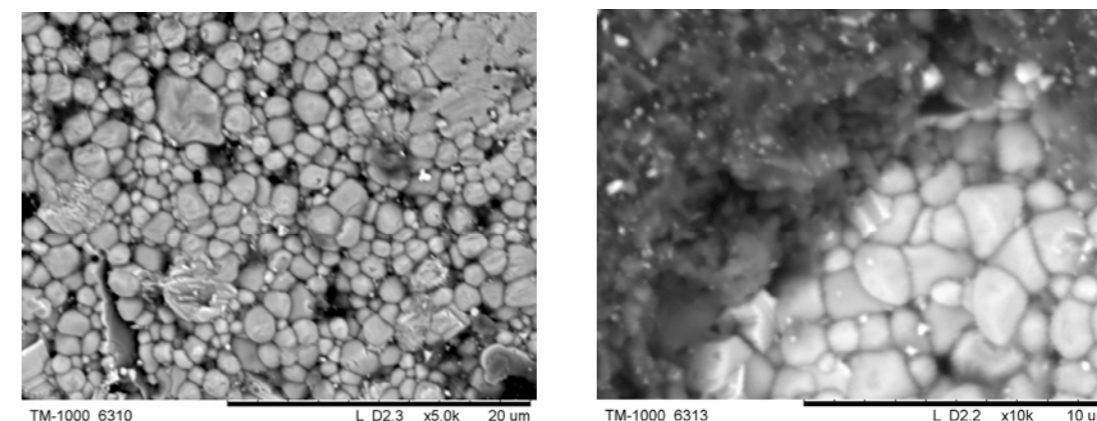


Рисунок 2. Фото образцов, спекенных при температуре 1100°C.

Способ 2. Оксиды индия и ниобия активированы в течение 20 минут. Полученный порошок спрессован в таблетку и подвергнут обжигу при 1100°C в течение 4 часов. Полученный продукт был растерт в ступке, в него был добавлен оксид свинца и смесь была проактивирована в течение 20 минут. Затем были спрессованы и спекены образцы. На дифрактограммах (рисунок 3) видно, что при любой температуре спекания фаза пироклора присутствует, хоть и в небольших количествах.

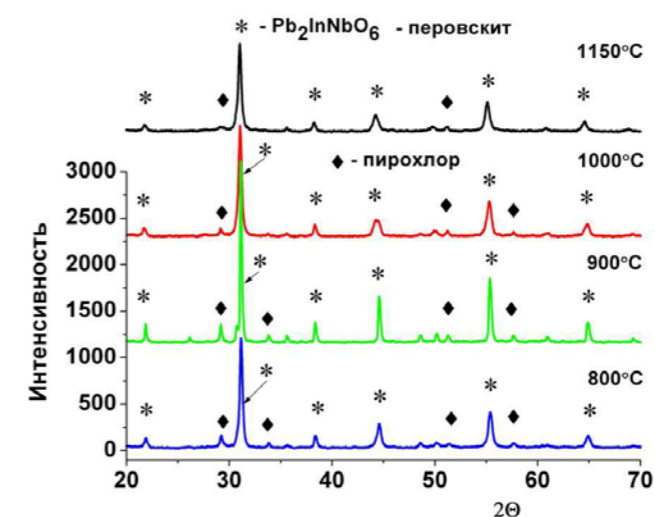


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов после спекания.

По интенсивности пиков фазы пироклора заметно, что во втором способе синтеза, по сравнению с первым способом, фазы пироклора меньше. Можно сделать вывод, что механическая активация прекурсора перед спеканием положительно влияет на конечную структуру синтезируемой керамики, но однофазного перовскита не получается.

Способ 3. При данном способе синтеза были взяты оксиды индия и ниобия, проактивированы в мельнице, затем смешаны в ступке с оксидом свинца, после чего прошла механическая активация всей смеси в течение 10 и 20 минут. Далее проходило спекание образцов.

У образцов, активированных в течение 10 минут, структура перовскита сохраняется при обжиге в интервале температур 900°C – 1100°C (рисунок 4). В этом же интервале температур образцы имеют и максимальную плотность.

Образцы, активированные в течение 20 минут, не имеют чистой перовскитной структуры. Наименьшее количество фазы пироклора содержится в образцах, спеченных при температуре 900°C и 1000°C (рисунок 4). При шлифовании образцов количество фазы пироклора не изменяется.

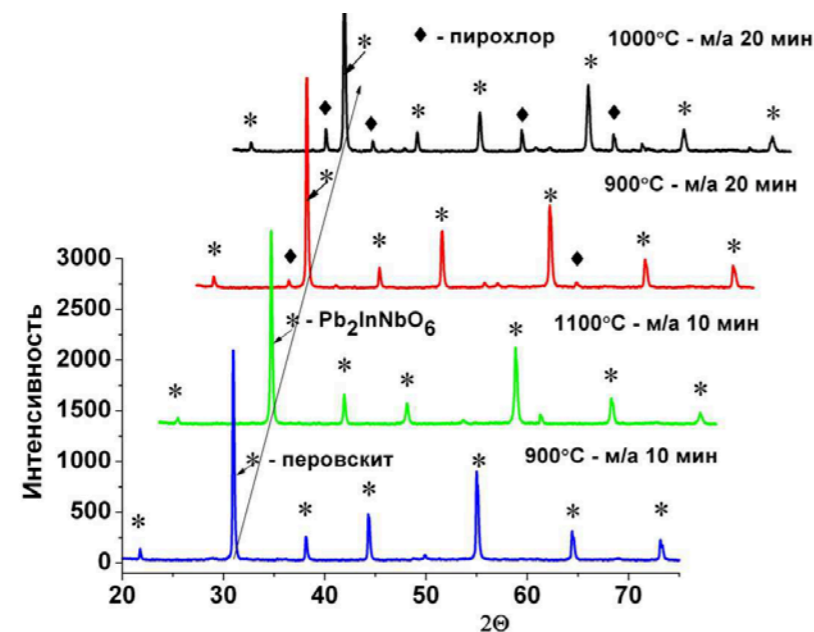
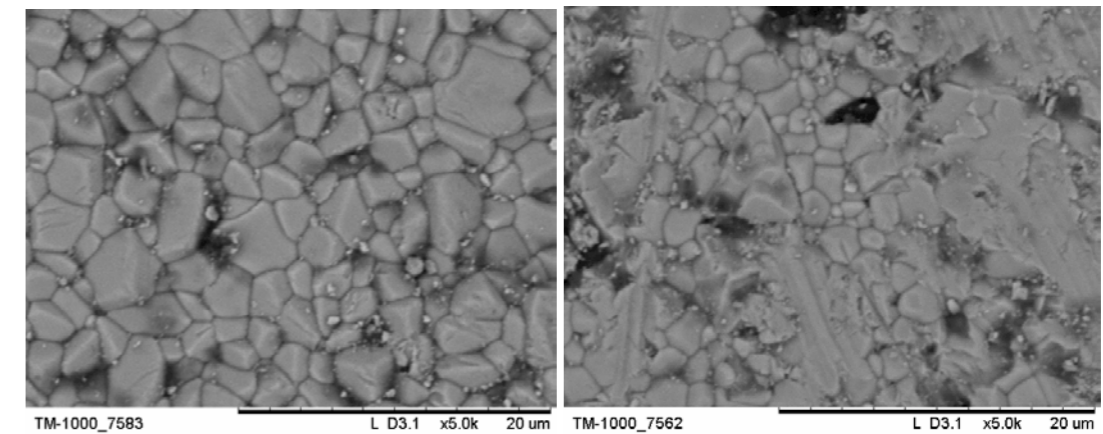


Рисунок 4. Дифрактограммы образцов после спекания.

На фотографиях, представленных на рисунке 5, мы видим подтверждение зависимости получившейся структуры от времени активации, показанных на дифрактограммах (рисунок 4). Образец (рисунок 5а) активирован в течение 10 минут, на фотографии видно чистую структуру перовскита. На рисунке 5б представлен образец, активированный в течение 20 минут. Видно, что в нем присутствуют черные кристаллы фазы пироклора.

В данной работе мы провели синтез пьезокерамики на основе Pb_2InNbO_6 тремя разными способами. Показано, что лучшая структура получается при синтезе из исходных оксидов без их спекания до смешивания со свинцом и со временем механической активации в течение 10 минут.

На рисунке 6 представлены зависимости плотности образцов от температуры спекания. Показано, что наибольшая плотность образцов получена при синтезе пьезокерамики без предварительного спекания прекурсора при 900°C.



а) б)

Рисунок 5. Фотографии образцов: а) – м/а 10 мин; б) – м/а 20 мин.

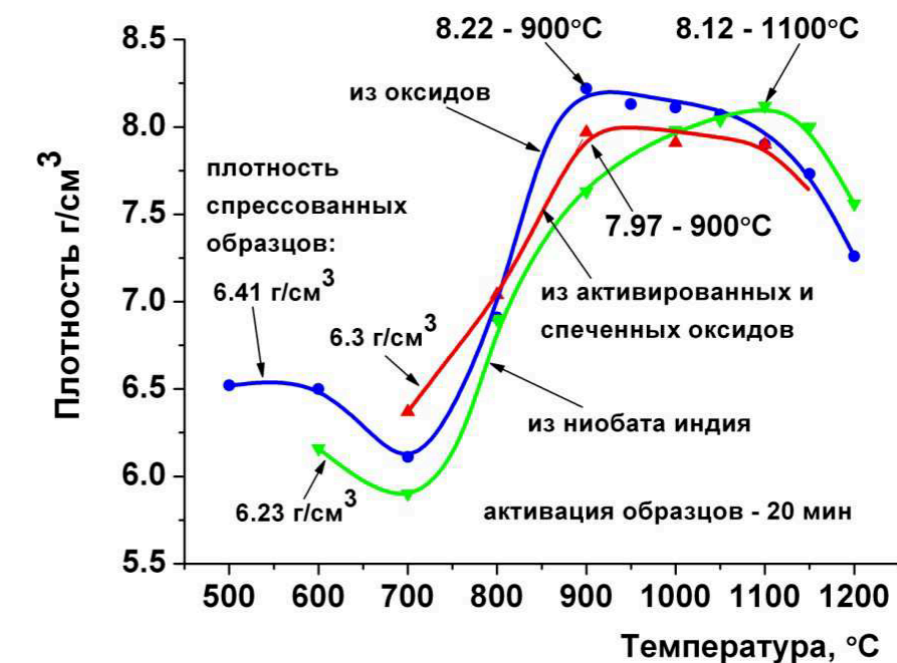


Рисунок 6. Зависимость плотности образцов от температуры спекания.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-00150).

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ИОННАЯ СОЛЬ – КЛИНОПТИЛОЛИТ

О.Н. Дабижа^{1,2*}, Т.П. Патеюк¹

¹Забайкальский институт железнодорожного транспорта, Чита, Россия

²Забайкальский государственный университет, Чита, Россия

*e-mail: dabiga75@mail.ru

Цеолиты хорошо известны как кристаллические диэлектрики и перспективные регулярные пористые матрицы для создания нанокomпозитов [1]. Введение в систему их полостей и пор йода или металлов Ga, In позволяет придавать им определенную электропроводность [1, 2]. Установлено, что проводимость модифицированных цеолитов составляет при 20 °С от 10^{-8} до $8 \cdot 10^{-6}$ Ом⁻¹см⁻¹ и имеет ионный характер [3, 4]. Однако такая величина недостаточна для их использования в качестве твердых электролитов [5]. Введение соли в пористую матрицу может приводить к принципиально новым свойствам композита, благодаря размерному эффекту и эффекту «гость-хозяин» [6]. Кроме того, перспективным методом синтеза новых материалов на основе высококремнеземных цеолитов с заранее заданными свойствами является твердофазное механическое смешение [7]. В этой связи, модификация ионной солью наноразмерного каркаса клиноптилолита совместно с механоактивацией - количественным накоплением дефектов в структуре, возможно, позволит получить композиционный материал с улучшенной проводимостью.

Цель настоящей работы: изучить электрические свойства механохимически модифицированных гидрофосфатами натрия и аммония природных цеолитов.

Объектами исследования выбраны механокомпози́ты на основе цеолитсодержащих пород Холинского (X) и Шивыртуйского (Ш) месторождений Забайкальского края [8] и гидрофосфата аммония (натрия). Предметом исследования является электропроводность механокомпози́тов «гидрофосфат аммония (натрия) – клиноптилолит». Радиусы катионов Na⁺ и NH₄⁺ составляют 0,098 и 0,143 нм, соответственно, что меньше диаметра входных окон в полости клиноптилолита (0,4 нм). Следовательно, они могут активно участвовать в переносе заряда наряду с молекулами воды.

Механокомпози́ты гидрофосфат аммония (натрия)–природный цеолит получали в виброистирателе в течение 5 и 10 минут из воздушно-сухой смеси высокодисперсной фракции цеолитсодержащей породы ($r \leq 0,5$ мм) и гидрофосфата аммония в соотношении 1:1 мас. ч.

Электрические измерения проводили на таблетированных образцах диаметром 10 мм и толщиной 3-4 мм, полученных на прессе МС-500 при 25 °С и давлении 1688-1818 кг/см². Объемное сопротивление исследуемых образцов определяли тераомметром Е6-13А, в режиме постоянного тока с рабочим напряжением 100 В в температурном интервале от 25 до 100 °С.

На рисунках 1 и 2 представлены данные удельной электропроводности таблетированных механокомпози́тов с указанием катиона (Na⁺ или NH₄⁺), месторождения цеолитсодержащей породы (X и Ш) и длительности совместной механоактивации исходных компонентов (5 и 10).

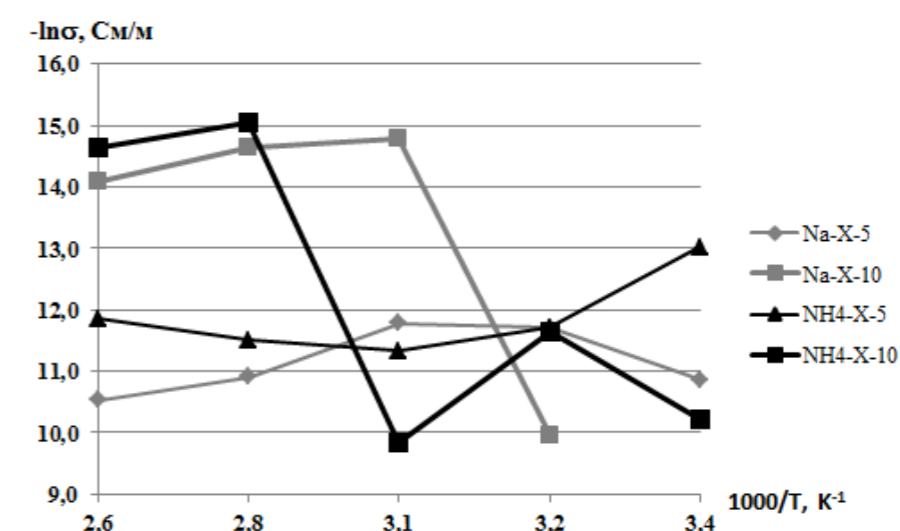


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной проводимости пресованных поликристаллических таблеток на основе цеолитсодержащей породы Холинского месторождения и ионных солей Na₂HPO₄; (NH₄)₂HPO₄.

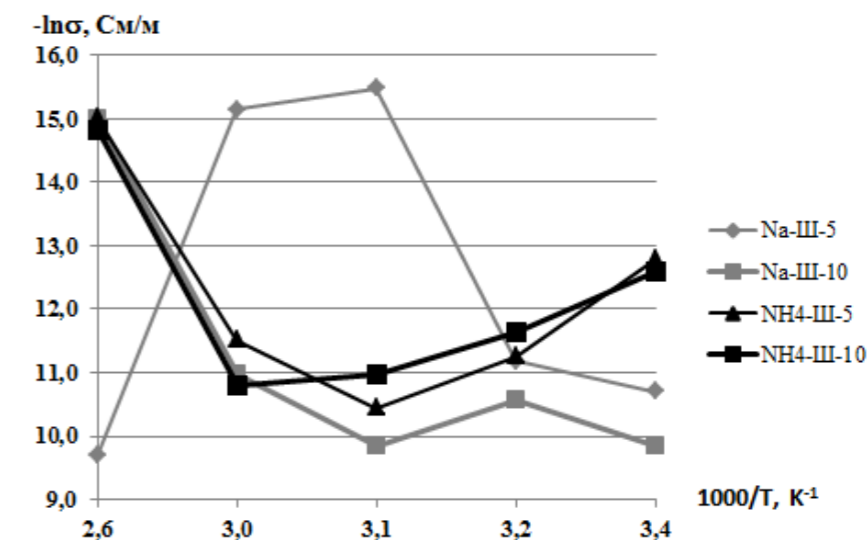


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной проводимости пресованных поликристаллических таблеток на основе цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения и ионных солей Na₂HPO₄; (NH₄)₂HPO₄.

Обнаружено, что температурные зависимости удельной проводимости образцов имеют, как правило, немонотонный характер. При этом величина удельной проводимости образцов колеблется от $1,89 \cdot 10^{-7}$ (Na-III-5 при 50 °С) до $5,32 \cdot 10^{-5}$ См/м (Na-III-10 при 45 °С). Проведенные исследования позволили

заклучить, что подбором ионной соли, времени механоактивации и типа природного цеолита можно получить механокомпозит с улучшенными электрофизическими свойствами.

Список литературы

1. Трифонов С.В., Ванин А.И., Вейсман В.Л., Ганго С.Е., Кондратьева М.Н., Соловьев В.Г. // Нанотехника. 2011. № 2. С. 78-82.
2. Астапова Е.С., Радомская В.И., Агапцова О.А., Коробицына Л.Л., Ланкин С.В., Моисеенко В.Г. // Доклады Академии Наук. 2007. Т. 417. № 4. С. 471-475.
3. Šály V., Reháková M., Sopková A., Ďurkovič // Chem. Papers. 1994. V. 48. N 4. P. 236-241.
4. Ланкин С.В. // Физика: Фундаментальные и прикладные исследования, образование: матер. Всерос. молодеж. науч. конф. Благовещенск: Амур. гос. ун-т, 2014. С. 91-94.
5. Уваров Н.В. Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
6. Гордеева Л.Г. Композитные материалы «соль в пористой матрице»: дизайн адсорбентов с заданными свойствами: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2013. – 347 с.
7. Павлов С.С. Исследование структуры и электрофизических свойств наносистем на основе высококремнеземных цеолитов и переходных металлов Ni, Mo, W при механоактивации: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Иркутск, 2013. – 16 с.
8. Дабижва О.Н., Дербенева Т.В., Хатькова А.Н., Филенко Р.А., Патеев Т.П. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 2. С. 193-201.

УДК 544.6.018

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН В РЕЖИМЕ РАБОТЫ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Н.А. Данилов^{1,2*}, Ю.Г. Лягаева¹, Г.К. Вдовин¹,
Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин^{1,2}, П. Циакарас^{1,2,3}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Университет Фессалии, Волос, Греция
*e-mail: nickdanilov7@gmail.com

Твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) представляют собой класс устройств, способных преобразовывать химическую энергию в электрическую с минимальными выбросами и высокой эффективностью [1]. Огромный интерес к ТОТЭ-Н⁺ обусловлен термодинамическими причинами, которые заключаются в возможности достижения более высоких значений напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) по сравнению с НРЦ ТОТЭ на основе традиционных (кислородионных) электролитов [2]. Помимо этого протонные электролиты обладают более высокой ионной проводимостью, а также более низкой энергией активации [3]. Это позволяет эффективно использовать ТОТЭ-Н⁺ в среднетемпературном интервале.

В настоящее время интенсивные исследования в данной области привели к созданию лабораторных прототипов устройств, обладающих выдающимися электрохимическими характеристиками и удовлетворяющих таким образом концепции развития топливных элементов второго и третьего поколения [4].

Несмотря на применение электрохимически активных электродных систем и высокопроводящих тонкопленочных электролитов, реальные характеристики ТОТЭ-Н⁺ могут быть недостаточно высокими из-за наличия электронного транспорта в электролитных мембранах, характерного для всех известных протонпроводящих материалов [5]. Паразитный электронный ток, возникающий в мембране в условиях работы топливного элемента, может приводить к уменьшению не только мощности и значений НРЦ, но также эффективности работы (КПД) устройств из-за неэлектрохимического окисления топлива. Например, термодинамические значения НРЦ для топливной ячейки типа *вл. Н₂, анод|электролит|катод, вл. воздух* составляют 1.151 и 1.135 В при 600 и 700 °С соответственно (относительная влажность воздуха и водорода составляет 2%). На практике, НРЦ ячеек значительно ниже и, как правило, не превышают 0.80, 0.90, 1.06 и 1.13 В при 600 °С в случае применения протонпроводящих материалов на основе Ва₂Ип₂О₅, LaNbO₄, ВаZrO₃ и ВаСеО₃ [5]. Стоит отметить, что более низкие НРЦ по сравнению с термодинамическими значениями могут быть обусловлены не только электронной проводимостью электролита, но и негерметичностью ячейки, а также использованием неактивных электродов. Однако детали исследований,

традиционно используемых для аттестации ТОТЭ-Н⁺, не позволяют разделить эти факторы и выявить силу их влияния. Поэтому цель настоящей работы заключалась в установлении влияния электролитических свойств протонпроводящего электролита на характеристики топливного элемента. В качестве объекта исследования был выбран материал состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ}, который обладает высокой ионной проводимостью, а также приемлемыми термическими и стабилизационными характеристиками [6]. Изучение его транспортных свойств выполнено с использованием стандартных вольт-амперных измерений, совмещенных с осциллографическим и модифицированным ЭДС методами исследований.

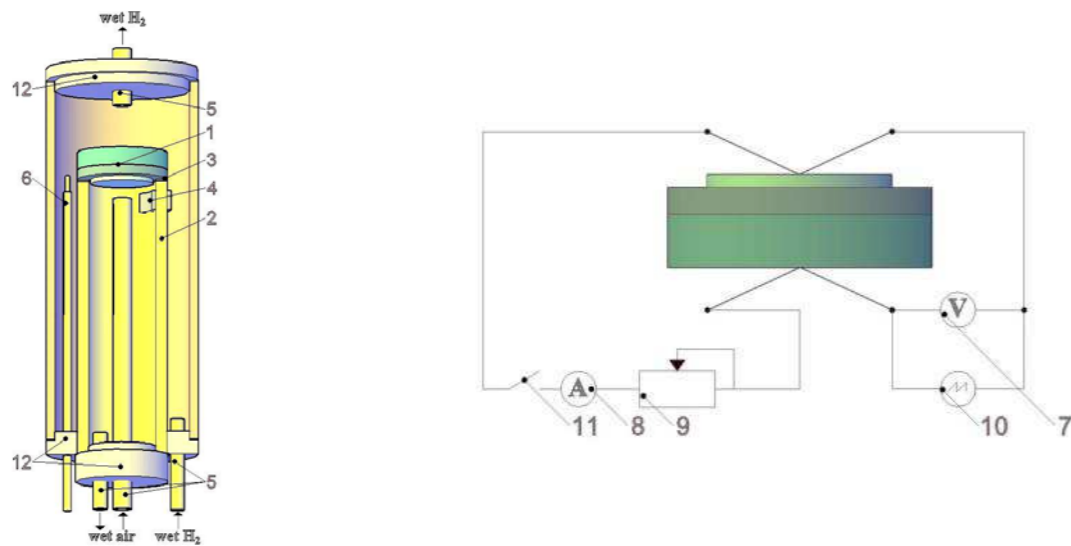


Рисунок 1. Принципиальная схема используемой электрохимической ячейки: 1 – единичная ячейка ТОЭ-Н⁺, 2 – трубка из YSZ, 3 – стеклогерметик, 4 – электрохимический сенсор, 5 – газоподводящие трубки, 6 – термопара, 7 и 8 – комбинированные приборы, функционирующие в режимах вольтметра и амперметра, 9 – магазин сопротивлений, 10 – осциллограф, 11 – ключ, 12 – фторопластовые пробки.

Аттестация ТОТЭ-Н⁺ была проведена согласно схеме, приведенной на рисунке 1. Единичный элемент Ni-BCZD|BCZD|YBCZ (где BCZD = BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-δ}, YBCZ = YBaCo_{3.5}Zn_{0.5}O_{7+δ}) был получен методом совместной прокатки пленок, детали которого описаны в работе [7]. Толщина электролита составляла ~20 мкм. Этот элемент был приклеен к трубке из YSZ, на которой также находился электрохимический сенсор, позволяющий контролировать состав топливной смеси относительно воздушной атмосферы. Электрохимическая ячейка имела соответствующую электрическую схему для проведения вольт-амперных (получение массива данных U÷I), осциллографических (разделение вкладов омического и поляризационного сопротивлений) и ЭДС (определение чисел переноса ионов с учетом поляризации электродов) исследований; их характерные кривые представлены на рисунках 2 и 3.

На основе этих данных определены такие параметры, как поляризационное сопротивление электродов и омическое сопротивление электролита, электронное сопротивление электролита, средние числа переноса ионов и температурная зависимость общей и ионной проводимости электролита.

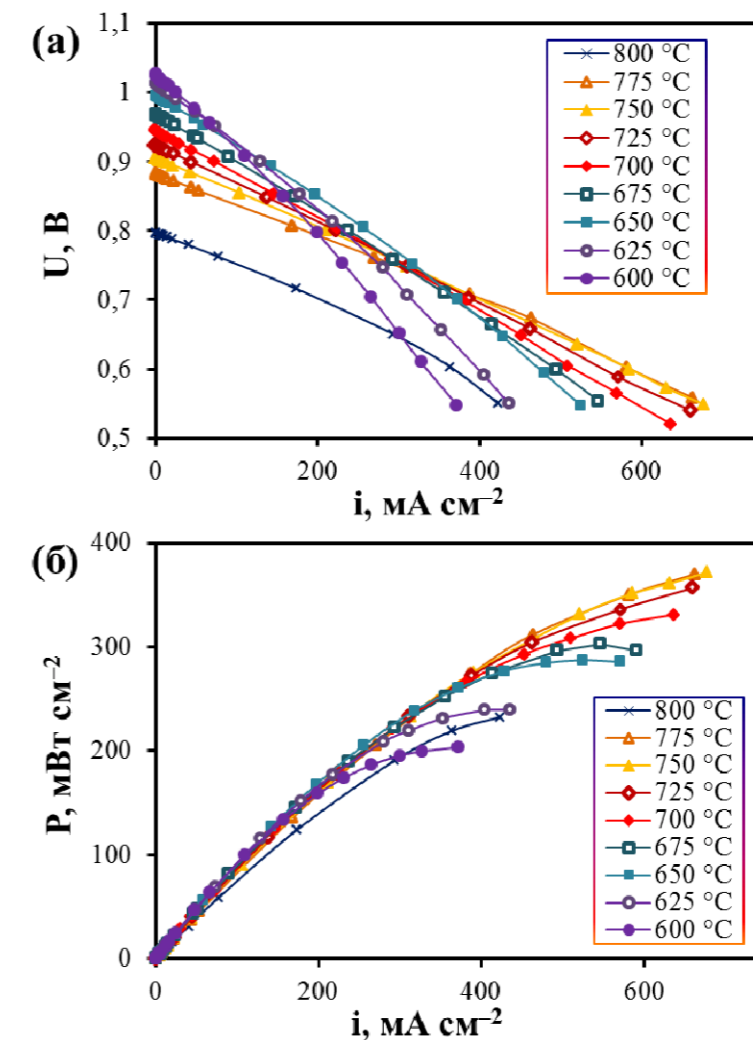


Рисунок 2. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики ТОТЭ-Н⁺ на основе BCZD электролита.

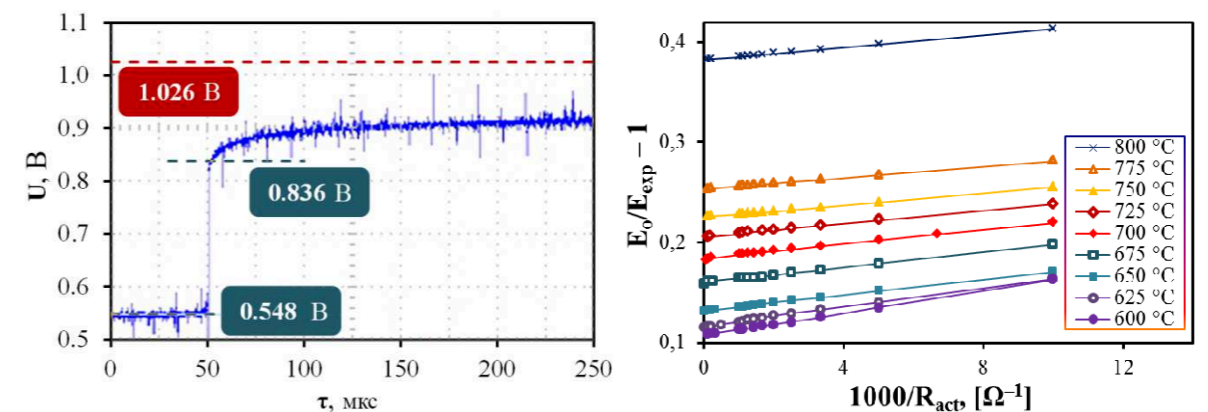


Рисунок 3. Осциллографическая кривая напряжения при прерывании тока при 600 °C (слева) и характерные зависимости для оценки электронного сопротивления тонкослойного BCZD электролита (справа).

Методика определения вышеперечисленных параметров была следующая. После достижения стационарного состояния при температуре измерения проводили регистрацию величин термодинамического напряжения (E_0), потенциала сенсора (E_{sens}) и экспериментального напряжения на исследуемом элементе (E_{exp}). На основе близких значений E_0 и E_{exp} делали заключение о хорошей герметичности системы и отсутствии химического окисления топлива. После этого снимали вольт-амперные характеристики, изменяя нагрузку во внешней цепи с помощью магазина сопротивлений (R_{act}). Данный метод, предложенный Гореловым [8], позволил графическим способом рассчитать электронное сопротивление электролита (R_e) в режиме работы топливного элемента по следующему уравнению: $E_0 \cdot E^{-1} - 1 = (R_i + R_p) \cdot R_e^{-1} + (R_i + R_p) \cdot R_{act}^{-1}$. При напряжении на ячейке ~ 550 – 600 мВ проводили прерывание тока и с помощью осциллографа определяли омическое падение напряжения на электролите (ΔU) и суммарную поляризацию электродов (η). Затем эти величины пересчитывали в общее сопротивление электролита (R_{ohm}) и поляризационное сопротивление электродов (R_p). Зная R_{ohm} и R_e , рассчитывали числа переноса ионов по формуле: $t_{ion,av.} = 1 - R_{ohm} \cdot R_e^{-1}$. Поскольку числа переноса ионов были определены в условиях большого перепада парциальных давлений кислорода и водорода, они должны рассматриваться в качестве неких усредненных величин, которые обозначены индексом av. (average). На последнем этапе оценивали общую и ионную проводимость электролита, учитывая параметры толщины электролита и площади активной поверхности электродов. Температурные зависимости средних ионных чисел переноса и проводимости показаны на рисунке 4.

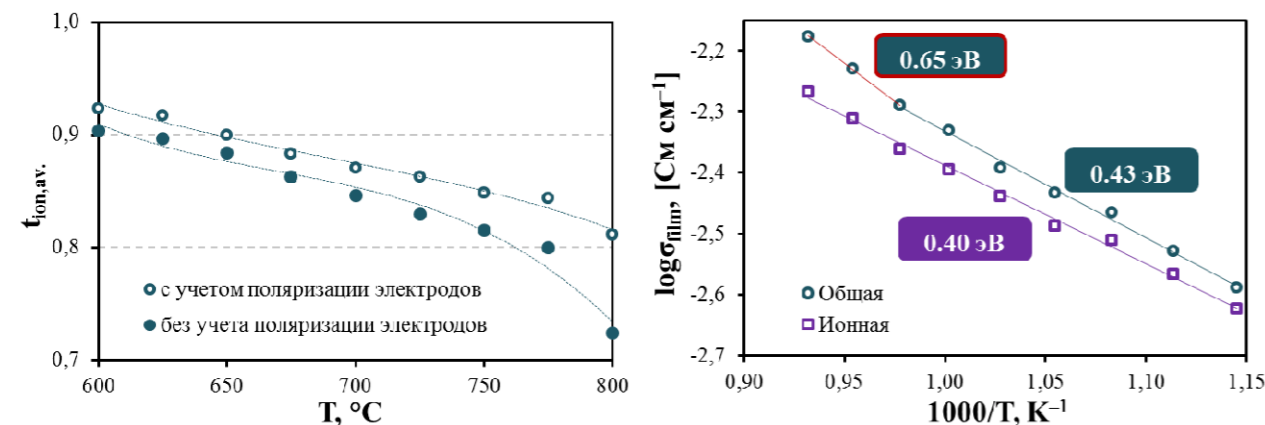


Рисунок 4. Средние числа переноса ионов (слева) и общая и ионная проводимости пленочного электролита.

Анализ полученных данных позволил установить, что при увеличении температуры происходит повышение дырочной проводимости электролита, которое отрицательно влияет не только на величины НРЦ, но и на поляризацию электродов (она резко возрастает при 800 °C). В заключении работы были предложены и обсуждены стратегии улучшения характеристик ТОТЭ-Н⁺ за счет уменьшения вклада дырочной проводимости электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-19-00104).

Список литературы

1. Fabbri E., Bi L., Pergolesi D., Traversa E. // *Adv. Mater.* 2012. V. 24. P. 195–208.
2. Tsiakaras P., Demin A. // *J. Power Sources.* 2001. V. 102. P. 210–217.
3. Kreuer K.D. // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2003. V. 33. P. 333–359.
4. Gao Z., V. Mogni L., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. // *Energy Environ. Sci.* 2016. V. 9. P. 1602–1644.
5. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. P. 73222–73268.
6. Lyagaeva J., Danilov N., Vdovin G., Bu J., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 15390–15399.
7. Medvedev D., Lyagaeva J., Vdovin G., Beresnev S., Demin A., Tsiakaras P. // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 210. P. 681–688.
8. Gorelov V.P. // *Electrokhimiya.* 1988. V. 24. P. 1380–1381.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТРОЙСТВ НА ТВЕРДООКСИДНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

А.К. Демин^{1,2*}, Е.В. Горбова¹, Д.А. Медведев^{1,2}, П. Циакарас^{1,2,3}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, Volos, Greece

*a.demin@ihte.uran.ru

В последнее время большое внимание исследователей уделяется устройствам на протонных электролитах, в частности, топливным элементам и электролизерам. Ранее было показано, что ТОТЭ на протонных электролитах (ТОТЭ-Н) имеют более высокий КПД по сравнению с ТОТЭ на кислород-ионных электролитах (ТОТЭ-О) [1]. Были разработаны модели ТОТЭ-Н и ТОТЭ-О [2], в рамках которых были получены распределения ЭДС и плотностей тока вдоль ТОТЭ. Было показано, что распределение этих параметров в ТОТЭ-О практически не зависит от способа подачи реагентов (прямотоком или противотоком), в то время как в ТОТЭ-Н эти распределения сильно зависят от способа подачи реагентов. Эти результаты были получены в предположении независимости протонной проводимости электролита от влажности. Однако в реальных условиях такая зависимость существует и ее надо принимать во внимание. Знание распределения плотности тока исключительно важно для практики, так как оно определяет распределения плотности тепловыделения в ТОТЭ. Эти проблемы касаются и твердооксидных электролизеров на протонных электролитах (ТОЭ-Н), модели которых рассмотрены в [3].

В настоящей работе рассмотрено влияние уровня влажности реагентов (водорода и воздуха), подаваемых в ТОТЭ-Н, на распределение различных параметров и на характеристики этих устройств в целом. Принято, что зависимость протонной проводимости от парциального давления водяного пара имеет вид $\sigma_H \sim (p_{H_2O})^{0.5}$. Принято, что сопротивление 1 см^2 электролита при $p_{H_2O} = 1$ равно $1 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ а электроды идеально неполяризуемы. Принято, что газовые каналы узкие и длинные, что позволяет пренебречь влиянием нормальной встречной диффузии. Результаты показаны для относительной длины канала; выходное напряжение $0,7 \text{ В}$, $T=600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Распределения ЭДС вдоль ТОТЭ зависят как от типа электролита, так и от способа подачи реагентов - прямотоком или противотоком (рисунок 1а). Далее приведены результаты для ТОТЭ-Н для случая подачи реагентов прямотоком; пунктиром показаны результаты для ТОТЭ-О. При увеличении влажности как топлива, так и окислителя, значение ЭДС уменьшается (рисунок 1б). Несмотря на это плотность тока увеличивается (рисунок 2а), что связано с более значительным ростом эффективной проводимости электролита (рисунок 2б). Последнее объясняется более высоким значением p_{H_2O} на аноде и катоде за счет увлажнения реагентов (рисунок 3а). Увеличение влажности топлива приводит к более

значительному росту удельной мощности ТОТЭ-Н, чем увеличение влажности воздуха (рисунок 3б).

Вывод. Увлажнение реагентов, не являющееся сложной технической задачей, может привести к значительному улучшению характеристик ТОТЭ-Н.

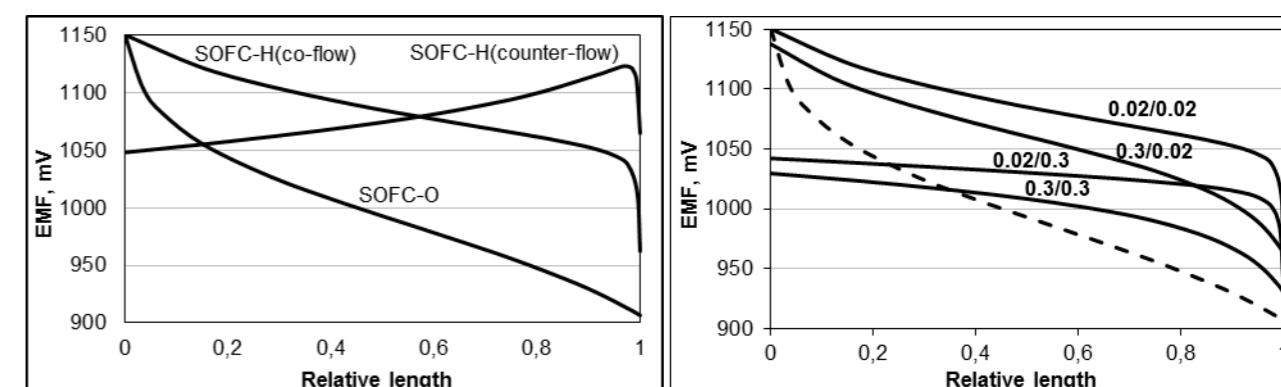


Рисунок 1. Распределение ЭДС вдоль ТОТЭ (а); вдоль ТОТЭ-Н при подаче реагентов прямотоком (б), числа над линиями: $p_{H_2O}(\text{an., in})/p_{H_2O}(\text{cat., in})$.

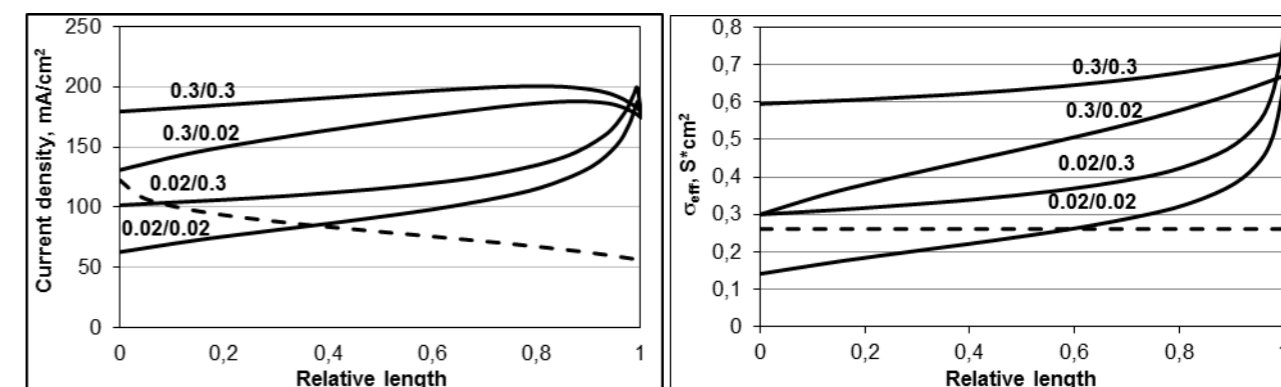


Рисунок 2. Распределение плотности тока (а) и эффективной проводимости электролита (б) в ТОТЭ-Н при подаче реагентов прямотоком.

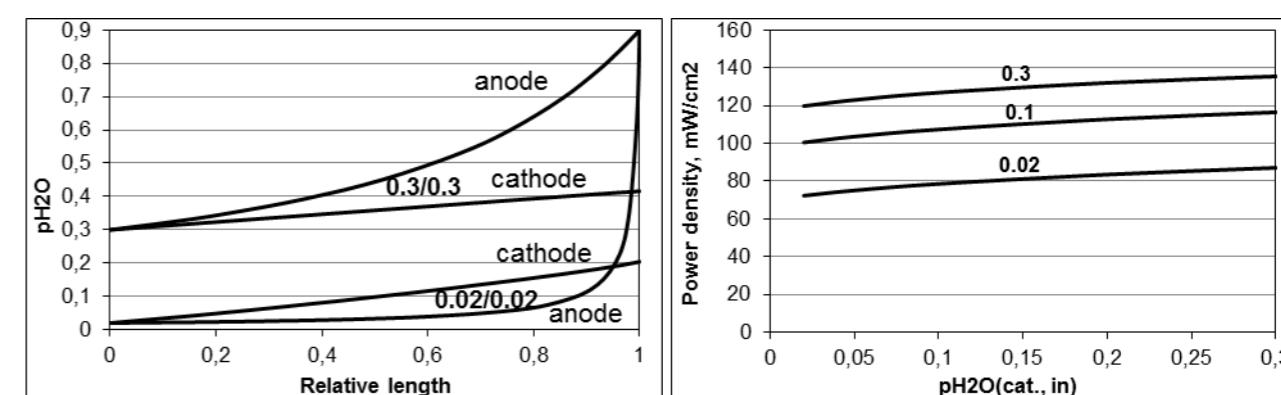


Рисунок 3. Распределение p_{H_2O} на аноде и катоде ТОТЭ-Н (а). Зависимость средней плотности мощности от влажности (б); числа над линиями: $p_{H_2O}(\text{an., in})$.

Работа выполнена в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ (Договор № 14.Z50.31.0001).

Список литературы

1. Demin A., Tsiakaras P. // Int. J. Hydr. Energy. 2001. V. 26. P. 1103–1108.
2. Demin A., Tsiakaras P., Gorbova E., Hramova S. // J. Power Sources. 2004. V. 131. P. 231–236.
3. Demin A., Gorbova E., Tsiakaras P. // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 205–211.

УДК 536.22

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ТРИФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ FLiNaK

В.Н. Докутович*, И.В. Корзун, В.А. Кочедыков, В.А. Хохлов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: V.Dokutovich@ihite.uran.ru

Изучены термохимические и теплофизические свойства расплавленных смесей трифторида празеодима в эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия: 0.465LiF-0.115NaF-0.42KF (FLiNaK), следующих составов: 0.94 FLiNaK – 0.06 PrF₃, 0.88 FLiNaK – 0.12 PrF₃, 0.82 FLiNaK – 0.18 PrF₃.

Смесь (FLiNaK) была приготовлена сплавлением фторидов лития, натрия и гидрофторида калия в стеклоуглеродной пробирке. Смеси FLiNaK с фторидом празеодима готовили, сплавления компоненты в нужных количествах. После охлаждения их хранили в боксе в инертной атмосфере сухого азота, где с ними проводили необходимые предэкспериментальные операции (взвешивание, загрузку в измерительные приборы и т.п.). Отсутствие в расплаве следов влаги и возможных продуктов гидролиза контролировали регистрацией их ИК-спектров (рисунок 1).

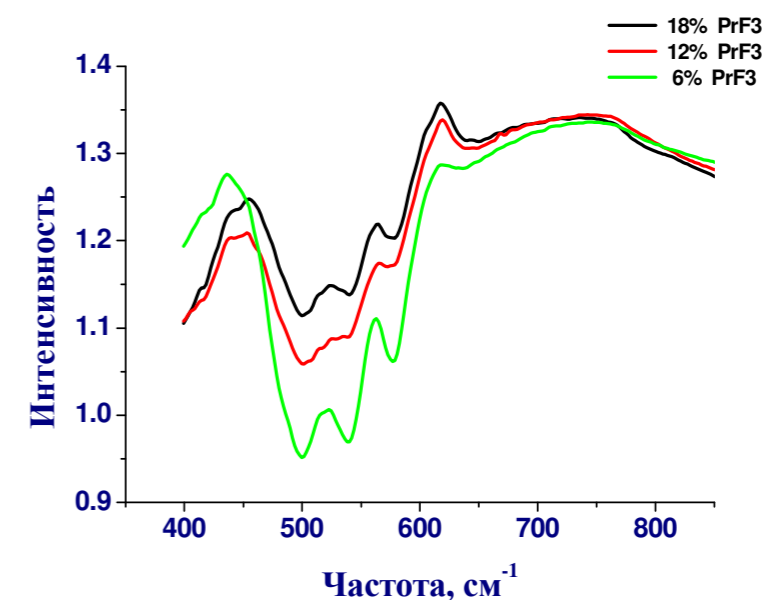


Рисунок 1. ИК - спектры охлажденных растворов трифторида празеодима в эвтектической смеси LiF-NaF-KF при комнатной температуре.

В спектрах (рисунок 1) всех изученных образцов, кроме несколько смещенных колебательных полос, свойственных поликристаллической эвтектической смеси фторидов лития, натрия и калия (419; 472 и 712 см⁻¹) и локализованному в матрице инертного газа трифториду празеодима (458 и 526 см⁻¹), наблюдалась явно выраженная полоса при 618 см⁻¹, которая вероятнее всего, может быть связана с образованием комплексных ионов PrF_n⁽ⁿ⁻³⁾⁻.

С помощью синхронного термoанализатора STA 449 C Jupiter были найдены температуры солидуса и ликвидуса, теплоемкость, а также изучены термическая стойкость и «испаряемость» расплавов FLiNaK-PrF₃ указанных выше композиций. На рисунке 2 в качестве примера приведены температурные зависимости сигнала ДСК и массы смеси 0.82 FLiNaK – 0.18 PrF₃.

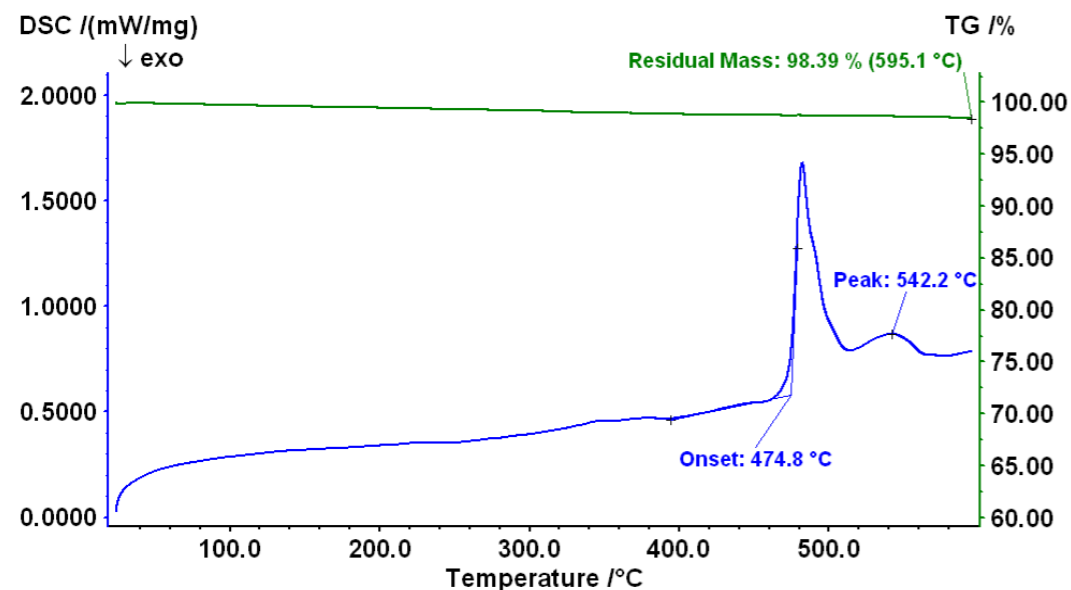


Рисунок 2. Температурная зависимость теплового потока и массы смеси 0.82 FLiNaK – 0.18 PrF₃.

Для полученных кривых ДСК характерно наличие двух хорошо различимых пиков, соответствующих температурам солидуса и ликвидуса (таблица 1).

Таблица 1. Температуры солидуса и ликвидуса празеодимсодержащих фторидных смесей

Состав смеси	Температура солидуса, °С	Температура ликвидуса, °С
0.94 FLiNaK – 0.06 PrF ₃	480.6	500.2
0.88 FLiNaK – 0.12 PrF ₃	483.1	518.2
0.82 FLiNaK – 0.18 PrF ₃	474.8	542.2

Эти данные были использованы для построения фрагмента фазовой диаграммы псевдо-бинарной системы FLiNaK – PrF₃, показанного на рисунке 3. Температура плавления эвтектической смеси FLiNaK, равная 449 °С, найдена нами ранее. В системе образуется четырехкомпонентная эвтектическая смесь, содержащая 4.4 мол. % трихлорида празеодима: 0.956 (0.465LiF-0.115NaF-0.42KF) - 0.044 PrF₃, с температурой плавления 484°С. Тройная эвтектическая смесь FLiNaK в изученных солевых композициях никак себя не проявляет. Следует отметить закономерное изменение температуры солидуса. Она уменьшается при повышении концентрации трифторида празеодима.

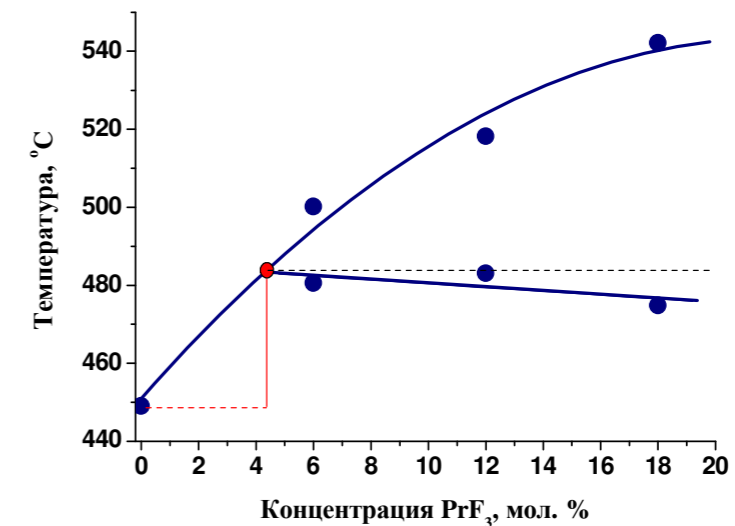


Рисунок 3. Фрагмент фазовой диаграммы псевдо-бинарной системы FLiNaK – PrF₃.

Для смеси 0.88 FLiNaK – 0.12 PrF₃ была измерена изобарная теплоемкость в интервале температур 565 – 600 °С. Показано, что теплоемкость остается неизменной в пределах экспериментальной погрешности при изученных температурах и равна 1.61 Дж/(г · К). Найденное значение теплоемкости хорошо согласуется с величиной 1.63 Дж/(г · К), рассчитанной по уравнению, выведенному ранее [1]:

$$C_p = 0.2916 + 80.2/M$$

где M – молекулярная масса солевой смеси.

Стационарным методом коаксиальных цилиндров в никелевом приборе была измерена теплопроводность расплавленных растворов трифторида празеодима в эвтектике FLiNaK. Во всех случаях в интервале от 823 до 1023 К наблюдается линейное возрастание теплопроводности с увеличением температуры. Уравнения температурных зависимостей приведены в таблице 2.

Таблица 2. Уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавов FLiNaK – PrF₃, рассчитанные методом наименьших квадратов

Состав смеси	Уравнения температурной зависимости теплопроводности
0.94 FLiNaK – 0.06 PrF ₃	$\lambda = 0.11 + 0.0007 \cdot T$
0.88 FLiNaK – 0.12 PrF ₃	$\lambda = 0.07 + 0.0006 \cdot T$
0.82 FLiNaK – 0.18 PrF ₃	$\lambda = 0.13 + 0.0005 \cdot T$

При одной и той же температуре теплопроводность расплавов уменьшается с увеличением содержания трифторида празеодима в солевой смеси.

Список литературы

1. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin. V. // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. P. 30–37.

УДК 544.653.1:666.792.32

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

В.С. Долматов*, С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков, О.А. Залкинд, Г.И. Кадырова,
В.Я. Кузнецов, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

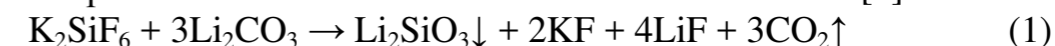
КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: Valdemarusss@gmail.com

Получение карбида кремния из расплава солей было осуществлено с помощью электролиза и метода бестокового переноса. Синтез осуществлялся в хлоридно-фторидном расплаве состава NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) $-K_2SiF_6$. Источником углерода при использовании метода бестокового переноса служил углерод, содержащийся в материале стальной подложки, а в электролитических процессах для синтеза SiC был использован карбонат лития Li_2CO_3 .

Методом циклической вольтамперометрии на электроде из серебра было изучено электрохимическое поведение расплава NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) $-K_2SiF_6$ и трансформация вольтамперных кривых при введении в расплав Li_2CO_3 . Выбор серебра в качестве материала для рабочего электрода обусловлен его индифферентностью.

Исходный расплав (рисунок 1,а) характеризуется волнами R_1 и R_2 , которые отвечают двухстадийному электровосстановлению комплексов Si(IV) до элементарного кремния [1, 2]. После введения в расплав карбонат-ионов (рисунок 1,б) на вольтамперных кривых фиксировались три катодные волны (R_1 , R_2 , R_3) и соответствующие им три пика электроокисления (Ox_1 , Ox_2 , Ox_3). Потенциостатический электролиз при потенциалах волны R_3 приводил к образованию рентгеноаморфных порошков. С течением времени высота волн R_1 и R_2 уменьшалась, и при времени взаимодействия 20-25 минут они полностью исчезали, что говорит о химическом взаимодействии компонентов расплава с образованием нерастворимого в расплаве соединения кремния. РФА донной части расплава показал наличие в нем силиката лития [3]:



Химический анализ (метод автоматического кулонометрического титрования анализатором АН-7529) и метод масс-спектрометрии с лазерной абляцией (ЛА ИСП МС) показали, что атомное отношение С к Si меняется в широких пределах от 1 до 10, увеличиваясь при использовании более отрицательных потенциалов электролиза.

После прокалки полученных порошков на воздухе в муфельной печи при температуре 773-873 К в течение 40-60 мин, приводящей к выжиганию свободного углерода, атомное отношение кремния к углероду становилось равным 1:1. Таким образом, волна R_3 отвечает электрохимическому синтезу SiC.

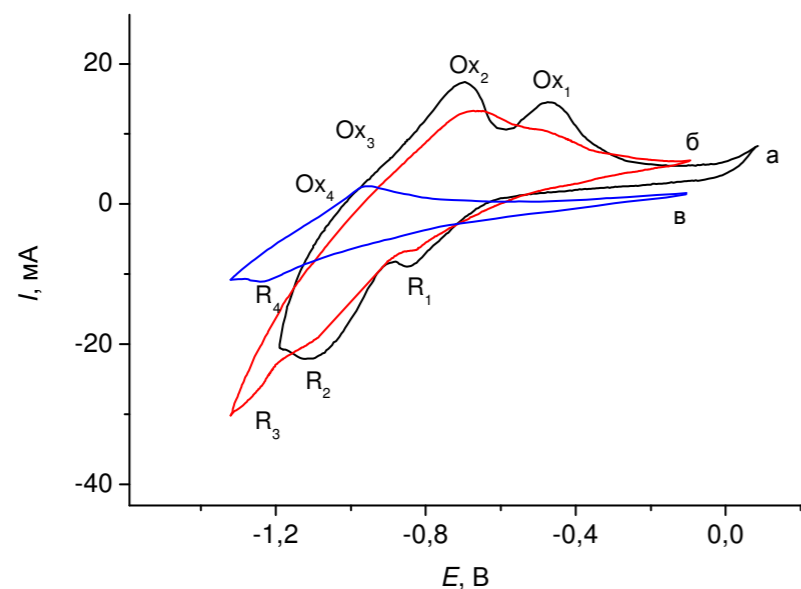


Рисунок 1. Трансформация циклических вольтамперограмм от времени на серебряном электроде в расплаве NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆ после введения карбонат-ионов, отношение Li₂CO₃/K₂SiF₆=3.23: а) 0 мин; б) 20 мин.; в) 40 мин. Температура 1123 К. Скорость поляризации 0.2 В/с. Квази-электрод сравнения: платина.

Волна R₄ на рисунке 1 в связана с разрядом карбонат-ионов CO₃²⁻ вследствие избытка, превышающего стехиометрию реакции (1).

Таким образом, для электрохимического синтеза карбида кремния в солевом расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас.%) -K₂SiF₆-Li₂CO₃ необходимо соблюдение мольного отношения Li₂CO₃ : K₂SiF₆ = 1:3, и временного интервала синтеза 20-25 мин.

Синтез покрытий карбида кремния на стали проводился методом бестокового переноса в хлоридно-фторидных расплавах NaCl-KCl-K₂SiF₆(10 мас. %) -Si(избыток) и NaCl-KCl-NaF-K₂SiF₆(10 мас. %) -Si(избыток) в течение 4-24 часов. Механизм бестокового переноса заключается в образовании комплексов кремния Si(II) при взаимодействии кремния с собственной солью и дальнейшем их диспропорционировании на поверхности стальной подложки с образованием карбида кремния [4]:



Движущей силой этого процесса является энергия карбидообразования ΔG_{SiC} .

Установлено, что полученные на стали покрытия SiC также являются рентгеноаморфными. Идентификацию рентгеноаморфных покрытий проводили с помощью ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой с лазерным пробоотбором.

Методом ИСП МС (ELAN 9000 DRC-e, Perkin Elmer) с помощью установки для лазерной абляции UP-266 MACRO (New Wave Research) был проведен послойный анализ с оценкой соотношения Si:C с использованием широкого диапазона диаметров лазерного пучка, при различных заданных энергии и частоты повторения импульсов. Эталонным образцом служил карбид кремния марки K364CM40. Установлено, что покрытие на стали Р6М5, полученное бестоковым переносом в расплаве NaCl-KCl-K₂SiF₆-Si при температуре 1123 К в течение 8 часов, по-видимому, является карбидом кремния SiC, поскольку атомное соотношение Si к С близко к единице (рисунок 2).

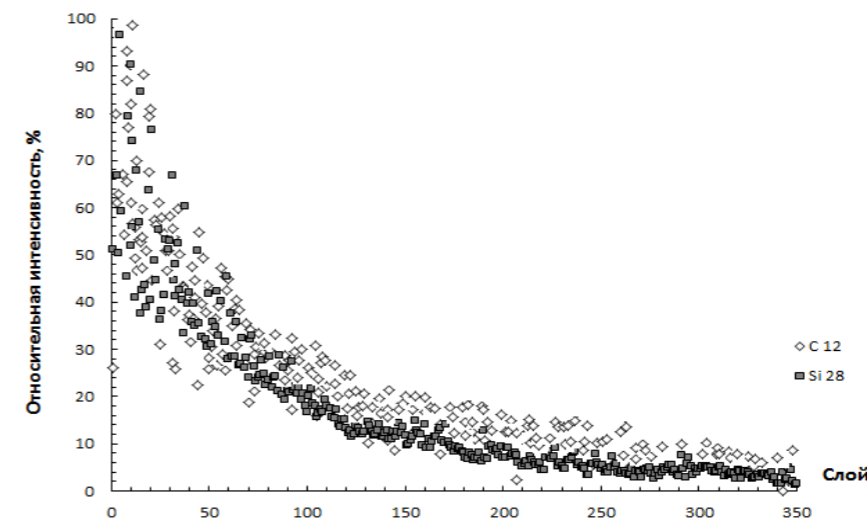


Рисунок 2. Профиль покрытия – данные послойного анализа карбида кремния, полученного на стальной подложке стали Р6М5.

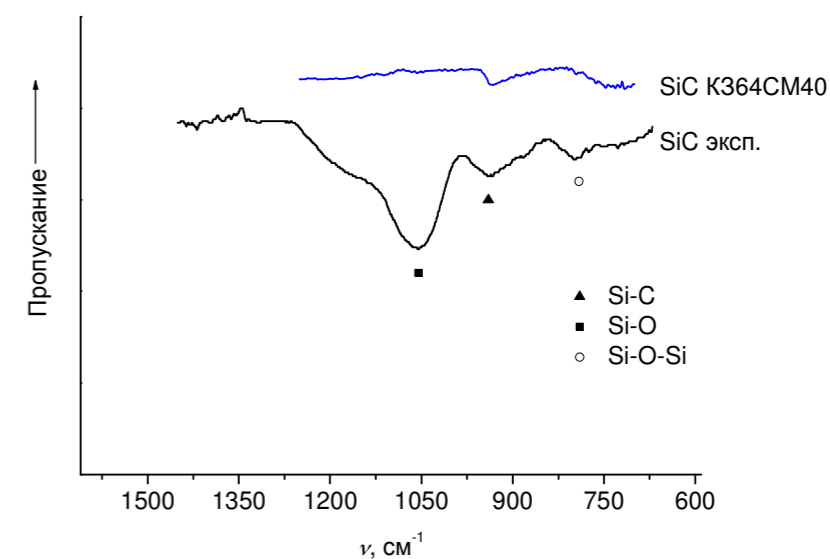


Рисунок 3. Данные инфракрасной спектроскопии НПВО покрытия карбида кремния, полученного бестоковым переносом в течение 8 ч, и эталонного образца SiC марки K364CM40.

Метод ЛА ИСП МС не позволяет определить наличие связи Si–C, поэтому был использован ИК-спектроскопический анализ образцов (Nicolet 6700, Thermo Scientific). На ИК-спектре покрытия фиксировалась полоса поглощения $\nu(\text{Si}-\text{C})$ характерной широкой формы в области $850\text{--}980\text{ см}^{-1}$ с максимумом в $930\text{--}940\text{ см}^{-1}$ (рисунок 3). Такая же полоса характерна для эталонного карбида кремния марки K364CM40.

С помощью сканирующего нанотвердомера «СуперНаноСкан» с использованием метода склерометрии (царапания) алмазным кантилевером была определена микротвердость покрытия карбида кремния SiC, которая имела значения порядка $32.4\text{--}35.3$ ГПа, что хорошо согласуется с табличными данными по микротвердости карбида кремния с гексагональной кристаллической структурой, соответствующей $\alpha\text{-SiC}$. Небольшое число кристаллов покрытия имело микротвердость порядка 28 ГПа, что соответствует $\beta\text{-SiC}$ с кубической решеткой.

Электрохимическим методом Эрхардта, основанном на измерении тока растворения подложки при определенном потенциале, при котором материал покрытия пассивен, а материал подложки растворяется, была определена пористость покрытий карбидов кремния на стали Р6М5, которая составляла $0.1\text{--}0.2\%$.

Таким образом, получены рентгеноаморфные порошки и покрытия карбида кремния, идентификация которых была выполнена с помощью физико-химических методов анализа. Определены некоторые свойства синтезированных покрытий на стали марки Р6М5.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № I.8П.

Список литературы

1. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2009. Т. 45. Вып. 7. С. 797–803.
2. Dolmatov, V.S., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2012. V. 50. P. 711–719.
3. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2016. V. 75. P. 409–415.
4. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.

УДК 544.6.076.324.1

ВЫБОР СОСТАВА КАТОДА АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

К.В. Дружинин^{1,2,*}, Е.И. Павленина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт новых материалов и технологий УрФУ им. первого Президента России

Б.Н.Ельцина, Россия

*e-mail: druzginin@mail.ru

Одним из современных типов накопителей энергии является перезаряжаемый химический источник тока на основе системы алюминий / ионная жидкость на основе хлорида алюминия / углерод [1]. Очевидным их преимуществом является высокая объемная плотность энергии, теоретически превышающая даже аналогичный показатель для литий-ионных источников тока. Некоторое время они не находили свою нишу из-за проигрыша в весовой энергоёмкости при высокой стоимости такого устройства. Несмотря на дешевизну алюминия и углерода как электродных материалов, стоимость ионной жидкости не позволяла оправдать массовое применение аккумуляторов предлагаемого типа. С открытием применимости значительно более дешёвых органических эвтектик в качестве электролита алюминий-ионного источника тока [2] интерес к исследованию свойств подобных систем снова возрос. На данный момент исследовано некоторое количество разновидностей углеродных материалов как катодных элементов алюминий-ионного источника тока [3], и исследования продолжаются, поскольку целостной картины протекания катодной реакции и понимания роли структуры углерода в этом процессе на данный момент нет.

В данной работе исследована возможность применимости углерода, полученного методом электролитического осаждения из раствора глюкозы, как электродного материала алюминий-ионного источника тока. Данный углерод образован кубическими кристаллами и их агломератами размером до 2 мкм , соединённых графеноподобными чешуйками. Это позволяет предполагать наличие развитой поверхности доступной для протекания реакции. Из опыта литий-ионных аккумуляторов известно, что углеродные материалы могут сорбировать ионы как по поверхности, так и в объёме материала [4]. Данный факт подлежит исследованию для любого углеродного материала, хотя в случае алмазов априори предполагается только поверхностная сорбция.

Катодный материал изготавливали методом отлива из коллоидного раствора полимерного связующего на металлическую фольгу, а также методом прессования порошковых компонентов. В качестве компонентов использовали, помимо исследуемого углерода, сажу электрохимическую Timcal Super C55 и/или фторопласт марки Ф-62 (аналог сополимера винилиденфторида и гексафторпропилена).

Определение удельной площади поверхности проводили методом сорбции холодного азота с обработкой результатов в рамках теории мономолекулярной адсорбции БЭТ (оборудование Sorbi-II).

Электрохимические измерения проводили в герметичной тefлоновой ячейке с алюминиевым противоэлектродом и ионной жидкостью хлорид алюминия/хлорид имидазола (соотношение 1,3:1). В качестве токоотвода исследуемого электрода использовали углеродное волокно. Плотность тока в ячейке и перенапряжение рассчитывали из первичных данных, полученных методом вольтамперометрии с отсечением падения напряжения за счёт сопротивления переносу заряда в электролите, определённого методом импедансной спектроскопии и импульсным гальваностатическим методом. Исследования проводили после гальваностатической выдержки (в заряженной ячейке). Все данные были получены с помощью потенциостата-гальваностата-импедансметра Р-5Х Элинс (диапазон потенциалов ± 5 В с разрешением 180 мкВ, диапазон токов 2000 нА - 200 мА с разрешением 1/30000 от максимума используемого диапазона, разрешение по регистрации в импульсном режиме 2 мкс, блок импедансметра 500 КГц – 1 мГц).

В результате проведённых исследований были выбраны составы наиболее подходящие для практического использования из соображений сохранения целостности в рабочем цикле, а также снижения сопротивления переносу заряда. Следует сразу отметить, что даже малейшие добавки полимерного связующего, ещё не позволяющие создать связный материал, резко снижают площадь поверхности при любом способе формования катода (см. табл. 1)

Таблица 1. Удельная площадь поверхности некоторых составов углеродного катода на основе исследуемого функционального материала.

Соотношение углерод/сажа/Ф-62 мас. %	$S_{уд}$, м ² /г
75/20/5	9,75 \pm 0,66
80/15/5	3,06 \pm 0,45
85/10/5	7,87 \pm 0,38
70/20/10	0,78 \pm 0,10

Таблица 2. Сопоставление значений плотности тока при приложенной разности потенциалов на исследуемой ячейке, а также величин перенапряжения при заданной плотности тока для выбранных составов катодов.

Соотношение углерод/сажа/Ф-62, мас. %	Приложенная разность потенциалов, мВ	Плотность тока, мкА/см ²	Заданная плотность тока, мкА/см ²	Перенапряжение, мВ
75/20/5	100	132	10	14
80/15/5	100	39	10	33
85/10/5	100	119	10	23

Данные по плотности тока и перенапряжению на исследованных образцах приведены в таблице 2. Данные рассчитывались исходя из предположения, что

лимитирующей стадией генерации тока является реакция на исследуемом электроде.

Согласно полученным данным для исследуемых катодных композиций наблюдается очевидная корреляция плотности тока с площадью поверхности углеродного материала, что напрямую показывает справедливость как предположения о протекании реакции только в приповерхностном слое активного электродного материала, так и предположения о том, что данная реакция лимитирует генерацию тока в ячейке. При этом все величины плотности тока при пересчёте удельную поверхность дают значение около 2 мА/м². Это позволяет предположить, что при увеличении площади поверхности электроактивного материала на порядок (100 м²/г – стандартная величина площади поверхности наноструктурированных углеродных порошков) можно будет довести плотность тока на данном электроде до величин порядка 1-3 мА/см².

Список литературы

1. Gifford P.R., Palmisano J.B. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 650-654.
2. Abbott A.P., Harris R.C., Hsieh Y.T., Ryder K.S., Sun I.W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16(28). P. 14675-14681.
3. Zafar A.Z., Imtiaz S., Razaq R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J.A. // J. Mat. Chem. A. 2017. V. 5. P. 5646-5660.
4. Филалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект-пресс, 1997.

СОЗДАНИЕ РОТОРА КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ

А.Р. Дубровский^{1*}, М.А. Окунев¹, Е.А. Махаев², О.В. Макарова¹, С.А. Кузнецов¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

²Государственный научный центр Российской Федерации АО «КОНЦЕРН «ЦНИИ
«ЭЛЕКТРОПРИБОР», Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: a.dubrovskiy@chemy.kolasc.net.ru

Ниобий в виде тонких пленок и покрытий используется в высокотехнологичных криогенных устройствах, использующих явление сверхпроводимости [1, 2]. Это обусловлено несколькими причинами. Он имеет наибольшую область идеального диамагнетизма, легко поддается обработке механическими, химическими и электрохимическими методами.

Ротор является одним из важнейших узлов криогенного гироскопа.

Использование низких температур и явления сверхпроводимости при создании гироскопа позволяет повысить точность ориентации прибора в пространстве.

В нашей предыдущей работе [3] было установлено, что наиболее перспективной подложкой для ротора криогенного гироскопа является углеситалл.

В данной работе нанесение сверхпроводящих покрытий на сферы из углеситалла проводилось электролизом расплава NaCl-KCl-NaF (10 масс.%) - K_2NbF_7 (8 масс.%). Солевую смесь помещали в тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, стенки и дно которого были футерованы металлическим ниобием, и переносили в реторту. Электролит вакууммировали до остаточного давления 3 Па при температуре 120 °С, заполняли аргоном квалификации «чистый» и осуществляли плавление. После расплавления электролит выдерживался в контакте с металлическим ниобием в течение двух часов для протекания реакции металл-соль [4, 5]:



Равновесие реакции нацело сдвинуто вправо, что подтверждается увеличением концентрации ниобия в расплаве в 1.25 раза [4].

Электроосаждение покрытий ниобия на сферические образцы диаметром 10 мм осуществляли при температуре 750 °С и начальной катодной плотности тока $1.5 \times 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. При работе со сферическими подложками использовался токоподвод, выполненный в виде двух горизонтально и параллельно расположенных дисков [6]. Нижний диск имеет бортик для предотвращения падения сферы и укреплен на вертикальном вращающемся валу верхнеприводной мешалки. Электрический контакт осуществлялся в любой точке сферы за счет перекачивания между дисками. Неупорядоченная

траектория каждой точки поверхности сферы позволяла получать равномерные по толщине осадки. Скорость вращения мешалки во всех экспериментах не изменялась и была выбрана равной 35 оборотов в минуту. Нанесение покрытий проводили в два этапа: первый электролиз – 12 часов, второй 8 часов. Данная схема позволяла получить равномерные покрытия толщиной до 140 мкм.

Установлено, что углеситалл имеет градиент плотности по оси роста, поэтому геометрический центр и центр тяжести ротора из углеситалла не совпадают, что приводит к дисбалансу. Полученный дисбаланс подложки можно скомпенсировать намеренно созданным дисбалансом металлического покрытия сферы. Для этого по диаметру подложки срезали часть материала (поясок).

Внешний вид образцов до и после нанесения покрытий с разной шириной среза поясков (03УС и 22УС) представлен на рисунке.

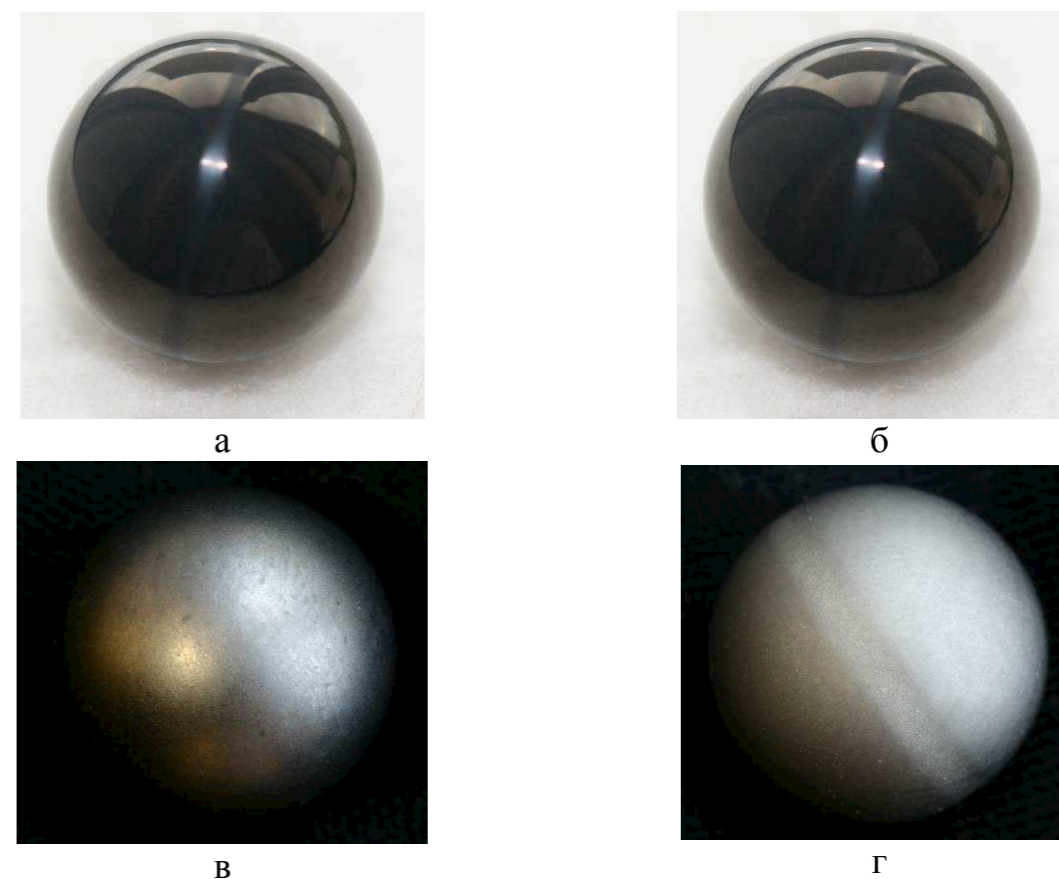


Рисунок. Внешний вид образцов: а, б – 03УС, 22УС до нанесения покрытий и в, г – 03УС, 22УС после нанесения покрытий.

Исходный образец 03УС имел ширину среза пояска около 0.5 мм (рисунок б), что позволило практически полностью покрыть его ниобием до диаметра сферы во время электролиза (рисунок в). В случае образца 22УС ширина среза пояска составляла порядка 1.5 мм, из рисунка г видно, что покрытие повторяет форму подложки и добиться сферичности не удается.

В таблице представлены геометрические данные до и после нанесения покрытия на образцы 03УС и 22УС.

Таблица. Геометрические данные до и после нанесения покрытия на образцы 03УС и 22УС.

№ образца	Кол-во нанесений	$D_{н, мм}$	$D_{к, мм}$	$\Delta D, мм$	$d_{н, мм}$	$d_{к, мм}$	$\Delta d, мм$
03УС	2	9,857	10,085	0,228	9,830	10,075	0,245
22УС	2	9,920	10,175	0,255	9,820	10,100	0,280

$D_{н,к}$ – диаметры сферы до и после нанесения покрытия; $d_{н,к}$ – диаметры пояска до и после нанесения покрытия.

Спектральный количественный анализ покрытий ниобия показал следующее содержание примесей (масс.%): $Mn < 2 \cdot 10^{-4}$; $Mg < 3 \cdot 10^{-4}$; $Si < 1 \cdot 10^{-3}$; $Fe < 2,3 \cdot 10^{-3}$; $Ni < 5 \cdot 10^{-4}$; $Pb < 5 \cdot 10^{-4}$; $Sn < 5 \cdot 10^{-4}$; $Ti < 1 \cdot 10^{-3}$; $Al < 5 \cdot 10^{-4}$; $Co < 1 \cdot 10^{-3}$; $Mo < 1 \cdot 10^{-3}$; $Ca < 1 \cdot 10^{-3}$; $Zr < 2 \cdot 10^{-3}$; $V < 3 \cdot 10^{-4}$; $Cu \leq 1 \cdot 10^{-3}$; $Cr < 5 \cdot 10^{-4}$.

Испытания полученных образцов на сверхпроводящие свойства показали те же результаты, что и образцы из высокочистого цельнометаллического ниобия.

Таким образом, электролизом и расплавленных солей нанесены высокочистые сверхпроводящие ниобиевые покрытия толщиной до 140 мкм на сферические образцы из углеситалла со смещенным центром тяжести.

Список литературы

1. Lam S K H., Clem J R., Yang W. // Nanotechnology. 2011. V. 22. No. 45. 455501.
2. Kolosov V.N., Sheverev A.A. // Inorganic Materials. 2012. V. 48. No. 2. P. 176-181.
3. Дубровский А.Р., Окунев М.А., Макарова О.В., Махаев Е.А., Кузнецов С.А. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 612-618.
4. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. No. 9. P. 447-452.
5. Кузнецов С.А., Маренкова Е.А., Калинин В.Т. // ДАН. 2015. Т.463. № 1. С. 49-53.
6. Ковалев Ф.В., Тюрин В.С., Карцев В.Е. // Цветные металлы. 1996. №1. С. 44-49.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК ТВЕРДООКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИМПЕДАНСНЫМ МЕТОДОМ

Л.А. Дунюшкина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: lidung@list.ru

Изучение пленок твердооксидных электролитов имеет большой практический интерес в связи с перспективой их применения в среднетемпературных ТОТЭ. Известно, что свойства пленочных и массивных электролитов одинакового состава могут существенно различаться [1-3]. Это обусловлено тем, что поликристаллические пленки представляют собой более дефектные объекты по сравнению с массивными поликристаллами – в связи с малым размером зерна в них выше плотность межзеренных границ, выше пористость с локализацией пор вдоль границ зерен, больше дислокаций, возникающих из-за напряжений растяжения (сжатия) на границе подложка/пленка. Поэтому изучение электропроводности пленок твердооксидных электролитов является актуальным.

Для измерения сопротивления пленок в поперечном направлении обычно используют подложки, имеющие высокую электронную проводимость – металлы или полупроводники. В этом случае подложка одновременно является электродом, а противоэлектрод наносится на поверхность пленки. Очевидно, что дефекты в пленке, такие как поры или микротрещины, могут приводить к короткому замыканию электродов. Кроме того, в тонких пленках электролита толщиной до нескольких десятков нанометров возможно протекание туннельного тока, что исключает возможность корректного измерения электропроводности пленки.

Для того чтобы исключить короткое замыкание и туннельный эффект при измерении поперечного сопротивления пленок, в качестве подложек могут быть использованы материалы с ионной проводимостью, например, электролит YSZ. Очевидно, что электрические измерения на таких объектах возможны только на переменном токе, так как постоянный ток будет блокироваться подложкой. Метод электрохимического импеданса позволяет выделить процессы переноса заряда через объем монокристаллической подложки, межзеренные границы в пленке и межфазную границу подложка/пленка.

В данной работе рассматривается метод определения поперечного сопротивления пленок на примере пленочных электролитов на основе цирконатов кальция и стронция, осажденных на монокристаллических ионопроводящих подложках YSZ, из данных импедансной спектроскопии.

Установлено, что нанесение пленки на монокристалл влечет появление дополнительного отклика на годографах импеданса в среднечастотной области (рисунок 1). Показано, что среднечастотная дуга чувствительна к микроструктуре пленки – она возрастает с уменьшением размера зерна. Пленки

$\text{SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SZY) с разным размером зерна получены путем отжига разной продолжительности (2 и 20 часов) при 1000°C (рисунок 2).

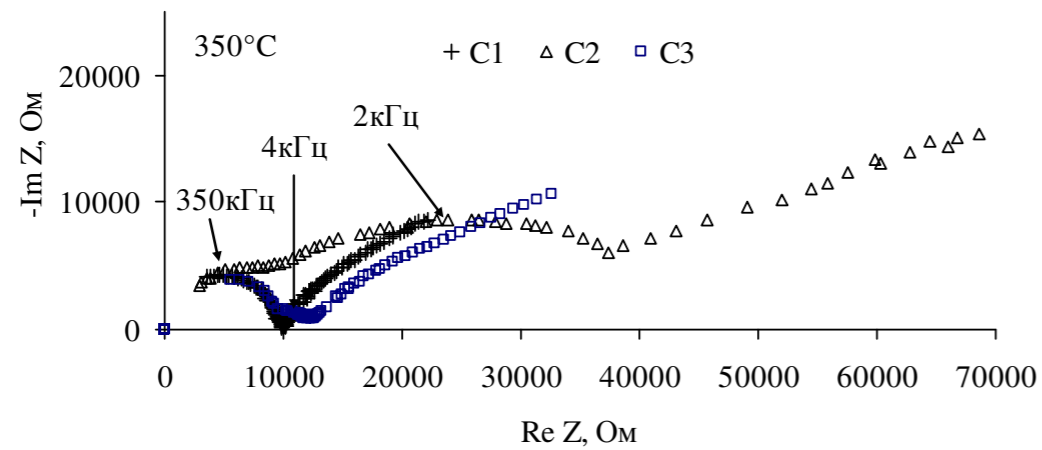


Рисунок 1. Годографы импеданса ячеек Pt/YSZ/Pt (C1), Pt/YSZ/SZY-film/Pt с мелкозернистой пленкой SZY (C2) и Pt/YSZ/SZY-film/Pt с крупнозернистой пленкой SZY (C3) при температуре 350°C .

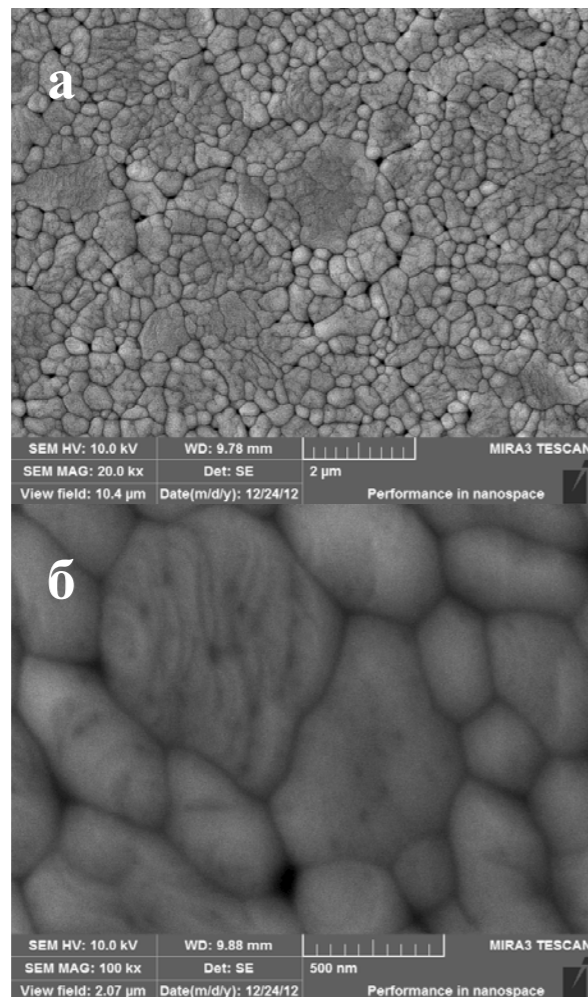


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности пленок SZY после отжига в течение 2 ч (а) и 20 ч (б), полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Установлено, что на среднечастотный отклик влияет внешняя поляризация – смена полярности и величины внешнего электрического поля сопровождается закономерным изменением среднечастотного участка годографов ячеек C2 и C3 (часть годографов приведена на рисунке 3). Высокочастотный участок годографа, соответствующий отклику монокристалла YSZ, как и следовало ожидать, не зависит от внешней поляризации.

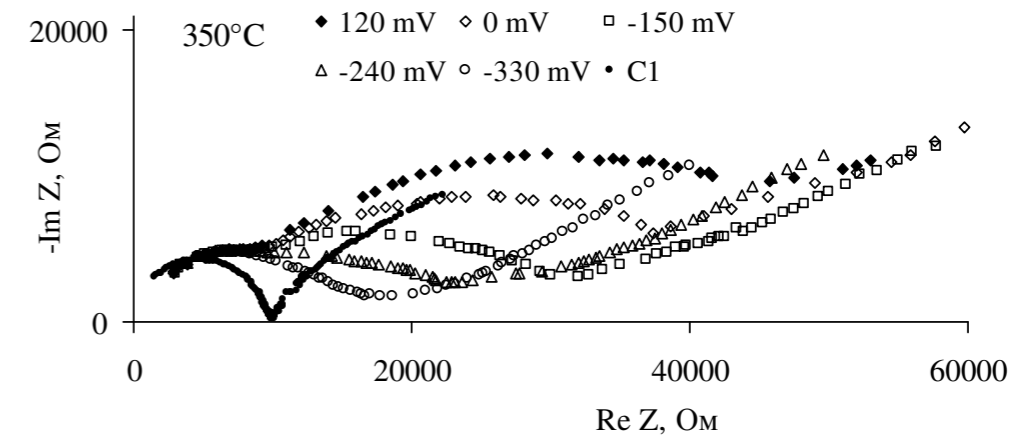


Рисунок 3. Годографы импеданса ячейки Pt/YSZ/SZY-film/Pt с мелкозернистой пленкой SZY (C2) в условиях внешней поляризации при температуре 350°C . Для сравнения приведен годограф ячейки Pt/YSZ/Pt (C1).

Сделано заключение, что среднечастотный отклик на годографах импеданса ячеек с пленкой обусловлен границами зерен в пленке и межфазной границей подложка/пленка. Показано, что при помощи измерений импеданса в условиях внешней постоянно-токовой поляризации, возможно разделение откликов межзеренных и межфазной границ.

Список литературы

1. Jiang, J., Hertz, J.L. // J. Electroceram. 2014. V. 32. P. 37-46.
2. Kosacki, I., Suzuki, T., Petrovsky, V., Anderson, H.U. // Solid State Ionics. 2000. V. 136-137. P. 1225-1233.
3. Guo, X., Vasco, E., Mi, S.B., Szot, K., Wachsman, E., Waser, R. // Acta Mater. 2005. V. 53. P. 5161-5166.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА МОРФОЛОГИЮ ФОРМИРУЕМОГО НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Ю.А. Егорова^{1*}, И.М. Жарский¹, М.В. Ананьев², Т.Н. Останина³, А.А. Черник¹

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: egorova_y_a@mail.ru

Нанопористый анодный оксид алюминия широко применяется в опто-, микро- и нанoeлектронике, устройствах хранения энергии, биомедицинских приборах, фотокатализе, машиностроении и декоративных целях [1, 2]. Кроме того, анодный оксид алюминия может применяться в качестве шаблона для трибологических применений, поскольку он может использоваться в качестве матрицы для твердых смазочных материалов, в аэрокосмической промышленности, благодаря своей коррозионностойкой природе, для синтеза нанопроводов и нанотрубок при электроосаждении.

Формирование нанопористого анодного оксида алюминия выполнялось при постоянном напряжении в 0,5 М растворе щавелевой кислоты с добавлением анионного поверхностно-активного вещества додецилсульфата натрия (DSN) в диапазоне концентраций от $3,5 \times 10^{-4}$ М до $6,9 \times 10^{-3}$ М. Температура электролиза составляла 20⁰С. Образцы для анодирования представляли собой стеклянную подложку с напыленным слоем алюминия, толщиной 1 мкм. Морфология пористого анодного оксида алюминия была исследована при помощи сканирующей электронной микроскопии.

Морфология поверхности нанопористого анодного оксида алюминия представлена на рисунке 1.

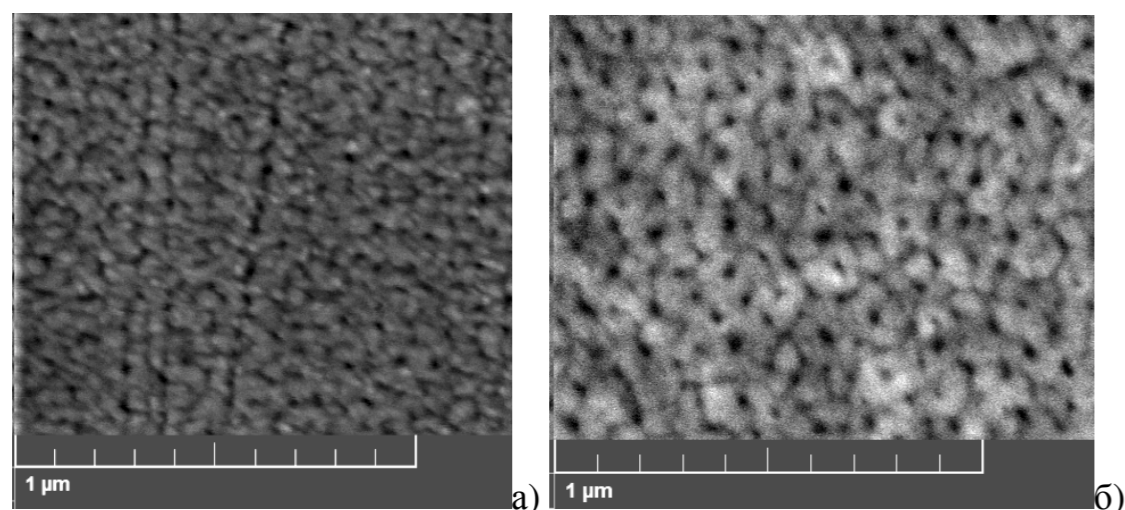


Рисунок 1. Микрофотография поверхности анодного оксида алюминия, полученного в щавелевой кислоте (а) и при добавлении анионного поверхностного вещества DSN (б).

На микрофотографии отчетливо наблюдается расположение ячеек и геометрия пор анодированного оксида алюминия. Для определения влияния анионного поверхностно-активного вещества на морфологию формируемого нанопористого анодного оксида алюминия были построены кривые распределения диаметров пор анодного оксида алюминия (рисунок 2).

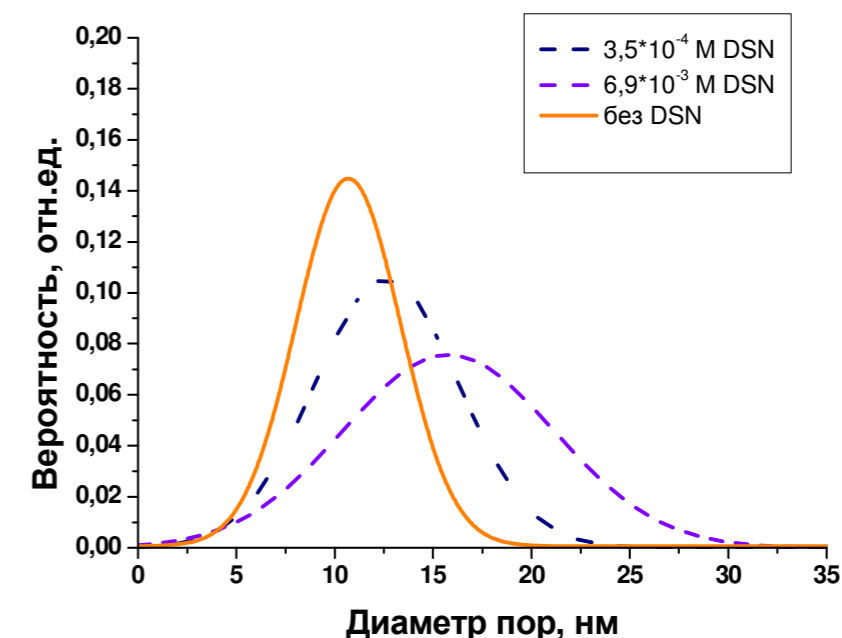


Рисунок 2. Кривая распределения диаметров пор анодного оксида алюминия.

Из анализа кривых распределения диаметров пор анодного оксида алюминия (рисунок 2), следует, что введение анионного поверхностного вещества DSN видоизменяет характер кривых распределения. При увеличении концентрации DSN кривые распределения диаметров пор меняют свою форму: максимальная ордината кривой распределения убывает, а сами кривые становятся более пологими. Это свидетельствует о том, что при введении анионного поверхностно-активного вещества DSN в электролит анодирования снижается вероятность образования пор меньшего диаметра. При этом происходит изменение положения кривых распределения для электролитов с добавками DSN. При увеличении концентрации DSN в электролите анодирования расширяется диапазон размеров пор оксида алюминия в сторону увеличения их диаметра (рисунок 2). Таким образом, диапазон распределения пор для оксида алюминия, полученного без использования добавки DSN, составляет 7 – 13 нм, при концентрации DSN $3,5 \times 10^{-4}$ М – 8-17 нм и при концентрации DSN $6,9 \times 10^{-3}$ М – 10-23 нм.

Введение анионного поверхностно-активного вещества DSN в электролит анодирования позволяет влиять на морфологию наноструктурированного анодного оксида алюминия. Варьируя концентрациями поверхностно-

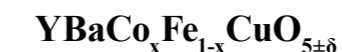
активного вещества DSN можно получать анодно-оксидные покрытия с заранее известными параметрами.

Список литературы

1. Lai M., Riley D. -J. // Journal of colloid and interface science. 2008. V. 323. P. 203-212.
2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // J. Nature Materials. 2006. V. 5. P. 741-747.

УДК 544.016.2

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА



А.А. Ёлохова*, А.В. Брюзгина, А.С. Урсова, В.А. Черепанов

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: elokhova.alena@yandex.ru

Объектами данного исследования являются слоистые перовскиты на основе $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$, полученные по глицерин-нитратной методике на воздухе при 1000°C .

Для синтеза были использованы следующие реактивы: оксиды Y_2O_3 (ИтО-В), Fe_2O_3 (ос.ч.) и CuO (ч.д.а.), карбонат бария BaCO_3 (ос.ч.), металлические кобальт и железо.

Навески исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в разбавленной азотной кислоте при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Конечный отжиг образцов был проведен в течении 120 часов при температуре 1000°C , с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью $100^\circ/\text{час}$, или закалкой на комнатную температуру со скоростью $500^\circ/\text{мин}$, в зависимости от поставленных задач.

Для определения фазового состава образцы анализировали методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Съемку проводили в интервале углов $10 \leq 2\theta \leq 90$ по 0.02 градуса с выдержкой в точке 4 секунды.

Определение области гомогенности определяли с помощью картотеки JCPDS и программного пакета "freak".

Для однофазных образцов были рассчитаны параметры элементарной ячейки в программе "Celref 3" и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе "Fullprof 2017".

В качестве примера на рисунке 1 представлена рентгенограмма однофазного образца состава $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

По данным РФА было установлено, что однофазные образцы состава $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ ($0.0 \leq x < 0.25$) хорошо описываются в рамках тетрагональной ячейки типа $a_p \times a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4mm$).

Рентгенографические данные образца номинального состава $\text{YBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CuO}_{5\pm\delta}$, находящегося за пределами области гомогенности, представлены на рисунке 2.

Для всех однофазных составов были рассчитаны параметры элементарных ячеек и факторы надежности, приведенные в Таблице 1.

Из указанных данных видно, что введение кобальта в подрешетку железа для состава $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ приводит к незначительному уменьшению параметров, что связано с размерным эффектом ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785 / 0.725 \text{ \AA}$, к.ч. = 6 и $r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.61 / 0.53 \text{ \AA}$, к.ч. = 6)[1].

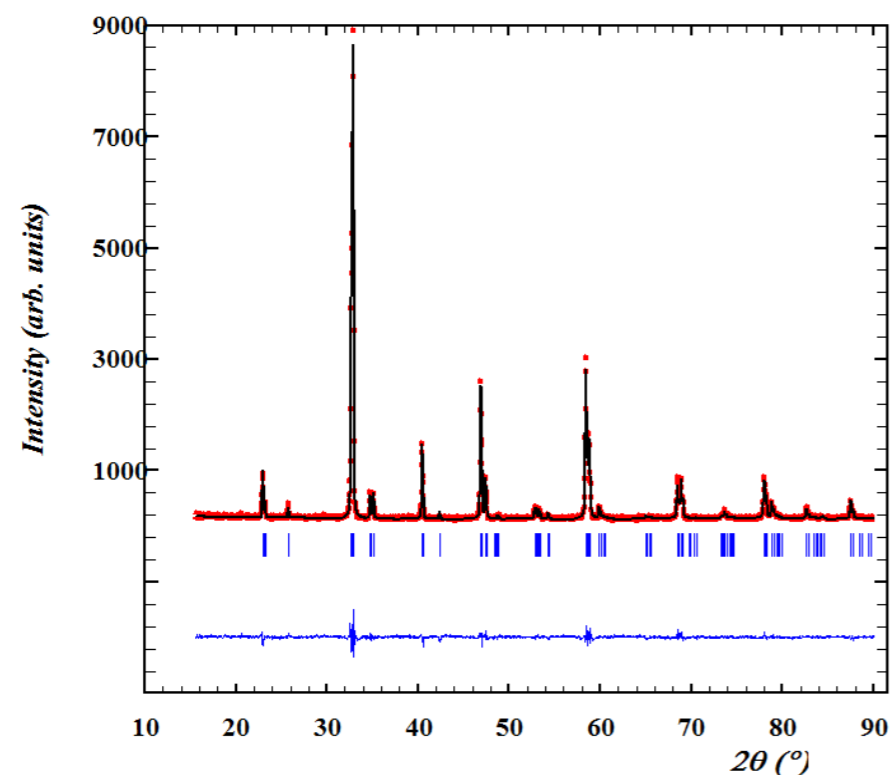


Рисунок 1. Рентгенографические данные для образца $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда: точки - экспериментальные данные; сплошная линия - теоретический спектр; нижняя сплошная линия - разница между экспериментальными данными и рассчитанным спектром.

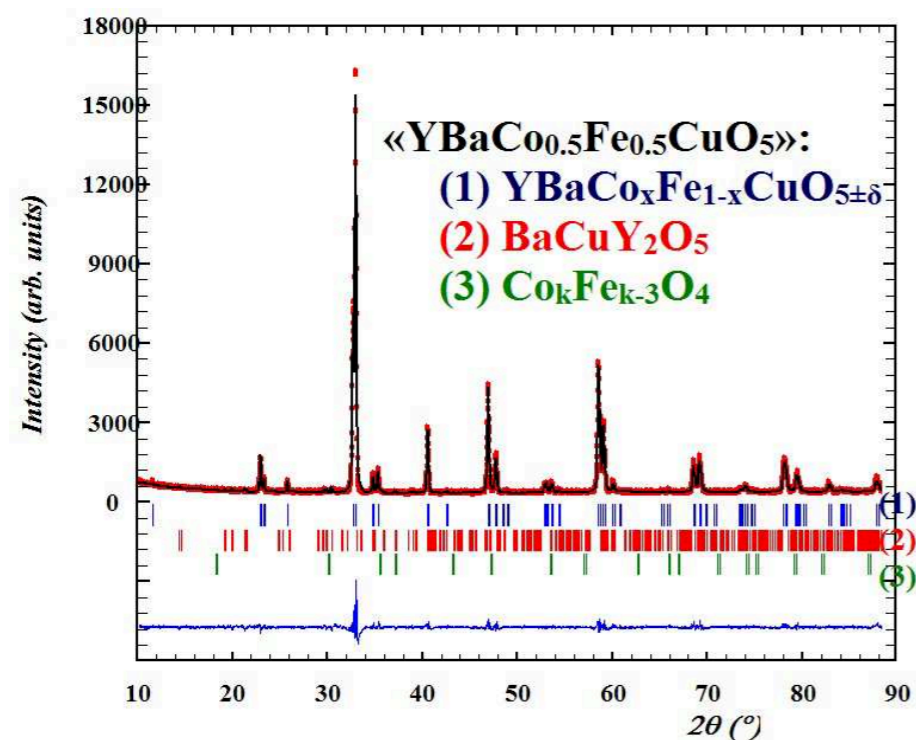


Рисунок 2. Рентгенографические данные для состава $\text{YBaCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{CuO}_{5\pm\delta}$, обработанные по методу Ритвелда.

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек и факторы надежности для твёрдого раствора $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ (пр. гр. $P4mm$).

Состав	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$R_p, \%$	$R_{wp}, \%$	$R_{exp}, \%$	$RBr, \%$
$\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.662(1)	114.839(3)	6.85	9.13	6.19	1.88
$\text{YBaCo}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.872(1)	7.657(1)	114.813(3)	6.21	8.79	10.6	1.33
$\text{YBaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.653(1)	114.676(1)	6.47	8.83	12.4	1.38
$\text{YBaCo}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.644(1)	114.538(3)	5.42	7.29	10.9	1.39
$\text{YBaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{CuO}_{5\pm\delta}$	3.871(1)	7.640(1)	114.502(9)	11.6	16.1	13.2	1.71

Методом термогравиметрического анализа с использованием термовесов STA 409 PC фирмы Netzsch GmbH для оксидов $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$ и $\text{YBaCo}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ получена зависимость кислородной нестехиометрии (δ) от температуры $T = 25 - 1000^\circ\text{C}$ на воздухе.

Содержание кислорода в замещенных кобальтом образцах $\text{YBaCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{CuO}_{5\pm\delta}$ немного меньше, чем в незамещенном составе $\text{YBaCuFeO}_{5\pm\delta}$.

Температурная зависимость относительного линейного расширения сложных оксидов была измерена на dilatометре Netzsch DIL 402C в интервале температур $25-1000^\circ\text{C}$ на воздухе.

Из полученных данных были рассчитаны коэффициенты термического расширения. Для состава $\text{YBaFeCuO}_{5\pm\delta}$ значение КТР составило $13.7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

Список литературы

1. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. A. 32. P. 751–767.

СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

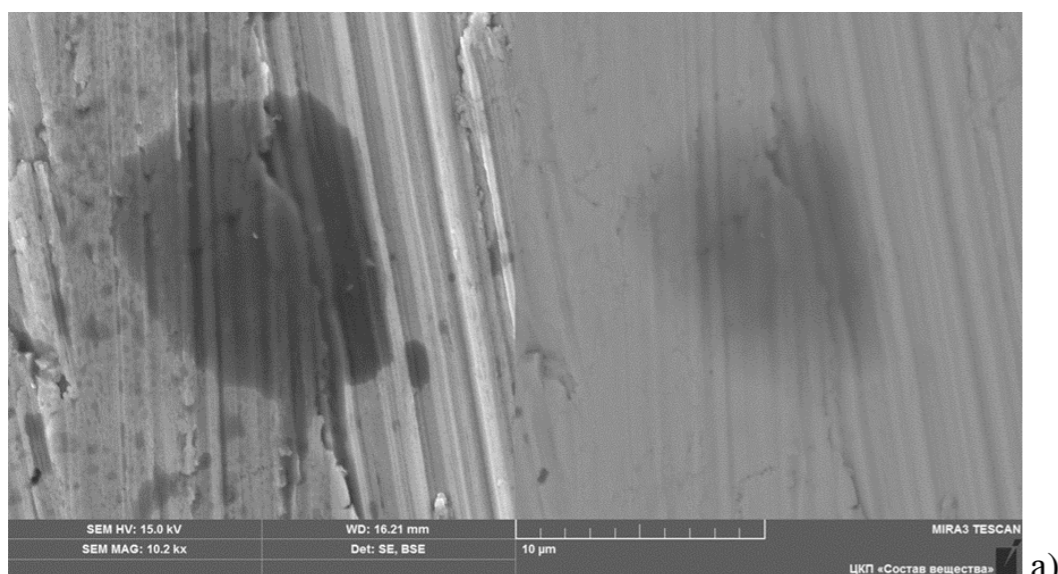
В.А. Елшина*, Л.А. Елшина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

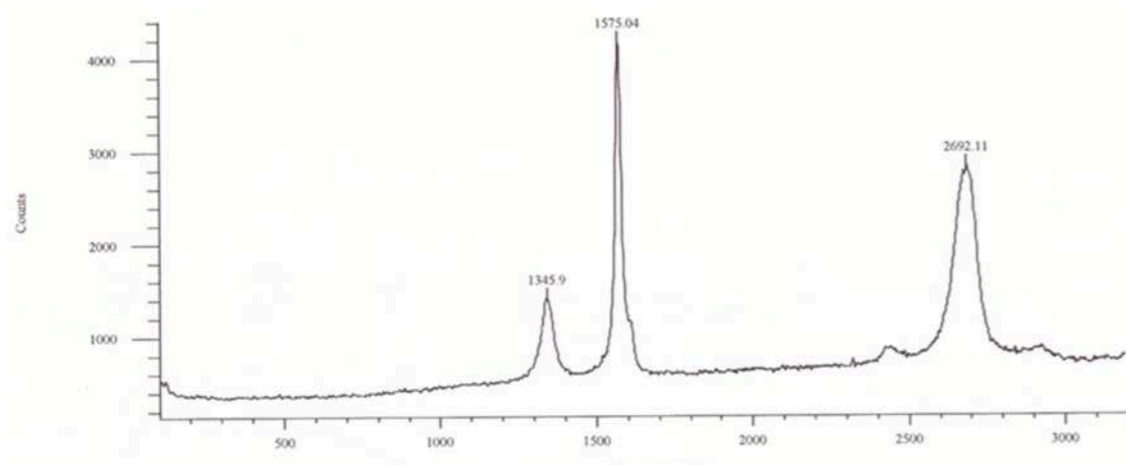
*e-mail: yolshina_94@mail.ru

Исследовано высокотемпературное химическое взаимодействие жидкого металлического цинка с твердыми органическим и неорганическим углеродсодержащими прекурсорами под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов в воздушной атмосфере.

Показано, что вне зависимости от типа прекурсора при содержаниях углерода до 0.3 мас.% в цинке образуются слои графена, что было доказано методом Рамановской спектроскопии.



а)



б)

Рисунок 1. Электронно-микроскопическое изображение (а) и спектр комбинационного рассеяния (б) углеродного включения в цинк-графеновом композите с 0.1 мас.% графена, синтезированного из неорганического прекурсора.

На рисунке 1 приведена микрофотография углеродного включения в цинковый композит. Пленка размерами 10×10 мкм оптически полностью прозрачна, что однозначно свидетельствует о небольшом количестве слоев в графене. Рамановский спектр этого включения представляет собой типичный графеновый спектр с характеристическими для графена пиками D- на 1345.9 см $^{-1}$, G- 1575 см $^{-1}$ и 2D – на 2692.1 см $^{-1}$. Малая интенсивность пика D, отвечающего за разупорядоченность графена, свидетельствует о формировании практически совершенного, бездефектного графена. По соотношению интенсивностей пиков I_{2D}/I_G можно определить количество слоев в графене [1]. Величина I_{2D}/I_G=0.7 соответствует образованию двуслойного графена. Это косвенно подтверждается прозрачностью пленки.

При увеличении содержания углерода выше 0.4 мас.% в цинке наряду с пленками графена образуются кристаллы алмазов, что было подтверждено РФА (рисунок 2) и Рамановской спектроскопией. Все Полученные таким образом цинк-углеродные металлические материалы беспористы, имеют характерный металлический блеск, высокую электропроводность и прекрасно механически обрабатываются, содержание углерода остается постоянным от поверхности цинковой капли к ее центру.

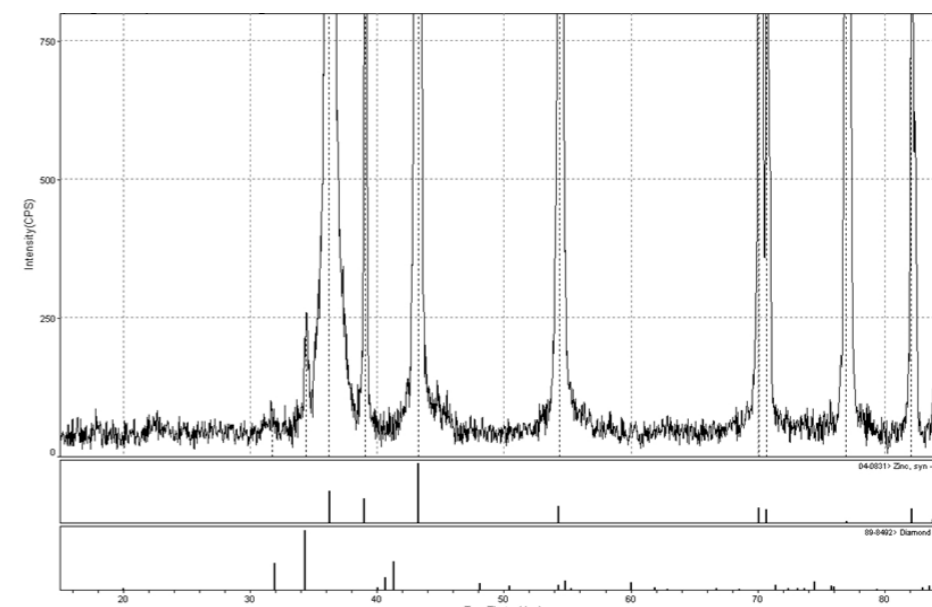


Рисунок 2. Рентгенофазовая диаграмма цинк-углеродного композита с 1 мас.% углерода.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение цинка, цинк-графенового и цинк-графитового композитных материалов в 2 М растворе гидроксида калия.

Электрохимические измерения проводили при помощи потенциостата-гальваностата «Autolab 302N» в трехэлектродной ячейке относительно н.в.э. с платиновым вспомогательным электродом. Поляризационные кривые в потенциодинамическом режиме снимали после установления потенциала коррозии. Поляризацию начинали из катодной области приблизительно на 150

мВ отрицательнее потенциала коррозии и сдвигали потенциал в положительном направлении со скоростью развертки 1 мВ/с.

Основные электрохимические характеристики цинка и цинк-графеновых композитных материалов приведены в таблице 1 [2]. Показано, что потенциал коррозии цинка и его композитов практически не зависит от содержания углерода в нем. Плотность тока коррозии цинк-графенового композита почти в 4 раза выше, чем у исходного цинка.

Таблица 1. Основные электрохимические характеристики цинка и цинк-графеновых композитных материалов.

	Zn	Zn- 0.1% графен	Zn - 0.2% графена
E corr, (V)	-1.45	-1.43	-1.43
j corr, (mA/cm ²)	2.17	8.08	8.06
Corrosion rate (mm/year)	64.75	241.2	240.8
Polarisation resistance (Ω)	41.05	13.52	12.42
I pass (mA/cm ²)	2.38	9.50	8.80
E pass (V)	-0.97	-0.87	-0.90

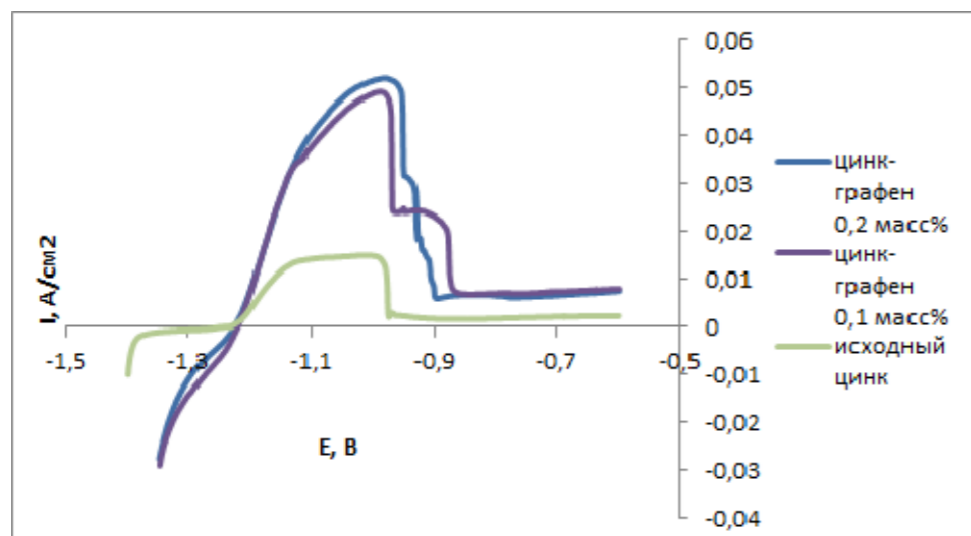


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые цинка и цинк-графеновых композитов в 2 М растворе КОН.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование исходного цинка и цинк-графенового композитного материала после анодной поляризации [3]. Коррозия цинка и цинк-графенового композитов носит неравномерный характер. На поверхности цинка после анодной поляризации отчетливо заметны ряды крупных глубоких питтингов.

Циклические вольтамперограммы снимали в той же ячейке со скоростью развертки 10 мВ/с. Развертку начинали в анодном направлении, затем в катодном. Для каждого образца снимали от 25 до 60 циклов (рисунок 3).

Хроноамперограммы снимали при отклонении от потенциала коррозии +200 мВ.

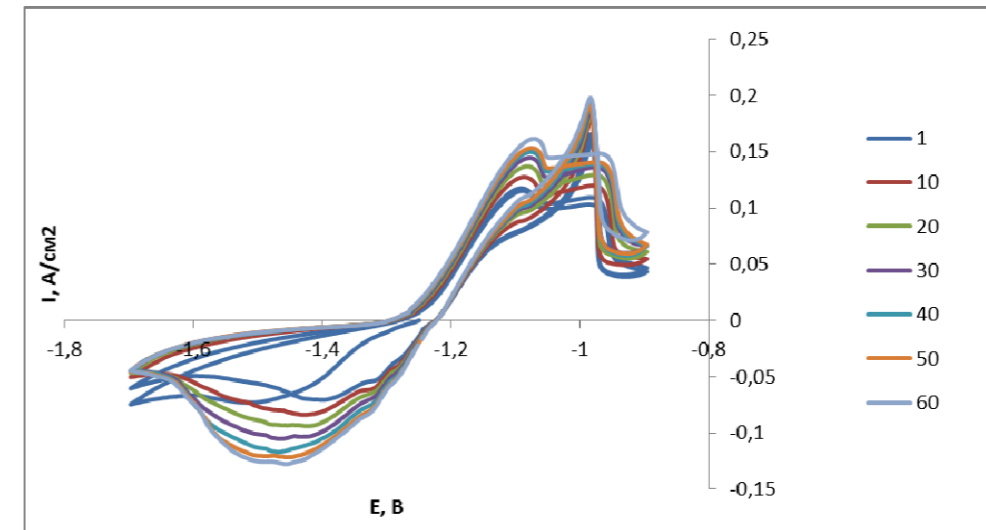


Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы цинк-углеродного в 2М растворе КОН (V развертки 10 мВ·с⁻¹).

Показано, что вне зависимости от типа прекурсора при содержаниях углерода до 0.3 мас. % в цинке образуются слои графена, что было доказано методом Рамановской спектроскопии. При увеличении содержания углерода выше 0.4 мас. % в цинке наряду с пленками графена образуются кристаллы алмазов, что было подтверждено РФА и Рамановской спектроскопией.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение цинка, цинк-графенового и цинк-графитового композитных материалов в 2 М растворе гидроксида калия. Показано, что потенциал коррозии цинка и его композитов практически не зависит от содержания углерода в нем. Плотность тока коррозии цинк-графенового композита почти в 4 раза выше, чем у исходного цинка, а у цинк-углеродного композита в 1.5 раза меньше, чем у исходного цинка.

Область активного растворения цинк-углеродных композитов составляет более 150 мВ, тогда как область активного растворения цинка не превышает 20 мВ. Потенциал начала пассивации у цинк-углеродных композитов на 100-150 мВ положительнее, чем у исходного цинка. Плотность тока пассивации цинк-графеновых композитов много выше, чем у исходного цинка.

Цинк-углеродные композиты воспроизводимо циклируются (до 60 циклов) без ухудшения электрохимических характеристик.

Цинк-графеновые композитные материалы могут быть рекомендованы для замены цинка в цинк-воздушных аккумуляторах.

Список Литературы

1. Dyakov S.A., Perova T.S., Miao C.Q. // J. Raman Spec. 2013. V44. P. 803–809.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия М.: Высшая школа, 1969.

СИНТЕЗ МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Л.А. Елшина*, В.А. Эльтерман, Н.Г. Молчанова, А.А. Панкратов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: yolshina@ihthe.uran.ru

В настоящее время не существует методов получения беспористого магний-графенового металлического нанокompозита с равномерным распределением графена в матрице магния. При химическом взаимодействии солевого расплава, содержащего карбиды металлов или неметаллов, с расплавленным магнием в атмосфере воздуха при температурах 973-1073 К впервые синтезирован магний-графеновый металлический композитный материал с равномерно распределенными по объему металла пленками графена толщиной 3-5 слоев. Полученные таким образом композитные материалы обладают улучшенными коррозионными свойствами.

Интерес к магнию, его сплавам и композитам возрастает из-за их низкой плотности и высоких механических характеристик. Материал с такими привлекательными свойствами мог бы использоваться в авиа и космической промышленности, но применение магния, из-за его электрохимической активности и склонности к окислению, ограничивается низкой коррозионной стойкостью магния. Создание магний-графеновых композитных материалов с улучшенной коррозионной стойкостью может решить проблему практического применения материалов на основе магния.

Магний и его сплавы используют в качестве анода магний-воздушного первичного источника тока, поэтому увеличение плотности тока разряда и уменьшение отрицательного разностного эффекта магний-графеновых композитов приведет к увеличению мощности и коэффициента полезного действия магний-воздушного источника тока.

Получение магний-графеновых металлических материалов проводили в печи вертикального нагрева в алундовом тигле. В качестве исходного магния использовали технический магний чистотой 99.0 мас.%. Основными примесями технического магния были: кальций, алюминий, цинк. Основу солевого флюса приготавливали из легкоплавких смесей расплавленных хлоридов щелочных металлов: лития, натрия, калия, цезия, а также кальция. В составе солевого флюса использовали также небольшие добавки (до 2 мас.%) фторидов натрия, калия, аммония или алюминия. В качестве углеродсодержащей добавки использовали порошки карбидов металлов и неметаллов – от карбидов вольфрама и титана до карбидов кремния и бора в концентрациях от 0.1 до 3 мас.%. Соли тщательно измельчали и перемешивали с карбидной навеской, после чего насыпали их на дно тигля, сверху помещали магниевый цилиндр, на который сверху насыпали солевой флюс, не содержащий добавок карбида.

Температурный интервал, в котором проводили исследования, был определен, как 973-1023 К. Это выше температуры плавления магния (923 К) и

много ниже температуры, оптимальной для образования карбида магния (выше 1273 К). Время взаимодействия магния после расплавления алюминия и солевой смеси составляло от 0.5 до 5 ч. Полученный металлический материал выливали вместе с солью в холодный тигель. После застывания соль растворяли, металлический королек взвешивали, определяли его плотность и изучали его химический состав и структуру.

Были изучены поперечные сечения магний-графеновых композитов с помощью растровой электронной микроскопии. На РЭМ изображениях четко видны графеновые частицы (рисунок 1а). Также в областях с графеновыми частицами были сняты EDS спектры (рисунок 1б). Коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана в растворе 5 % NaCl, и с помощью потенциостата-гальваностата «Autolab». Результаты коррозионных испытаний подтверждают уменьшение скорости коррозии магний-графеновых композитов, относительно исходного магния.

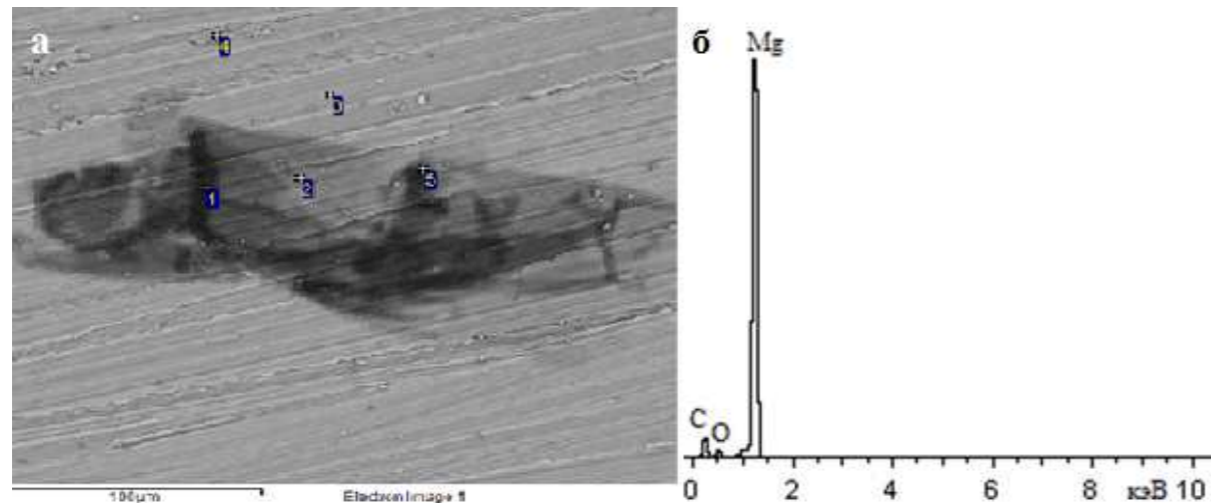


Рисунок 1. а) РЭМ изображение графена в матрице магния, б) EDS спектр выделенной области графена в матрице магния.

Магний и его сплавы являются перспективными анодами для магниевоздушного первичного источника тока. Увеличение тока разряда приведет к увеличению мощности источника тока. В связи с этим были измерены хроноамперограммы (рисунок 2) магния и магний-графеновых композитов при значении потенциала, отклоненного в положительную область на 200 мВ от стационарного потенциала. Были рассчитаны значения эффективных валентностей магния и магний-графенового композита, а также доли растворенного металла за счет процессов саморастворения и за счет протекания электрического тока в магнии и магний-графеновых композитах (таблица 1).

Высокая плотность тока магний-графенового композита связана с отсутствием пассивной пленки на поверхности композита, что было доказано энергодисперсионным анализом рентгеновского излучения, который проводили на поверхности композита (рисунок 3).

Таблица 1. Значения эффективных концентраций и долей саморастворенного магния.

	Q, Кл	Δm , г	$n_{эфф}$	$\frac{\Delta m_{фар}}{\Delta m}$	$\frac{\Delta m_{ср.}}{\Delta m}$
Mg	33,85	0,0054	1,57	0,79	0,21
Mg - 0,1%gr	27,60	0,0045	1,56	0,78	0,22
Mg - 0,2%gr	58,78	0,0081	1,82	0,91	0,09

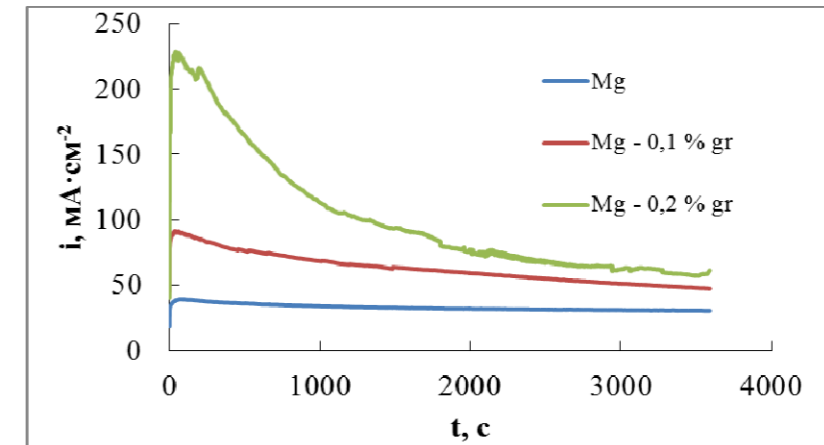


Рисунок 2. Хроноамперограммы магния и магний-графеновых композитов с концентрациями графена 0,1 и 0,2 масс. %.

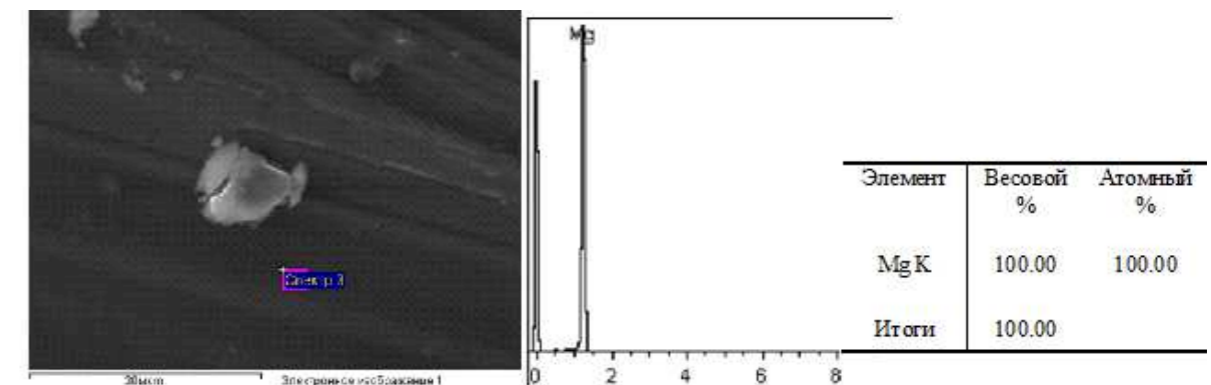


Рисунок 3. РЭМ изображение, EDS и химический состав магния около частицы графена.

Исследовано высокотемпературное химическое взаимодействие солевого расплава, содержащего карбиды металлов или неметаллов, с расплавленным магнием в атмосфере воздуха. Показано, что полученный предлагаемым методом синтеза магний-графеновый композит имеет равномерное распределение частиц графена в магниевой матрице. Образование графена в магниевой матрице приводит к уменьшению скорости коррозии, отрицательного разностного эффекта, к увеличению плотности тока растворения магния в водном растворе хлорида натрия, что может положительно влиять на характеристики магниевоздушного первичного источника тока.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 2D И 3D УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ

Л.А. Елшина*, Р.В. Мурадымов, В.А. Елшина, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

Целью настоящего исследования является изучение процесса образования кубического алмаза, графена, лонсдейлита при химическом взаимодействии неорганических или твердых органических углеродсодержащих прекурсоров при температурах ниже 1073 К "in situ" в расплавленном металле (алюминий, магний, цинк, олово) под слоем галогенидного флюса при атмосферном давлении на воздухе.

Синтез искусственных алмазов является важнейшей практической задачей. Успешный промышленный синтез искусственных алмазов, осуществленный методом, получившим название НТНР-метод («высокая температура - высокое давление»), базировалось на ставшей фундаментальной статье советского ученого О.И.Лейпунского.

О.И.Лейпунский пришел к важному выводу о том, что выгоднее кристаллизовать алмаз из раствора в расплавленных металлах, а не путем прямого перехода графита в алмаз. И основная причина этого - большая подвижность атомов углерода в растворе, нежели в кристаллической решетке графита.

Не только атомы углерода, растворенного в металле, но и различные соединения с углеродом, например, карбиды, в том числе и метастабильные, являются переносчиками углерода к растущему алмазу. Традиционно считается, что металл или сплав, применяемый при синтезе алмаза, должен хорошо смачивать алмаз и графит, растворять углерод, а также обладать достаточно низкой температурой плавления (иначе температура синтеза, а, следовательно, и прилагаемое давление будут очень высоки).

Известный исследователь углеграфитовых материалов В. И. Косаточкин показал, что на переход в алмаз влияет способность углеродных материалов графитироваться, т. е. образовывать характерную для графита структуру.

В настоящей работе исследуется способ синтеза графена, алмазов и лонсдейлитов в расплавленной металлической матрице из твердых органических и неорганических углеродсодержащих прекурсоров в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов при атмосферном давлении. В качестве металла-катализатора процесса использовали алюминий, магний, цинк и олово.

Электронно-микроскопическими исследованиями полированного поперечного шлифа алюминия после взаимодействия с углеродсодержащим галогенидным расплавом показано, что внутри металлической матрицы содержатся пленки графена и многочисленные хорошо ограненные кристаллы

(рисунок 1). Химический анализ этих кристаллов и пленок показал, что они представляют собой чистый углерод.

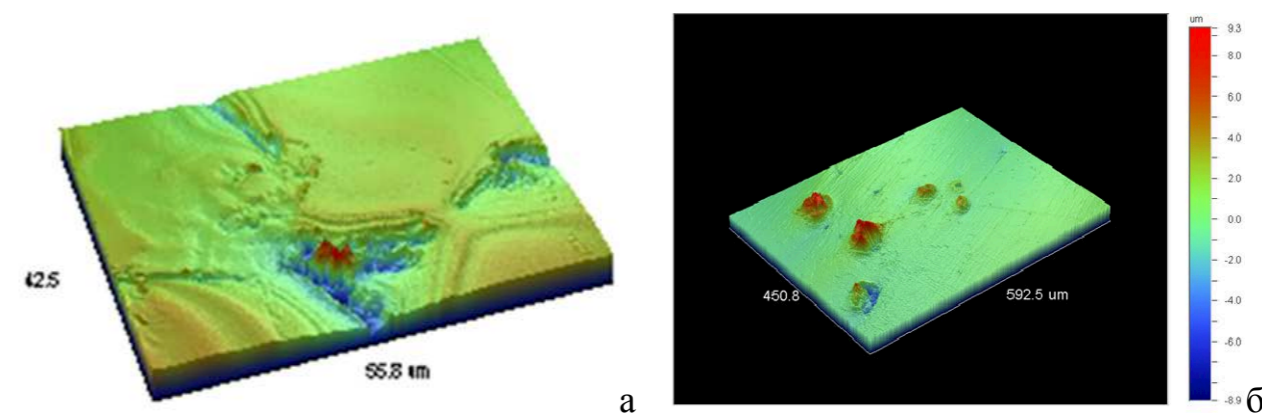


Рисунок 1. 3D-изображения поверхности графенового (а) и (б) алмазного включения в алюминии.

Микротвердость алмазных включений соответствует величине природного алмаза. Очевидно, что кристаллы алмаза формируются в массе расплавленного металла, причем, происходит обеднение по углероду прилегающих к зоне роста кристалла алмаза областей, следствием чего является образование углублений в непосредственной близости от кристалла алмаза, так называемых «двориков кристаллизации». Наличие таких зон позволяет предположить осуществление диффузионного режима роста алмазных кристаллов. Вероятно, именно ограниченная диффузия углерода не позволяет выращивать по-настоящему крупные кристаллы алмазов.

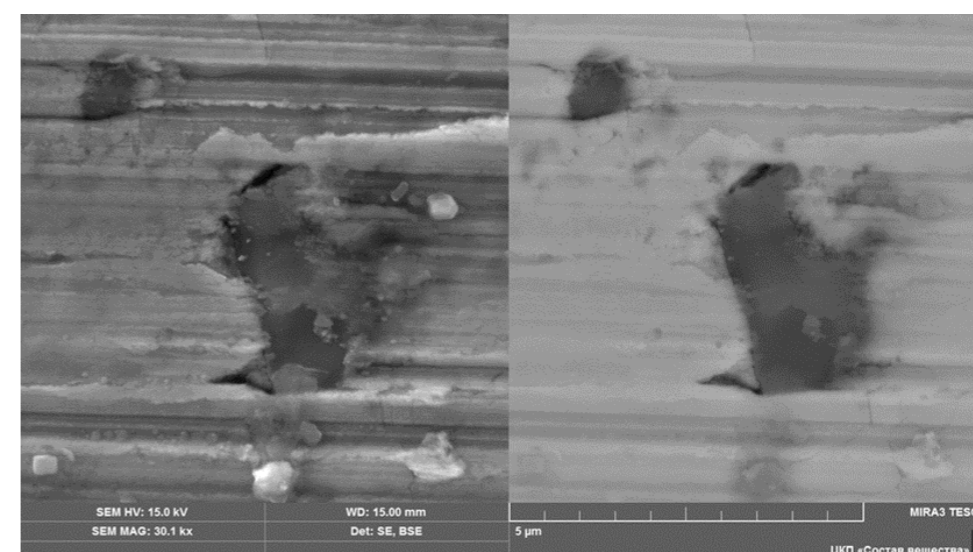


Рисунок 2. SEM-изображение алмазных и графенового включений в цинковую матрицу.

Углеродные включения, как в виде графеновых пленок, так и в виде крупных алмазных кристаллов, которые наблюдались внутри матрицы,

прекрасно смачивались металлическим расплавом, были хорошо сцеплены с матрицей, не выкрашивались при полировании.

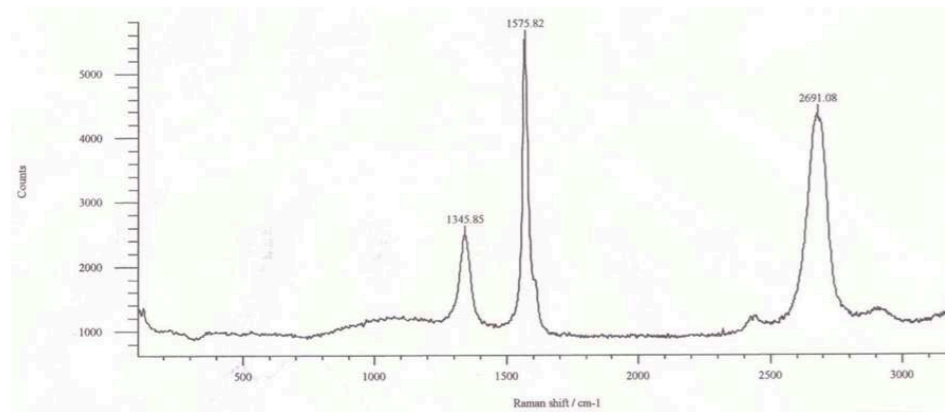


Рисунок 3. Рамановский спектр графенового включения в алюминии.

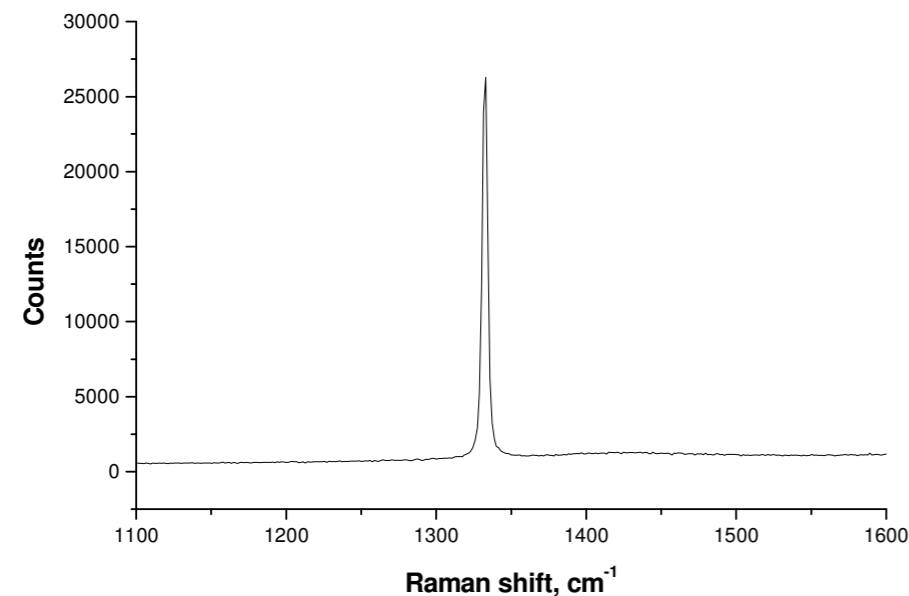


Рисунок 4. Рамановский спектр алмазного включения в алюминиевую матрицу.

Дальнейшее исследование углеродных пленок и кристаллов в алюминиевой матрице было проведено методом Рамановской спектроскопии. Рамановский спектр графеновой пленки и кубического алмаза, образованных внутри алюминия, представлен на рисунках 3 и 4. Очевидно, что на спектре алмаза имеется единственная крайне интенсивная линия на 1332 см^{-1} , которая является критерием чистоты и качества кубического алмаза. Это частота собственных колебаний алмазной решетки.

Таким образом, можно считать установленным, что при взаимодействии углерода в ионной форме с восстановителем (это может быть алюминий, цинк, олово или магний) в среде расплавленных солей может происходить самозарождение зародыша алмаза в расплавленной металлической матрице. По всей видимости имеет место следующий механизм.

Известно, что взаимодействие алюминия и углерода на макроуровне не происходит до температуры 1200°C . Поэтому введение углерода в алюминий в количествах, превышающих растворимость ($0.03\text{ ат.}\%$) возможно только на атомарном уровне. Углерод выделяется в виде атомов на алюминиевой поверхности и диффундирует внутри алюминия. Так как температура, при которой проводится взаимодействие – $700\text{-}750^{\circ}\text{C}$ – много ниже температуры образования карбида алюминия, то его образования не происходит, что было подтверждено различными методами. Поэтому весь углерод, который не может встроиться в алюминий в виде растворов внедрения, образует в алюминии многочисленные слои графена. Можно предположить, что для преобразования графена в алмаз требуются гораздо меньшие температуры и давления, т.е. для образования алмаза внутри алюминиевой матрицы вполне достаточно давления, которое возникает внутри капли при застывании.

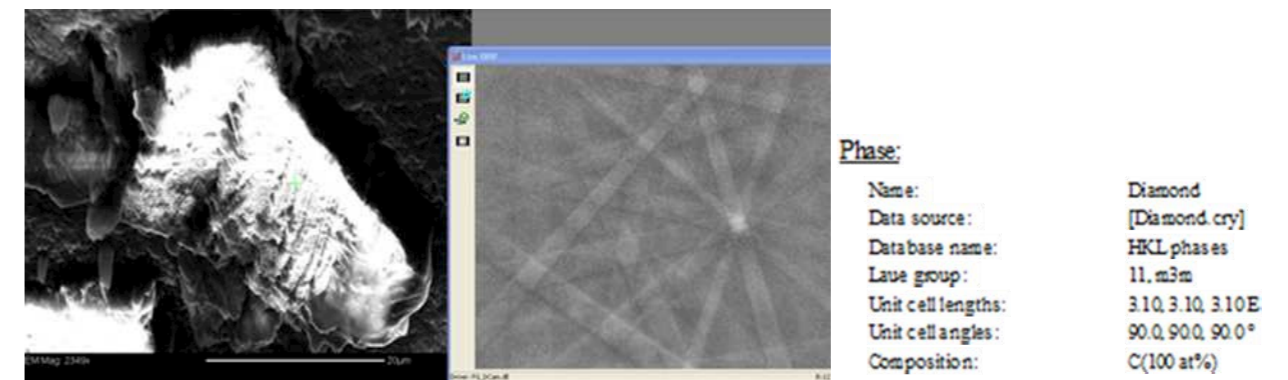


Рисунок 5. Изображение во вторичных электронах и линии Киккучи кубического алмаза, синтезированного в алюминиевой матрице

Вероятно, превращение графита в алмаз происходит путем полиморфного перехода "твердое-твердое" с изменением типа связи $sp^2 - sp^3$. Под действием высокого давления графит сжимается по оси, перпендикулярной слоям. Наблюдается их сдвигка и уменьшение расстояния между слоями. После этого плоские слои атомов углерода гофрируются, превращаясь в структуру алмаза с образованием связей между слоями. Размеры получающихся кристаллов, как правило, существенно меньше, чем природных. Очевидно, что для «сминания» монослоя графена с образованием гофрированной структуры необходимо приложить гораздо меньшее давление, чем в случае графита, имеющего крепкие межплоскостные связи.

Таким образом, вероятно, графен и является необходимым переходным звеном между графитом и алмазом, позволяющим проводить синтез алмаза при нормальном атмосферном давлении. Условия выращивания алмазов размером от 2 до 20 мкм из графена легко регулируются режимами охлаждения и/или термообработки алюминия.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Н.В. Еремина*, В.П. Исупов, Н.В. Булина, И.А. Бородулина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Литийсодержащие сложные оксиды широко применяются в электрохимической энергетике [1,2]. Для их получения часто используют предварительную механическую активацию (МА) Li_2CO_3 с другим компонентом (оксид или гидроксид), в мельницах различного типа и далее термическую обработку (ТО) активированной смеси. В результате механической активации происходят измельчение, перемешивание, возможно химическое взаимодействие между компонентами смеси. Последующая термическая обработка обычно сопровождается процессами их дезактивации. Изучение термической дезактивации механически активированных компонентов на фоне одновременно протекающей химической реакции представляет собой достаточно трудную экспериментальную задачу. Поэтому представляет интерес изучение поведения отдельных компонентов смеси при их механической активации и последующей термической обработке.

Целью настоящей работы явилось изучение дисперсных, структурных и микроструктурных характеристик Li_2CO_3 после его механической активации и последующей термической обработки.

В качестве исходного реагента использовался карбонат лития чистотой не ниже «хч». МА проводили в планетарном активаторе АГО-2, при центробежном ускорении 40g, на воздухе, в интервале от 0.5 до 10 мин. Исходный Li_2CO_3 , продукты его механической активации и последующей термической обработки исследовали методами РФА, РФА in situ, ИКС, КР, измерения удельной поверхности. Микроструктурные и структурные характеристики рассчитаны с помощью программы Toras № 4.2.

Кратковременная МА (0.5 мин) приводит к существенному увеличению удельной поверхности и уменьшению размера частиц карбоната лития (D), где $D = 6/\rho \cdot S$ (ρ – плотность карбоната (2.11 г/см^3), S – удельная поверхность), с 4 до 0.5 мкм (рисунок 1). Дальнейшее увеличение времени активации незначительно меняет удельную поверхность и размер частиц.

Рентгенограммы исходного карбоната лития содержат достаточно узкие рефлексы. Механическая активация приводит к уширению рефлексов, и снижению их интенсивности, что свидетельствует о протекании аморфизации, изменении размера кристаллитов и, возможно, величин микронапряжений.

Активация в течение 0.5 мин приводит к уменьшению размера кристаллитов ($D_{\text{окр}}$) до 40 нм и возрастанию величины микронапряжений (рисунок 2). Дальнейшее увеличение времени активации слабо влияет на размер кристаллитов, величина микронапряжений плавно возрастает, выходя на

плато при времени активации 5 мин. Степень аморфизации монотонно возрастает с увеличением времени активации, достигая 30%.

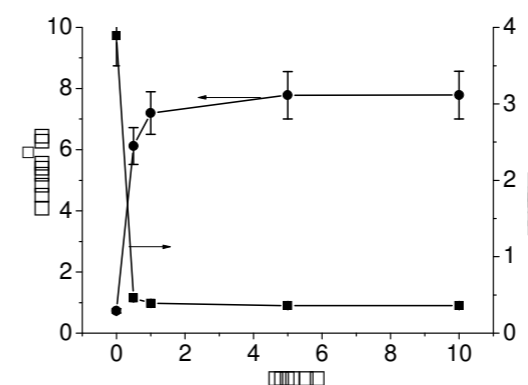


Рисунок 1. Зависимость удельной поверхности (S) и размера частиц (D) «первичных» частиц ($\epsilon \cdot 10^{-2}$) от времени активации карбоната лития.

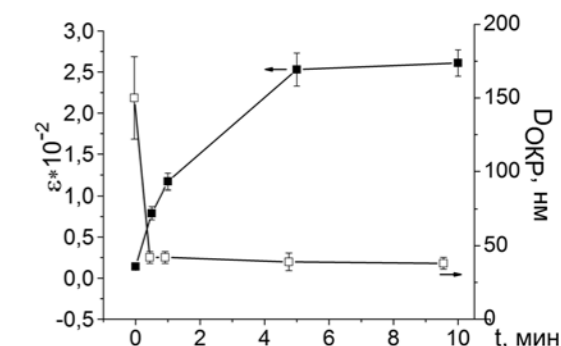


Рисунок 2. Зависимость размера кристаллитов ($D_{\text{окр}}$) и микронапряжений ($\epsilon \cdot 10^{-2}$) от времени активации карбоната лития.

Активация слабо влияет на положение и форму полос в ИК-спектрах карбоната лития, относящихся к валентным колебаниям связи С–О карбонатной группы, расположенным в диапазоне $850 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о достаточно слабом возмущении карбонат ионов в процессе механической активации. Однако, на спектрах КР, в длинноволновой области ($120-270 \text{ см}^{-1}$) наблюдается монотонное снижение интенсивности полос, относящихся к решеточным колебаниям [3].

Параметры ячейки в процессе механической активации Li_2CO_3 меняются немонотонно, за исключением угла моноклинности. На начальных этапах активации (до 1 мин) наблюдается уменьшение всех параметров моноклинной ячейки, что свидетельствует о небольшом (около 0.5%) увеличении плотности карбоната лития, происходящем, по-видимому, в результате воздействия на вещество стесненного удара. Увеличение времени активации карбоната лития до 5 и далее до 10 мин приводит к возрастанию параметров ячейки (рисунок 3) и угла моноклинности.

Механическая активация приводит к разнонаправленному изменению в длине связей в полиэдре Li–O. Величина изменений варьируется в пределах от 3.6 до 4.4%. Наиболее сильные изменения длин связей Li–O1:1, Li–O2:1, Li–O2:6 (рисунок 4), наблюдаются на начальных этапах активации, а длина связи Li–O2:7 меняется монотонным образом в течение всего процесса МА. Углы $O_x\text{-Li-O}_y$, заметно изменяется уже при небольшом времени МА и эти изменения варьируются от 3 до 4 %.

Нагрев активированных 0.5, 1 и 5 мин, образцов Li_2CO_3 до 300°C слабо влияет на изменение удельной поверхности, дальнейшее повышение температуры приводит к монотонному снижению параметра. Для карбоната

лития, после 10 мин МА снижение величины удельной поверхности начинает происходить при более низкой температуре.

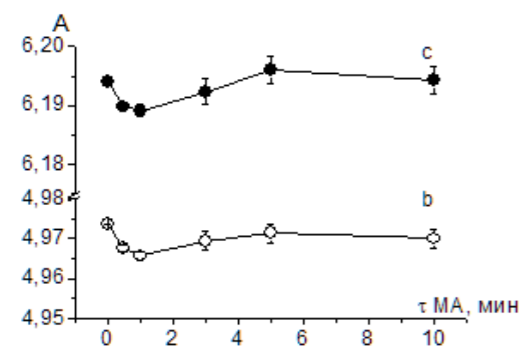


Рисунок 3. Зависимость параметров решетки карбоната лития от времени механической активации.

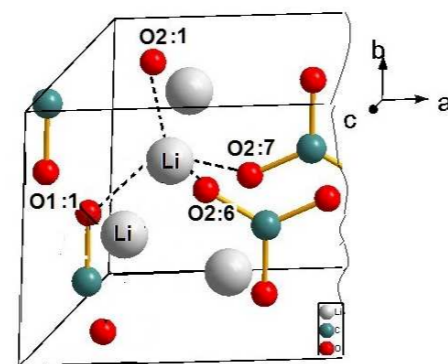


Рисунок 4. Элементарная ячейка карбоната лития.

Размер кристаллитов исходного карбоната лития в температурном интервале 30–300°C практически не изменяется, при дальнейшем повышении температуры происходит увеличение их размера (рисунок 5), что свидетельствует о процессах кристаллизации карбоната лития. В случае механически активированных образцов размер кристаллитов при нагревании до 300°C возрастает относительно слабо, наиболее существенные изменения размера кристаллитов наблюдаются при более высокой температуре.

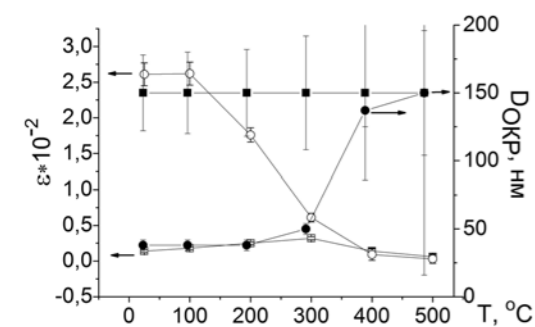


Рисунок 5. Зависимость размера кристаллитов ($D_{окр}$) и микронапряжений ($\epsilon \cdot 10^{-2}$) от температуры отжига, для исходного (■ и □) и активированного в течение 10 минут (● и ○) Li_2CO_3 .

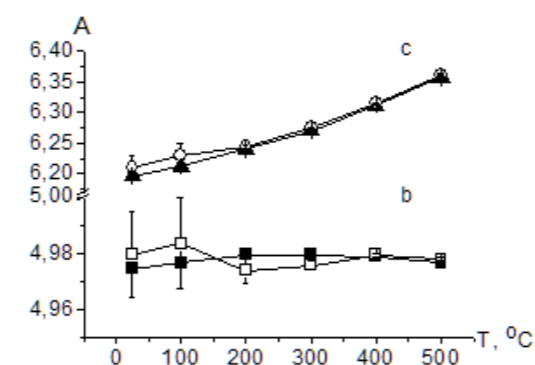


Рисунок 6. Зависимость от температуры ТО параметров решетки b и c, исходного (■ и ▲) и активированного 10 мин (□ и ○) карбоната лития.

Зависимость величины микронапряжений от температуры ТО для исходного карбоната лития имеет небольшой максимум при 300°C. Для механически активированных образцов зависимость микронапряжений от температуры иная: при температурах, превышающих 100°C, наблюдается монотонное уменьшение величин микронапряжений (рисунок 5).

Параметры решетки карбоната лития меняются в зависимости от температуры. Величины a, c и угла моноклинности монотонно возрастают при увеличении температуры, как для исходного карбоната, так и для продуктов его активации. При температуре 300°C и выше эти параметры в пределах ошибки измерения совпадают для всех образцов. Параметр b (рисунок б), в отличие от параметров a и c, изменяется с температурой более сложным образом, причем разница между исходным и механически активированным карбонатом лития наблюдается во всем исследованном температурном интервале.

Таким образом, при механической активации карбоната лития в энергонапряженной мельнице АГО-2 происходит изменение его дисперсных, микроструктурных и структурных характеристик, а также образование рентгеноаморфной фазы. Образование последней, возможно связано с появлением областей с повышенной температурой при механической активации [4].

Последующая термическая обработка механически активированных образцов в интервале 25–500°C сопровождается рекристаллизацией твердого тела. На начальных этапах нагрева (до 200°C) происходит частичный отжиг микронапряжений и изменение параметров ячейки, при более высоких температурах наряду со снижением микронапряжений и изменением параметров ячейки наблюдается увеличение размера кристаллитов и снижение величины удельной поверхности

Поэтому при описании процессов механохимического синтеза сложных литийсодержащих оксидов необходимо учитывать изменение реакционной способности карбоната лития, обусловленное его рекристаллизацией, происходящей при достаточно низких температурах.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-00150).

Список литературы:

1. Ju H., Luo J.H. // Appl. Mech. Mater. 2011. V. 121–126. P. 3401–3405.
2. Widatallah H.M., Berry F.J. // J. Solid State Chem. 2002. V. 164(2). P. 230–236.
3. Hase Y., Yoshida I.V.P. // Spectrochimica Acta. V. 35A. 1979. P. 377–378
4. Хайнике Г. Трибохимия. М.: Мир, 1987.

СИНТЕЗ ПЕНТААЛЮМИНАТА ЛИТИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Н.В. Еремина*, В.П. Исупов, И.А. Бородулина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: eremina@solid.nsc.ru

Алюминаты лития различных модификаций: α -LiAlO₂, γ -LiAlO₂, LiAl₅O₈, обладающие высокой удельной поверхностью (более 10 м²/г), широко применяются в различных областях электрохимической и ядерной энергетики, при производстве люминофоров и в катализе [1].

Традиционно алюминаты лития получают керамическим методом синтеза, а так же золь-гель методом [2,3]. Обладая определенными достоинствами, указанные методы имеют и существенные недостатки. Керамический метод синтеза требует высоких (900–1000 °С) температур, длителен, сложен в исполнении и приводит к образованию продукта с удельной поверхностью менее 1 м²/г, который необходимо затем длительно измельчать. Недостатками золь-гель метода является высокая стоимость исходных реагентов, метод сложен в реализации и не экологичен.

Механохимический метод, использующийся для получения сложных оксидов, можно рассматривать как альтернативный метод для синтеза алюминатов лития. По сравнению с традиционными, механохимический метод, заключающийся либо в совместной активации смеси, либо в предварительной активации отдельных ее компонентов с их последующей термической обработкой, привлекает внимание своей простотой, экологичностью, возможностью применения доступных и относительно дешевых реагентов, успешным масштабированием на активаторах большой производительности. Механическая активация (МА) смеси Al(OH)₃ с Li₂CO₃ в планетарном активаторе АГО-2 и последующая термическая обработка продуктов активации, позволила получить высокодисперсный γ -LiAlO₂ с удельной поверхностью более 10 м²/г [4]. Поскольку, высокодисперсный γ -LiAlO₂ успешно синтезирован механохимическим методом, вызывает интерес исследование возможности применения этого подхода для синтеза пентаалюмината лития (LiAl₅O₈).

Для приготовления смесей использовали Al(OH)₃ (гиббсит) марки «ч.д.а» и Li₂CO₃ «хч». По данным РФА исходный гидроксид содержит небольшую (несколько процентов) примесь бемита. Реагенты смешивали между собой в соотношении, необходимом для получения LiAl₅O₈, а затем активировали в планетарной центробежной мельнице АГО-2, при ускорении 40g - 1, 5 и 10 минут. Термическую обработку смесей проводили на воздухе, в печи SNOL 7.2/1100, в течение 2 часов при 800 °С. Для высокотемпературных РФА *in situ* исследований использовали камеру НТК 1200N (Anton Paar, Австрия) с корундовой кюветой. Нагрев производили поэтапно на воздухе от комнатной

температуры до температуры 100 °С со скоростью 12 °/мин., затем при этой температуре производилась запись рентгенограммы. После окончания записи образец нагревался до 200 °С с последующей записью рентгенограммы и т.д. Образцы, полученные после механической активации смеси исходных реагентов и их термической обработки, исследовали методами измерения удельной поверхности и РФА.

Из данных РФА видно, что уже после 1 минуты механической активации смеси снижается интегральная интенсивность рефлексов гидроксида алюминия. Изменение интенсивности рефлексов карбоната лития при этом наблюдается в гораздо меньшей степени. Увеличение времени активации до 5 минут приводит к снижению интенсивности рефлексов как гидроксида алюминия, так и карбоната лития, а при 10 минутах активации получен практически рентгеноаморфный продукт (рисунок 1).

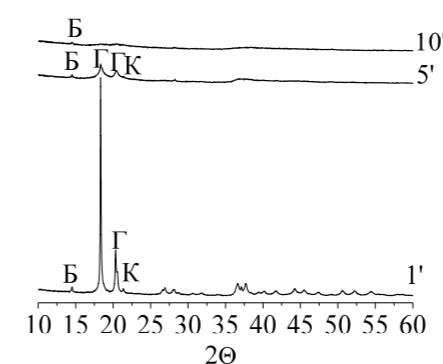


Рисунок 1. Данные РФА продуктов механической активации смеси при различных временах активации: Г – Al(OH)₃; К – Li₂CO₃, Б – AlO(OH).

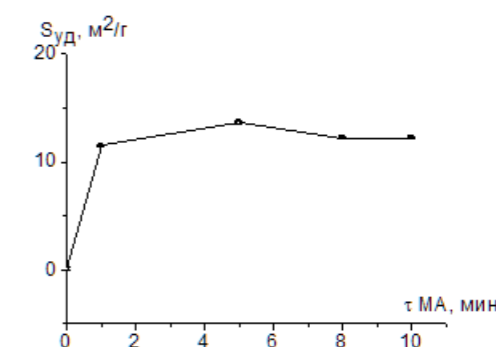


Рисунок 2. Изменение удельной поверхности смесей в зависимости от времени механической активации.

Величина удельной поверхности монотонно возрастает с увеличением времени механической активации смесей, достигая 13,5 м²/г (рисунок 2).

Из данных РФА *in situ* видно, что в исходной смеси, при температурах выше 200° С, происходит разложение гидроксида алюминия и появление бемита, разлагающегося при температурах выше 500° С, с образованием оксидов алюминия. Продукты дегидратации гидроксида алюминия начинают взаимодействовать с карбонатом лития в температурном интервале 500 - 600°С с образованием α -LiAlO₂. Полное исчезновение рефлексов карбоната лития наблюдается лишь при 700 °С. При дальнейшем увеличении температуры выше 700 °С начинают появляться рефлексы в области $2\theta = 31,8, 37,6, 45,4^\circ$, которые совпадают с основными рефлексами LiAl₅O₈, но даже при 800°С в образце остается примесь α -LiAlO₂ (рисунок 3а).

Предварительная механическая активация смеси в течение 1 минуты приводит к снижению температурного интервала разложения бемита на 100 °С. При более длительном времени активации образование бемита при разложении

гидроксида практически не фиксируется. Предварительная механическая активация смесей приводит к снижению температуры взаимодействия карбоната лития с продуктами дегидратации гидроксида, причем температура взаимодействия тем меньше, чем больше время МА. Так взаимодействие карбоната лития с гидроксидом алюминия для смеси, активированной 1 минуту, начинается в интервале 500 – 600 °С, а после 5-ти и 10-ти минутной активации рефлекссы карбоната лития не видны уже при 300 °С (рисунки 3в и 3г).

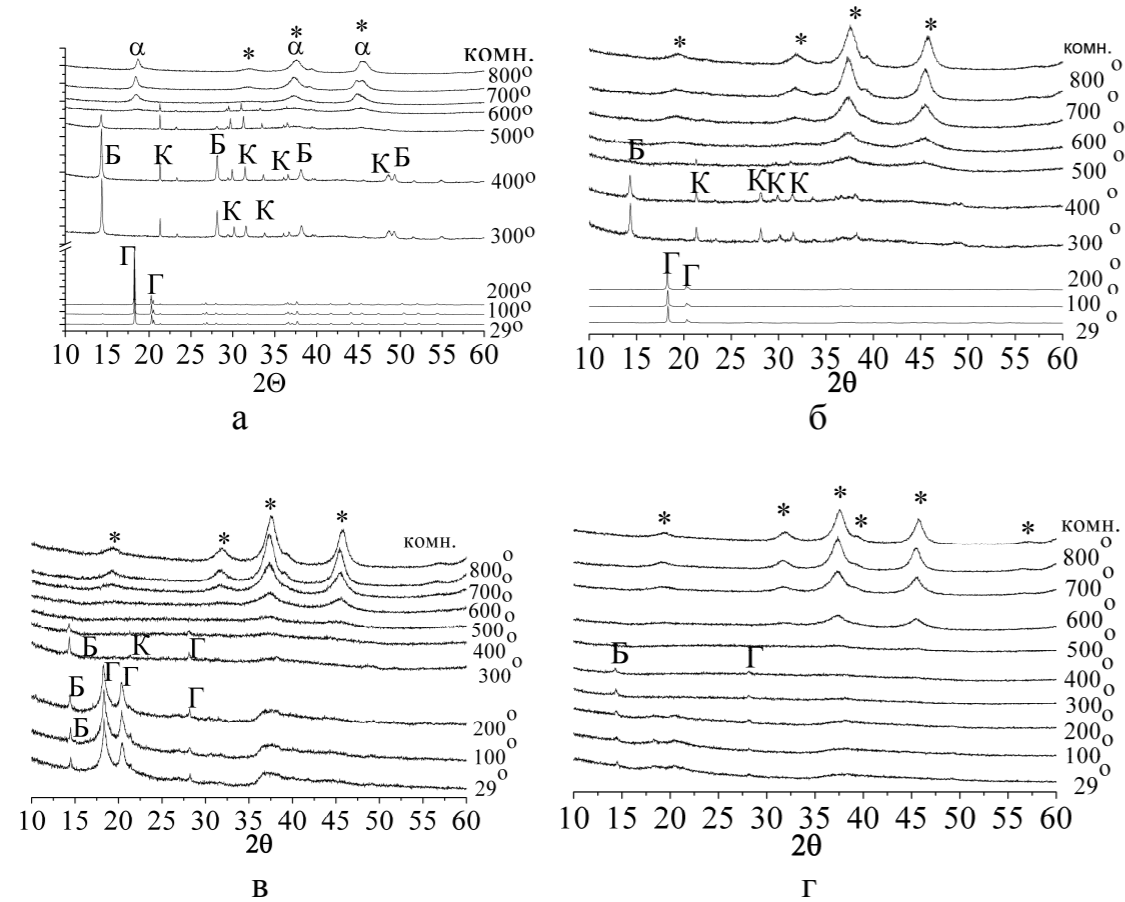


Рисунок 3. РФА in situ продуктов, образующихся при термической обработке смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 . а – исходная смесь; б, в, г – смесь, активированная в течение 1, 5 и 10 минут. Рефлекссы: α – α - LiAlO_2 ; Б – бемит; Г – $\text{Al}(\text{OH})_3$; К – Li_2CO_3 ; * – LiAl_5O_8 .

Данные рентгенофазового анализа смесей после термической обработки в течение 2 ч при 800 °С приведены на рисунке 4. Для не активированной смеси термическая обработка приводит к образованию смеси фаз α - LiAlO_2 , γ - LiAlO_2 и LiAl_5O_8 . С увеличением времени механической активации доля фазы LiAl_5O_8 в продуктах, образующихся после термической обработки, возрастает, что подтверждается рассчитанным в программе Торас содержанием фаз, приведенным в таблице.

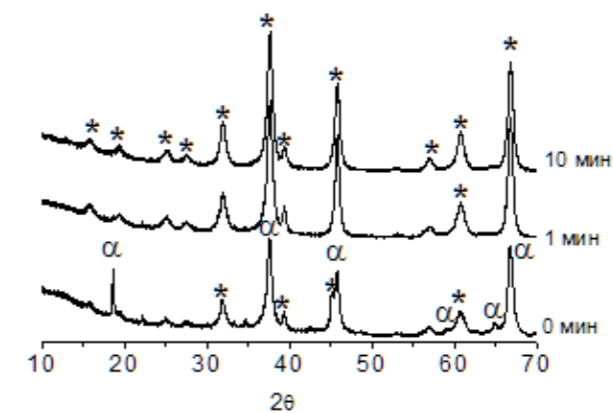


Рисунок 4. Рентгенограммы продуктов синтеза, из исходной и механически активированных смесей, после термической обработки при 800 °С в течение 2 часов. Рефлекссы: α – α - LiAlO_2 ; * – LiAl_5O_8 .

Таблица. Доля и размер кристаллитов для фаз, образующихся после термической обработки смесей карбоната лития и гидроксида алюминия при различном времени МА.

Время МА, мин	Доля фазы, %			Размер кристаллитов, нм		
	α - LiAlO_2	γ - LiAlO_2	LiAl_5O_8	α - LiAlO_2	γ - LiAlO_2	LiAl_5O_8
0	8,3	2,8	88,9	43,6	34,2	12
1	0,3	1,5	98,2	46,3	34,2	14
5	-	-	100	-	-	13,7
10	-	-	100	-	-	13,9

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения механохимического метода для синтеза высокодисперсного пентаалюмината лития. На первом этапе термической обработки преимущественно протекает разложение гидроксида алюминия и образование оксидов алюминия. Оксиды алюминия на втором этапе при более высоких температурах взаимодействуют с карбонатом лития, приводя к образованию, в конечном итоге, пентаалюмината лития. Применение предварительной механической активации смеси реагентов в планетарном активаторе АГО-2 позволяет синтезировать LiAl_5O_8 при температуре 800 °С.

Список литературы

1. Morita M., Fujisaki T., Yoshimoto N., Ishikawa M. // *Electrochimica Acta*. 2001. V. 46. № 10–11. P.1565–1569.
2. Hummel F.A. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1951. V. 34. N 8. P. 235–240.
3. Lehmann H.-A., Hesselbarth, H.Z. // *Anorg. Allg. Chem.* 1961. V. 313. P. 117–120.
4. Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Еремина Н.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2012. Т. 20. № 1. С. 73–77.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$

С.И. Жук*, А.В. Исаков, О.В. Гришенкова, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: zhuksi83@mail.ru

Исследован механизм электрокристаллизации кремния на стеклоуглероде в расплаве $\text{KF}(16.5 \text{ мол.}\%)\text{-KCl}(8.2 \text{ мол.}\%)\text{-KI}(75.0 \text{ мол.}\%)\text{-K}_2\text{SiF}_6(0.3 \text{ мол.}\%)$.

Эксперименты проводились в герметичной металлической трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона при температуре 725°C . Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель, противэлектродом и электродом сравнения – монокристаллы кремния, рабочим электродом – стеклоуглеродная пластинка площадью $\sim 2 \text{ см}^2$. Использовали методы циклической вольтамперометрии (ЦВА), квадратно-волновой вольтамперометрии, хроноамперометрии.

Данные ЦВА приведены на рисунке 1а. При скоростях развертки 0.1–1.2 В/с наблюдали один катодный и один анодный пики, отвечающие электровосстановлению и электроокислению кремния, соответственно. Такой вид ЦВА кривых характерен для одностадийного процесса ($\text{Si}^{4+} + 4e = \text{Si}^0$). Этот вывод подтверждается также данными квадратно-волновой вольтамперометрии.

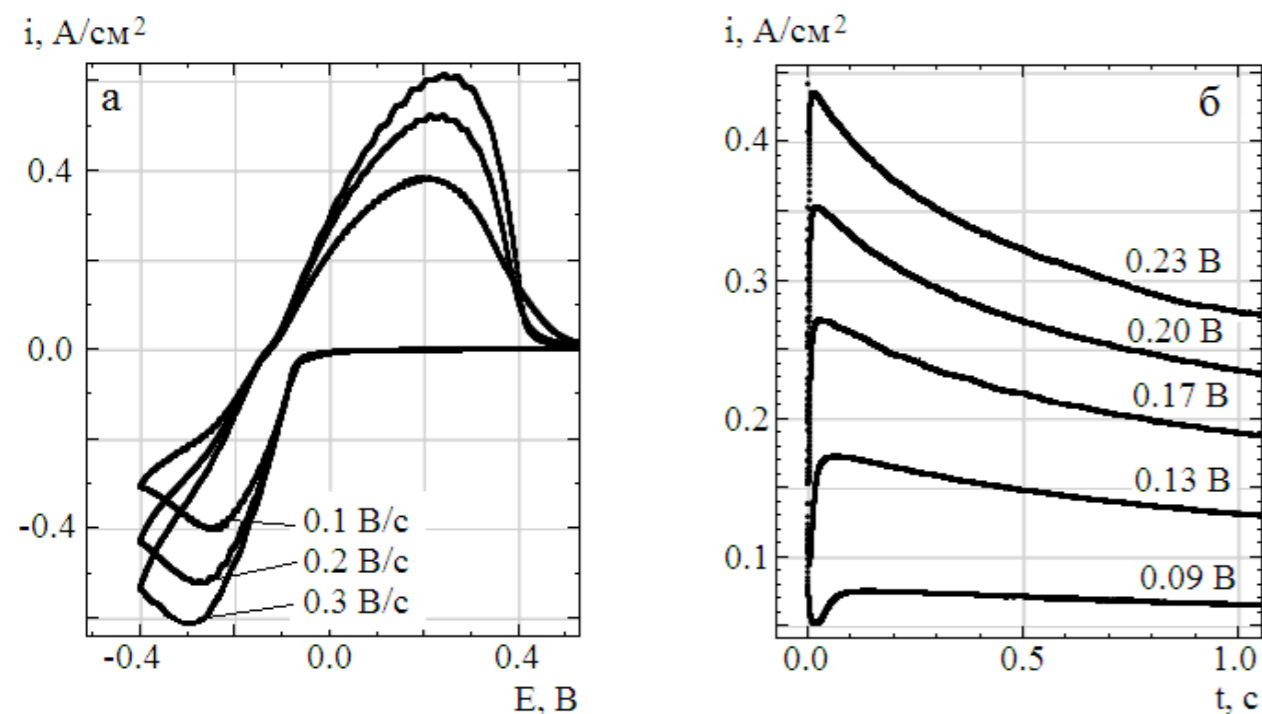


Рисунок 1. Экспериментальные кривые, полученные при электроосаждении Si на стеклоуглероде из расплава $\text{KF}(16.5 \text{ мол.}\%)\text{-KCl}(8.2 \text{ мол.}\%)\text{-KI}(75.0 \text{ мол.}\%)\text{-K}_2\text{SiF}_6(0.3 \text{ мол.}\%)$ при 725°C : а – ЦВА кривые; б – хроноамперометрические кривые.

ЦВА кривые, зарегистрированные при небольших потенциалах реверса, имели форму, характерную для случая протекания процесса по механизму зарождения/роста [1, 2]: в катодной области имелась нуклеационная петля, в анодной – пик растворения осажденного кремния.

Серия хроноамперометрических зависимостей представлена на рисунке 1б. Сравнение этих кривых, построенных в координатах $(i/i_{\text{max}})^2 - t/t_{\text{max}}$, с теоретическими кривыми, рассчитанными по модели Шарифкера-Хиллза, показало, что, по-видимому, рост кластеров кремния происходит в смешанном режиме (разряд+диффузия). Учитывая тот факт, что при электроосаждении из $\text{KF-KCl}(2:1) - (0-4 \text{ мол.}\%)\text{ KI} - 0.2 \text{ мол.}\% \text{ K}_2\text{SiF}_6$ рост Si кластеров является диффузионно-контролируемым [2, 3], можно предположить, что заметные кинетические затруднения при высокой концентрации иодида калия связаны с изменением состава и свойств двойного электрического слоя.

Список литературы

1. Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. // J. Electroanal. Chem. 1983. V. 159. P. 267–285.
2. Zaykov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. // J. Solid State Electrochem. 2015. V. 19. P. 1341–1345.
3. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В. Исаев В.А. // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

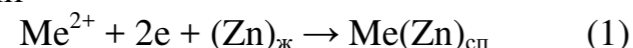
В.И. Журавлёв¹, А.В. Волкович¹, Ю.Н. Жиркова^{1*}, К.Г. Мушкарин²

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д. И. Менделеева, Новомосковск, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*e-mail: zhirkovynsk@rambler.ru

Процессы электрохимического получения сплавов щелочноземельных металлов Me(MI) – (Me – Ca, Sr, Ba) или их анодного рафинирования в расплавах хлоридов MeCl₂ – MCl (M – Na, K) всегда сопровождаются концентрационной поляризацией как со стороны сплава, так и расплава. Последняя наиболее значительно проявляется в разбавленных по MeCl₂ расплавах. Поэтому данные о коэффициентах диффузии Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ – (D_{Me²⁺}) в эквимольном расплаве (K-Na)Cl_{эКВ} представляют, как теоретический, так и практический интерес с позиции выявления механизма диффузии, организации процессов электролиза и прогнозирования их результатов. Применение метода классической хронопотенциометрии с использованием индифферентных твёрдых катодов [1] в разбавленных расплавах (K-Na) – X MeCl₂ для определения D_{Me²⁺} не представляется возможным, т.к. равновесные потенциалы Ca, Sr, Ba отрицательнее, чем для натрия. Применение жидкого цинкового катода позволило получить экспериментальные данные о D для Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ в расплаве (K-Na)Cl_{эКВ} – 1,45 мол.% MeCl₂ при температурах 973-1073 К [2]. Расчёт D_{Me²⁺} проводился в предположении протекания единственной 2-х электронной реакции



При этом начальная поверхностная концентрация Me²⁺ – C₂⁰ при плотности тока i, превышающей предельный диффузионный ток для Me²⁺ (i_{пр.д.}), уменьшается до C₂^S = 0 за переходное время – τ. С учётом постоянства произведения i·τ^{0,5} для расчёта D_{Me²⁺} в [2] использовали уравнение Санда

$$D_{\text{Me}^{2+}} = i^2 \tau (F \pi^{0,5} C_2^0)^{-2} \quad (2)$$

По результатам обработки хронопотенциограмм, на которых всегда регистрировалась единственная полуволна продолжительностью τ, в [2] получены уравнения политерм для D_{Me²⁺} в расплаве (K-Na)Cl_{эКВ}. Для оценки данных о коэффициентах диффузии для Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, проведены расчёты D_{Me²⁺}⁰ по уравнению Стокса-Эйнштейна

$$D_{\text{Me}^{2+}}^0 = RT(6\pi N_A \eta r_{\text{Me}^{2+}})^{-1} \quad (3)$$

Величины динамической вязкости η взяты по данным [3], радиусы катионов – по Белову-Бокию.

С учётом поправки (K_{эс}) на электростатическое взаимодействие катионов-диффузантов Me²⁺ с ионным расплавом – диффузионной средой коэффициент диффузии равен D_{Me²⁺}⁰ = D_{Me²⁺}⁰ · K_{эс}. Поправка K_{эс} рассчитывается [1] по формуле

$$K_{\text{эс}} = \sqrt{2r_{\text{Me}^{2+}} n^{-1,5}} \quad (4)$$

В работе [5] на базе обработки массива экспериментальных данных о D_{Meⁿ⁺} предложено корреляционное уравнение политермы D_{Meⁿ⁺}ⁿ = f(T, n/r_{Meⁿ⁺}) для расчёта Dⁿ катионов с зарядом от n = +1 (Ag⁺) до n = +5 (W⁺⁵) в (K-Na)Cl_{эКВ}. Комплексные анионы вида [MeCl₄]²⁻, образуемые в расплавах хлоридов натрия и калия катионами Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, подобны образуемым такими катионами, как Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Zr²⁺, Pb²⁺. На основании известных [1,4] экспериментальных данных о коэффициентах диффузии указанных катионов (без Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) получены уравнения изотерм, например, для 1000 К, (м²/с)

$$D_{\text{Me}^{2+}(1000\text{K})}^n = [0,1 + 0,39(r_{\text{Me}^{2+}})^{-1}] \cdot 10^{-9} \quad (5)$$

Уравнение (5) можно использовать для экстраполяционной оценки значений Dⁿ для Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, принимая однотипность механизмов диффузии вышеприведённых двухзарядных катионов. По методике [1] с использованием уравнения (2) оценены коэффициенты диффузии Me²⁺ и Mg²⁺ (D_{Me²⁺(K)}⁰) при условии их коллективной диффузии в составе тетраэдрических комплексных анионов [MeCl₄]²⁻ с радиусом «r_к».

Результаты расчётов и экспериментальные данные о коэффициентах диффузии Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ [2], а также Mg²⁺ [1], приведены в таблице.

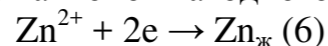
Таблица. Коэффициенты диффузии катионов Me²⁺ в расплаве (K-Na)Cl_{эКВ} при 1000 К – (D_{Me²⁺}⁰ · 10⁹, м²/с).

Me ²⁺	r _{Me²⁺} , нм	D _{Me²⁺} ЭКСП.	D _{Me²⁺} ⁰ по (3)	D _{Me²⁺} ⁰ по (3, 4)	D _{Me²⁺} ⁰ по (5)	D _{Me²⁺} ⁰ [4]	D _{Me²⁺(K)} ⁰ [1]
Mg ²⁺	0,074	4,8; 5,7	6,24	4,49	5,37	3,4	1,07
Ca ²⁺	0,104	1,86	4,44	3,82	3,8	4,2	0,98
Sr ²⁺	0,120	1,31	3,85	3,54	3,3	4,6	0,97
Ba ²⁺	0,138	0,96	3,35	3,28	2,9	5,0	0,94

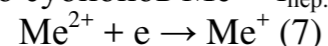
Из данных, приведённых в таблице 1 видно, что экспериментальные коэффициенты диффузии двухзарядных катионов описываемые уравнением (5), например D_{Mg²⁺}, удовлетворительно согласуются с рассчитанными по (3) с поправкой на электростатическое взаимодействие (4) – D_{Me²⁺}⁰. Это в общем отвечает трансляционному механизму диффузии катионов, испытывающих слабое и умеренное электростатическое взаимодействие с ионной структурой диффузионной среды [1]. Корреляционное уравнение из работы [5] в большей степени отражает роль заряда, и внутри группы Me²⁺ даёт результаты противоположные эксперименту. Так же очевидно, что и расчёт D_{Me²⁺(K)}⁰ не правомочен, т.к. диффузия комплексных анионов [MeCl₄]²⁻ маловероятна из-за

их малой прочности. В то же время видно, что экспериментальные $D_{Ca^{2+}}$, $D_{Sr^{2+}}$ и $D_{Ba^{2+}}$ [2] сильно занижены, относительно прогнозных расчётов - $D_{Me}^{0'}$ и $D_{Me^{2+}}^{''}$. Строение смешанных расплавов (K-Na)Cl_{экв} с MeCl₂ или MgCl₂ не имеет таких существенных отличий, которыми можно объяснить малые значения $D_{Me^{2+}}$ [2].

Такое отклонение очевидно связано со спецификой восстановления Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ из расплавов на жидкометаллических катодах, которую необходимо учитывать как при оценке коэффициентов диффузии Ca, Sr и Ba в жидких металлах, так и их ионов в расплавах [6]. Протеканию процесса (1) всегда предшествует восстановление катионов катодного металла, ток коррозии - i_k .



и перезаряда катионов Me²⁺ до субионов Me⁺ - $i_{пер}$.



Таким образом процесс (1) протекает не от начального содержания Me²⁺ - C_2^0 , а от C_2^S - поверхностной концентрации Me²⁺ в конце реакции (7), протекающей в течении времени $\tau_{пер}$, которая рассчитывается по формуле

$$C_2^S = C_2^0 - (2i_{пер}^{0,5})(FD_{Me^{2+}}^{0,5} \tau^{0,5})^{-1} \quad (8)$$

Расчёт $D_{Me^{2+}}^{II}$, с учётом перезаряда, следует проводить с использованием концентрации C_2^S , а не C_2^0 при переходном времени равном $(\tau - \tau_{пер})$

$$D_{Me^{2+}}^{II} = i^2 (\tau - \tau_{пер}) (F\pi^{0,5} C_2^S)^2 \quad (9)$$

С учётом (2) и (9) поправочный коэффициент, учитывающий перезаряд (K^{II}) описывается выражением

$$K^{II} = D_{Me^{2+}}^{II} \cdot D_{Me^{2+}}^{-1} = (C_2^0)^2 \cdot (C_2^S)^{-2} \cdot (\tau_2 - \tau_{пер}) \cdot \tau^{-1} \quad (10)$$

Следует учитывать, что $\tau_{пер} \ll \tau$, а согласно [1] между ними и концентрациями Me²⁺ справедливо соотношение

$$\tau_{пер}^{0,5} \cdot \tau^{-0,5} = 0,5(C_2^0 - C_2^S) \cdot (C_2^0)^{-1} \quad (11)$$

Так как оценить участок $\tau_{пер}$ на хронопотенциограмме не представляется возможным, то невозможно и оценить C_2^S для расчётов $D_{Me^{2+}}^{II}$ по уравнению (9) или поправочный коэффициент K^{II} по уравнению (10) при известной величине $D_{Me^{2+}}$, рассчитанной по уравнению (2).

В результате измерений коммутаторным методом катодной поляризации жидкого цинкового электрода в расплавах (K-Na)Cl_{экв} - 1,45 мол.% MeCl₂, т.е. того же состава, что применялся в работе [2], на катодных поляризационных кривых проявляются характеристические [6] участки с предельными токами процесса (6) - i_k , процесса (7) - ($i_{пер} + i_{кор}$) и процесса (1) - $i_{пр.д.}$.

Проявляющиеся на КПК значения $i_{пер}$ и $i_{пр.д.}$ по условиям поляризации описываются уравнениями стационарной диффузии Me²⁺ и отвечают достижению концентраций C_2^S и $C_2^0=0$ соответственно. При этом между ними выполняется соотношение

$$2i_{пер} \cdot i_{пр.д.}^{-1} = (C_2^0 - C_2^S)(C_2^0)^{-1} \quad (12)$$

Совместным решением (11) и (12) получаем выражение

$$\tau_{пер} \cdot \tau^{-1} = i_{пер}^2 \cdot i_{пр.д.}^{-2} \quad (13)$$

Подстановкой соответствующих величин из уравнений (12) и (13) в (10) получаем выражение для расчёта K^{II} через значения $i_{пер}$ и $i_{пр.д.}$, полученные при поляризационных измерениях

$$K^{II} = \frac{D_{Me^{2+}}^{II}}{D_{Me^{2+}}} = \left(\frac{i_{пр.д.}}{i_{пр.д.} - 2i_{пер}} \right)^2 \cdot \left[1 - \left(\frac{i_{пер}}{i_{пр.д.}} \right)^2 \right] \quad (14)$$

Следует отметить, что при протекании только реакции (1) с участием Me²⁺ при, n=2, экспериментальные значения $i_{пр.д.}$ должно быть скорректировано на i_k и $i_{пер}$

$$i_{пр.д.}^p = i_{пр.д.} + i_{пер} - i_k \quad (15)$$

Результаты измерений поляризации жидкого цинкового катода в расплавах, содержащих 1,45 мол.% CaCl₂, SrCl₂ или BaCl₂, полученные импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики катодных поляризационных кривых жидкого цинка в расплавах (K-Na)Cl - 1,45 мол % MeCl₂ при 1000 К.

Плотность тока, мА/см ²	CaCl ₂	SrCl ₂	BaCl ₂
$i_{пр.д.} Me^{2+}$	145±10	125±10	105±10
$i_{пер}$ для Me ²⁺	20±5	25±5	30±5
i_k	5±2	5±2	5±2
$i_{пр.д.}^p Me^{2+}$ по (15)	160±10	145±10	140±10

Коэффициенты K^{II} , рассчитанные по (14, 15), с использованием данных таблице 2, для $D_{Ca^{2+}}^{II}$, $D_{Sr^{2+}}^{II}$ и $D_{Ba^{2+}}^{II}$ составили 1,75±0,2; 2,3±0,4; 2,9±0,5, а значения коэффициентов диффузии - (2,8±0,5)·10⁻⁹; (3,0±0,5)·10⁻⁹; (3,3±0,5)·10⁻⁹ м²/с, соответственно. Полученные значения $D_{Me^{2+}}^{II}$ удовлетворительно согласуются с рассчитанными по уравнениям (3, 4) и (5), что подтверждает необходимость учёта K^{II} , а так же трансляционный механизм диффузии катионов Me²⁺, сопровождающийся их электростатическим взаимодействием с расплавом.

Список литературы

1. Барбошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. Волкович А. В. // Расплавы. 1993. №2. С.43-46.
3. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979.
4. Комаров В.Е., Бородин Н.Н., Пахнутов И.А. // Электрохимия. 1968. Т.22. вып.4. С.478-482.

5. Мушкарин К. Г., Журавлёв В. И., Волкович А. В. // Успехи в химии и химической технологии: Сб. науч. тр. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. Т. XXX. №3. (172). С.56-58

6. Журавлёв В. И., Волкович А. В., Трофимов И. С. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т.52. вып.6. С.105-109.

УДК 544.653/546.96+798.22

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА PuPd_3 И ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СОЛЕВОЙ ЭВТЕКТИКЕ $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$

С.В. Заварзин*, А.В. Ананьев, М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов
АО «ВНИИХТ» ГК «Росатом», 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д.33
*e-mail: mmgzavarzin@mail.ru

Интерметаллические соединения (ИМС) урана и плутония с Ru, Rh и Pd рассматриваются как основное состояние благородных металлов в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) реакторов на быстрых нейтронах на основе смешанного нитрида (U,Pu)N. Эффективное растворение данных ИМС методами пирроэлектродохимии или гидрометаллургии – одна из задач, требующих решения для разработки эффективной технологии переработки ОЯТ на основе нитридов, предусматривающий возврат 99,9% актинидов в топливный цикл.

В рамках данной работы методом индукционной плавки компонентов в вакууме было синтезировано ИМС PuPd_3 . Фазовый состав соединения подтвержден данными рентгенофазового анализа. Методом сканирующей электронной микроскопии обнаружено наличие в составе полученного образца трех метастабильных фаз PuPd_x с различным обогащением по плутонию. Основная фаза обогащенное по палладию нестехиометрическое соединение со средним соотношением элементов примерно равным $\text{Pu}:\text{Pd} = 1:4,2$. Наблюдавшиеся регулярные кристаллиты, размер которых не превышал 40-60 мкм, имели повышенное содержание Pu и характеризовались молярным соотношением $\text{Pu}:\text{Pd} = 1:2,23$. Помимо этого были обнаружены включения металлического палладия, по всей видимости, не успевшего прореагировать в ходе синтеза.

Впервые получены данные об электрохимических свойствах PuPd_3 в солевой эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$. С помощью метода циклической вольтамперометрии (ЦВ) (рисунок 1) обнаружено наличие трех основных пиков анодного окисления PuPd_3 при потенциалах $-1,73$; $-1,24$ и $-0,09$ В / Ag/AgCl. Во всей исследованной области скоростей развертки и температур электролита на катодной ветви кривой ЦВ не удалось обнаружить изменений, которые можно было бы соотнести с катодными процессами, соответствующими наблюдавшимся процессам анодного окисления. Кроме того, прослеживалась отчетливая зависимость значений потенциалов, соответствующих пикам анодного окисления, от скорости развертки потенциала. Это свидетельствует о необратимом характере анодных процессов [1], наблюдавшихся в ходе электрохимических экспериментов. Сравнение величин потенциалов с известными условными стандартными потенциалами пар Pu(III)/Pu и Pd(II)/Pd [2] показало, что полученные значения находятся внутри интервала окислительных потенциалов составляющих ИМС компонентов.

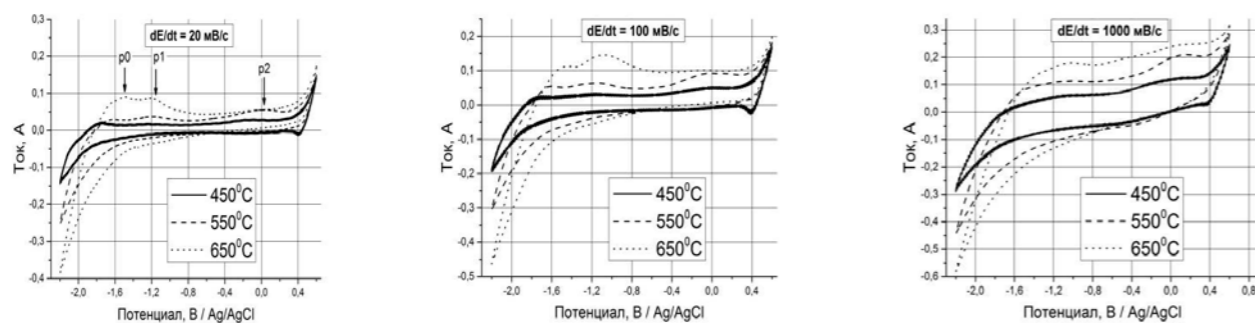


Рисунок 1. Кривые ЦВ, зарегистрированные на электроде RuPd_3 в эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при различных температурах электролита и скоростях развертки потенциала. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ см}^2$, $dE/dt=20 - 1000 \text{ мВ/с}$, $T = 450 - 650 \text{ }^\circ\text{C}$.

Увеличение температуры электролита с 450 до 650 $^\circ\text{C}$ приводило к росту значений анодного тока I_{p0} , I_{p1} и I_{p2} , а соответствующие им значения потенциалов в этих условиях незначительно смещались в положительную область (рисунок). Соотношение же I_{p0}/I_{p1} при этом уменьшалось за счет роста токов I_{p0} , соответствующих анодному процессу, происходящему в области потенциала E_{p0} . Увеличение интенсивности пиков I_{p0} и I_{p1} при одновременном уменьшении интенсивности I_{p2} было особенно заметно при температуре 650 $^\circ\text{C}$. Увеличение скорости развертки потенциала выше 100 мВ/с приводило к полному исчезновению пика $p0$, показывая тем самым сложность кинетики происходящего электродного процесса. По нашему мнению, данные закономерности могут быть объяснены изменениями структуры электрода RuPd_3 , происходившими при увеличении температуры. Так, нагревание приводило к увеличению концентрации на поверхности электрода богатой Pu фазы, и, как следствие, ее быстрому анодному растворению. Таким образом, исследование электрохимических свойств RuPd_3 с использованием метода ЦВ при различных значениях температуры электролита, показало, что при увеличении температуры приводит к увеличению скорости процессов окисления частиц с большим содержанием плутония, по сравнению с фазами, обогащенными по палладию.

Исследование методом гальваностатического электролиза проводили при 450 $^\circ\text{C}$ и плотностях тока 15,7 и 35,3 мА/см^2 . Эти значения соответствовали плотностям анодного тока пиков I_{p1} и I_{p2} , наблюдавшихся на кривых ЦВ, зарегистрированных при скорости развертки 20 мВ/с (рисунок). На кривой полученной при $i = 15,7 \text{ мА/см}^2$ в течение первых 10-15 мин электролиза наблюдалось небольшое смещение потенциала электрода в область отрицательных значений. Далее значение потенциала принимало практически постоянное значение $E = -0,160 \pm 0,005 \text{ В / Ag/AgCl}$. Сравнение данной величины с данными, представленными на рисунке 1, позволяет сделать вывод о близости наблюдаемого потенциала ГСЭ к потенциалу электрохимического окисления E_{p2} , соответствующему окислению Pu-Pd фазы, с наибольшим содержанием Pd . Увеличение плотности тока до 35,3 мА/см^2 приводило к

смещению стационарного потенциала ГСЭ до $E = +0,607 \pm 0,005 \text{ В / Ag/AgCl}$. При данном потенциале электрод RuPd_3 находился в состоянии перепассивации (рисунок), соответствующему стехиометрическому растворению обоих компонентов ИМС.

Результаты химического анализа состава электролита после экспериментов по растворению приведены в Табл. 1. Представленные данные показывают, что ГСЭ при плотности тока 15,7 мА/см^2 , приводил к преимущественному накоплению плутония в электролите. Очевидно, что первичными продуктами электрохимического окисления RuPd_3 были Pu^{3+} и Pd^{2+} . Однако, величина потенциала, хоть и была достаточна для электрохимического окисления ИМС, была слишком мала для поддержания Pd^{2+} в окисленном состоянии, поэтому, ионы Pd^{2+} восстанавливались на поверхности электрода с образованием пленки металлического Pd . Данные Табл. 1 показывают, что только 5 % окислившегося Pd оставалось в электролите после завершения электролиза. При плотности тока до 35,5 мА/см^2 выход Pd^{2+} увеличивался, вследствие смещения потенциала в область перепассивации. Соответственно, увеличивался и выход по току процесса анодного окисления обоих компонентов интерметаллического электрода. Исходя из расчетов материального баланса, выход по току процесса окисления Pu превышал 90% (таблица).

Таблица. Материальный баланс ГСЭ на электроде RuPd_3 , проводившегося в эвтектической смеси $3\text{LiCl} - 2\text{KCl}$ при различных плотностях тока. Условия регистрации: $S_{\text{эл.}} = 2,55 \text{ см}^2$, $T = 450^\circ\text{C}$.

i , мА/см^2	Время, час	$m(\text{Pu})$ в электролите, мг	$m(\text{Pd})$ в электролите, мг	$\Delta m_{\text{эл}}$, мг	Выход по току процесса окисления Pu , %	Выход по току процесса окисления Pd , %
15,7	3	104±6	6,2±0,7	110±2	88±4	4,1±0,5
35,3	2	162±8	175±9	337±2	91±6	77±6

Из данных ЦВ и гальваностатического электролиза следует, что при потенциалах, превышающих +0,6 В / Ag/AgCl, RuPd_3 переходит в состояние перепассивации. При меньших потенциалах анодное окисление ИМС приводит к растворению плутония в виде $\text{Pu}(\text{III})$, однако окисляющийся одновременно палладий восстанавливается на электроде, что приводит к обогащению поверхности ИМС по палладию.

Список литературы

1. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2nd ed. // Wiley, 2001, 833p.
2. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах // Челябинск: Металлургия, 1993, 232с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZrO_2

И.Ф. Закиров*, Н.В. Жиренкина, Н.В. Обабков, Л.С. Пашков, А.В. Шак, Д.В. Юрин
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
*e-mail: zif-89@mail.ru

В качестве материалов для теплозащитных покрытий могут быть использованы керамические композиционные материалы на основе оксидов [1]. Эффективно работать эти материалы могут, когда они как покрытие надежно прикреплены к поверхности металлических конструкций. Расчетами и многочисленными экспериментами установлено, что, чем больше толщина слоя керамики, тем оно более эффективно обеспечивает защиту металлических конструкций и менее долговечно при теплосменах. Авторами [2] отмечено, что толстослойные покрытия, это такие, толщина которых превышает 1 мм.

Нами была разработана технология нанесения толстых слоев $ZrO_2-7\%Y_2O_3$, на изделия из нержавеющей стали 12X18H10T. Композит получали по шликерной технологии. Предварительно синтезированный порошок $ZrO_2-7\%Y_2O_3$ измельчали в шаровой мельнице в водной среде. Полученную суспензию смешивали с керамическим волокном состава: $ZrO_2 - 14-17\%$; $Al_2O_3 - 50-56\%$; $SiO_2 - 27-36\%$. Далее проводили сушку при комнатной температуре в течение суток, смешивали с пластификатором парафином и наносили в нагретом состоянии в виде пасты на металлические подложки. Предварительно на поверхность подложки напайвали армирующие элементы в виде спиралей, окончательно уплотняли и сушили при $70^\circ C$. Спекание керамического слоя осуществляли в вакууме при $1200^\circ C$. Проведенные эксперименты показали, что при нанесении покрытия в виде пасты покрытие получается с неоднородной структурой, содержит крупные поры и расслоения (рисунок б).

Для повышения однородности структуры покрытия использовали специальный литейный шликер, который готовили из порошков ZrO_2 стабилизированного $7\%Y_2O_3$ с полидисперсным составом. Порошки синтезировали объединением технологии патентов [3,4]. Провели при $60^\circ C$ термогидролиз раствора нитратов циркония и иттрия в присутствии сульфат ионов в виде серной кислоты. После образования золя, его остужали. Осаждение проводили в реакторе при непрерывном перемешивании. Постоянное значение $pH=5, 8$ поддерживали путем дозированного приливания водного раствора аммиака и кислого золя, полученного термогидролизом. Затем водным раствором аммиака по каплям довели значение pH до 9 и вели перемешивание в течение 1 часа. Осадки гидратированных оксидов отфильтровывали на нутч-филт্রে и промывали дистиллированной водой, нагретой до $60^\circ C$. Осадок сушили при $120^\circ C$ в сушильном шкафу. Далее проводили обжиг в течение 1 часа при $800^\circ C$ в муфельной печи.

Гидротермальную обработку проводили по следующей методике: образцы порошков после осаждения подвергали гидротермальной обработке в автоклаве из нержавеющей стали с термопарой, в который заливали воду и ставили стеклянные, герметично закрытые бутылки с образцами, нагревали до температуры $130^\circ C$ при давлении >3 атм, затем остужали. После гидротермальной обработки суспензию гидратированных оксидов иттрия и циркония охлаждали, фильтровали, сушили и прокаливали, как описано выше. Данный способ синтеза позволил получить порошки с размером частиц до 3 мкм.

С использованием таких порошков были получены толстослойные покрытия (5 мм) с однородной структурой, работоспособные в условиях термоудара и термоциклирования. На рисунке а представлена микроструктура полученного покрытия.

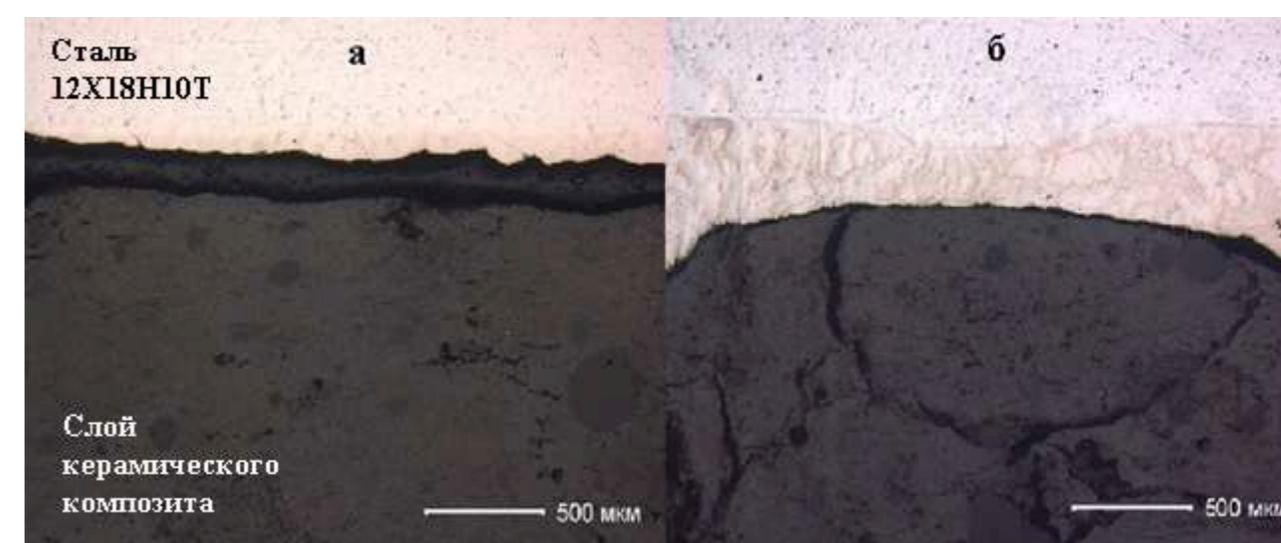


Рисунок. Микроструктура толстослойных покрытий $ZrO_2-7\%Y_2O_3-10\%$ керамическое волокно на подложке из стали 12X18H10T: а - покрытие получено с использованием литейного шликера; б – покрытие получено из пасты.

Список литературы

1. Михеев С.В., Строганов Г.Б., Ромашин А.Г. Керамические композиционные материалы в авиационной технике. – М., Альтекс, 2002 – С. 184.
2. Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии. – М., Металлургия, 1984 – С.169.
3. Yasuhide Takao, Colin Norman, Gavin Edwards, Ian Chisem. Пат. 2006088463 (США). 2006.
4. Hanada K., Kimura K., Takahashi K., Kawakami O., Uruno M. Пат. 2010143813 (Япония). 2010.

РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА $Pb_3O_2X_2$ (X = Cl, Br, I)

Д.О. Закирьянов^{1*}, В.А. Чернышев²,

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: dmitry.usu.ph@yandex.ru

Оксигалогениды свинца привлекают внимание исследователей как перспективные материалы, которые находят применение в различных приложениях [1-3].

В частности, оксигалогениды состава $Pb_3O_2X_2$ (пространственная группа $R\bar{3}m$) отличаются интересными оптическими свойствами. Так, на основе оксихорида свинца $Pb_3O_2Cl_2$ получены материалы с необычайно большим коэффициентом двулучепреломления [1]. Соединение $Pb_3O_2I_2$ проявляет флуоресцентные и сцинтилляционные свойства [2], что открывает перспективы для применения данного вещества как поглощающего излучение и детектора радиации. При этом в литературе сведения о ширине запрещенной зоны данных соединений отсутствуют. В связи с этим представляет интерес провести *ab initio* расчет зонной структуры для ряда $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$.

В данной работе расчет был проведен в рамках теории функционала плотности, с использованием гибридного функционала PBE0, удачно компенсирующего самодействие и нелокальную корреляцию [4]. PBE0 хорошо воспроизводит ширину запрещенной щели соединений, содержащих подрешетки галогенов и металлов [5].

Расчеты проводились в программе CRYSTAL [6], предназначенной для моделирования периодических систем в рамках МО ЛКАО подхода.

Для описания внутренних оболочек Pb, Cl, Br и I использовались псевдопотенциалы. Их внешние орбитали, а также все орбитали кислорода описывались гауссовыми функциями.

Расчитанные ширины запрещенных зон исследуемых соединений приведены в таблице.

Таблица – Ширина запрещенной зоны.

Соединение	Δ , эВ
$Pb_3O_2Cl_2$	4,3
$Pb_3O_2Br_2$	4,2
$Pb_3O_2I_2$	4,0

Для всех исследуемых соединений проведен расчет зонной структуры (рисунки 1–3). Результаты расчета показывают, что у кристалла $Pb_3O_2Cl_2$ потолок валентной зоны образован преимущественно электронными уровнями

свинца. В кристалле $Pb_3O_2Br_2$ потолок валентной зоны составляют электронные уровни брома и свинца в примерно равной пропорции. Для $Pb_3O_2I_2$ в потолке валентной зоны преобладают уровни йода. Таким образом, в ряду $Pb_3O_2Cl_2 \rightarrow Pb_3O_2Br_2 \rightarrow Pb_3O_2I_2$ электронные уровни галогена все в большей степени формируют потолок валентной зоны. Дно зоны проводимости у всех соединений образовано электронными уровнями свинца.

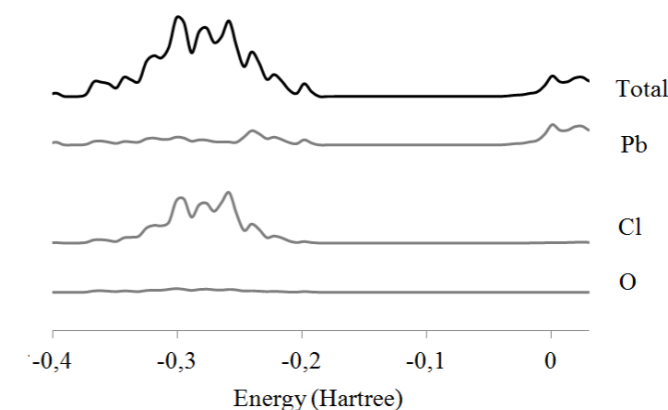


Рисунок 1. Плотность электронных состояний в окрестности запрещенной зоны $Pb_3O_2Cl_2$.

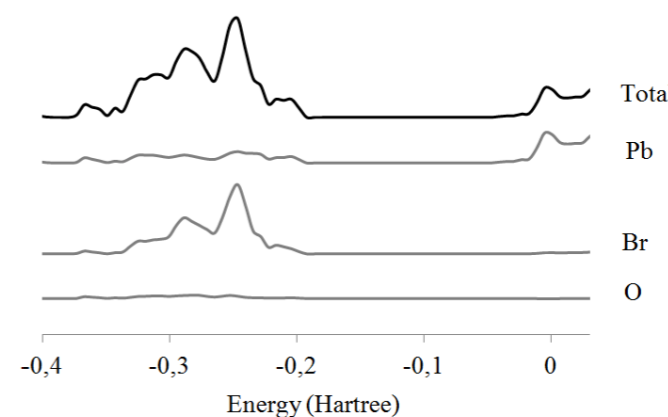


Рисунок 2. Плотность электронных состояний в окрестности запрещенной зоны $Pb_3O_2Br_2$.

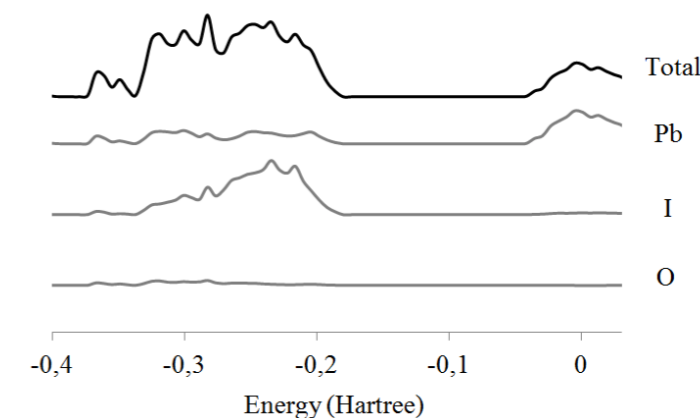


Рисунок 3. Плотность электронных состояний в окрестности запрещенной зоны $Pb_3O_2I_2$.

Рассчитанная зонная структура исследуемых соединений приведена на рисунке 4.

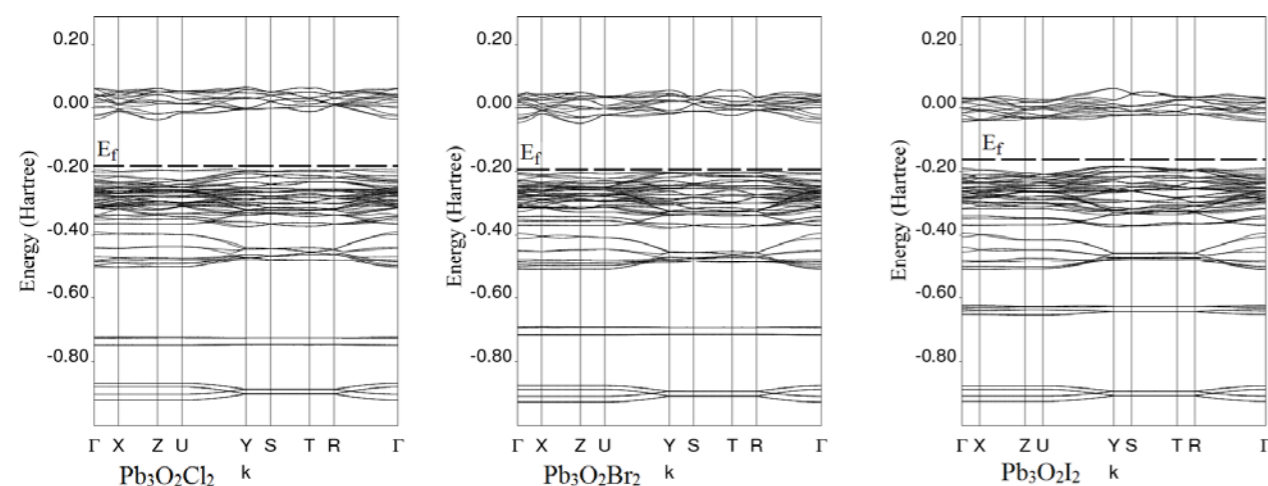


Рисунок 4. Рассчитанные зонные структуры кристаллов $Pb_3O_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$).

Полученные данные позволяют предположить, что у соединений $Pb_3O_2X_2$ ($X = Cl, Br$) флуоресцентные и сцинтилляционные свойства будут менее выражены, чем у $Pb_3O_2I_2$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-00368а).

Список литературы

1. Sigman M., Korgel B. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127 P. 10089–10095.
2. Withers N., Akins B., Rivera A., Plumley J., Smolyakov G., Osinski M. // SPIE Proceedings. 2009. V. 7304. P. 1–12.
3. Сиидра О.И., Кривовичев С.В., Депмайер В. // Доклады Академии Наук. 2007. Т.414. С. 501–504.
4. Арбузников А.В. // Журнал структурной химии. 2007. Т. 48. С. S5–S38.
5. Чернышев В.А., Петров В.П., Никифоров А.Е., Закирьянов Д.О. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 1177–1179.
6. Dovesi R., Orlando R., Civalleri B., Roetti C., Saunders V., Zicovich-Wilson C. // Z. Kristallogr. 2005. V. 220. P. 571–573.

УДК 541.48-143:546.62:548.33

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ α - и γ -МОДИФИКАЦИЙ Al_2O_3 В КАРБОНАТНОМ И КАРБОНАТНО-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВАХ

И.Д. Закирьянова^{1,2*}, И.В. Корзун¹, В.А. Хохлов^{1,2}, В.Н. Докутович¹,
Е.В. Николаева^{1,2}, Б.Д. Антонов¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия
*e-mail: optica96@ihite.uran.ru

Гетерогенные оксидно-солевые системы находят широкое применение в различных электрохимических устройствах. В частности, для улучшения эксплуатационных характеристик карбонатных топливных элементов используют «матричные» (загущенные химически инертными оксидными материалами) расплавленные электролиты. Однако актуальным остается вопрос о взаимодействии карбонатного расплава с этими «инертными» материалами, существенно влияющими на электрохимические свойства электролитов (расплавленные эвтектические смеси карбонатов щелочных металлов). Нежелательные побочные эффекты могут быть вызваны также возможными фазовыми переходами в материале наполнителя, изменяющими его строение, и, как следствие, реакцию способность. В настоящее время возрождается интерес к «матричным» карбонатным электролитам не только для производства энергии, но и нейтрализации серы и углекислого газа в выбросах тепловых электростанций. Поэтому необходимо изучить структурные и физико-химические свойства карбонатных электролитов, загущенных одним из самых доступных и изученных оксидных материалов – Al_2O_3 , чтобы более обоснованно оценить возможность использовать его в качестве наполнителя (матрицы). Актуальность таких исследований обусловлена тем, что Al_2O_3 существует в нескольких кристаллических модификациях, имеющих различную структуру [1] и обладающих различной реакционной способностью [2].

Цель работы состояла в исследовании методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), in situ спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и рентгенофазового анализа (РФА) загущенных мелкодисперсными (средний размер частиц 300, 500 и 700 нм) порошками γ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 расплавов карбонатной эвтектики $(Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3)_{эвт}$, а также ее смеси с хлоридом натрия, существенно снижающего реакционную активность карбонатного электролита в отношении конструкционных материалов.

Были получены сведения о различной реакционной способности мелкодисперсных порошков α - и γ - модификаций Al_2O_3 в расплаве смеси карбонатов лития, натрия и калия эвтектического состава и расплавленной карбонатно-хлоридной смеси $0,72(Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3)_{эвт}-0,28NaCl$ [3].

Получены доказательства химической инертности α - Al_2O_3 в расплавах $(Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3)_{эвт}$ и $(Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3)_{эвт}-NaCl$, который может

быть рекомендован в топливном элементе, эксплуатирующемся при температурах от 450 до 550 °С, как загуститель или материал спеченной матрицы карбонатного электролита на основе расплава тройной смеси карбонатов лития, натрия и калия эвтектического состава.

Обнаружено, что температура ликвидуса карбонатно-хлоридной смеси состава $0,72(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт}}\text{-}0,28\text{NaCl}$ и изобарная теплоемкость ее расплава при введении «инертного» оксида-загустителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) не изменяются в пределах погрешностей измерений. Вместе с тем отмечено уменьшение на 5 К температуры солидуса загущенной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ карбонатно-хлоридной смеси, а также удельного количества тепла, затраченного на ее нагрев в диапазоне температур от 350 (ниже температуры солидуса) до 461 °С (выше температуры ликвидуса) по сравнению с карбонатно-хлоридной смесью.

Установлено, что изменение размера частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 300 до 500 нм практически не сказывается на величинах температуры ликвидуса и изобарной теплоемкости загущенных им карбонатного или карбонатно-хлоридного расплавов.

Обнаружено, что введение в карбонатный или карбонатно-хлоридный расплав мелкодисперсного порошка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ не оказывает существенного влияния на силовые и энергетические характеристики аниона CO_3^{2-} .

С использованием взаимодополняющих экспериментальных данных (некоторые из них приведены на рисунках 1, 2) и результатов термодинамических расчетов (таблица) предложен механизм взаимодействия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с карбонатно-хлоридным расплавом по реакции

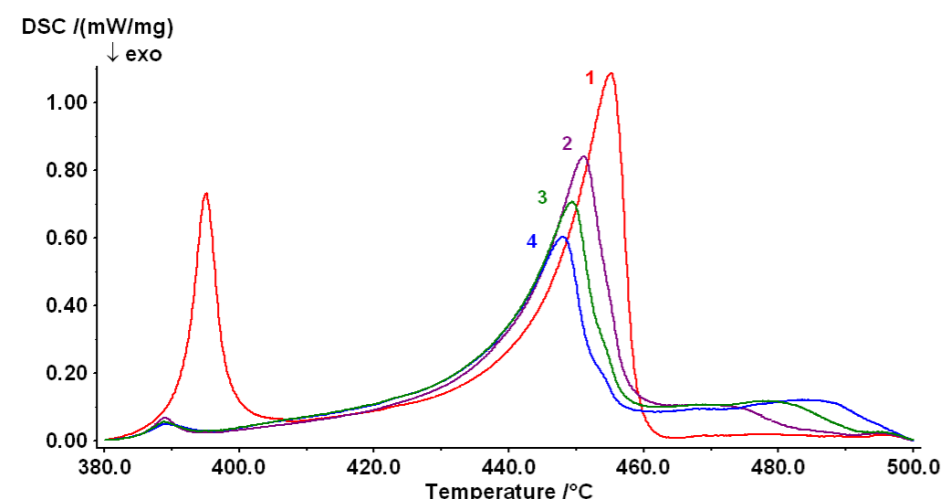
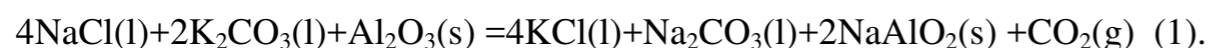


Рисунок 1. Кривые ДСК для четырёх последовательных измерений карбонатно-хлоридной смеси, загущенной мелкокристаллическим порошком $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

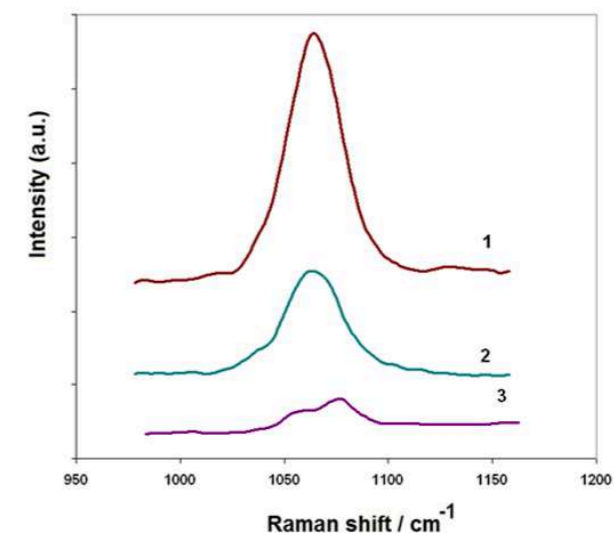


Рисунок 2. Спектр КРС в области валентного колебания ν_1 аниона CO_3^{2-} карбонатно-хлоридного расплава, загущенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 520 °С (1); расплава $0,72(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт}}\text{-}0,28\text{NaCl}$, 520 оС (2); расплава $0,72(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт}}\text{-}0,28\text{NaCl}$, загущенного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 533 °С (3).

Таблица. Термодинамические параметры реакции (1) в интервале температур 400-700 °С, рассчитанные с использованием пакета программ HSC 7 Chemistry 8

T, К	ΔH , кДж	ΔS , кДж/К	ΔG , кДж	$K \cdot 10^{-5}$	$\lg(K)$
673	46.032	162.233	-63.175	0.80	4.903
773	36.835	149.392	-78.667	2.07	5.315
873	26.081	136.298	-92.928	3.63	5.56
973	16.353	125.740	-106.011	4.91	5.691

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-00368а).

Список литературы

1. Levin I., Brandon D. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P.1995-2012.
2. Косенко Н.Ф. // Огнеупоры и техн. керамика. 2010, № 7-8. С. 3-15.
3. Закирьянова И.Д., Корзун И.В., Хохлов В.А., Докотович В.Н., Николаева Е.В., Антонов Б.Д. // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89. С. 35-41.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ NdOCl В МАТРИЦЕ БРОМИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

И.Д. Закирьянова^{1,2*}, А.Ю. Таланкина^{1,2}, В.Н. Докутович¹, В.А. Кочедыков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: optica96@ihte.uran.ru

Редкоземельные металлы (РЗМ) находят широкое применение в различных областях производства, науки и техники. Основным способом их получения служит электролиз безводных хлоридов РЗМ в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Известно, что хлориды РЗМ гигроскопичны и адсорбируют пары воды с образованием кристаллогидратов. При этом термическая дегидратация кристаллогидратов хлоридов РЗМ сопровождается образованием оксихлоридов. В процессе электролиза хлоридных расплавов, содержащих ионы РЗМ, при их контакте с компонентами атмосферы воздуха не исключено образование примеси оксихлоридов. Это может привести к изменению физико-химических свойств электролита и оказать негативное влияние на протекание высокотемпературных электрохимических процессов.

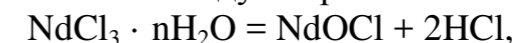
Анализ на присутствие в хлоридных смесях оксихлоридов РЗМ проводят, растворяя пробу в дистиллированной воде [1]. При этом визуально оценивают образование нерастворимой взвеси или осадка, которое связывают с примесью в соли оксихлорида РЗМ. Однако в работе [2] было показано, что оксихлориды РЗМ взаимодействуют с водой с образованием гидроксохлоридов $RE_2(OH)_5Cl \cdot nH_2O$ и гидроксидов $RE(OH)_3$. Это может приводить к занижению оценки содержания оксихлоридов в хлоридах РЗМ, получаемых с использованием метода «мокрой» химии. Кроме того, используемое в этом методе визуальное наблюдение за образованием нерастворимой взвеси, без аппаратного сопровождения проводимого анализа, не лишено доли субъективизма.

Поэтому актуальна задача по привлечению инструментальных методов проведения количественного и качественного анализа для определения содержания оксихлоридов РЗМ с использованием инертных растворителей или матриц.

Для контроля состава электролита, а также для идентификации продуктов взаимодействия в качестве аналитического метода может быть успешно применен метод ИК-спектроскопии. Качественный и количественный анализ по ИК-спектрам широко применяют в аналитической практике. Колебательные спектры любого химического соединения специфичны и могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях.

ИК спектры пропускания регистрировали на ИК Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker, Германия) в диапазоне 300-700 cm^{-1} . В качестве способа пробоподготовки использовали метод прессования в таблетки KBr. Оксихлорид

неодима получали из кристаллогидрата хлорида неодима нагреванием и последующим прокаливанием на воздухе при 500 - 550 $^{\circ}C$ по реакции



Фазовый состав синтезированного продукта (NdOCl) подтвержден РФА.

Нами зарегистрированы ИК спектры NdOCl в матрице бромиде калия (рисунок 1) и проведено отнесение колебательных полос в соответствии с имеющимися в литературе данными [3]: A_{2u} - 375, E_u - 527 cm^{-1} . С использованием полученной концентрационной зависимости пропускания NdOCl в области наиболее интенсивной в ИК спектре колебательной полосы A_{2u} при 375 cm^{-1} (рисунок 2а) получены данные по изменению оптической плотности NdOCl в матрице KBr, которые могут быть использованы для проведения количественного анализа (рисунок 2б).

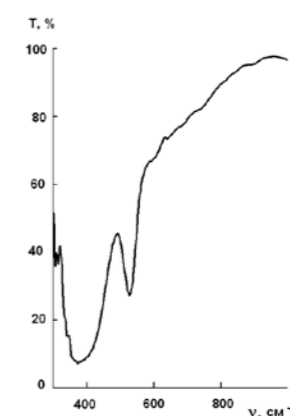


Рисунок 1. ИК спектры NdOCl ($C_{NdOCl} = 14,1 \cdot 10^{-5}$ моль/ cm^3) в матрице KBr.

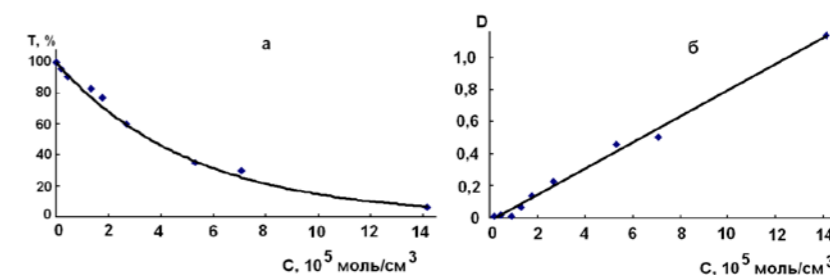


Рисунок 2. Концентрационные зависимости пропускания и оптической плотности NdOCl в матрице KBr в области 375 cm^{-1} .

Необходимо отметить, что для анализа сложных композиций, содержащих оксихлориды РЗМ, необходимо проводить дополнительные аналитические исследования, направленные на определение вкладов компонентов смеси в величину оптической плотности.

Список литературы

1. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. М.: ИРЕА, 1967.
2. Lee B., Jeong H., Byeon S. // Inorg. Chem. 2014. V. 53. P. 5212–5221.
3. Basile L., Ferraro J., Gronert D. // J. inorg. Nucl. Chem. 1971. V.33, P. 1047-1053.

РАМАН-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОКСИДНО-СОЛЕВОГО РАСПЛАВА CsCl – PbCl₂ – PbO

И.Д.Закирьянова^{1,2*}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: optica96@ihte.uran.ru

Исследование строения хлоридных расплавов, содержащих PbO, необходимо для оптимизации процессов переработки техногенного сырья, в частности, аккумуляторного лома. В качестве модельной системы нами выбрана расплавленная смесь PbCl₂-CsCl эвтектических составов: CsCl (18.3 мол%) – PbCl₂ (81.7 мол%) и CsCl (71.3 мол%) – PbCl₂ (28.7 мол%) с добавками PbO. Выбор данной системы обусловлен относительно большой растворимостью оксида свинца в расплаве PbCl₂-CsCl [1]. Присутствие катиона Cs⁺ с малым ионным потенциалом и слабым контрполяризующим действием дает возможность для образования наиболее устойчивых свинец содержащих ионных группировок, строение и состав которых можно определить in situ по характеристическим колебательным частотам в Раман-спектре расплава.

В спектре расплава хлоридной смеси CsCl (18.3 мол%) – PbCl₂ (81.7 мол%) (рисунок 1, кривая 1) зафиксирована полоса слабой интенсивности с максимумом при 213 см⁻¹, положение которой согласуется с данными работы [2] и относится к колебаниям связи Pb – Cl в свинец содержащих хлоридных группировках [2].

Ранее нами зарегистрированы Раман-спектры оксидно-хлоридного расплава CsCl (71.3 мол%) – PbCl₂ (28.7 мол%) с добавкой 12 мол% PbO [3]. Были отмечены спектральные особенности, связанные с появлением колебательных полос в области 430 и 320 см⁻¹, а также плеч на крыле рэлеевского рассеяния в области 285 и 256 см⁻¹, которые были отнесены к колебаниям оксидно-хлоридной группировки Pb₃O₂Cl⁺ [3]. Раман-спектр гомогенного расплава CsCl (18.3 мол%) – PbCl₂ (81.7 мол%) с добавкой 18 мол% PbO (рисунок 1, кривые 2, 3) подобен спектру оксидно-хлоридного расплава CsCl (71.3 мол%) – PbCl₂ (28.7 мол%) с добавкой 12 мол% PbO: кроме полосы в области 213 см⁻¹, относящейся к колебаниям связи Pb – Cl, обнаружено появление слабых по интенсивности колебательных полос в области 257, 318 и 415 см⁻¹. Это прямо указывает на присутствие оксидно-хлоридном расплаве группировок Pb₃O₂Cl⁺. В спектре застывшего плава, полученного после замораживания гомогенного расплава CsCl (18.3 мол %) – PbCl₂ (81.7 мол %) с добавкой 18 мол % PbO (рисунок 2), обнаружены колебательные полосы при 266, 291, 321, 340 и 370 см⁻¹, характерные для оксихлорида свинца состава Pb₃O₂Cl₂ [4], что подтверждает химический механизм взаимодействия оксида свинца с солевым расплавом CsCl – PbCl₂ [3].

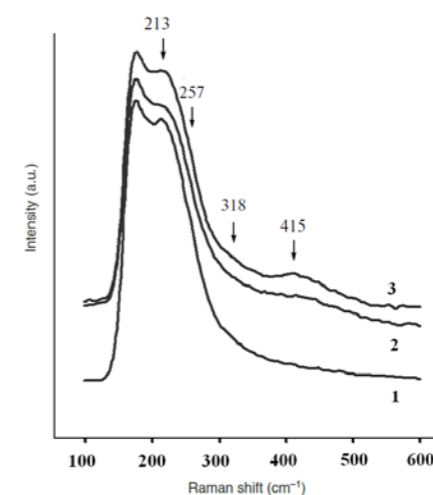


Рисунок 1. Раман-спектры расплавов, 510°C: CsCl (18.3 мол %) – PbCl₂ (81.7 мол %) – 1; CsCl (18.3 мол %) – PbCl₂ (81.7 мол %) с добавкой 18 мол % PbO – 2, 3 (2 - время выдержки 5 мин, 3 – время выдержки 30 мин).

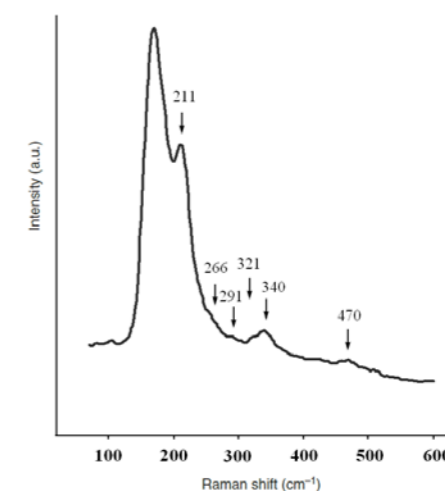


Рисунок 2. Раман-спектр застывшего плава (20 °C) после выдержки расплава CsCl (18.3 мол %) – PbCl₂ (81.7 мол %) с добавкой 18 мол % PbO в течение 30 мин при 510 °C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-00368а).

Список литературы

1. Arkhipov P.A., Zakiryanova I.D., Kholkina A.S., Bausheva A.V., Khudorozhkova A.O. // Z. Naturforsch. 2015. V. 70. P. 851-858
2. Dracopoulos V., Kastrissios D.T., Papatheodorou G.N. // Polyhedron. 2005. V. 24. P. 619-625.
3. Zakir'yanova I.D., Arkhipov P.A., Zakir'yanov D.O. // Journal of Applied Spectroscopy. 2015. V.82. P. 826-831.
4. Zakir'yanov D.O., Chernyshev V.A., Zakir'yanova I.D. // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. P. 325-332.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В ДУХСЛОЙНЫЙ СИЛИЦЕН

К.А. Иваничкина*, А.Е. Галашев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ivanichkina@ihte.uran.ru

Основная проблема, проявляющаяся при использовании объемного кремния в качестве материала анода, состоит в том, что кремний быстро ломается при выполнении циклов зарядки–разрядки. Пористая структура в определенной мере снимает проблему разрушения при расширении кремния в процессе поглощения лития во время зарядки и его сжатия при разрядке [1]. Уменьшение толщины кремниевой пленки увеличивает ее устойчивость по отношению к циклам интеркаляции/деинтеркаляции лития. Силицен можно рассматривать в качестве потенциального материала для применения в литий-ионных батареях. Изменение в объеме однослойного и двухслойного силицена после полного литирования соответствует увеличению на 13% и 24%, соответственно [2]. После делитизации силицен восстанавливается до первоначального состояния в отличие от кристаллического Si.

Цель настоящей работы – изучить перемещение иона Li^+ между листами двухслойного силицена в постоянном электрическом поле, определить рабочее значение напряженности поля, оптимальную величину зазора между листами, подвижности атомов и ионов лития, а также предельное число ионов, интеркалируемых в плоский канал.

Расчеты выполнены методом молекулярной динамики. Взаимодействие атомов Si в пределах листа силицена описывалось потенциалом Терсоффа [3]. Взаимодействия между атомами Si разных листов, Li^+ -Si, Li-Si и Li-Li взаимодействия представлялись потенциалом Морзе [4,5]. Поверхность силицена имела реконструкцию 4×4 . Единичная ячейка такой структуры (ограниченная ромбом на рисунке 1) содержит 18 атомов Si. Причем шесть атомов Si смещены на расстояние 0.074 нм перпендикулярно поверхности, а остальные атомы Si находятся на одной и той же (исходной) плоскости. Для решения поставленных задач использовались листы силицена, содержащие 300 или 406 атомов. Поиск оптимального расстояния между листами h_g проводился для 6 значений расстояний: 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70 и 0.75 нм. Эти расстояния значительно превышают дистанцию 0.2481 нм между листами двухслойного силицена с AB укладкой, получаемую из расчетов по теории функционала плотности [6]. Увеличение зазора до 0.75 нм. При напряженности поля 10^5 В/м ион Li^+ мог проходить канал полностью только при величине зазора 0.70 и 0.75 нм. В остальных случаях ион в течение 100 пс совершал блуждания в канале.

Для расчета напряжений, возникающих в силицене, листы полупроводника разбивались на элементарные площадки. Напряжения $\sigma_{u\alpha}(l)$, возникающие под

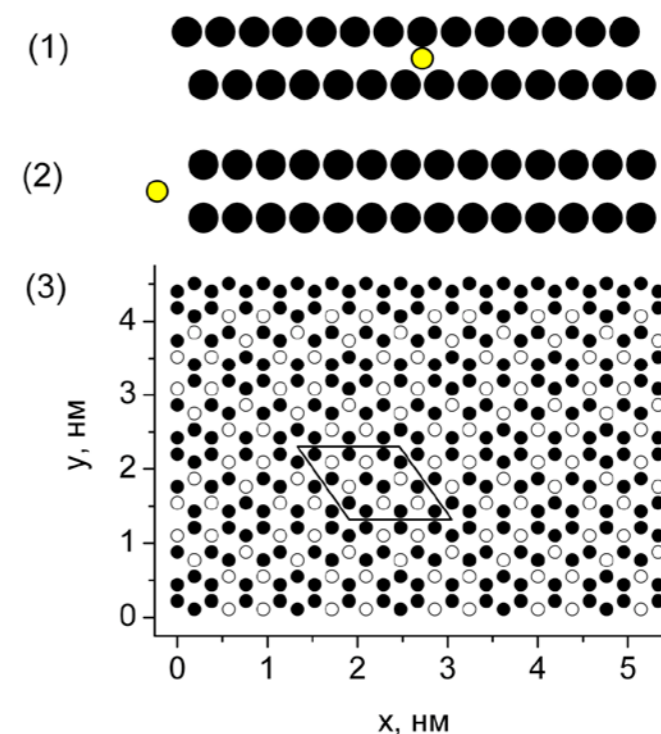


Рисунок 1. (1)–(3) – Схемы размещения атомов в момент $t = 0$: (1) – вид на фронтальную плоскость yoz ; (2) – вид сбоку (на плоскость xoz) при нахождении иона Li^+ перед каналом. (3) – вид сверху на структуру 4×4 силицена в начальный момент времени. Открытые кружки – атомы Si, смещенные перпендикулярно поверхности, сплошные кружки – атомы Si в исходной плоскости. Контуром выделена единичная ячейка поверхности листа силицена. Напряженность электрического поля направлена вдоль оси ox . В начальный момент времени ион Li^+ находился перед плоскостью yoz вне канала.

действием сил направления $\alpha (= x, y, z)$, вычисляются на каждой площадке с номером l , имеющей ориентацию u . В этих расчетах используются произведения проекций скоростей атомов v_α^i и проекции сил f_{ij}^α , действующих на l -площадку со стороны других атомов при соблюдении соответствующих условий [7]

$$\sigma_{u\alpha}(l) = \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (m v_u^i v_\alpha^i) \right\rangle + \frac{1}{S_l} \left\langle \sum_i^k \sum_{j \neq i}^{(u_i \leq u, u_j \geq u)} (f_{ij}^\alpha) \right\rangle.$$

Здесь k – количество атомов на l -площадке, Ω – объем, приходящийся на атом, m – масса атома, S_l – площадь l -площадки. Сила, возникающая при взаимодействии атомов i и j , проходит через l -площадку; u обозначает координату точки встречи прямой, проходящей через центры атомов i и j , с l -площадкой.

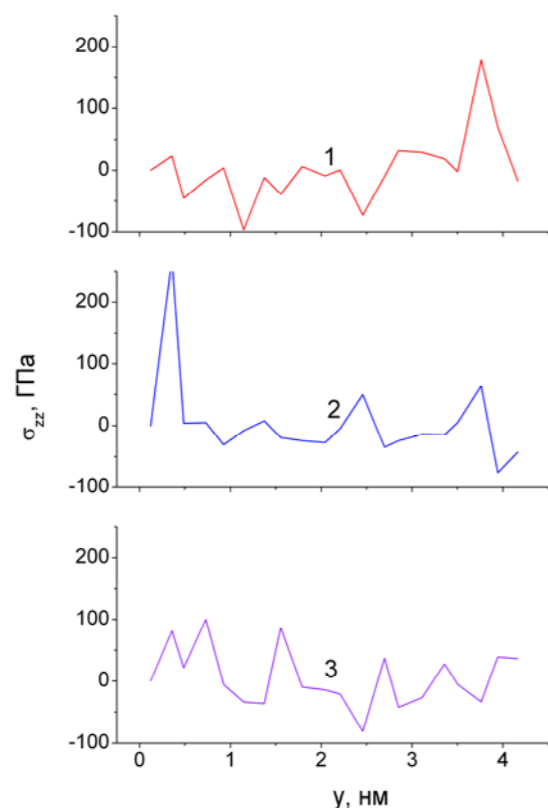


Рисунок 2. Среднее распределение напряжения σ_{zz} в плоскости силицена при напряженности поля 10^5 В/м и зазорах h_g между верхним и нижним слоями: 1 – 0.5 нм, 2 – 0.6 нм, 3 – 0.7 нм. Элементарные площадки вытянуты вдоль оси ox .

Характер зависимости напряжений σ_{zz} в силиcene вдоль оси oy от величины зазора при движении иона Li^+ под действием поля напряженности 10^5 В/м прослеживается из рисунка 2. В направлении oy , перпендикулярном напряженности поля, пики напряжения σ_{zz} могут возникать на обоих краях силиценовых листов. Эти осцилляции имеют значительную величину при малых значениях зазора ($h_g = 0.50$ и 0.60 нм) и претерпевают двукратное снижение при $h_g = 0.70$ нм.

Моделировалось два типа циклов интеркаляции/деинтеркаляции ионов Li^+ в силиценовый канал. В первом цикле участвовало 20 ионов, а во втором 52. В обоих случаях ионы вводились в канал с зазором $h_g = 0.75$ нм один за другим с интервалом 10 пс, через такой же временной промежуток проводилась их последовательная деинтеркаляция. В расчетах первого типа полностью интеркалировано 16 ионов лития, большинство из которых прикрепились к верхнему листу силицена. В результате интеркаляции в центральной части верхнего листа сформировался кластер из 13 осажденных атомов лития (рисунок 3). Плотность упаковки атомов Li в кластере соответствует соотношению: 1 $Li/4.4$ Si , что существенно уступает теоретическому значению (4.4 $Li/1Si$). Энергия системы значительно увеличивается после внедрения первого иона Li , а затем постепенно уменьшается вплоть до осаждения 10

атомов Li . При последующем внедрении атомов лития энергия системы почти не изменяется. Последовательная деинтеркаляция лития приводит лишь к очень малому увеличению энергии системы и достижению энергетически эквивалентного прединтеркаляционного состояния. Подвижность D атомов Li уменьшается по мере увеличения их количества в канале и стабилизируется при числе атомов металла $n=12$. При деинтеркаляции наблюдается незначительное увеличение коэффициента D . В расчетах второго типа из 52 внедряемых ионов в канале осталось только 39, что составило 6.1% всех атомов в системе.

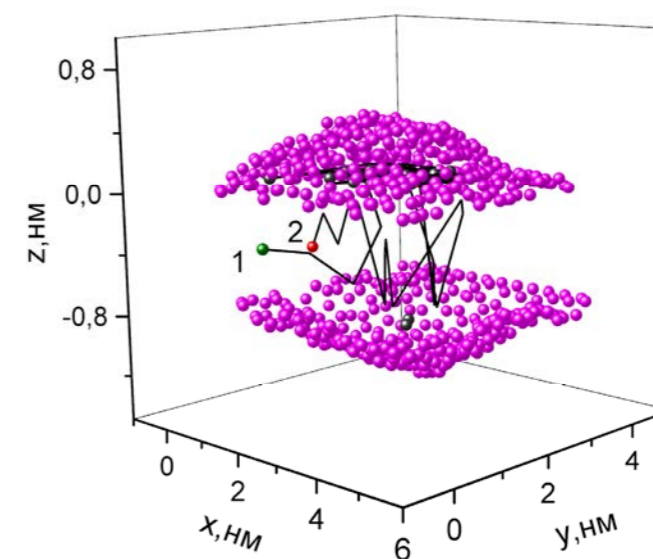


Рисунок 3. Траектория движения одного из ионов Li^+ в плоском силиценовом канале в ходе процессов интеркаляции-деинтеркаляции: 1 – локализация иона перед интеркаляцией, 2 – местоположение иона после выполнения деинтеркаляции.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00061).

Список литературы

1. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Плесков Ю.В. и др. // Физ. техн. полупроводн. 2006. Т. 40. С. 473–475.
2. Osbom T. H., Farajian A. A. // J. Phys. Chem. C 2012. V. 116. P. 22916–22920.
3. Tersoff J. // Phys. Rev. B 1988. V. 38. P. 9902–9905.
4. Yu R., Zhai P., Li G., Liu L. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. P. 1465–1469.
5. Das S.K., Roy D., Sengupta S. // J. Phys. F: Metal. Phys. 1977. V. 7. P. 5–13.
6. Neek-Amal M., Sadeghi A., Berdiyrov G.R., Peeters F.M. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 261904.
7. Галашев А.Е., Рахманова О.Р., Зайков Ю.П. // ФТТ 2016. Т.58. С. 1786–1793.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА Ir-Re-Ir МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ

А.В. Исаков^{1*}, В.В. Каширцев², А.П. Аписаров¹, А.О. Никитина¹,
Ю.П. Зайков¹, В.Н. Бутрим², А.Н. Тимофеев²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²ОАО Композит, г. Королев Московской области, Россия

*e-mail: ihte_uran@mail.ru

Актуальной материаловедческой задачей, решение которой может найти широкое применение в аэрокосмической промышленности, является разработка основ технологии получения жаростойких и в то же время жаропрочных материалов, выдерживающих многократное циклическое воздействие температуры от минус 150 до +1800 °С. Одной из областей применения таких материалов являются корректирующие двигательные установки на перспективных видах ракетного топлива [1].

Аддитивные технологии послойного нанесения разнородных металлов позволяют формировать слоистые металлические композиционные материалы (МКМ), обладающие одновременно исключительным набором свойств, такими как, прочность при высоких температурах и стойкость в окислительной среде.

Важно, чтобы плотность данных материалов была близка к теоретической и материалы не содержали значительного количества дефектов в виде пор и трещин.

Наиболее известными способами послойного формирования биметаллических материалов являются селективное лазерное спекание или сплавление [2] и ионно-плазменное (магнетронное) напыление [3,4]. Однако, несмотря на то, что принципиальная возможность получения материалов этими методами показана, до сих пор остаются нерешёнными научно-технические задачи, связанные с получением порошков из тугоплавких металлов и обеспечением прочно-плотного соединения слоев, что ограничивает применение таких технологий.

Перспективным подходом к реализации технологий послойного нанесения металлов является метод высокотемпературной гальваноластики. Метод не требует сложного аппаратного оформления и больших затрат на подготовку материалов. В настоящее время единственным материалом, предложенным для работы в окислительной среде при температурах до свыше 1800°С, является МКМ Ir-Re-Ir [3], где за счет тугоплавкого металла (Re) обеспечивается жаропрочность конструкции, а за счет благородного (Ir) – окислительная стойкость.

Целью данной работы было исследование изменения структуры и микротвердости на границе раздела слоев Ir/Re после высокотемпературного отжига.

В качестве сред для электроосаждения выбирали расплавы хлоридов щелочных металлов, содержащие соединения иридия и рения. Для

электроосаждения иридиевого слоя использовали расплав солей CsCl-KCl-NaCl-IrCl₃ [5], рениевого слоя CsCl-Cs₂ReCl₆ и режимы, описанные в источнике [6]. Схемы электрохимических ячеек, подготовка электролитов и режимы электроосаждения слоев изложены в ранее опубликованных работах [5, 6].

Для проведения исследований образцы МКМ получали в форме трубки с толщиной стенки 1 мм. МКМ наносили послойно на графитовую подложку. После нанесения МКМ Ir-Re-Ir графитовую подложку извлекали. Образец испытывали на жаростойкость при нагреве на воздухе до температуры 750 °С и выдержке в течение 1 часа, чтобы подтвердить окислительную стойкость покрытия иридия, а затем при температуре 1800 °С в течение 2 часов, чтобы оценить влияние температурного воздействия на структуры переходного слоя Ir/Re. (для того что бы затем выявить изменения в структуре материала).

-На рисунке представлена типичная дифрактограмма образца Ir-Re-Ir полученного в расплавах солей снятая со стороны поперечного сечения.

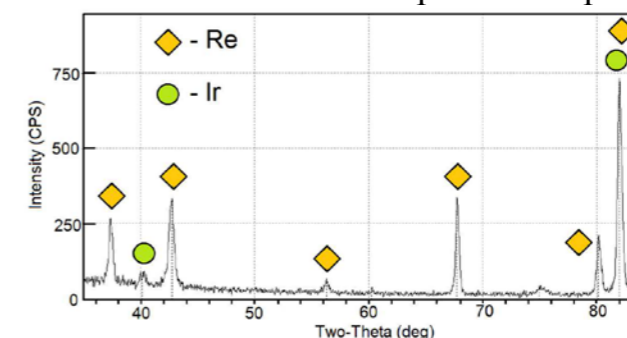


Рисунок. Данные рентгенофазового анализа образцов Ir-Re-Ir.

Результаты анализа показывают, что образец состоит из гомогенных слоев Ir и Re. Сигналов, соответствующих другим фазам обнаружено не было.

Образцы до и после испытаний были исследованы методами сканирующей электронной и оптической микроскопии, проведен микрорентгеноспектральный анализ.

Исследования образца до испытаний (Рисунок 2) не выявили наличия переходного слоя на границе Ir/Re.

При изучении шлифа поперечного сечения образца после отжига методом оптической микроскопии выявлены новые слои покрытия на границах раздела Ir/Re и Re/Ir переменной толщины, не превышавшей в отдельных местах 10 мкм. Результаты оптической микроскопии, представленные на рисунке 3, иллюстрируют наличие промежуточного слоя на границе иридий-рений. В работе [4] показано, что при контакте Ir с Re при температурах до 2200 °С могут образовываться диффузионные слои Ir/Re при этом размеры такого слоя даже при длительном температурном воздействии не превышают 10 мкм в толщину. Таким образом, полученные результаты согласуются с данными работы [4]. Наличие данного слоя должно сказаться на свойствах МКМ. На рисунке 3 представлены результаты оптической микроскопии, иллюстрирующие наличие промежуточного слоя на границе иридий-рений. Выполнено топографическое исследование МКМ Ir-Re-Ir после

высокотемпературного отжига сканированием в плоскости поперечного сечения по всей длине образца. Исследование не выявило дефектов в виде пор и трещин, которые могут выступать очагами разрушения будущих изделий.

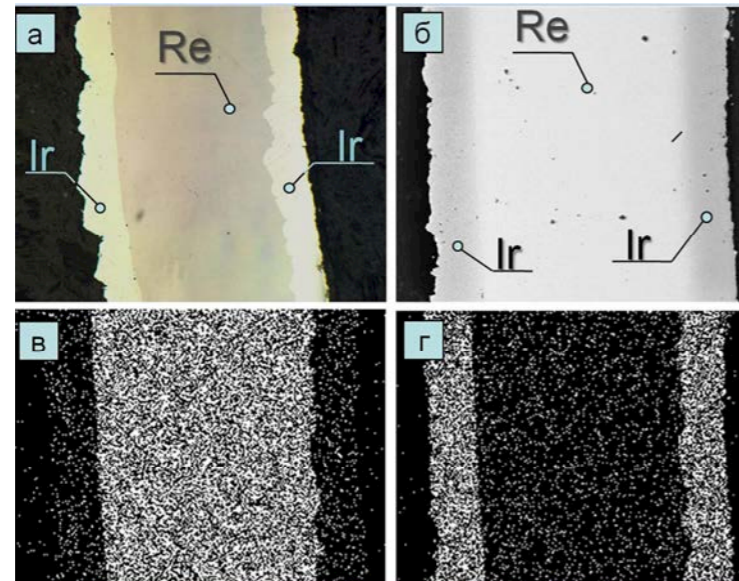


Рисунок 2. Данные исследования композита Ir-Re-Ir: а – оптическая микроскопия; б – электронная микроскопия; в – карта распределения рения; г – карта распределения иридия.

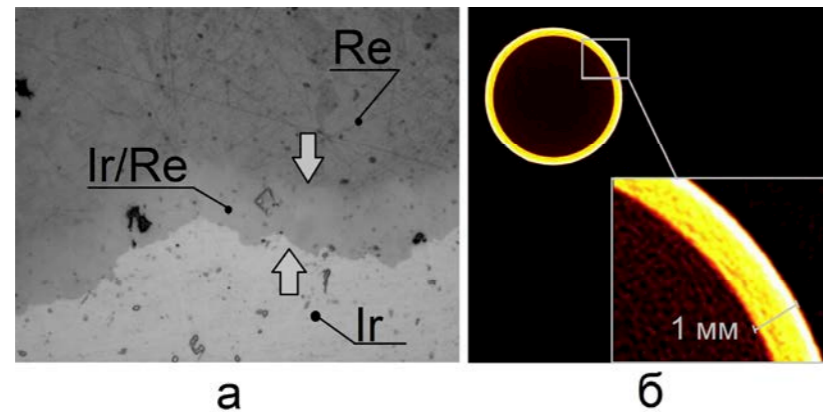


Рисунок 3. Результаты исследования образца Ir-Re-Ir после воздействия методом: а – оптической электронной микроскопии; б – томографии.

В дальнейшем, при сопоставлении карт распределения иридия и рения до и после отжига были выявлены различия между образцами. Показано, что граница Ir/Re слоев стала существенно более размытой (Рисунок 4). После воздействия наблюдается формирования области перекрытия по элементам с толщиной около 10 мкм.

Для оценки изменения свойств материала Ir-Re-Ir было проведено исследование шлифов поперечного сечения методом оптической микроскопии с измерением микротвердости (по Виккерсу). Результаты средних значений микротвердости представлены на рисунке 4 (Схема расположения слоев).

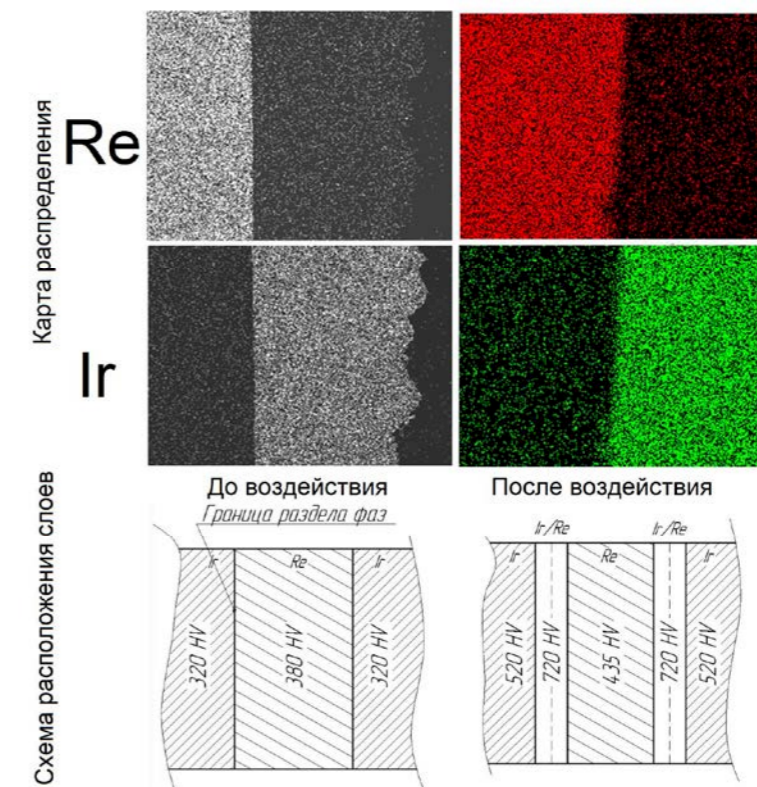


Рисунок 4. Карта и схема распределения слоев в композите Ir-Re-Ir до и после отжига.

При составлении карты распределения микротвердости по толщине выявлено, что как до, так и после воздействия слои Re и Ir характеризовались определенным значением HV. При этом максимальное отклонение по слою от среднего значения не превышало 20 HV. Показано, что после отжига микротвердость иридия существенно повысилась. При этом твердость рениевого слоя возросла менее значительно с 380 до 435 HV. Выявлено, что микротвердость промежуточного слоя—(720 HV) превышает значения микротвердостью слоев иридия (520 HV) и рения (435 HV). Вероятно, это происходит из-за образования твердых растворов Ir в Re, где основой решетки служит ГПУ Re. Возможной причиной повышения микротвердости монослоев иридия и рения после отжига является увеличение плотности гомогенных слоев в результате высокотемпературного спекания.

Таким образом, показано, что до и после отжига МКМ имеет в своем составе гомогенные слои Ir и Re. При этом в процессе отжига образуются диффузионные слои толщиной до 10 мкм, состоящие из Re и Ir которые обладают более высокой микротвердостью. Благодаря промежуточному расположению слои Ir/Re не будут влиять на окислительную стойкость потенциального изделия. Однако, вероятно они способны армировать потенциальное изделие, а их наличие-положительно скажется на механических свойствах МКМ Ir-Re-Ir вследствие повышения адгезионных свойств на границе раздела слоев.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Программы УрО РАН 2015-2017 гг. «Материалы и технологии для атомной, альтернативной и возобновляемой энергетики» (Проект № 15-20-3-20).

Список литературы

1. *Нестеренко А.Н., Солодова С.В.* // Вестник БФУ им. И. Канта. Серия: Физико-математические и технические науки 2008 №5 с. 80-84.
2. *Grigoriev A., Polozov I., Sufiiarov V., Popovich A.* // Journal of Alloys and Compounds 2017. V. 704 P. 434-442.
3. *Антипова Т.Н., Лабутин А.А., Ленковец А.С.* // Информационно технологический вестник 2016 т.9 №3, с. 99-108.
4. *Bai S., Zhu L., Zhang H., Ye Y., Gao W.* // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials 2013. V. 41. P. 563-570.
5. *Saltykova N.* // J of Soviet Electrochemistry 26 (1990) pp. 302-306.
6. *Молчанов А.М., Фазлутдинов К.К., Минченко Л.М., Исаков А.В., Зайков Ю.П.* // Вестник Казанского технологического университета 2012. Т. 15. № 16. С. 78-81.

УДК 546.623.34 + 66.040.2 + 549.669.712.7

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ

В.П. Исупов*, Н.В. Еремина, И.А. Бородулина, Н.В. Булина

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: isupov@solid.nsc.ru

Высокодисперсные моноалюминаты лития α -LiAlO₂ и γ -LiAlO₂ применяются в электрохимической энергетике в качестве материала матричного электролита расплавкарбонатного топливного элемента, в ядерной энергетике для получения трития, а также для модифицирования электропроводности полимерных литиевых электролитов. Традиционный керамический метод синтеза этих материалов, основанный на термической обработке смеси соединений лития, чаще всего карбоната, и соединений алюминия, чаще всего оксида, известен достаточно давно [1]. Однако, несмотря на простоту этого метода, его применение связано с длительностью процесса, образующийся при этом продукт обладает низкой удельной поверхностью. Эти недостатки привели к интенсивному поиску других методов (золь-гель, метода СВС, механохимического и др.). Среди новых методов для синтеза моноалюминатов лития привлекает внимание механохимический метод, основанный на предварительной механической активации компонентов исходной шихты с последующей термической обработкой продуктов активации. Ранее было показано, что нагрев на воздухе механически активированной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития позволяет получить высокодисперсный γ -LiAlO₂ с высокой удельной поверхностью [2]. Работ по механохимическому синтезу α -LiAlO₂ практически нет. Целью настоящей работы явилось выяснение возможности механохимического синтеза α -LiAlO₂ и роли факторов, влияющих на механохимический синтез моноалюминатов лития.

В работе использовали кристаллический тригидроксид алюминия Al(OH)₃ (гиббсит) марки «ч.д.а» и карбонат лития марки «хч». Исходный гидроксид алюминия содержал небольшую примесь бемита. Исходные реагенты смешивали между собой в соотношениях, необходимых для получения моноалюмината лития. Механическую активацию смесей проводили в планетарной центробежной мельнице АГО-2 на воздухе в стальных барабанах объемом 100 мл при ускорении 40g в течение 0,5, 1, 5 и 10 минут. Продукты, образующиеся в результате механической активации смесей исходных реагентов и их термической обработки, исследовали методами ТГ, РФА, РФА in situ, измерения удельной поверхности и размера частиц. Разложение активированных образцов проводили на воздухе, в условиях динамического вакуума (10⁻²-10⁻⁴ мм.рт. ст.) и в атмосфере сухого гелия.

Механическая обработка смеси в течение 0,5 минуты приводит к увеличению удельной поверхности примерно в 20 раз (рисунок 1а).

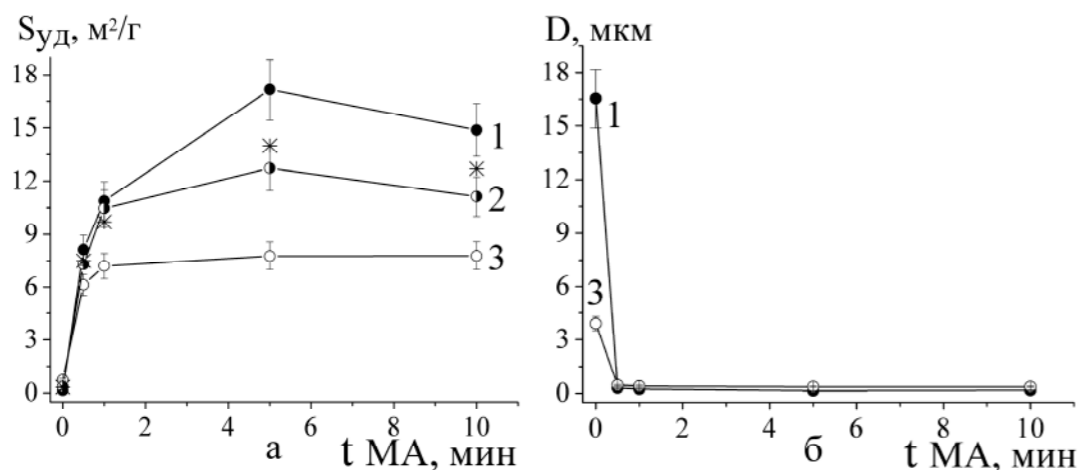


Рисунок 1. Изменение удельной поверхности (а) и среднего размера частиц D (б) гидроксида алюминия (1), карбоната лития (3) и их смеси (2) от времени механической активации. Звёздочка – средняя удельная поверхность смеси, рассчитанная из значений удельной поверхности активированных индивидуальных компонентов.

Увеличение времени активации приводит к дальнейшему возрастанию удельной поверхности, однако масштабы этого изменения меньше. Значение удельной поверхности смеси на всех этапах механической обработки близко к значению, рассчитанному из удельных поверхностей механически активированных гидроксида алюминия и карбоната лития.

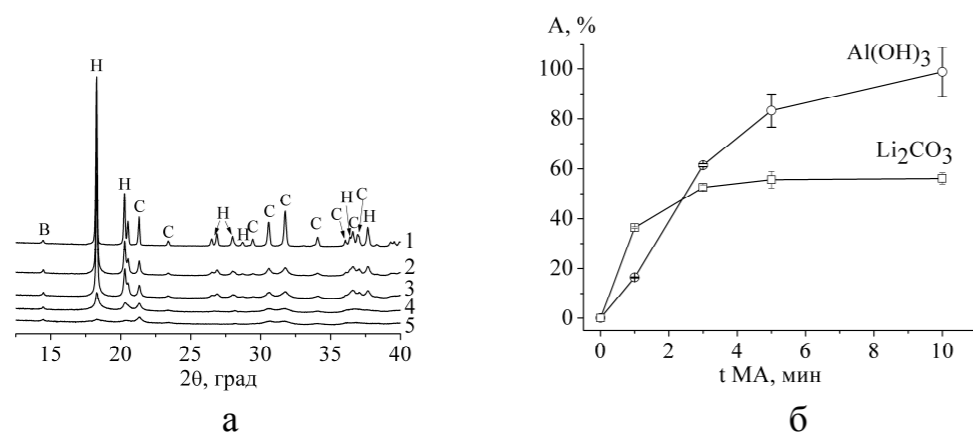


Рисунок 2. А - рентнограммы исходной смеси Al(OH)₃ и Li₂CO₃ (1) и продуктов её активации при 0,5 мин (2), 1 мин (3), 5 мин (4), 10 мин (5). Рефлексы: Н – Al(OH)₃, С – Li₂CO₃, В – бемит. Б - зависимость степени аморфизации Al(OH)₃ и Li₂CO₃ от времени механической активации смеси.

Средний размер частиц D, рассчитанный по формуле $D = 6/\rho S$, где ρ - плотность Al(OH)₃ или Li₂CO₃, S – удельная поверхность индивидуальных компонентов, резко падает после активации в течение 0,5 минуты, последующее изменение размера частиц при активации невелико (рисунок 1б).

Увеличение времени активации приводит к уширению рефлексов Li₂CO₃ и Al(OH)₃, связанному с уменьшением размера кристаллитов и накоплением микродеформаций в этих соединениях. Уменьшение интегральной интенсивности рефлексов свидетельствует об аморфизации компонентов смеси, которая монотонно возрастает при увеличении времени механической обработки, приводя к образованию практически рентгеноаморфного гидроксида алюминия (рисунок 2б). Активация смеси сопровождается изменением структуры гидроксида алюминия, о чем свидетельствует снижение интенсивности и уширение валентных колебаний ОН (3400–3600 см⁻¹), деформационных колебаний связи Al-OH (1024 см⁻¹), валентных колебаний связи Al-O (745 и 800 см⁻¹), и деформационных колебаний октаэдра AlO₆ (560 см⁻¹). Полосы валентных колебаний карбонатной группы после механической обработки изменяются слабо.

При нагревании исходной смеси на воздухе происходит разложение Al(OH)₃ с образованием χ -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃, взаимодействие которых с карбонатом лития при температуре выше 600 °С приводит к синтезу α -LiAlO₂ (рисунок 3а). Одноминутная механическая активация интенсифицирует процесс синтеза α -LiAlO₂. Так, заметные рефлексы α -LiAlO₂ появляются уже при 600 °С (рисунок 3б).

Однако увеличение времени предварительной активации до 5 и 10 минут приводит в условиях эксперимента к образованию не α -LiAlO₂, а γ -LiAlO₂ (рисунок 3в,г).

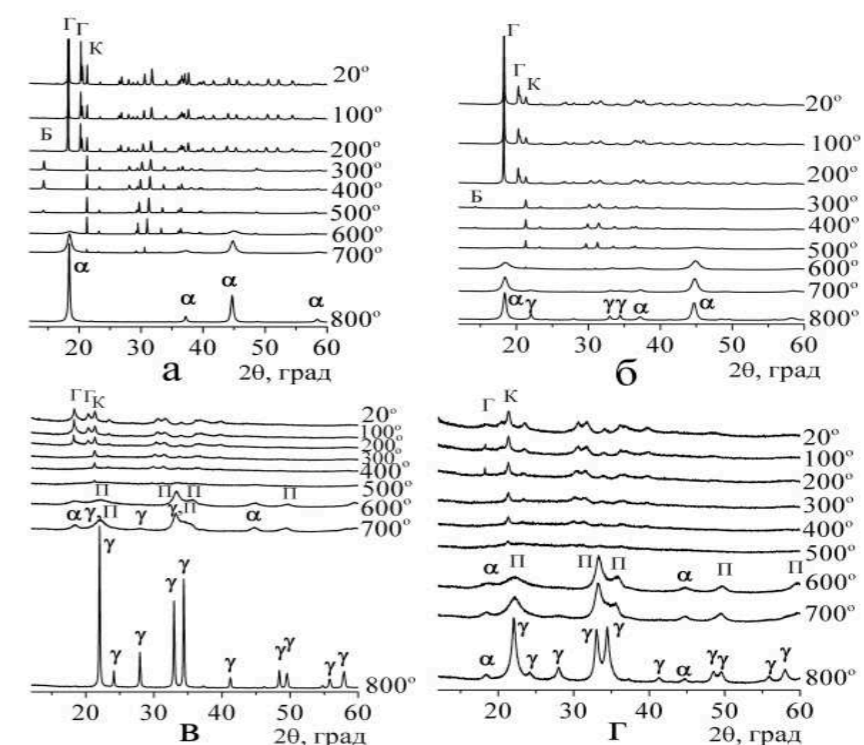


Рисунок 3. РФА in situ исходной смеси гидроксида алюминия и карбоната лития (а) и продуктов её механической активации при различных временах: 1 мин (б); 5 мин (в); 10 мин (г). Рефлексы: α – α-LiAlO₂, γ – γ-LiAlO₂, Б – AlO(OH), Г – Al(OH)₃, К – Li₂CO₃.

Переход от разложения на воздухе к разложению при низком парциальном давлении паров воды (динамический вакуум, атмосфера сухого гелия) приводит к кардинальному изменению фазового состава алюминатов лития, образующихся при термической обработке исходной и кратковременно активированной смеси, вместо α -LiAlO₂ образуется γ -LiAlO₂ (рисунок 4). В то же время термическая обработка смеси, полученной при длительной активации и содержащей преимущественно рентгеноаморфный гидроксид алюминия, приводит к образованию γ -LiAlO₂ независимо от условий разложения (рисунок 4). Такое влияние газовой фазы на фазовый состав связано с тем, что при разложении кристаллического гидроксида алюминия при низком парциальном давлении образуются не кристаллические оксиды алюминия (χ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃), а рентгеноаморфный оксид ρ -Al₂O₃, взаимодействие которого с карбонатом лития и приводит к образованию γ -LiAlO₂. В случае механически активированной смеси, содержащей рентгеноаморфный гидроксид алюминия, нагрев в широком интервале значений парциального давления паров воды приводит к образованию одного и того же продукта – рентгеноаморфного оксида π -Al₂O₃, что и является причиной образования γ -LiAlO₂, независимо от условий разложения.

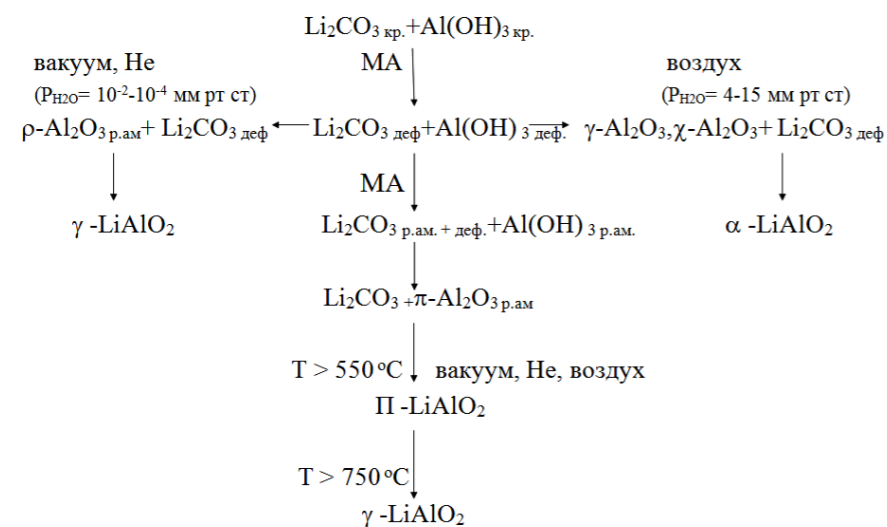


Рисунок 4. Схема механохимического синтеза моноалюминатов лития при различном парциальном давлении паров воды.

Таким образом, вариация условий механической активации и последующей термической обработки, включая парциальное давление паров воды, позволяет синтезировать α -LiAlO₂ и γ -LiAlO₂ с варьирующейся в широких пределах удельной поверхностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХТТМ СО РАН (проект 0301-2016-00150).

Список литературы

1. *Hummel F.A.* // J. Am. Ceram. Soc. 1951. V. 34. N 8. P. 235–240.

2. *Исупов В.П., Трухина Я.Е., Еремина Н.В., Булина Н.В., Бородулина И.А.* Механохимический синтез высокодисперсного γ -LiAlO₂ // Неорган. Матер. 2016. Т. 52. № 11. С. 1262–1270.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ

А.В. Калашнова^{1*}, Г.Ш. Шехтман¹,

С.В. Плаксин¹, Т.Г. Остапова², В.А. Загайнов²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт новых материалов и технологий УрФУ, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Kalashnova@ihte.uran.ru

Одной из основных проблем при разработке литиевых источников тока с твёрдым электролитом является химическое взаимодействие электролита с литием или его сплавами. К немногочисленной группе материалов, которые термодинамически стабильны в контакте с металлическим литием, относятся цирконаты лития [1].

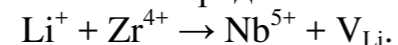
Согласно литературным источникам, бинарные соединения в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2$ являются литий-катионными проводниками [2-4], однако данные по величине их ионной проводимости противоречивы. В [2] измерена электропроводность мета- и ортоцирконата лития (соответственно Li_2ZrO_3 и Li_4ZrO_4). Проводимость обоих соединений оказалась довольно низкой, $\sim 10^{-4}$ См/см при 400°C , причём проводимость ортоцирконата несколько выше. В [3], напротив, более высокие значения электропроводности получены для Li_2ZrO_3 , к тому же для этого соединения при $\sim 450^\circ\text{C}$ обнаружено резкое возрастание проводимости в высокотемпературной области. В результате при 500°C литий-катионная проводимость метацирконата лития составила $3,9 \cdot 10^{-2}$ См/см. Высокие значения проводимости дали основание провести систематическое исследование влияния на электропроводность Li_2ZrO_3 модифицирующих добавок различного типа с целью дальнейшего повышения транспортных характеристик.

В настоящей работе исследовались следующие типы гетеровалентных замещений:

1. Замещение ионов лития двухзарядными катионами по схеме



2. Замещение ионов циркония пятизарядными катионами ниобия по схеме



3. Замещение циркония трёхзарядными катионами иттрия по схеме $\text{Zr}^{4+} + \text{V}_i \rightarrow \text{Y}^{3+} + \text{Li}^+_i$.

В первых двух случаях предполагалось, что компенсация заряда будет осуществляться литиевыми вакансиями, а в третьем – междузельными катионами лития.

Исследуемые материалы получали по керамической технологии. Исходные смеси готовили двумя методами: твердофазным и нитратным. В первом случае требуемые количества предварительно просушенных Li_2CO_3 («х.ч.»), ZrO_2 («ч.д.а.») и ZnO («х.ч.»), Y_2O_3 («х.ч.»), Nb_2O_5 («ч.д.а.») или CaCO_3 («ч.д.а.») смешивали совместным перетиранием в фарфоровой ступке. Во

втором случае исходные оксиды или карбонаты смешивали в требуемом соотношении, растворяли в разбавленной азотной кислоте, добавляли глицерин и при постоянном перемешивании магнитной мешалкой выпаривали досуха. Полученную массу выдерживали в печи при 600°C для удаления остатка органических соединений. В дальнейшем смеси, приготовленные как первым, так и вторым способом, спекали при $1000-1200^\circ\text{C}$ на воздухе. Полученные вещества измельчали и из порошка прессовали образцы для исследований в виде таблеток диаметром 10 и толщиной 1-2 мм, которые затем спекали при $1000-1200^\circ\text{C}$. Использование нитратного метода позволило получить более плотные образцы и сократить время синтеза. Рентгенофазовый анализ спечённых образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200 (Japan) в фильтрованном Cu K_α – излучении.

Измерения электропроводности образцов были выполнены методом импедансной спектроскопии на электрохимической рабочей станции Autolab PGST302N в температурном интервале $200^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$. Электронная составляющая проводимости, измеренная поляризационным методом на постоянном токе с блокирующими серебряными электродами, во всех случаях не превышала долей процента общей электропроводности.

Электропроводность образца метацирконата лития, полученного твердофазным синтезом на воздухе, спечённого при 1100°C и имеющего открытую пористость $\sim 8\%$, оказалась заметно более низкой по сравнению со значениями, приведёнными в [3] (рисунок 1). Температурная зависимость линейна в координатах Аррениуса, таким образом, скачкообразное возрастание проводимости Li_2ZrO_3 , обнаруженное в [3], в нашем случае отсутствует. Причины этого расхождения пока не вполне ясны. Полученные нами значения электропроводности метацирконата лития, однако, хорошо совпадают с данными работы [2] (рисунок 1).

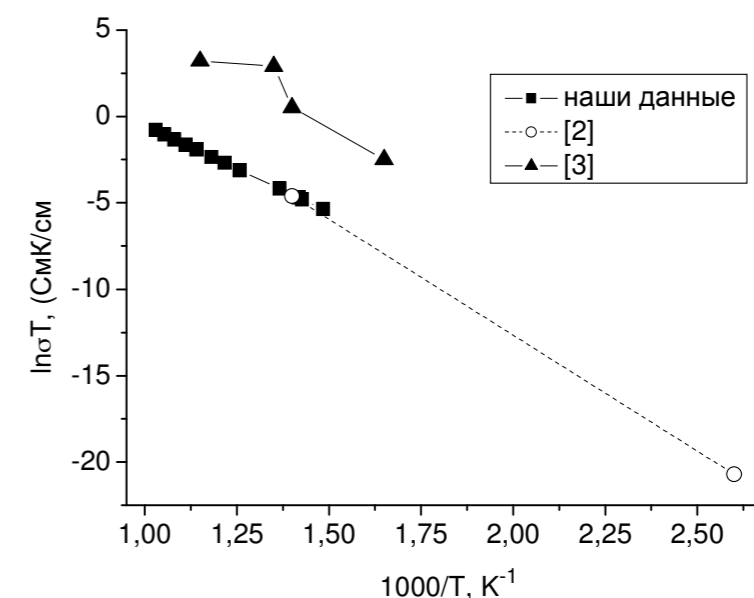


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности Li_2ZrO_3 .

Образцы системы $\text{Li}_{2+x}\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ вне зависимости от метода синтеза и температуры спекания уже при минимальном содержании иттрия ($x = 0,025$) были неоднородны и содержали наряду с Li_2ZrO_3 диоксид циркония, содержание которого возрастало с увеличением «х» (рисунок 2).

Образцы, полученные замещением в Li_2ZrO_3 ионов Li^+ двухзарядными катионами цинка или кальция с компенсацией заряда дефицитом лития, при твердофазном синтезе с конечной температурой 1200°C также были неоднородны. В системе $\text{Li}_{2-x}\text{Zn}_x\text{ZrO}_3$ в качестве второй фазы присутствовал диоксид циркония, а в аналогичной кальцийсодержащей системе – цирконат кальция CaZrO_3 . Применение нитратного метода позволило при той же температуре получить образцы, содержащие лишь следовые количества вторых фаз. Поэтому образцы системы $\text{Li}_{2-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ получали, используя нитратный способ, который позволил получить однофазный образец с содержанием ниобия $x=0,025$.

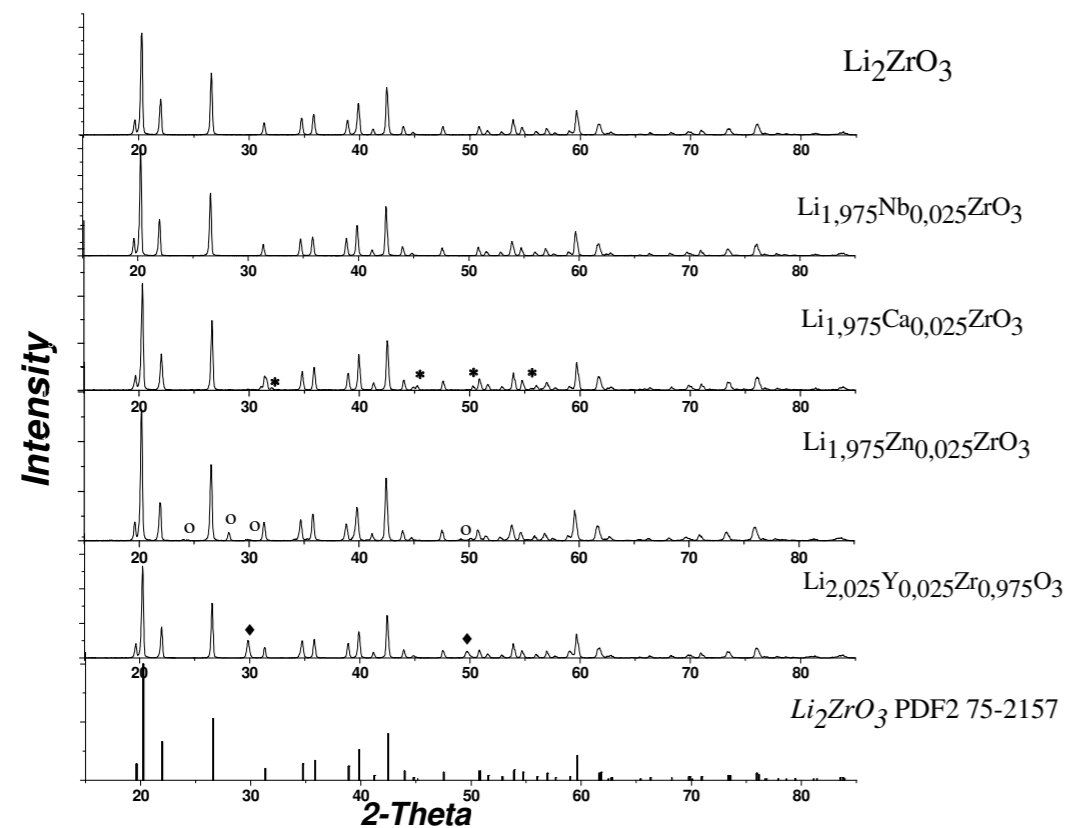


Рисунок 2. Рентгенограммы твердых электролитов на основе Li_2ZrO_3 : * - CaZrO_3 (PDF2 #76-2401); \circ - ZrO_2 (PDF2 #37-1484); \blacklozenge - ZrO_2 (PDF2 #37-0031).

Измерение электропроводности показало, что введение добавок катионов Ca^{2+} , Zn^{2+} и Nb^{5+} сопровождается некоторым возрастанием электропроводности (рис.2), что объясняется образованием литиевых вакансий при замещении ионов лития или циркония катионами более высоких степеней окисления. В системах с цинком и ниобием имеет место также снижение энергии активации проводимости с $83,2 \pm 0,22$ кДж/моль для чистого Li_2ZrO_3 до $64,0 \pm 0,39$ кДж/моль ($\text{Li}_{1,95}\text{Zn}_{0,025}\text{ZrO}_3$) и $53,7 \pm 0,21$ кДж/моль ($\text{Li}_{1,975}\text{Zr}_{0,975}\text{Nb}_{0,025}\text{O}_3$). Следует

отметить, что электропроводность полученных твердых растворов, возрастая по сравнению с чистым метацирконатом лития, остаётся, тем не менее, довольно низкой. Максимальная электропроводность (образец состава $\text{Li}_{1,975}\text{Zr}_{0,975}\text{Nb}_{0,025}\text{O}_3$) составляет $5 \cdot 10^{-4}$ См/см при 450°C . Однако и концентрация литиевых вакансий в исследованных материалах очень невелика: в системах $\text{Li}_{2-2x}\text{M}_x\text{ZrO}_3$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ca}$) и $\text{Li}_{2-x}\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ при $x = 0,025$ вакантно всего 1,25% литиевых узлов на формульную единицу Li_2ZrO_3 . При условии достаточно высокой растворимости модифицирующих добавок можно ожидать существенного увеличения литий-катионной проводимости.

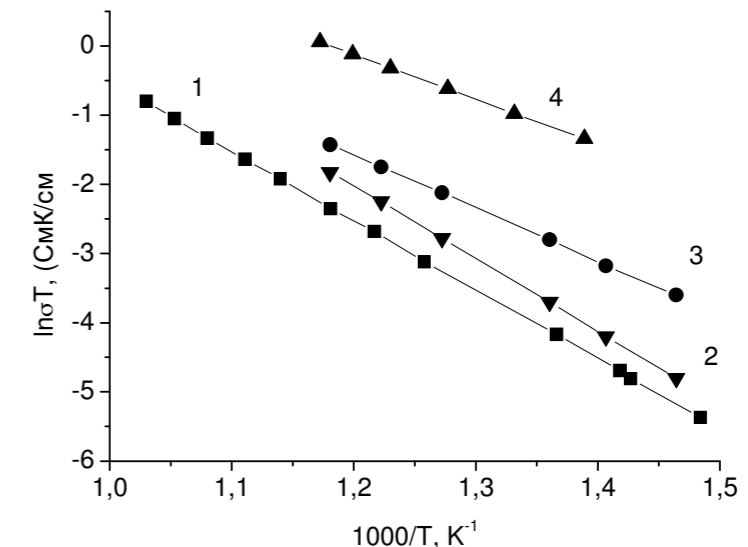


Рисунок 3. Температурные зависимости удельной электропроводности Li_2ZrO_3 (1) и твердых растворов $\text{Li}_{1,95}\text{Ca}_{0,025}\text{ZrO}_3$ (2), $\text{Li}_{1,95}\text{Zn}_{0,025}\text{ZrO}_3$ (3) и $\text{Li}_{1,975}\text{Zr}_{0,975}\text{Nb}_{0,025}\text{O}_3$ (4).

В целом полученные результаты подтверждают перспективность дальнейшего исследования влияния гетеровалентных замещений на транспортные свойства метацирконата лития. Среди исследованных в данной работе типов гетеровалентных замещений эффективным в плане повышения электропроводности оказалось замещение катионов лития или циркония катионами более высоких степеней окисления с компенсацией заряда дефицитом лития. Добавкам такого типа, по-видимому, и следует отдать предпочтение в дальнейшем. При этом следует также уделить внимание отработке оптимальной методики синтеза, позволяющей получить однофазные образцы с достаточно высокой плотностью.

Список литературы

1. Андреев О.Л., Баталов Н.Н., Софронова Т.В // Электрохимическая Энергетика. 2002. Т. 2. С.61.
2. Helstrom E., Van Gool W. // Solid State Ionics. 1981. V. 2. P. 59–64.
3. Пантюхина М.И., Андреев О.Л., Антонов Б.Д., Баталов Н.Н // Ж. Неорганическая Химия. 2002. Т. 47. С. 1778–1781.
4. Dunn B., Kamath H., Tarascon J.M. // Science. 2011. V. 334. P. 928–935.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТОТЭ

Е.Г. Калинина^{1,2*}, Н.М. Богданович³, Д.И. Бронин^{2,3}, Е.Ю. Пикалова^{2,3},
А.А. Панкратов³

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kalinina@ier.uran.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками энергии, которые эффективно преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию, работают бесшумно и без вредных выбросов в окружающую среду. Основным направлением коммерциализации таких устройств является снижение рабочих температур, что, в свою очередь, ставит задачи поиска новых, активных при пониженной температуре, материалов и конструкционных решений, позволяющих снизить толщину электролита во избежание высоких омических потерь. В технологии изготовления ТОТЭ с тонкопленочным электролитом различают конструкции с несущим анодом, катодом, пористым электролитом и с металлическими подложками. Существуют различные методы нанесения тонких пленок [1]. Для реализации методов осаждения из газовой фазы, коллоидных методов, в частности электрофореза, в которых для формирования электролита используются наноразмерные порошки, необходимы специальные методы подготовки несущей пористой подложки и/или использование подложек с градиентной пористостью [2,3]. Среди технологий нанесения тонких пленок электролита электрофоретическое осаждение (ЭФО) является наиболее простым, не требующим дорогостоящего оборудования, гибким в плане выбора формы подложки и малозатратным по времени (для нанесения пленки в 1 мкм необходимое время в среднем составляет 1 мин) [4]. Применение катодных подложек по сравнению с анодными подложками предпочтительнее ввиду их высокой проводимости, что является одним из главных качеств, необходимых для успешного проведения ЭФО. Основная задача исследования - это поиск катодных материалов, показывающих низкую спекаемость наряду с хорошими электрохимическими свойствами. Материалы со смешанной кислород ионной и электронной проводимостью широко используются в качестве катодных материалов ТОТЭ из-за их более высокой электрохимической активности по сравнению с чисто электронными проводниками [5]. Катодные материалы со слоистой структурой $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) хорошо совместимы с широким рядом перспективных электролитных материалов ввиду низкого коэффициента термического расширения ($\text{КТР} \approx 13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [6]. Такие качества в сочетании с высокой температурой спекания приводят к целесообразности их использования в качестве функционального слоя электрода подложки. В

качестве коллекторного слоя необходимо использовать катодный материал с высокой электронной проводимостью, а именно $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNFO), который близок по термомеханическим свойствам к материалу функционального слоя LNO. Технология формирования тонкой пленки электролита методом ЭФО включает, помимо подготовки подложек, приготовление стабильных суспензий. В наших ранее опубликованных работах показано, что приготовление таких суспензий упрощается в случае использования слабоагрегированных нанопорошков электролитов, полученных методом испарения лазером твердофазной мишени [7]. В нашей недавней работе [8] нами были проанализированы в деталях условия получения самостабилизированных суспензий нанопорошка $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.75}\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.05})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (CSSBO) и формирование тонкопленочного электролита (2 мкм) на плотном LNO катоде. Естественным направлением развития этой работы является формирование электролитной пленки на пористой многослойной катодной подложке. Для этого необходимо выбрать катодные материалы и создать условия для формирования электрода подложки, которые могли бы удовлетворять следующим требованиям: высокой электропроводностью по всей поверхности подложки; однородностью электрических свойств вдоль поверхности, отсутствие непроводящих включений; минимальные неровности поверхности (шероховатость поверхности не более 0.20 мкм); стабильность структуры подложки при спекании электролита; близостью по термомеханическим свойствам электрода подложки и слоя электролита; и размером пор на поверхности подложки, который не должен превышать 1 мкм. В настоящей работе исследовано влияние удельной поверхности исходных порошков LNFO, синтезированных модифицированным методом Печини, введение порообразующего агента и влияние различной температуры спекания катодной подложки на ее пористость, газопроницаемость и электропроводность. Проведено сравнение результатов исследований с катодными подложками $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) [2].

Катодные материалы LNFO и LNO были синтезированы методом Печини и керамическим методом, соответственно. Порошок LNFO имел гексагональную структуру с параметрами решетки $a = b = 0.5505(3)$ нм, $c = 1.3272(7)$ нм. Удельная поверхность порошка LNFO составляла $6.8 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным РФА анализа порошок LNO имел орторомбическую структуру с параметрами решетки $a=0.5448(1)$ нм, $b=0.5477(1)$ нм, $c=1.2667(8)$ нм. Удельная поверхность порошка LNO составляла 1.7 и $2.6 \text{ м}^2/\text{г}$. Из порошка LNFO был изготовлен коллекторный слой толщиной 1 мм, функциональный слой LNO был сформирован в два этапа: первый слой LNO ($1.7 \text{ м}^2/\text{г}$) толщиной 3-5 мкм наносили при помощи кисти на верхнюю часть подложки LNFO и спекали при температуре $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Второй слой LNO ($2.6 \text{ м}^2/\text{г}$) такой же толщины был спечен при температуре $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 час. При изготовлении катода использовали связующее поливинилбутираль (ПВБ). Нанопорошок электролитного материала CSSBO был получен методом лазерного испарения керамической мишени. Частицы нанопорошка имели сферическую форму со

средним диаметром 15 нм и удельной поверхностью 53 м²/г. По данным РФА анализа нанопорошок CSSBO имел кубическую структуру с параметром решетки $a = 0.5440$ (3) нм и ОКР=14(1) нм. Суспензии с концентрацией нанопорошка 10 г/л готовили в смеси изопропанол/ацетилацетон (50/50 об. %) с добавлением полимерного связующего БМК-5 (сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты) в количестве 3.0 г/л для предотвращения растрескивания пленки во время сушки. Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 125 мин (УЗВ-13/150-ТН).

В результате проведенного исследования были сформированы многослойные катодные подложки на основе толстого коллекторного слоя LNFO с оптимизированной пористостью и электрическими свойствами и с тонким функциональным слоем LNO и определена возможность формирования газоплотного тонкопленочного электролита CSSBO на поверхности таких подложек методом циклического ЭФО.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 17-73-20011.

Список литературы

1. Хокинг М., Васантасри В., Сидки П. Металлические и керамические покрытия: Получение, свойства и применение. М.: Мир, 2000.
2. Beresnev S.M., Bobrenok O.F., Kuzin B.L., Bogdanovich N.M., Kurteeva A.A., Osinkin D.A., Vdovin G.K., Bronin D.I. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. P. 969–975.
3. Zarabian M., Yar A.Y., Vafaenezhad S., Faghihi Sani M.A., Simchi A. // Journal of the European Ceramic Society. 2013. V. 33. P. 1815–1823.
4. Besra L., Liu M. // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1–61.
5. Gao Zh., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602–1644.
6. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 48–53.
7. Kalinina E.G., Efimov A.A., Safronov A.P. // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 66–71.
8. Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Menshikova A.V., Nikolaenko I.V. // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 110–114.

УДК 544.6.018.42-16

ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЦЕРИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ТОТЭ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Е.Г. Калинина^{1,2*}, Е.Ю. Пикалова^{2,3}, А.А. Кольчугин^{2,3},

И.В. Николаенко^{2,4}, Н.В. Тюпа², А.М. Бакасова²

¹Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁴Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kalinina@ier.uran.ru

Актуальной и перспективной задачей водородной энергетики является снижение рабочей температуры (ниже 800 °С) твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), решение которой позволит уменьшить деградацию отдельных компонентов топливного элемента, снизить производственные затраты [1]. С другой стороны, для сохранения высоких мощностных показателей ТОТЭ при пониженных температурах, необходимо применение материалов электролитов с высокой проводимостью в интервале температур 500–750 °С, а также снижение сопротивления электролита за счет его толщины (применение тонкопленочных технологий).

Исследования различных многокомпонентных твердотельных электролитов на основе CeO₂ показали, что совместное допирование редкоземельными и щелочноземельными элементами приводит к повышенной проводимости в промежуточном температурном диапазоне по сравнению с монопированными твердыми растворами [2-5]. В этой связи перспективными являются твердые растворы на основе CeO₂, которые обладают высокой ионной проводимостью, в 4–5 раз превышающей проводимость традиционного твердого электролита ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃ (YSZ) при температурах ниже 800 °С. В работе [6] было показано, что для многокомпонентного твердого электролита Ce_{0.8}(Sm_{0.75}Sr_{0.2}Ba_{0.05})_{0.2}O_{2-δ} (CSSBO) значение проводимости на воздухе составляло 6.25×10⁻² См/см при температуре 750 °С. Известно, что электрофоретическое осаждение (ЭФО) является универсальным и рентабельным методом формирования функциональных слоев ТОТЭ [7]. Технология формирования тонкопленочного электролита ТОТЭ методом ЭФО подразумевает приготовление устойчивых суспензий керамического порошка, которая может быть упрощена с использованием слабо агрегированных нанопорошков, полученных методом лазерного испарения и конденсации (ЛИК) и их применение при нанесении на покрываемую поверхность электрода-подложки действием постоянного электрического поля напряженностью 10–100 В/см с последующим спеканием. В нашей недавней работе [8] мы подробно проанализировали образование тонкой электролитной пленки CSSBO на плотном катоде La₂NiO_{4±δ} (LNO). Согласно нашим

многочисленным экспериментам существуют технологические ограничения по толщине для сформированной бездефектной пленки электролита (около 2 мкм), полученной методом ЭФО в течение одного цикла. В настоящей работе циклическое электрофоретическое осаждение электролитной пленки CSSBO проводили на многослойную катодную подложку с коллектором $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNFO) (толщина 1 мм) и тонким функциональным слоем $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ (5 мкм после спекания). Нанопорошок электролитного материала CSSBO был получен методом лазерного испарения керамической мишени. Частицы нанопорошка имели сферическую форму со средним диаметром 15 нм и удельной поверхностью $53 \text{ м}^2/\text{г}$. По данным РФА анализа нанопорошок CSSBO имел кубическую структуру с параметром решетки $a = 0.5440 (3) \text{ нм}$ и $\text{OKP}=14(1) \text{ нм}$. Суспензии с концентрацией нанопорошка 10 г/л готовили в смеси изопропанол/ацетилацетон (50/50 об.%) с добавлением полимерного связующего БМК-5 (сополимер бутилметакрилата и метакриловой кислоты) в количестве 3.0 г/л для предотвращения растрескивания пленки во время сушки.

Было показано, что в результате циклического электрофоретического осаждения общая толщина неспеченного покрытия CSSBO составила 8 мкм. После спекания покрытия при температуре $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов толщина составила 5 мкм и коэффициент газопроницаемости всей многослойной структуры был равен нулю. Пленка имела зернистую структуру (средний размер зерна составил 4.2 мкм), превосходные адгезионные, механические свойства и характеризовалась общей проводимостью равной $2.4 \times 10^{-2} \text{ См/см}$ при температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Таким образом, было показано, что циклическое ЭФО позволяет увеличить толщину осажденной пленки вдвое по сравнению с проведением ЭФО в одну стадию.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00025-а и стипендии Президента Российской Федерации № СП-536.2015.1.

Список литературы

1. *Vielstich Wolf, Lamm Arnold, Gasteiger Hubert A.* Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, Applications. Volumes 3 and 4. Wiley. 2003.
2. *Mori T., Drennan J., Wang Y., Lee J.-H., Li J.-G., Ikegami T.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. A665–A673.
3. *Dudek M., Rapacz-Kmita A., Mroczkowska M., Mosialek M., Mordarski G.* // Electrochem. Acta. 2010. V. 55. P. 4387–4394.
4. *Singh N., Singh P., Kumar D., Parkash O.* // Ionics. 2012. V. 18. P. 127–134.
5. *Maheshwan A., Wiemhofer H.-D.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 9122–9130.
6. *Pikalova E.Yu., Bamburov V.G., Rukavishnikova I.V., Demin A.K., Kolchugin A.A.* // WIT Trans. Ecol. Environ. 2014. V. 190. № 1. P. 261–272.
7. *Besra L., Liu M.* // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 1–61.
8. *Kalinina E.G., Pikalova E.Yu., Menshikova A.V., Nikolaenko I.V.* // Solid State Ionics. 2016. V. 288. P. 110–114.

УДК 544.654, 546.26

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Р.Х. Карацукова*, Х.Б. Кушхов, М.Н. Адамокова, О.Б. Ашинова
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия
*e-mail: romix.karatsukova@gmail.com

Введение

На данном этапе развития различных отраслей производства нанотрубки получили большое развитие благодаря уникальным свойствам по электропроводности и каталитической активности.

Соответственно, исследователями были предложены различные способы и методы получения углеродных нанотрубок [2]. К ним относятся испарения графита в электродуговом разряде, химическое осаждение из паровой фазы, абляция графита посредством лазера и т.д. Стоимость продукции, получаемой первыми двумя методами, довольно высока, что ограничивает получение нанотрубок в промышленных масштабах. Кроме того, особенностью каталитического метода является относительно высокая стоимость исходного сырья, а электродугового – высокие энергозатраты [1].

В настоящее время весьма перспективным является статья электрохимический способ синтеза углеродных нанотрубок. В электрохимии расплавов известны способы получения углеродных нанотрубок электрохимическим синтезом из расплавленных электролитов, где в качестве электролита для получения углеродных нанотрубок используют хлорид лития, а в качестве источника углерода используют графитовый катод [3].

Также известен другой способ получения углеродных нанотрубок электрохимическим синтезом из расплавленных электролитов, где в качестве электролита использовались хлориды натрия, лития, олова и их смеси, а в качестве источника углерода использовался также графитовый катод [4].

В вышеперечисленных методах источником углеродных нанотрубок является высокочистый графит, который подвергается электрохимической коррозии, а в представленных в настоящей работе исследованиях источником углеродных нанотрубок является карбонат-ион, который электрохимически восстанавливается в расплавах солей.

Результаты и обсуждения

Исследование механизма электровосстановления карбонат-иона из эвтектического расплава проводилось методом вольтамперометрии циклической при разных скоростях поляризации. Для снятия вольтамперограмм нами использовалась трехэлектродная ячейка, где катодом служил платиновый электрод, электродом сравнения – платино-кислородный электрод, стеклоуглеродный тигель выполнял роль анода. В качестве рабочего электролита выбрана эвтектическая смесь $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$. Полученные результаты представлены на рисунке 2.

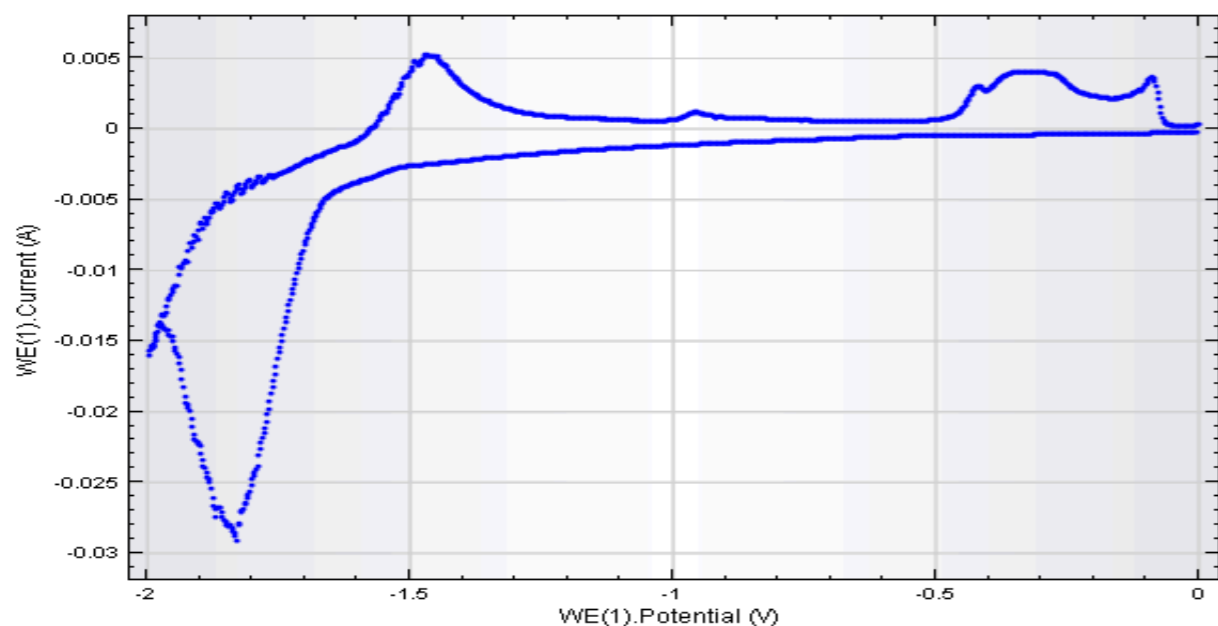


Рисунок 1. Вольтамперные кривые расплава $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $v = 0,1 \text{ В/с}$, $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $i_k = 1 \text{ А/см}^2$.

Катодная кривая имеет вид растянутой волны. О необратимости процесса восстановления карбонат-иона из карбонатного расплава можно рассуждать следующим образом: катодный пик появляется при потенциале $-1,82 \text{ В}$, а анодный - при потенциале $1,45 \text{ В}$; разница между катодным и анодным пиками составляет $0,37 \text{ В}$.

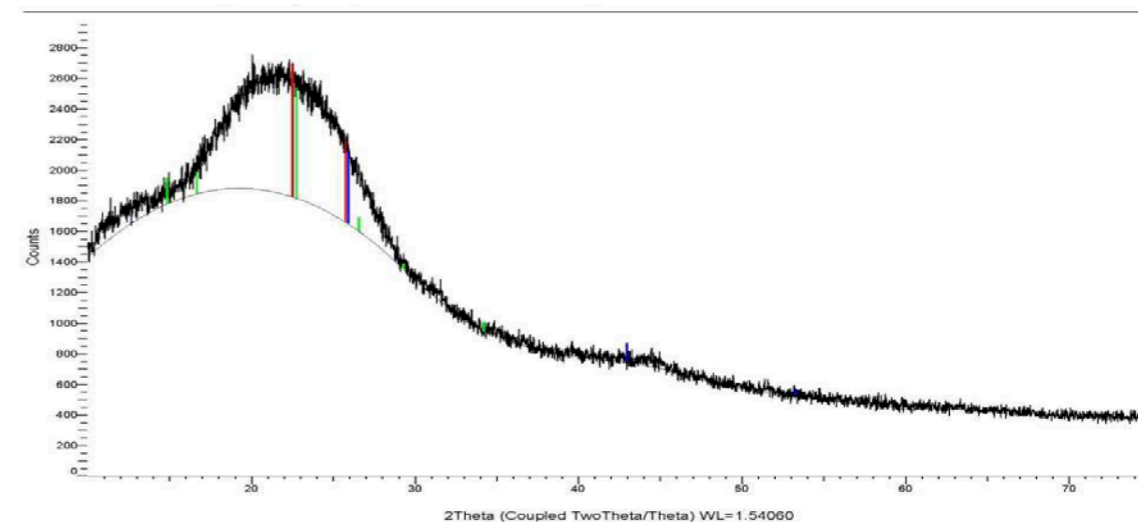
Из результатов рентгенофазового анализа можно прийти к выводу, что данный образец содержит углеродные нанотрубки. Кроме этого на кривой рентгенограммы видно гало, которое указывает на присутствие аморфного углерода (графита) в образце.

Выводы

1. Электровыделение углерода из эвтектической смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ происходит при потенциале $-1,8 \text{ В}$ относительно платино-кислородного электрода сравнения. Сама катодная кривая имеет вид растянутой волны. Процесс носит необратимый характер: разница между катодным и анодным пиками составляет $0,4 \text{ В}$.

2. Из результатов рентгенофазового анализа можно заключить, что данный катодный продукт содержит углеродные нанотрубки.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов». Работа выполнена в рамках госзадания №4.7481.2017/БЧ.



Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (15-11-16-hcl-c.brml)	Pattern List #3	15-11-16-hcl-c.brml #1	DIF (15-11-16-hcl-c.brml)
Yes			2	PDF 00-058-1638	Pattern List #3	15-11-16-hcl-c.brml #1	PDF 00-058-1638
Yes			3	PDF 00-050-0926	Pattern List #3	15-11-16-hcl-c.brml #1	PDF 00-050-0926

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample		100.0000 %					1.0000	Yes
Carbon Nanotubes	C	53.6013 %					1.0000	Yes
Carbon	C	81.0586 %					1.0000	Yes

Wavelength	System	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1.54060										
1.54060	Hexagonal		2.43000		6.87000				4	35.13
1.54060	Hexagonal		11.92800		10.62000					1308.55

Рисунок 2. Рентгенофазовый анализ катодного осадка, полученного электролизом системы $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ при температуре $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ и плотности тока $i_k = 1 \text{ А/см}^2$.

Список литературы

1. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии/ Анищик В.М., Борисенко В.Е., Жданок С.А., Толочко Н.К., Федосюк В.М., Мн., БГУ, 2008, с. 91.
2. Дигоновский С.В. Газофазные процессы синтеза и спекания тугоплавких веществ, М. ГЕОС, 2013.-416, с. 98
3. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок, М., Бинум, 2012, с.298.
4. Кац Е. А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры, Либроком, 2009, с. 34.

АЛИТИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФфуЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ

К.Р. Каримов, Я.Б. Чернов, Е.С. Филатов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.filatov@ihte.uran.ru

Никелевые сплавы (хастеллои) нашли в последнее время применение в качестве конструкционных материалов для изготовления корпусов аппаратов, трубопроводов, рабочих колес насосов, работающих в коррозионно активной среде и при повышенных температурах. Однако, в случае попадания в среду кислорода, а также наличия абразивных включений, стойкость этих материалов значительно снижается.

Одним из способов придания стойких защитных свойств является разработанный в ИВТЭ УрО РАН метод термодиффузионного алитирования поверхности стальных деталей [1]. Полученные алюминидные покрытия на сталях обладают повышенной коррозионной, термической и износостойкостью. Задачей настоящих исследований было получить прочные, сцепленные с основой алюминидные покрытия на высоконикелевых сплавах. В качестве образца выбран сплав, состав которого приведен ниже.

C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si	W
≤0,02	14,5-16,5	≤0,5	≤1	15-17	Осн.	≤0,015	≤0,012	≤0,1	3-4,0

Нанесение алюминидного покрытия вели методом термодиффузионного насыщения с механохимической активацией поверхности [2]. Этот метод является малоотходным способом нанесения сплошных диффузионных покрытий на сталях на установке периодического действия. Способ позволяет уменьшить трудозатраты и расход электроэнергии с одновременным повышением насыщающей способности смеси без ее спекаемости.

Нанесение покрытия вели в герметичном реакторе, заполненном инертным газом (аргон чистый). Конструкция не должна препятствовать свободному перемещению в нем обрабатываемых деталей и насыщающей смеси. В то же время необходимо обеспечить хорошее перемешивание смеси, не должно быть застойных зон.

Материал, из которого выполняется реактор, должен быть жаростойким и жаропрочным. Процесс вели при 800 °С в течение 5 часов без учета времени разогрева и охлаждения.

Перед началом работы внутренняя поверхность реактора должна быть очищена от загрязнений, промыта и просушена. Обрабатываемые детали так же должны быть очищены, тщательно промыты и просушены.

Процесс вели в печи, обеспечивающей длительную работу при температуре 800 °С. Применяемая насыщающая смесь состояла из трех компонентов: электрокорунд нормальный, алюминиевая пудра, хлорид аммония.

Основной компонент смеси – электрокорунд. Алюминий берется в количестве 5 мас.% по отношению к корунду, хлористого аммония 0,5 – 1 мас.%. Количество электрокорунда выбирается так, чтобы он заполнял реактор чуть меньше половины объема.

Смесь, предварительно хорошо перемешанную засыпали в холодный реактор. Затем помещали в реактор обрабатываемые детали.

Реактор (схема установки приведена на рисунке 1) с загруженной смесью и деталями герметизировали и помещали в печь, где прогревали до 200 °С с откачкой атмосферы из реактора форвакуумным насосом. После этого реактор приводили во вращение со скоростью 5 об/мин постепенно поднимая температуру до 800 °С и выдерживали 5 часов. По истечении 5 часов реактор охлаждали, разбирали, детали очищали от остатков смеси и направляли на высокотемпературный отжиг для предотвращения растрескивания покрытия согласно режиму отжига, рекомендованному для жаропрочных никелевых сплавов аналогичного химического состава.

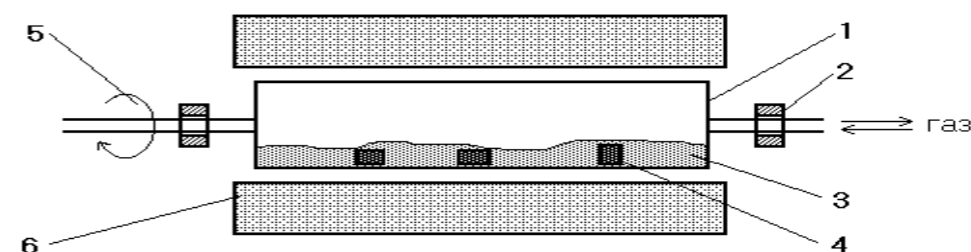


Рисунок 1. Схема установки для нанесения термодиффузионных покрытий: 1 – барабанный реактор; 2 – подшипник скольжения; 3 – насыщающая смесь; 4 – детали; 5 – вращающее устройство; 6 – печь

Полученные образцы исследовались гравиметрическим и металлографическим методами. Взвешивание производилось на аналитических весах Sartorius Research, подготовка металлографических шлифов проводилась на оборудовании и по технологии фирмы Struers. Травление шлифов проводилось раствором следующего состава: 10 мл HNO₃ + 1 мл HF + C₂H₅OH до 100 мл. Металлографические измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3. Фотографии получены на микроскопе Reichert фотоаппаратом Canon EOS 350D.

На рисунках 2–4 показаны фотографии шлифов алитированных образцов.

При температуре 600 °С на сплаве ХН65МВУ получают равномерные, сплошные покрытия без пор (рисунок 2). Толщина покрытия достигает 30 мкм.

В покрытии визуально просматривается несколько фаз. По результатам рентгенофазового анализа, основной фазой покрытия является соединение Al₃Ni₂. В небольших количествах присутствуют алюминиды хрома и железа, а также сложные смешанные алюминиды молибдена и никеля.

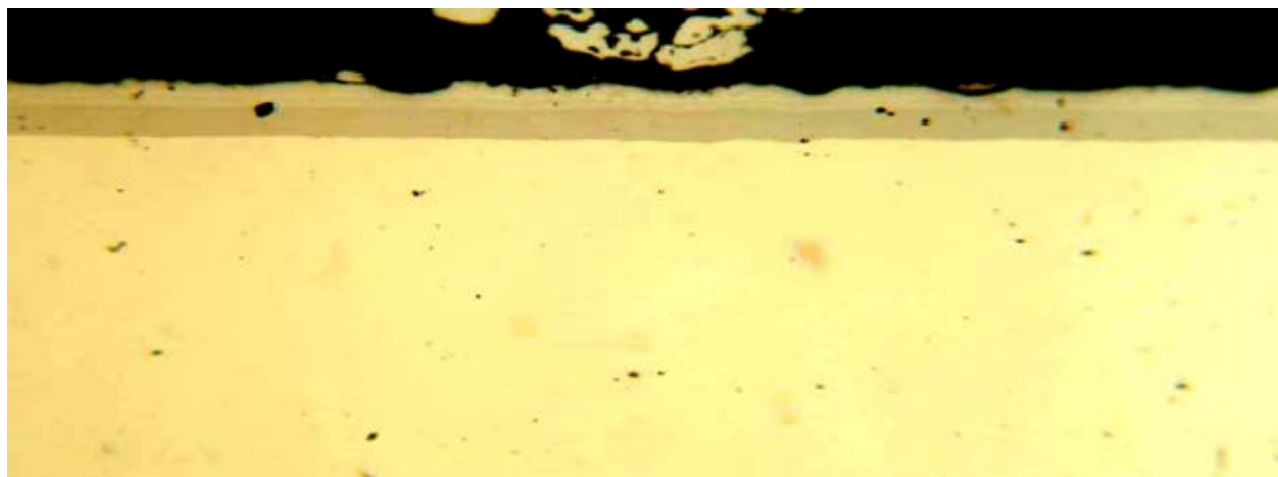


Рисунок 2. Алитированный сплав при 600 °С. Толщина покрытия 30 мкм. х 250.

Покрытия, получаемые на сплаве при 700 °С, равномерные, сплошные, без пор (рисунок 3). Толщина покрытий 45 – 50 мкм.

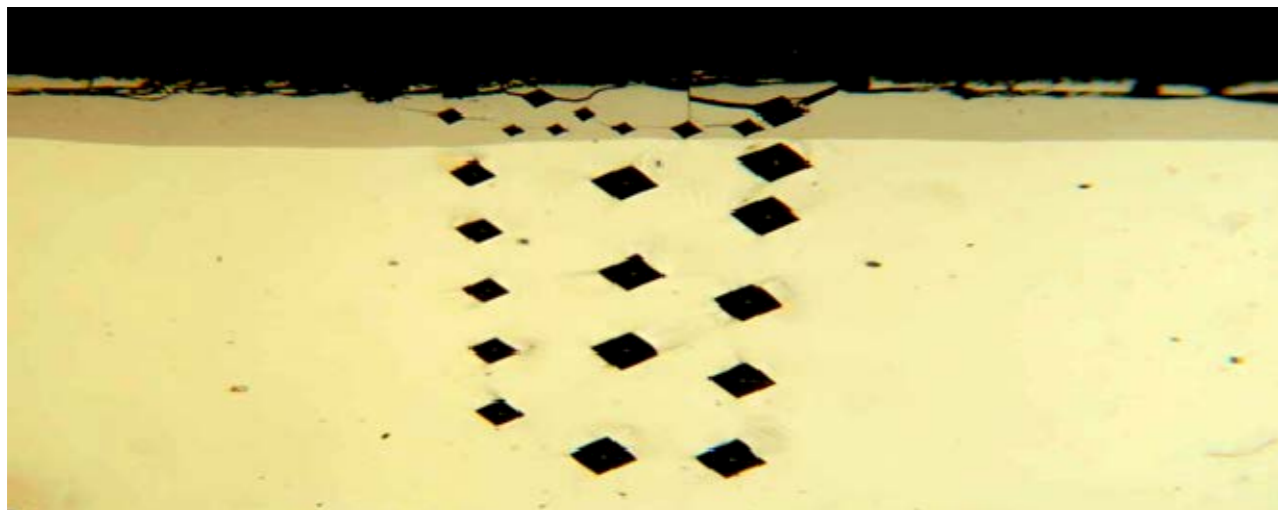


Рисунок 3. Алитированный сплав при 700 °С. Толщина покрытия 50 мкм. х 250.

Покрытие многофазное. По результатам рентгенофазового анализа, в покрытии присутствуют фазы Al_3Ni_2 , $AlNi$, Ni_5Al_3 и сложные смешанные алюминиды никеля и молибдена. Микротвердость Hv_{50} основы составляет 2920 МПа, покрытия – 10235 МПа.

Покрытия, получаемые при температуре 800 °С, имеют темный цвет, равномерны по поверхности и не имеют сколов. Покрытия хорошо сцеплены с основой. Покрытия, не подвергающиеся отжигу, характеризуются наличием большого количества продольных трещин (рисунок 4). Вероятно, образуются они в процессе изготовления шлифа.

Высокотемпературный отжиг приводит к рассасыванию богатых алюминием фаз, характеризующихся наибольшей микротвердостью. Это хорошо сказывается на покрытии, трещины после отжига не обнаруживаются

(рисунок 4). Присутствуют фазы $AlNi$, Al_3Ni_2 и сложный смешанный алюминид никеля и молибдена.

Результаты измерения микротвердости подтверждают сделанное предположение. Неотожженное покрытие характеризуется микротвердостью около 10000 МПа, микротвердость покрытия после отжига составляет около 8850 МПа. Микротвердость основы при этом практически не меняется и составляет около 2850 МПа.

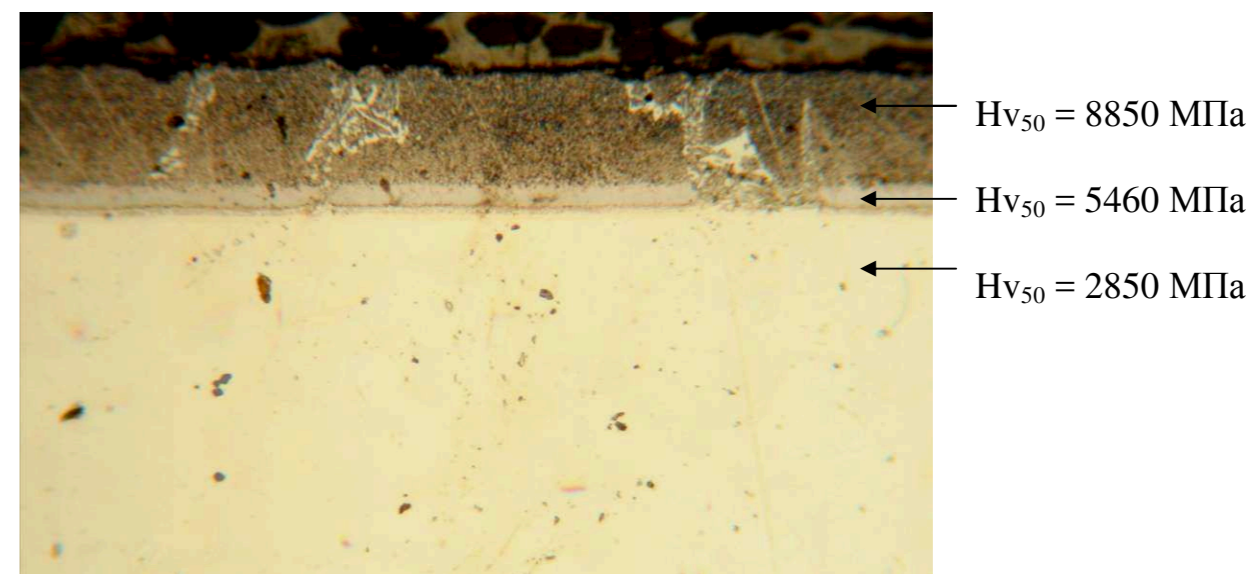


Рисунок 4. Алитированный сплав при 800 °С после отжига при температуре 950 °С, 1,5 ч. Толщина слоя 70 мкм. х 250

Коррозионные испытания проводились в расплаве хлоралюмината калия при температуре 450 °С в течение 100 ч. Скорость проникновения коррозии для алитированных образцов сплава составляет 0,002 – 0,011 мм/год, что свидетельствует о высокой стойкости образцов с покрытием в выбранном расплаве.

Список литературы

1. Пат. 2221898 РФ С 20 С23/40 Способ термодиффузионной обработки металлов и сплавов. / Чебыкин В.В., Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И. Заявл. 19.11.2001 г. Опубл. 29.01.2004 г.
2. Каримов К.Р., Чернов Я.Б., Чебыкин В.В. Способ получения термодиффузионных алюминидных покрытий на титане и его сплавах. XIV Российская конференция по физ. Химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. 2007. Т. 2, с. 184.3. Иванов И.И., Петров П.П., Сидоров С.С. Пат. 123456 (Россия). 2001.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В₂O₃ С РАСПЛАВАМИ KF-AlF₃ И KF-NaF-AlF₃

А.А. Катаев*, О.Ю. Ткачева, И.Д. Закирьянова, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: a.kataev@ihte.uran.ru

Исследована структура и свойства расплавленных смесей KF-AlF₃-B₂O₃ и KF-NaF(15,7-15,9 мол.%) -AlF₃-B₂O₃ с мольным отношением (nKF+nNaF)/nAlF₃) от 1,3 до 1,5 методами Раман спектроскопии и термического анализа.

Спектры закаленных образцов KF-AlF₃-B₂O₃ и KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ приведены на рисунках 1-3. На спектре системы KF-AlF₃-B₂O₃ (рисунок 1) пики при 790 и 774 см⁻¹ отвечают колебаниям связи в ионах фтороксибората и тетрафторбората, соответственно. На спектрах образцов системы KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ наличие ионов BF⁴⁻ не обнаружено (рисунок 2).

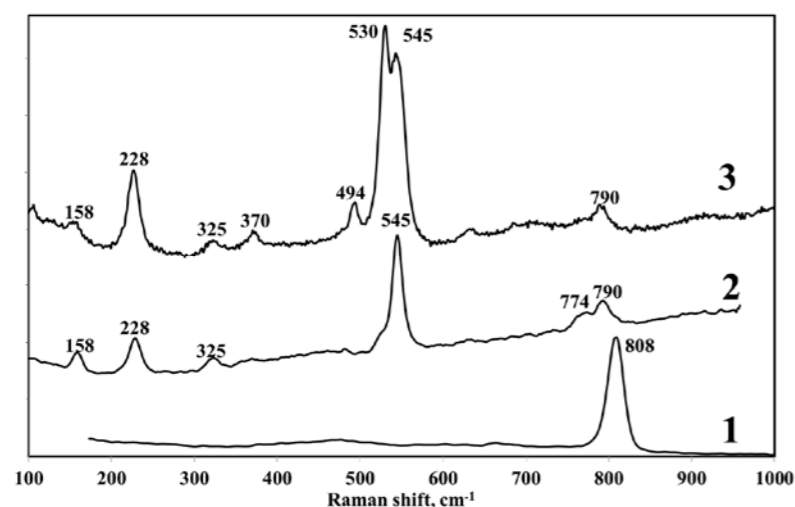


Рисунок 1. Раман спектры образцов В₂O₃ (1), 2 - KF-AlF₃-B₂O₃ (2) и KF-AlF₃-B₂O₃-Al₂O₃ (3).

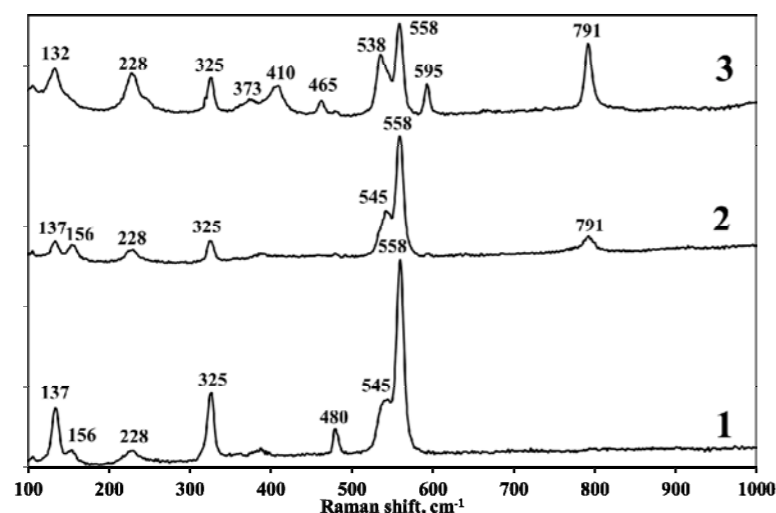
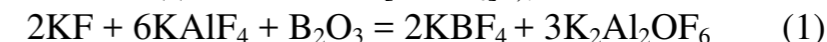
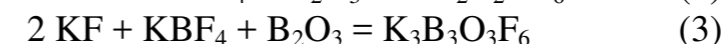
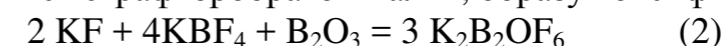


Рисунок 2. Раман спектры образцов KF-NaF-AlF₃ (1), KF-NaF-AlF₃-B₂O₃ (2) и KF-NaF-AlF₃-B₂O₃-Al₂O₃ (3).

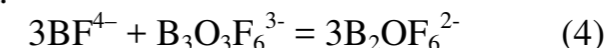
Предложен механизм взаимодействия В₂O₃ с расплавом KF-AlF₃, которое происходит в несколько стадий. Первоначальную реакцию, протекающую с образованием KBF₄ и Al₂O₃ (в растворенном состоянии находится в криолитовых расплавах виде комплекса [Al₂O₆F²⁻]), можно записать как:



По мере насыщения расплава растворенным оксидом алюминия В₂O₃ начинает взаимодействовать с тетрафторборатом калия, образуя оксифторбораты:

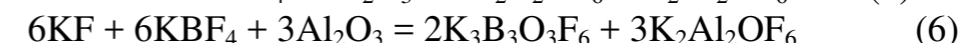


Соотношение между различным борсодержащими ионами, зависящее от концентрации добавленного В₂O₃ и температуры, может быть представлено следующим образом:



То, что с увеличением содержания В₂O₃ в расплаве KF-AlF₃-B₂O₃ количество образующегося KBF₄ уменьшается, а фтороксибората увеличивается согласуется с данными термоанализа. Было обнаружено в отдельных опытах, что добавки KBF₄ резко увеличивают температуру ликвидуса системы KF-AlF₃. Такая же тенденция наблюдается, когда в этот расплав добавляют В₂O₃. Однако, при увеличении концентрации В₂O₃ содержание KBF₄ в расплаве уменьшается, что отражается на падении температуры ликвидуса в следствии появления легкоплавких соединений фтороксиборатов (температура плавления K₃B₃O₃F₆ и K₂B₂OF₆ составляет 432 и 335 °С, соответственно).

Предложенный механизм взаимодействия В₂O₃ с расплавом KF-AlF₃ также подтверждается тем фактом, что растворимость Al₂O₃ в расплаве KF-AlF₃, содержащем KBF₄, значительно увеличивается. Это взаимодействие проходит по реакциям:



Тем не менее, было найдено, что взаимодействие В₂O₃ с расплавами, содержащими NaF, проходит с образованием Na₂B₄O₇ и BF₃. При добавлении Al₂O₃ в расплав KF-NaF-AlF₃-B₂O₃, наряду с реакциями (5) и (6), возможно образование трудно растворимых соединений Na₂Al₂B₂O₇ (Na₂O·B₂O₃·Al₂O₃), что также отражается на резком увеличении температуры ликвидуса системы [KF-NaF-AlF₃-B₂O₃]-Al₂O₃.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА В РАСПЛАВЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.А. Казаковцева^{*}, Е.В. Никитина^{1,2}, Н.К. Ткачев¹, Э.А. Карфидов¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nat_art@inbox.ru

Процессы химического и электрохимического растворения меди и ее сплавов используются при размерном травлении меди в различных отраслях промышленности. Растворение латуни как бинарного сплава, в зависимости от условий может происходить селективно или равномерно. Особый интерес представляет именно селективное растворение, когда в коррозионную среду переходит электроотрицательный компонент сплава, а электроположительный элемент образует собственную фазу с развитой поверхностной структурой.

В настоящее время по селективному растворению сплавов представлено много работ, но все процессы изучены в водных средах, в частности в растворах кислот и солей [1-4]. Практически отсутствуют в литературе данные о высокотемпературном процессе селективного растворения в расплавах солей.

Процессы, происходящие при селективном растворении металлического материала в расплавленном солевом электролите при получении пористого материала, необходимо тщательно изучить. Сплавы меди, обладающей высокой электро- и теплопроводностью, с более активными компонентами, такими как цинк и алюминий, являются перспективными объектами для изучения селективного растворения и синтеза структур с развитой поверхностью и металлической проводимостью. Использование солевых расплавов в качестве электролита при селективном анодном растворении металлических материалов позволит исключить кислородную и водородную деполяризацию в водных растворах и позволит значительно интенсифицировать сам процесс растворения за счет высокой температуры.

Эксперимент выполнен на пластинах фольги латуни марки Л63 в высокотемпературной электрохимической ячейке при 773 К в расплаве карбонатов лития, натрия, калия (40:30:30 мол.%) в атмосфере воздуха. Образцы представляли собой латунную фольгу толщиной 0,5 мм, с площадью поверхности 6 см². Их обрабатывали наждачной бумагой, обезжировали и сушили спиртово-ацетоновой смесью. В тигель загружали карбонатную эвтектику, нагревали до заданной температуры и затем в расплав помещали образец. Вспомогательным электродом служила платиновая пластина, электродом сравнения – карбонатный (кислородный) электрод.

После эксперимента образцы отмывали от карбонатных солей раствором 0,05 М соляной кислоты.

Проводились гравиметрические измерения и аналитическое исследование расплава после эксперимента. Поверхность образцов после оксидирования

исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV».

Исследованы различные кинетические режимы анодного растворения сплава электрохимическими методами для удаления электроотрицательного компонента сплава.

Исследование методом анодной хроноамперометрии позволяет изучить влияние различных плотностей тока на процессы образования и развития локальных коррозионных поражений, на их характер и размер, а также на скорость выхода электроотрицательного компонента из сплава.

Потенциостатические исследования проводились при фиксированном значении потенциала от +0,3 до +1В, в течение 4 ч в карбонатном расплаве и при ступенчатой развертке потенциала от потенциала коррозии в анодную область.

Получены новые экспериментальные данные об анодном селективном растворении сплавов меди с цинком в расплавах карбонатов щелочных металлов в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Определен потенциал коррозии латуни в солевых расплавах относительно карбонатного (кислородного) электрода, сняты кривые потенциостатической поляризации сплава Л63 от точки потенциала коррозии и определены значения характеристических потенциалов, проанализированы результаты анодной гальваностатической поляризации, проведен расчет выхода по току для парциальных реакций.

На рисунке 1 показано, как различные режимы анодного селективного растворения влияют на размерность пор и структуру всей поверхности, обедненной по цинку.

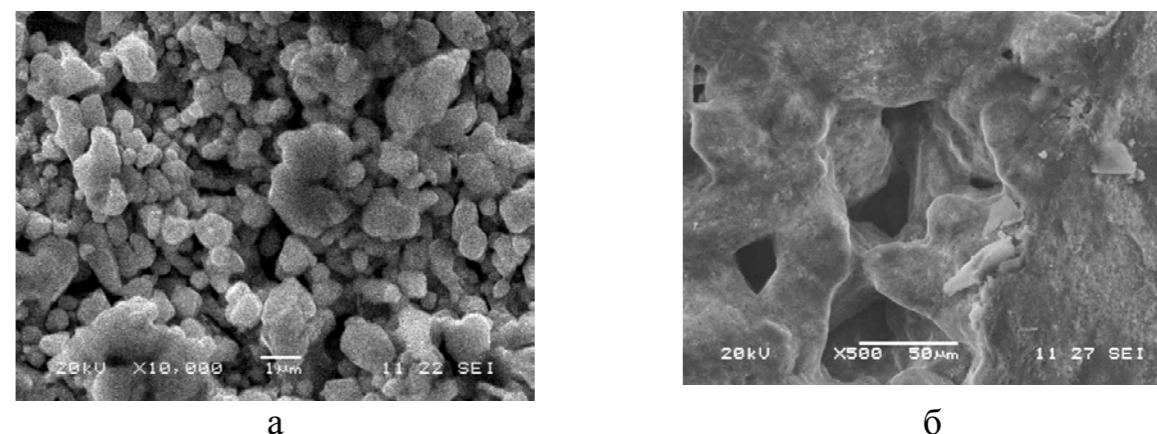


Рисунок 1. Микрофотография поверхности электрода после селективного растворения в расплаве карбонатов щелочных металлов при а) приложенном токе 15 мА; б) приложенном потенциале +0,5 В в течение 4 часов.

Экспериментально показано, что для получения развитой поверхности и удаления всего электроотрицательного компонента сплава нельзя прикладывать слишком большой ток или потенциал, т.к. это ведет к сглаживанию

поверхности за счет заполнения пор медью, или формированию слишком больших коррозионных поражений, что нежелательно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (17-03-00715) и гранта УрО РАН № 15-20-3-12.

Список литературы

1. Nakatada M., Mabuchi M. // J. Alloys Compd. 2009. V. 485. P. 583-585.
2. Ларин В.И., Егорова Л.М. // Вестник Харьковского национального университета. 2009, №8 70. Химия. 17(40), 245-252.
3. Хоботова Э.Б., Егорова Л.М. // Электронная обработка материалов, 2014, 50(1), 39–44.
4. Зунг Ч.Ф., Тутукина Н.М., Маршаков И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009, 11(4), 349–353.

УДК 541.135.3:537.52

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ АЛЮМИНИЯ

Л.А. Казиева*

Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

*e-mail: leilaleilaleila@mail.ru

Одним из основных требований, предъявляемых к хлоридному электролиту алюминия, относят хорошую электропроводность [1]. Известно, что эффект Вина послужил экспериментальным подтверждением теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Явление активации расплавленного криолит-глиноземного электролита высоковольтными импульсами, опубликованное Диллером [2], вызывало много надежд и сомнений. Авторы [3] повторили эксперимент Диллера и не подтвердили заявленную им активацию этого электролита. В ДГУ развивается научное направление исследования модификации структуры и интенсификации электрохимических свойств расплавленных хлоридных электролитов. Получены закономерности по эффекту Вина, активации процессов переноса массы и заряда, изменению структуры расплавленных хлоридов и по их постактивационной релаксации в неравновесном состоянии [4]. В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты по влиянию высоковольтных микросекундных импульсов (ВИ) на электропроводность и процесс электролиза хлоридных расплавленных электролитов алюминия и особенности их релаксации в неравновесном состоянии.

Эффект Вина. На рисунке 1 приведены кривые зависимости электропроводности расплавленных хлоралюминатов лития, натрия и калия от напряженности электрического поля (НЭП). Их электропроводности возрастают с ростом НЭП и стремятся к предельным высоковольтным значениям. Достигнутые при ~ 1 кВ/м предельные электропроводности χ^0 NaAlCl_4 (а) и KAlCl_4 (б) превышают их обычные низковольтные значения на 100%, 200% и 700% соответственно.

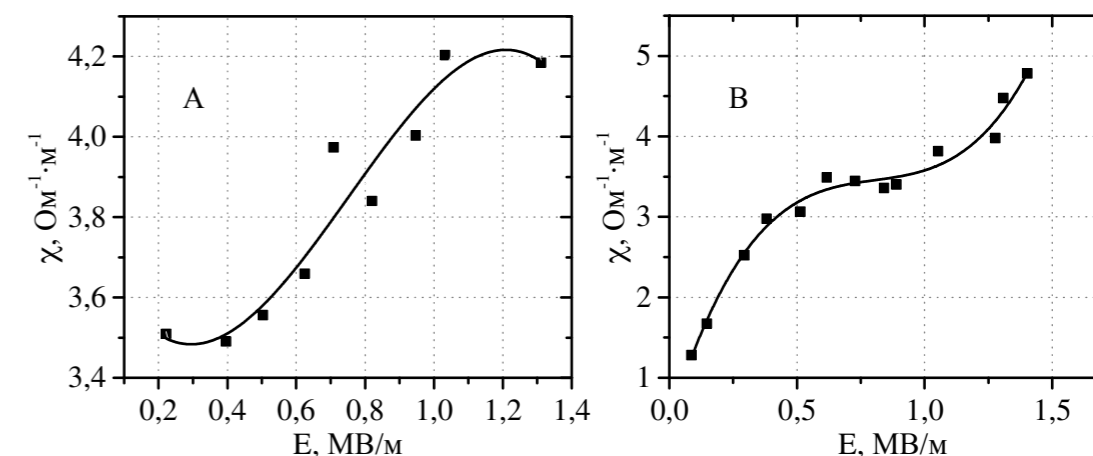


Рисунок 1. Зависимость электропроводности расплавленных NaAlCl_4 (а), при 240°C и KAlCl_4 (б) при 310°C от НЭП.

Зависимость электропроводности от НЭП устанавливается на основе осциллограмм напряжения и тока в продолжение микросекундных высоковольтных разрядов (ВИР) разрядов в образцах при отсутствии пробойных явлений. Напряжение и ток ВИР проходят через максимумы, при этом наблюдается сдвиг их максимумов, что свидетельствует о различии в значениях активного сопротивления импеданса. Анализ [5] показал, что они приближаются с увеличением НЭП и при ~ 1 кВ/м они совпадают с точностью 2%, сопротивление определяли как $R=U/I_{\max}$. Наблюдаемый эффект объясняется элиминированием релаксационного торможения переносчиков заряда и стимулированной диссоциацией комплексных ионов.

Активация расплавленных электролитов. После завершения микросекундных ВИР электрохимические параметры расплавов оказываются благоприятно изменившимися, т.е. наблюдался эффект “памяти”. Очевидно, что, если вследствие прохождения через расплавленный электролит ВИР его электропроводность оказывается возросшей, то определенным образом могут изменяться потенциалы разложения хлоридов металлов и вольтамперные параметры их электролиза. В наших экспериментах напряжение разложения $AlCl_3$ в активированных хлоридных электролитах оказывается снизившимся на 20-30%.

Активация электролита проявляется и в возрастании его электропроводности. Это видно по значениям ее относительного изменения $\Delta\chi/\chi(0)$, где $\chi(0)$ – исходное значение низковольтной электропроводности (до разряда), $\chi(\tau)$ – низковольтная проводимость через время τ после завершения ВИР. При $\tau = 0$ (точки на осях ординат рисунка 2), т.е. значение $\Delta\chi/\chi(0)$ сразу после завершения импульса представляет собой степень активации электролита. Из рисунка 2 видно, что степень активации расплава $KAlCl_4$ доходит до 40% и возросшая электропроводность электролита в неравновесном состоянии со временем уменьшается. Время релаксации неравновесного расплава доходит до 5 минут и более; оно, как и степень активации, зависит от температуры и параметров активирующих импульсов - их количества и амплитуды напряжения. В отличие от колебательно-ступенчатой релаксации в активированных электролитах магния [6], в хлороалюминатных расплавах релаксация происходит монотонно, экспоненциально. В расплавленных хлороалюминатных электролитах присутствуют преимущественно $AlCl_4^-$ и M^+ , а в электролитах магния существуют ионы $MgCl_4^{2-}$, $Mg_2Cl_7^{3-}$, $MgCl_3^-$, $MgCl^+$, Mg^{2+} и M^+ .

Очевидно, что, если вследствие прохождения через расплавленный электролит ВИР его электропроводность оказывается возросшей, то определенным образом могут изменяться потенциалы разложения хлоридов металлов и вольтамперные параметры их электролиза. В наших экспериментах напряжение разложения $AlCl_3$ в активированных хлоридных электролитах оказывается снизившимся на 20-30%.

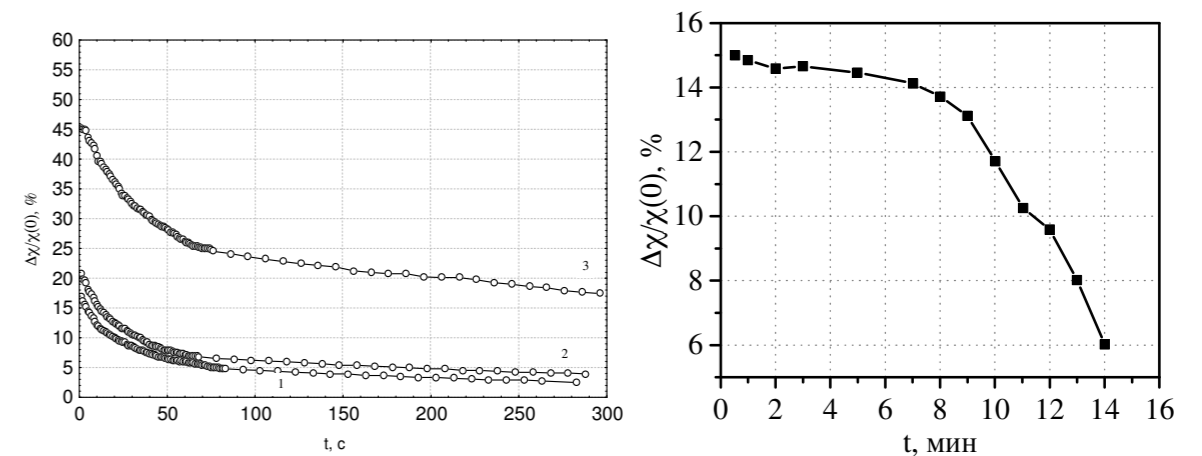


Рисунок 2. Кривые релаксации неравновесного расплава $KAlCl_4$, активированного при $285^{\circ}C$ одиночными импульсами с различными амплитудами напряжения: 1 – 7,3 кВ, 2 – 8,6 кВ, 3 – 13,0 кВ и $NaAlCl_4$ при $240^{\circ}C$ и 7кВ.

В равновесном расплавленном хлоридном электролите в соответствии со спектроскопическими данными преобладают комплексные ионы $AlCl_4^-$. Это приводит к его низкой степени диссоциации и низкой электропроводности. Наши экспериментальные результаты свидетельствуют о стимулированной диссоциации комплексных ионов на более простые или элементарные ионы Cl^- и Al^{3+} наряду с основными переносчиками заряда в равновесном расплаве ионами щелочных металлов. Здесь уместно отметить, что, в отличие от криолит-глиноземных расплавах, в которых присутствуют прочные и стабильные оксифторидные комплексы типа $AlOF_x^{1-x}$, в хлоридных расплавах комплексы присутствуют коротко- или долгоживущие комплексы, доступные стимулированной диссоциации [7].

Список литературы

1. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлороалюминатных расплавов. М.:Наука, 1993.
2. Diller I.M. // Nature.1969. V. 224. P. 877-879.
3. Acton C.F., Nordine O.C., and Rosner D.E. // Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev.1976. V. 15. P. 285-291.
4. Шабанов О.М. Структура равновесных и электропроводность неравновесных расплавов солей. Махачкала: Изд-во ДГУ 2012.
5. Shabanov O.M, Kazieva L.A., Kachaev R.T., Magomedova A.O., and Suleimanov S.I. // Russian Metallurgy (Metally). 2015. P. 654-659.
6. Шабанов О.М., Искакова, А.А. Качаев Р.Т // Расплавы. 2011. №2. С.49-57.
7. Shabanov O.M., Suleimanov S.I., Gyulov B.Y., Magomedova A.O. //Appl. Mech. and Materials. 2014. V.595, P. 51-55.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбЦИИ ХЛОРИД-ИОНА НА МЕДИ

Е.В. Кириллова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru

Как было показано в предыдущих исследованиях, специфическая адсорбция галогенид-ионов в расплавах солей ведет к появлению дополнительных минимумов на анодной ветви емкостной кривой, причем для таких металлов, как Au, Ag, Pt от частоты наложенного переменного сигнала зависит не только величина, но и форма емкости [1,2]. Емкость медного электрода во всех расплавах индивидуальных хлоридов щелочных металлов (т.е. при температурах не ниже 660 °С, поскольку $T_{пл CsCl}=642$ °С) при любой величине наложенного частоты переменного сигнала имеет вид параболы с одним минимумом, адсорбционные эффекты на емкостной кривой отсутствуют [3,4]. Это можно объяснить относительно слабой хемосорбцией галогенид-ионов на меди. В данной работе нам впервые удалось получить два минимума емкости электрода в системе Cu – эвтектика NaCl-KCl-CsCl за счет снижения температуры эксперимента до 783 К. Импедансные измерения подтвердили данные, полученные из измерения емкости.

Спектры импеданса снимали с шагом 50 мВ, емкость электрода – с шагом 10 мВ. Наиболее точно импеданс Cu в исследованной системе описывается схемой, приведенной на рисунке 1. Добавление параллельного сопротивления, учитывающего возможное протекание побочных электрохимических реакций на электроде, не вносит в результаты расчета заметных изменений.

Дополнительный минимум емкости при $T=783$ К присутствует как на низких, так и на высоких частотах переменного сигнала (рисунки 2в и 2г). Как и на Ag-электроде, на Cu с уменьшением частоты расстояние между катодным и анодным минимумами емкости увеличивается. Это свидетельствует об иной природе анодного минимума у этих металлов по сравнению с золотым электродом, у которого минимумы сближаются. Повышение температуры до 873 К и более приводит к исчезновению анодного минимума на медном электроде.

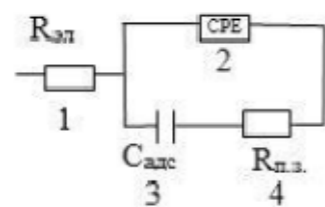


Рисунок 1. Эквивалентная цепь для расчета параметров импеданса Cu в расплаве эвтектики NaCl-KCl-CsCl. Цифрами обозначены: 1 – сопротивление электролита; 2 – элемент с постоянным фазовым углом; 3 – емкость адсорбции $C_{адс}$; 4 – сопротивление переноса заряда.

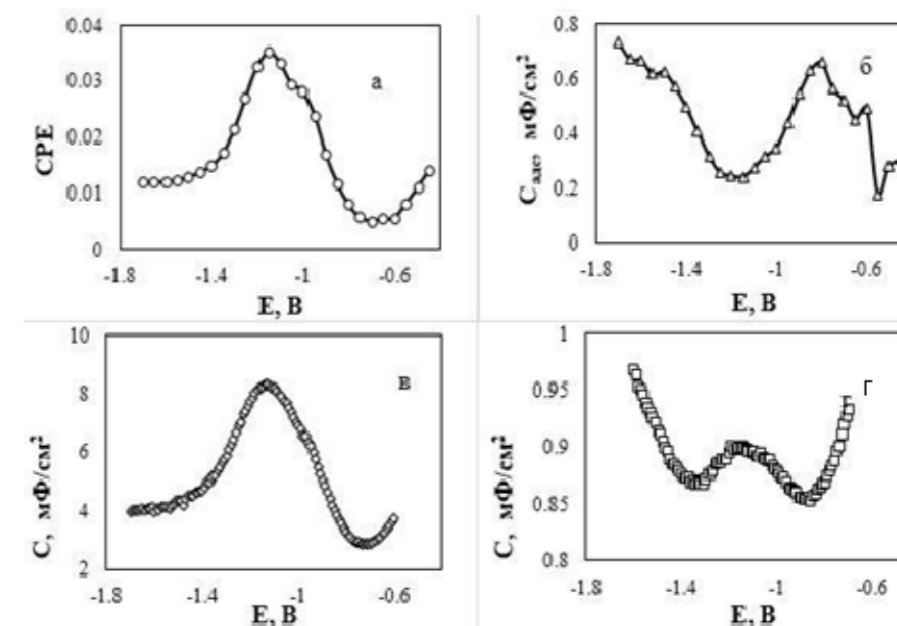


Рисунок 2. Емкость и параметры импеданса Cu-электрода в расплаве эвтектики NaCl-KCl-CsCl при $T=783$ К: а – элемент с постоянным фазовым углом; б – емкость адсорбции; в – емкость Cu-электрода при частоте переменного сигнала 3 Гц; г – емкость Cu-электрода при частоте 1 кГц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-02712А.

Список литературы

1. Степанов В.П., Докашенко С.И., Кириллова Е.В. // Электрохимия. 2012. Т. 48. № 10. С. 1–6.
2. Кириллова Е.В., Докашенко С.И. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: материалы XVI Рос. Конф. (с междунар. участием): в 2-х т. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013, Т. I. С. 133–134.
3. Кириллова Е.В. // Расплавы. 2014. Т. 1. С. 36–43.
4. Кириллова Е.В. // Расплавы. 2014. Т. 2. С. 56–59.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Е.А. Киселева*, С.А. Кочанова, Е.И. Школьников

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия

*e-mail: kanna787@mail.ru

Существующие на сегодняшний день способы хранения энергии имеют определенные недостатки, поэтому имеется острая потребность в разработке и создании новых систем, отвечающих требованиям современной энергетики. В последнее время все большее внимание привлекают системы накопления энергии на основе суперконденсаторов (СК). Работы по повышению энергоемкости СК ведутся в двух направлениях: по расширению диапазона рабочего напряжения за счет использования органических электролитов и электролитов на основе ионных жидкостей, а также по повышению емкости электродных структур, в первую очередь, за счет повышения емкости двойного электрического слоя углеродных электродов. Второму направлению и посвящена эта работа.

Основной характеристикой электродов для СК является электрическая емкость угля в расчете на его сухую массу (иногда массу электродов) или емкость элементарной ячейки СК в расчете на объем двух электродов, которая помимо свойств угля включает характеристику качества изготовления электродов.

В данной части работы для каландрирования электродов использовался активированный уголь собственного производства, полученный по технологии описанной авторами в [1]. В качестве водного электролита использовался 4.9 М раствор серной кислоты и органический электролит - 1М раствор тетраэтиламмония тетрафторбората растворенного в ацетонитриле. При замесе смеси угля и фторопласта, а также при изготовлении электродов температура смеси всегда была выше 19 °С. Это важно с точки зрения фибриллизации частиц фторопласта. Фторопласт Ф-4 имеет 2 фазовых перехода: при 19 °С и 30 °С. При температуре ниже 19 °С образование волокон (т.е. «разматывание» частичек фторопласта) практически не происходит. При температурах же выше 19°С и 30°С происходит все большая фибриллизация фторопласта. При замешивании сметанообразной смеси угля и суспензии фторопласта она проявляется в сцеплении всей смеси в один комок (замешивание при низких температурах не приводит к образованию комка). Однако такая смесь еще не имеет прочности (наподобие пластилина). Это связано с малым процентом «размотанных» частиц фторопласта. При каландрировании резко увеличивается количество размотанных частиц фторопласта и электрод помимо того, что становится нужной формы, также приобретает необходимую прочность. Однако доведение электрода до готового состояния имеет ряд тонкостей. Даже

небольшая особенность в ходе каландрирования может повлиять на конечные характеристики электрода.

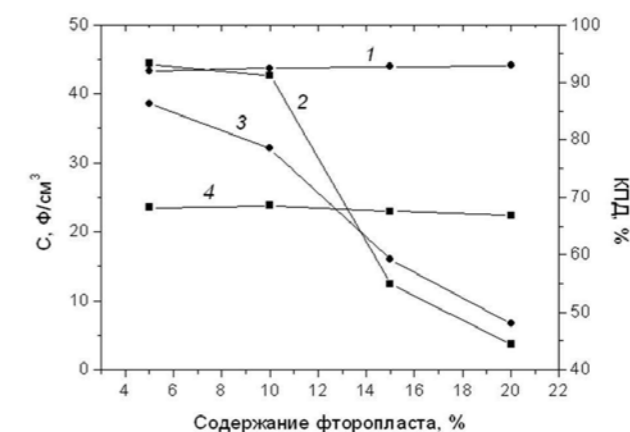


Рисунок 1 Зависимость объемной емкости СК (Ф/см³) и КПД от содержания фторопласта в раскатанных электродах 1- для водного электролита, 2- для органического электролита.

При увеличении доли связующего увеличивается плотность электродов, что, во-первых, связано с заменой пористого угля на сплошной фторопласт, а, во-вторых, с более плотной упаковкой частиц угля в электроде (рисунок 1). Для раскатанных электродов с водным электролитом, сильно увеличивается их гидрофобность при повышении доли ПТФЭ в электроде. При большой доле связующего гидрофобные образования из нитей фторопласта закрывают существенную часть частиц угля, перекрывая доступ электролита к микропорам.

Таким образом, выбор количества связующего на основе водной суспензии ПТФЭ, в первую очередь, может определяться требованиями к технологичности изготовления и прочности электродов и мало сказывается на электрохимических характеристиках электродов.

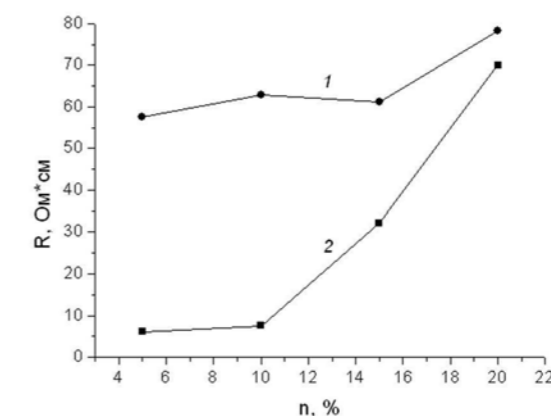


Рисунок 2. Зависимость внутреннего сопротивления ячейки СК от содержания фторопласта в раскатанных электродах 1- для водного электролита, 2- для органического электролита.

В зависимости от количества связующего меняются свойства электродов, такие как прочность, удельное и контактное сопротивление, гидрофобность и емкость (рисунок 2). Для органических электролитов, свойства раскатанных электродов с разным содержанием фторопласта отличаются несущественно и практически не влияют на характеристики конденсаторов. Для водных электролитов при содержании фторопласта 10-20% метод каландрирования меньше подходит из-за гидрофобности электрода, что приводит к падению емкости, увеличению токов утечек и внутреннего сопротивления суперконденсатора.

Работа выполнена в рамках научной школы НШ 8406.2016.8.

Список литературы

1. Журилова М.А., Янилкин И.В., Киселева Е.А., Атаманюк И.Н., Школьников Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 4. С. 82-87.

УДК 544.6.018.47-039.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Л.Ю. Коваленко*, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев
Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия
*e-mail: LKovalenko90@mail.ru

Твёрдые электролиты, обладающие протонпроводящими свойствами при температурах, близких к комнатным, имеют перспективы применения в качестве компонентов мембран для топливных элементов, электрохимических сенсоров [1]. К таким соединениям относится полисурьмяная кислота $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ПСК), кристаллизующаяся в рамках структуры типа пирохлора (пр. гр. симм. $\text{Fd}3\text{m}$) [2]. Допирование ПСК ионами ванадия может изменить физико-химические свойства соединения и сделать его более пригодным для практического использования. Однако исследование протонной проводимости ванадиевосурьмяных кислот (ВСК) не проводилось.

В связи с этим целью работы являлся синтез и исследование протонной проводимости образцов ванадиевосурьмяной кислоты с различным соотношением V/Sb.

Образцы ВСК были получены сливанием растворов трёххлористой сурьмы, предварительно окисленной азотной кислотой, с водным раствором ванадата натрия заданной концентрации и дальнейшим гидролизом. Полученные осадки отделяли от маточного раствора, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции фильтрата на ионы хлора и высушивали на воздухе.

Состав ПСК и ВСК исследовали методом рентгенофазового анализа на ДРОН-3М (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение) в диапазоне углов дифракции $10 < 2\theta < 70$ град. Для уточнения соотношения V/Sb провели рентгенофлуоресцентный анализ образцов на EDXRF спектрометре (детектор – Al). Диэлектрические характеристики образцов исследовали методом импедансной спектроскопии с помощью Elins-Z1500J в диапазоне частот 100Гц-2МГц при температуре 20°C и влажности 60%. Для этого образцы помещали в специально изготовленную стеклянную ячейку (материал электрода – графит, диаметр электрода – 2,82 мм).

По данным элементного анализа, исходя из формулы $[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где x – количество ионов V^{5+} в образце ($0 \leq x \leq 2$), было определено соотношение V/Sb и рассчитан состав синтезированных образцов (Таблица).

Из данных исследования действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты (рисунки 1, 2) следует, что они удовлетворительно описываются соотношениями Дебая. Это свидетельствует о протекании в образцах релаксационных процессов [3].

Таблица. Данные элементного анализа и состав образцов ПСК и ВСК.

x	Соединение	V, %	Sb, %
0	$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	99,7
0,38	$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1,62}\text{V}_{0,38}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18,7	81,2
0,48	$[(\text{H}_3\text{O}^+)\text{H}^+]\text{Sb}_{1,52}\text{V}_{0,48}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	23,0	76,9

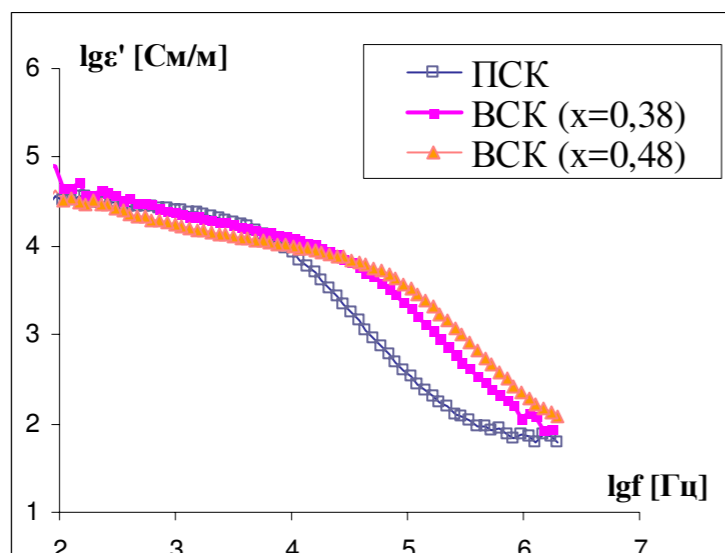


Рисунок 1. Зависимости ϵ' от частоты для образцов ВСК.

На зависимости ϵ' от частоты (рисунок 1) можно выделить две области: низкочастотную, характеризующуюся большими значениями $\epsilon' > 10^4$, и высокочастотную, характеризующуюся уменьшением значений ϵ' до некоторой постоянной величины. Большие значения ϵ' , по-видимому, связаны со смещением объемного заряда в образце ПСК и ВСК.

Известно, что элементарная ячейка ПСК состоит из отрицательно заряженных октаэдров SbO_3^- , заряд которых компенсируется протонсодержащими группировками. При наложении внешнего электрического поля происходит образование макродиполей, обусловленное движением протонов и образованием объемных зарядов на границе частиц.

На зависимостях ϵ'' от частоты фиксируются максимумы. С увеличением количества ионов V^{5+} в образце максимум сдвигается в высокочастотную область, что свидетельствует об увеличении подвижности протонов в образцах.

По-видимому, при допировании ПСК ионами ванадия происходит замещение ионов сурьмы ионами ванадия в центре октаэдров. При этом ионы ванадия занимают 16c позиции структуры типа пирохлора (пр. гр. симм. $\text{Fd}3\text{m}$). Вследствие разной электроотрицательности ионов сурьмы (V) и ванадия (V) изменяется степень взаимодействия протонов с анионной подрешеткой, что приводит к увеличению их подвижности.

На зависимости проводимости σ от частоты можно выделить два участка: на первом участке происходит монотонное увеличение σ при увеличении частоты, второй участок характеризуется постоянным значением σ .

Данные значения соответствуют протонной проводимости образцов при высоких частотах и составляют: $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ПСК); $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ВСК,

$x=0,38$); $5,9 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (ВСК, $x=0,48$). Разные значения проводимости образцов указывают на влияние ионов ванадия на транспорт протонов.

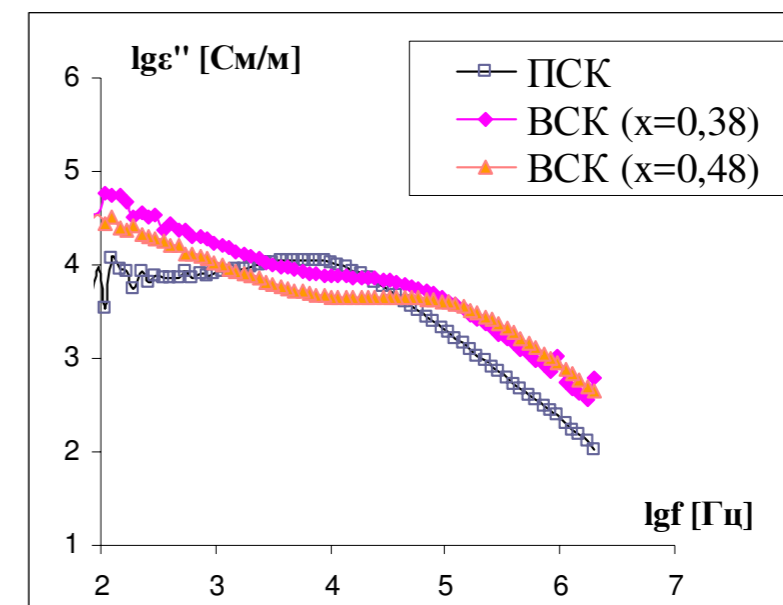


Рисунок 2. Зависимости ϵ'' от частоты для образцов ПСК и ВСК.

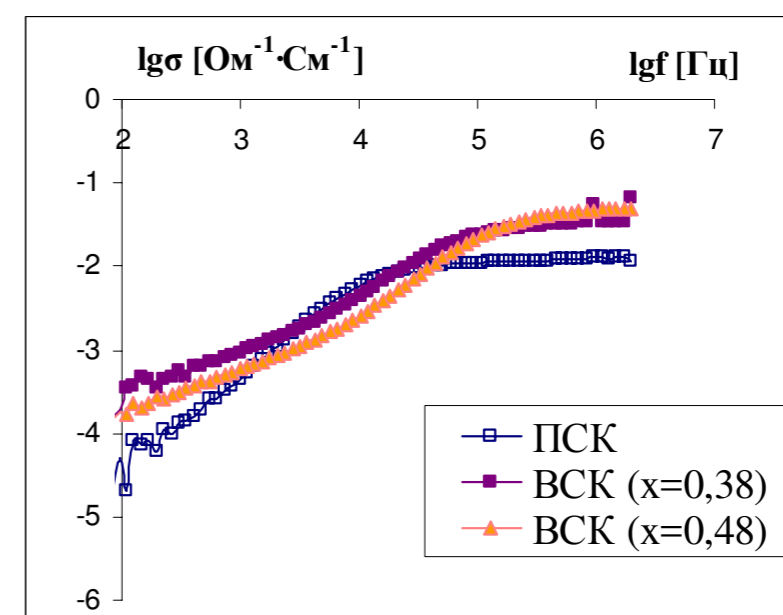


Рисунок 3. Зависимость протонной проводимости образцов ПСК и ВСК от частоты.

В ПСК ионы оксония и молекулы воды располагаются в 16d и 8b позициях структуры типа пирохлора, при этом в кристаллографических направлениях $\langle 111 \rangle$ образуется цепочка чередующихся ионов оксония и молекул воды. Перенос протонов осуществляется путём перескока протона с одной молекулы воды на другую с образованием иона оксония [4].

Введение ионов ванадия в 16с - позиции структуры ВСК уменьшает энергию взаимодействия протонов с VO_3^- - октаэдрами, что увеличивает подвижность протонов и величину протонной проводимости.

Список литературы

1. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. // Теплоэнергетика. 2016. №6. С. 4-18.
2. Белинская Ф.А., Милицина Э.А. // Успехи химии. 1980. Т. 49. №10. С. 1904-1936.
3. Борисова М.Э. Физика диэлектриков. Ленинград: Изд-во Ленинград. Гос. ун-та, 1979.
4. Плетнев Р.Н., Ивакин А.А., Бурмистров В.А. Гидратированные оксиды элементов IV и V групп. М.: Наука, 1986.

УДК 541.13

РАСТВОРИМОСТЬ Li_2O В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl

В.А. Ковров^{1*}, А.Р. Муллабаев^{1,2}, В.Ю. Шишкин¹, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kovrov@ihte.uran.ru

Одной из возможных операций пирохимической переработки оксидного ОЯТ является процесс восстановления ("металлизации") оксидов актиноидов литием, выделяющимся при электролизе расплава LiCl [1, 2]. Расплав хлорида лития в процессе "металлизации" служит одновременно средой для доставки лития, выделяющегося на инертном катоде, к восстанавливаемым оксидам, а также - для транспортировки оксидного иона в составе Li_2O к аноду, где частица окисляется до газообразного кислорода. Для повышения стойкости конструкционных и электродных материалов, применяемых в процессе "металлизации", представляет интерес снижение температуры процесса за счёт добавки хлорида калия. Данные по растворимости Li_2O в расплаве LiCl-KCl необходимы для обоснованного выбора состава расплава под разрабатываемый процесс "металлизации".

Исследования проводили методом термоанализа в герметичной кварцевой пробирке в атмосфере сухого аргона. Для измерения температуры расплава применяли образцовую термопару ППО (термоэлектрический преобразователь платинородий(10%Rh)-платиновый (S-тип) № 375), подключённую к цифровому вольтметру GDM-78351 с функцией записи измеряемых значений. Контейнером для исследуемого расплава служил тигель из стеклоуглерода.

Соль LiCl готовили термическим разложением $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ХЧ» в герметичной кварцевой пробирке при вакуумировании. Содержание кислородных примесей в сухом хлориде по данным химического анализа составляет:

- 0.029 мас.% LiOH ;
- 0.028 мас.% Li_2CO_3 .

Оксид лития получали путём термического разложения $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в герметичной кварцевой пробирке при вакуумировании в два этапа. Навеску гидрата сначала сушили в алундовом тигле, нагревая до 450°C в течение 4-5 ч (скорость нагрева - 1.4-1.5 град/мин). Процесс разложения сухой щёлочи (LiOH) вели в никелевом стакане, помещённом в кварцевую пробирку, нагревая от 500 до 900°C со скоростью 1.3-1.5 град/мин. Пробирку в ходе процесса вакуумировали через стеклянный холодильник, охлаждаемый жидким азотом.

Процесс растворения оксида в хлоридном расплаве контролировали визуально и с помощью метода циклической хроновольтамперометрии, измеряя амплитуду тока пика разряда кислородсодержащих анионов на углеродном аноде. Навеску Li_2O считали растворившейся, если в течение 0.5 ч не происходило увеличения амплитуды тока пика. Температуры фазовых переходов исследуемого расплава определяли по кривым охлаждения

(графическая зависимость термо-ЭДС от времени), полученным с помощью термопары, находящейся в расплаве, а также – с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе NETZSCH STA 449 F1 Jupiter. Значения температур ликвидус исследованных составов, полученные различными методами совпадали с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$.

Результаты исследований

LiCl-Li₂O. На кривых охлаждения в исследуемых расплавах за исключением чистого LiCl наблюдается по два перегиба – в точках ликвидус и солидус. Температура точек ликвидус снижается с добавлением оксида в количестве до 10.4 мол.% и находится в интервале температуры от 604.0 °С, соответствующей точке плавления чистого Li₂O, до 556 °С при добавлении 10.4 мол.% Li₂O (рисунок). Дальнейшее увеличение концентрации оксида приводит к относительно резкому повышению температуры плавления смеси. Значение температуры солидус остаётся примерно постоянным для всех исследованных концентраций Li₂O (рисунок) и находится в интервале от 546 до 560 °С (среднее значение составляет 556 °С).

LiCl-(10)KCl-Li₂O мол.%. Температура точек ликвидус снижается с добавлением Li₂O (до 8.5 мол.%) и находится в интервале температуры от 566°С, соответствующей точке плавления двойной системы LiCl-(10)KCl мол.% без добавки оксида, до 520 °С при добавлении 8.52 мол.% Li₂O (рисунок). Температуры солидус исследуемой системы находятся в интервале от 351 до 339°С, их среднее значение составляет 347 °С. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными для системы LiCl-KCl [3].

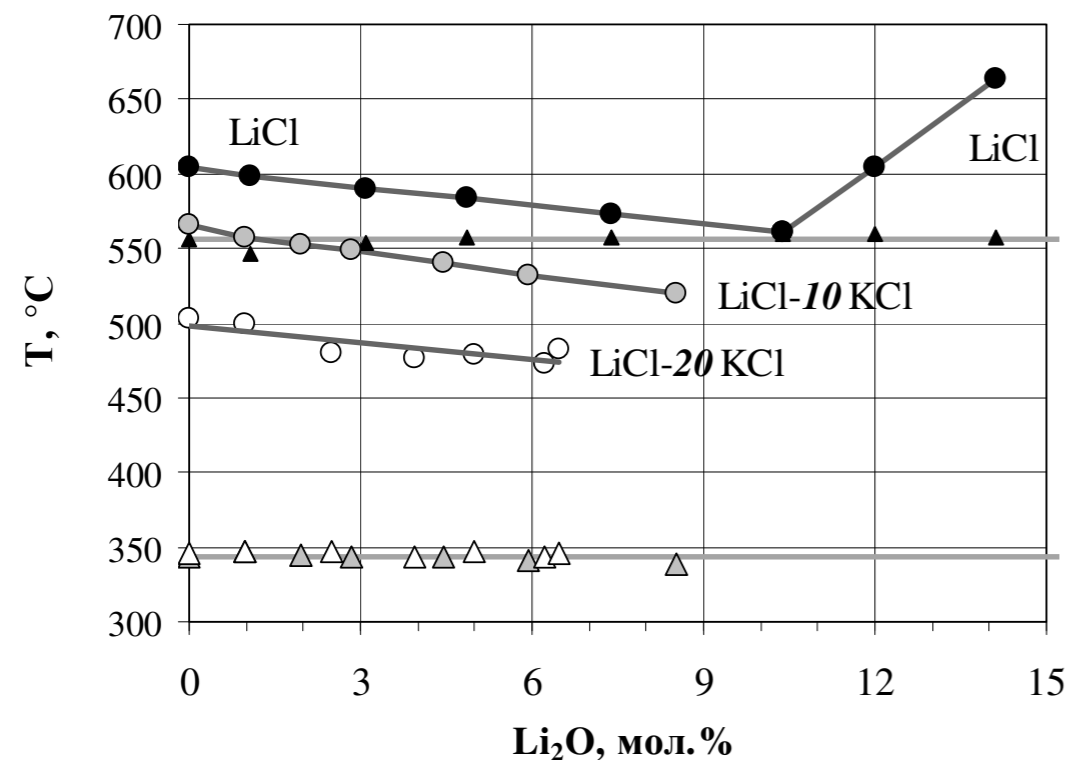


Рисунок. Фрагменты линий ликвидус и солидус для составов LiCl, LiCl-(10)KCl и LiCl-(20)KCl мол.% с добавкой Li₂O.

LiCl-(20)KCl-Li₂O мол.%. С увеличением концентрации добавки KCl в системе LiCl-Li₂O до 20 мол.% происходит снижение температуры ликвидус (рисунок) относительно составов LiCl-Li₂O без добавки хлорида калия и с добавкой KCl в количестве 10 мол.% (LiCl-(10)KCl-Li₂O). Температура точек ликвидус в системе LiCl-(20)KCl уменьшается от 502.5 °С для расплава без добавки оксида лития до 472.5 °С с добавкой 6.22 мол.% Li₂O, при этом температура точек солидуса, как и следовало ожидать, остаётся примерно постоянной и находится в интервале от 343.5 до 351.0 °С (среднее значение составляет 347°С).

Для доэвтектических (относительно содержания Li₂O) составов зависимость температуры ликвидус от содержания оксида лития может быть описана линейными уравнениями:

1. $T_{лик} = -4.113 \cdot [Li_2O] + 603.55 (^\circ\text{C})$; для LiCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 10.4$ мол.%);
2. $T_{лик} = -5.241 \cdot [Li_2O] + 563.91 (^\circ\text{C})$; для LiCl-(10)KCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 8.5$ мол.%);
3. $T_{лик} = -3.834 \cdot [Li_2O] + 498.4 (^\circ\text{C})$; для LiCl-(20)KCl-Li₂O ($[Li_2O] = 0 - 6.2$ мол.%).

Заключение

1. Методами термического анализа (ТА, ДСК) с привлечением метода хроновольтамперометрии (ХВАМ) для контроля процесса растворения оксида исследованы фазовые равновесия в системах LiCl, LiCl-(10)KCl и LiCl-(20)KCl мол.% с добавкой Li₂O. Показано, что добавки хлорида калия существенно снижают растворимость Li₂O.

2. Получены зависимости концентрации Li₂O от температуры, отвечающие фазовому равновесию «жидкость – твёрдая фаза LiCl» (линии ликвидус), которые могут быть описаны линейными уравнениями.

Список литературы

1. Yoshiharu Sakamura, Masaki Kurata, and Tadashi Inoue // Journal of The Electrochemical Society. 2006. V. 153(3). P. D31-D39.
2. Eun-Young Choia, Sang Mun Jeong // Progress in Natural Science: Materials International. 2015. V. 25. P. 572–582.
3. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-LiCl.jpg&dir=FTsalt.

АКТИВАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3

А.И. Коврова*, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kovrova@ihte.uran.ru

В настоящее время активно исследуются методы повышения эффективности электродов твердооксидных топливных элементов путем пропитки пористого субстрата термически нестойкими солями соответствующих элементов с последующей термообработкой. В высокотемпературной электрохимии оксидных твердых электролитов пропитка электродов растворами термически нестойких солей церия [1] и празеодима [2] с последующей термообработкой давно используется в качестве метода активации электродов. При этом оксид церия используется как активатор электродов, работающих в восстановительных условиях, а оксид празеодима – как активатор для окислительных условий.

К серьезным недостаткам оксида празеодима как активатора относится его взаимодействие с водяным паром при хранении на воздухе. Оксид Pr_6O_{11} рассматривают и как $4\text{PrO}_2 \cdot \text{Pr}_2\text{O}_3$ – смешанное оксидное соединение празеодима в степенях окисления 4+ и 3+. Чтобы сделать активатор более стойким к воздействию водяного пара и, возможно, к воздействию восстановительной атмосферы, было интересно воспроизвести этот активатор, заменив PrO_2 и Pr_2O_3 в этом соединении другими редкоземельными оксидами со степенями окисления 4+ и 3+, а именно, оксидом церия CeO_2 и оксидом тербия Tb_4O_7 ($2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$). Итоговое соединение будет иметь формулу $2\text{CeO}_2 \cdot 2\text{TbO}_2 \cdot \text{Tb}_2\text{O}_3$, или $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$.

Ранее [3] мы исследовали характеристики платинового электрода, находящегося в контакте с твердым электролитом $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3 (YSZ) и активированного малыми количествами оксида празеодима (~ 0.1 мг $\text{PrO}_x/\text{см}^2$) для двух случаев: 1) когда активатор при быстром нагреве в процессе термообработки получается в виде порошка; 2) когда активатор при медленном нагреве образует на электролите YSZ пленку. Эксперимент показал [3], что активатор в случае порошковой формы при его малых количествах слабо влияет на характеристики электрода. В случае же образования пленки при тех же количествах активатора, наблюдалось резкое возрастание поляризационной проводимости электрода на несколько порядков величины. Последующие активации не меняли характеристики электрода.

Было высказано достаточно очевидное объяснение [3], что образование на электролите пленки активатора, обладающей смешанной ионно-электронной проводимостью, приводит к расширению зоны реакции на всю поверхность электролита. Это модель плотного оксидного электрода в виде нанопленки.

Изучение такого типа электродов, безусловно, представляет большой научный и практический интерес.

Цель работы – провести изучение активационных характеристик сложного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, в случаях, когда при инкорпорации в пористый электрод Pt/YSZ он образует пленку и сопоставить активационные характеристики электрода, пленок-активаторов PrO_x , TbO_x и CeO_2 с характеристиками сложного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$.

Платиновые электроды наносили на обе стороны пластинок YSZ (толщиной 0.5 мм и диаметром 8 мм) методом окрашивания и припекали на воздухе при температуре 1100°C (1 ч). Результирующий электрод содержал около 15 мг Pt/см².

Активирование платиновых электродов производили, капельно вводя в них нужное количество спиртового раствора нитратов смеси сложного оксида. Образцы после введения нитратов РЗЭ прокаливали на воздухе при 850°C (1 ч) при медленном нагреве (50°C/час), при котором образуется пленка оксида-активатора. Количество активатора, вводимое в электроды при одной активации, в пересчете на оксид, составляло около 0.1 мг РЗО/см². Детальное описание методики изготовления образцов электролита с Pt-электродами и активации электродов описано в работе [4].

Поляризационные характеристики электродов изучали методом импеданса с использованием импедансметра «PARSTAT 2273» (Чехия) в области частот 0.1 Гц – 1 МГц при амплитуде сигнала 30 мВ. Измерения проводили в окислительной (воздух) и в восстановительной ($\text{N}_2 + 3\% \text{H}_2 + 3\% \text{H}_2\text{O}$) атмосферах в интервале температур 700–500°C.

По результатам РФА смешанный оксид $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, синтезированный из смеси спиртовых растворов солей, высушенных и затем прокаленных при 850°C и 1100°C является фазой с кубической структурой типа флюорита с параметрами 0.5339 ± 0.001 нм после синтеза при 850°C и 0.5334 ± 0.001 нм после прокалки при 1100°C.

Наши измерения показали, что неактивированный платиновый электрод, который мы изучали в [3], имеет очень большое поляризационное сопротивление R_η и на годографе импеданса наблюдается практически только полукруг, отвечающий электродному процессу. Для такого электрода энергия активации поляризационной проводимости $E_\eta = 160 \pm 2$ кДж/моль (1.66 ± 0.02 эВ) и это значение находится в интервале литературных значений энергий активации диффузии кислорода на платине.

В случае, когда оксиды-активаторы $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$, включая PrO_x , TbO_x и CeO_2 , образуют на электролите пленки, наблюдалось одно и то же явление: после первой же активации поляризационная проводимость электрода σ_η достигала максимального для данного активатора значения и при последующих активациях не менялась (рисунок 1). Оставалась неизменной и энергия активации поляризационной проводимости E_η . Это явление неизменности электродных характеристик при нескольких активациях нанопленками

наблюдалось как в атмосфере воздуха, так и в восстановительной атмосфере. Дополнительных стадий электродного процесса мы не наблюдали.

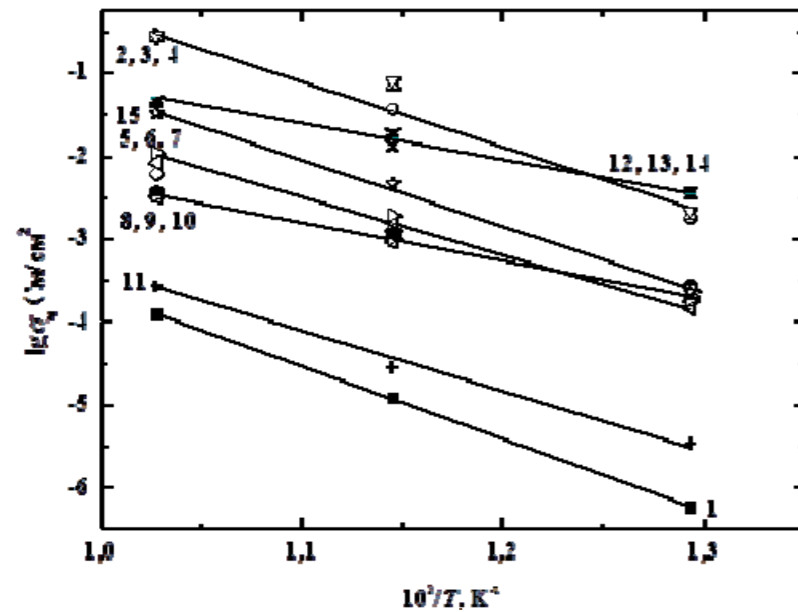


Рисунок 1. Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов Pt/YSZ, активированные в режиме, когда образуется пленка оксида-активатора: 1 – без активации; 2, 3, 4 – PrO_x (воздух), соответственно, одна, две и три активации; 5, 6, 7 – TbO_x (воздух), соответственно, одна, две и три активации; 8, 9, 10 – CeO_2 (восстановительная атмосфера), соответственно, одна, две и три активации; 11 – CeO_2 (воздух) одна активация; 12, 13, 14 – $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (восстановительная атмосфера), соответственно, одна, две и три активации; 15 – $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (воздух) одна активация.

Эксперимент показал, что характеристики смешанного оксида $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ близки к характеристикам оксида празеодима (таблица 1). Так, энергия активации E_η электрода с пленкой $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в атмосфере воздуха совпадает в пределах погрешности с таковой для оксида празеодима, а электропроводность $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лишь немного ниже электропроводности оксида празеодима. При этом положительным фактором является более низкая энергия активации электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ (0.22 эВ), чем у оксида празеодима (0.60 эВ).

Таблица 1. Сравнительные характеристики оксидов-активаторов Pr_6O_{11} и $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в атмосфере воздуха при 600°C: электропроводности (σ), поляризационные проводимости электродов (σ_η) и энергии активации электропроводности (E_σ) и поляризационной проводимости (E_η)

Активатор	σ_η , См/см ²	E_η , эВ	σ , См/см (600°C)	E_σ , эВ
Pr_6O_{11}	$3.5 \cdot 10^{-2}$	1.57 ± 0.08	0.40 ± 0.02	0.60 ± 0.02
$\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$	$0.5 \cdot 10^{-2}$	1.55 ± 0.09	0.16 ± 0.01	0.22 ± 0.02

В окислительной атмосфере активационные свойства $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лучше, чем в восстановительной атмосфере, что коррелирует с его более высокой электропроводностью в атмосфере воздуха (0.16 См/см при 600°C), чем в восстановительной атмосфере ($1.1 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600°C) (рисунок 2). Активационные свойства пленки $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ лучше, чем у CeO_{2-x} и в восстановительной, и в окислительной атмосфере. В атмосфере воздуха активационные свойства $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ также выше, чем у Tb_4O_7 , но уступают оксиду празеодима (рисунок 1).

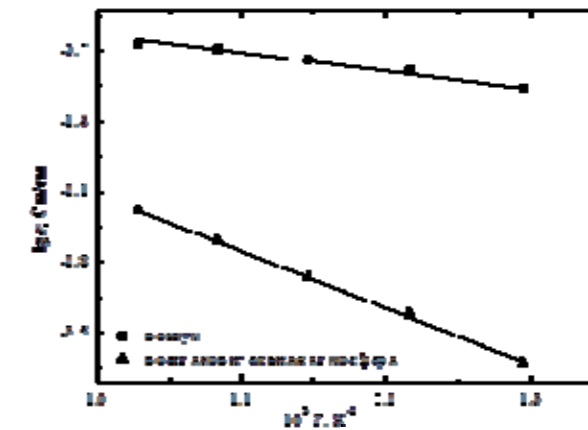


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности образца $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ на воздухе и в восстановительной атмосфере.

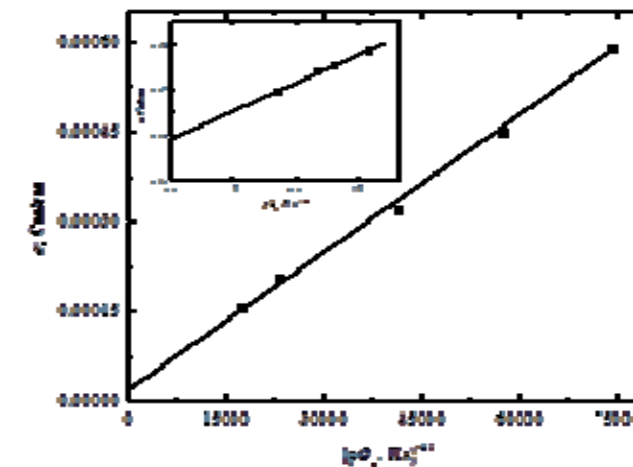


Рисунок 3. Зависимость общей проводимости образца $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ при 600°C в восстановительной атмосфере от $p\text{O}_2^{-1/4}$ (врезка: от $p\text{O}_2^{+1/4}$ в окислительной атмосфере).

Измерения электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в зависимости от $p\text{O}_2$ показали, что в окислительных атмосферах этот оксид является преимущественно дырочным проводником, а в восстановительных атмосферах становится преимущественно электронным проводником n -типа. Экстраполяция электропроводности $\text{Ce}_2\text{Tb}_4\text{O}_{11}$ в зависимости от $p\text{O}_2^{\pm 1/4}$ на нулевое значение $p\text{O}_2$ показывает, что величины проводимости, отсекаемые на ординате сильно

отличаются для окислительных и восстановительных атмосфер (рисунок 3). Это указывает на сильную зависимость ионной проводимости от pO_2 .

Исследование показало, что $Ce_2Tb_4O_{11}$ является универсальным активатором, работающим как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах.

Список литературы

1. Карначев С.В., Перфильев М.В. Пат. 1840850 (Россия). 2013.
2. Bronin D.I., Kuzin B.L., Nafe H., Aldinger F. //Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 13–25.
3. Вишкова А.И., Горелов В.П. //Электрохимия. 2016. Т. 52. с. 549–554.
4. Коврова А.И., Горелов В.П. //Электрохимия. 2017. Т. 53. с. 592–601.

УДК 621.762.242:669.294

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА НА РОСТ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ

В.Н. Колосов*, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия
*e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Основная область применения порошков тантала – производство объемно-пористых конденсаторов, которые широко используются в радиоэлектронной аппаратуре [1]. Постоянная миниатюризация этих устройств невозможна без увеличения удельного заряда на единицу объема конденсатора, что в свою очередь зависит от морфологии частиц порошкового материала с более развитой поверхностью. До настоящего времени основным методом получения порошков тантала является натриетермическое восстановление гептафторотанталата калия (K_2TaF_7) из расплава, состав которого корректируется добавкой флюса [2]. При этом используют разные варианты проведения процесса восстановления, которые отличаются агрегатным состоянием реагирующих веществ.

Цель настоящей работы – исследование влияния состава расплава на рост частиц металла при жидкофазном натриетермическом восстановлении гептафторотанталата калия.

Аппаратура, реагенты и их подготовка, методы исследования характеристик порошков соответствовали применявшимся ранее [3, 4]. В качестве флюса использовали NaCl (х.ч.). Характеристики порошков и изготовленных из них анодов в зависимости от отношения NaCl: K_2TaF_7 в расплаве представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики порошков тантала и изготовленных из них анодов в зависимости от содержания K_2TaF_7 в расплаве

Мольное отношение NaCl: K_2TaF_7 в исходной шихте	Порошки		Аноды		
	S, $m^2 \cdot g^{-1}$	γ , $g \cdot cm^{-3}$	$T_{сп}$, °C	$\Delta d \cdot d^{-1}$, %	Q, $mkKл \cdot g^{-1}$
6	0.25	1.6	1550	2.6	15300
10	0.46	1.5	1550	4.1	18400
28	0.60	1.2	1500	8.1	22400
36	0.93	1.1	1400	10.8	29900

Примечание: S – удельная поверхность порошков γ – насыпная плотность порошков, $T_{сп}$ – температура спекания анодов, $\Delta d \cdot d^{-1}$ – усадка анодов, Q – удельный заряд.

Вне зависимости от состава расплава основная масса порошка тантала представлена практически равноосными губчатыми частицами, состоящими из отдельных фрагментов, соединенных между собой перешейками (рисунок 1).

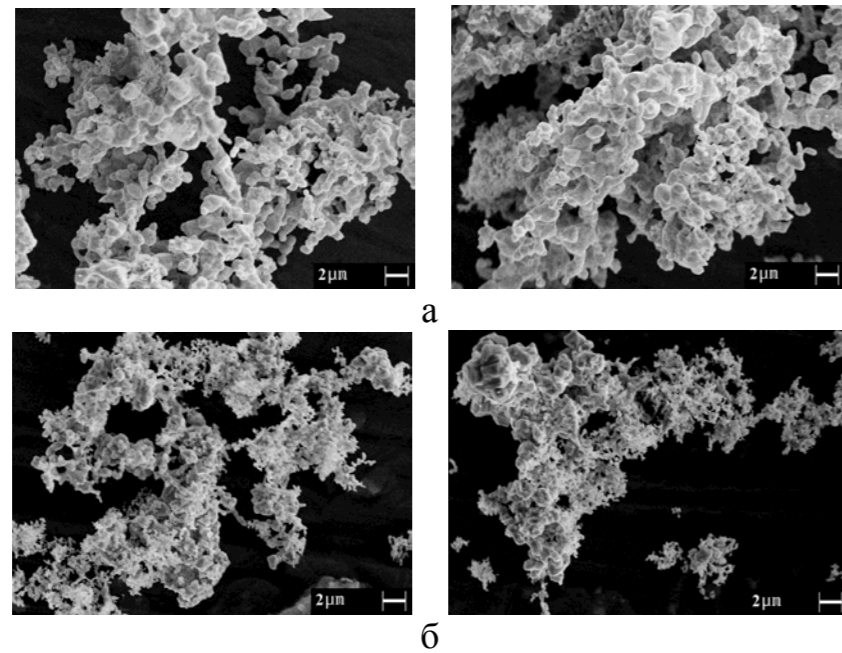


Рисунок 1. Типичная морфология частиц порошка тантала (мольное отношение $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$: а – 4; б – 6)

Размеры фрагментов и перешейков зависят от условий протекания процесса. Сопоставление условий восстановления порошков с морфологией частиц показало, что снижение отношения $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$, т.е. применение расплавов с более высокой концентрацией K_2TaF_7 , приводит к укрупнению фрагментов и сглаживанию микронеровностей на их поверхности. В соответствии с изменением морфологии частиц уменьшается величина поверхности порошка. При этом наряду с частицами, имеющими развитую поверхность, встречаются отдельные частицы пластинчатой формы или в виде дендритов, состоящих из четко ограненных кристаллов (рисунок 2).

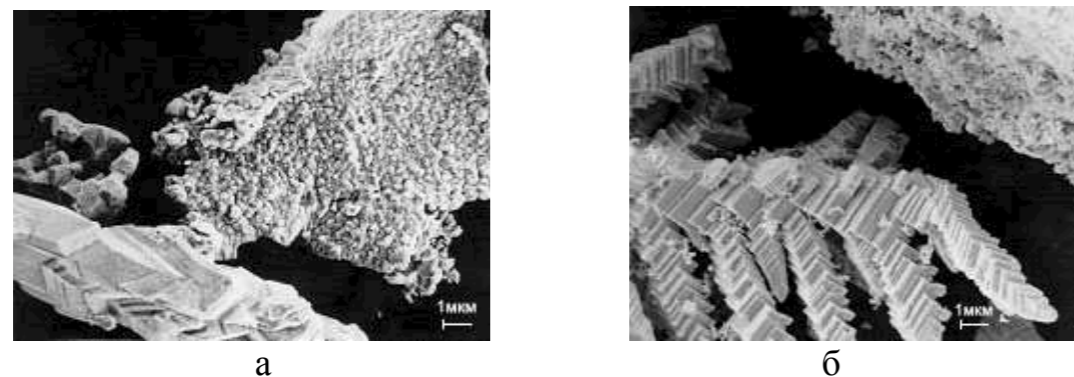
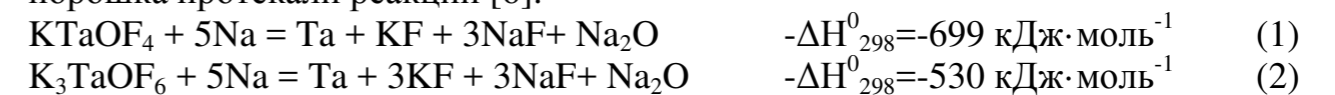


Рисунок 2. Некоторые типы частиц порошка тантала: а – пластинчатые, б – ограненные кристаллы

Как видно из данных, представленных в таблице 1, даже из расплавов с высокими отношениями $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7$ в исходной шихте не удастся получить порошки с удельной поверхностью более $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Для повышения удельной поверхности порошков и ингибирования роста частиц в расплав вводили кислород в виде пентаоксида тантала. При мольном отношении $\text{NaCl}:\text{K}_2\text{TaF}_7=14$, мольное отношение $\text{K}_2\text{TaF}_7:\text{Ta}_2\text{O}_5$ в шихте варьировали в интервале $3 \div 19$. Это соответствовало содержанию кислорода в расплаве $0.3 \div 2.7 \text{ мас. \%}$. После расплавления такой шихты за счет взаимодействия Ta_2O_5 с фторотанталатом калия в расплаве образовывались оксисодинения тантала K_3TaOF_6 и KTaOF_4 [5]. Таким образом, наряду с восстановлением K_2TaF_7 при получении танталового порошка протекали реакции [6]:



Морфология порошков, полученных восстановлением в расплаве с различным содержанием кислорода, представлена на рисунке 2. Изменение размера отдельных фрагментов дендритных частиц при повышении содержания кислорода в расплаве может быть обусловлено рядом причин. Одна из них – образование в результате восстановления тантала из оксифторидов значительного количества тугоплавких мелкодисперсных частиц Na_2O с температурой плавления выше $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, которые не растворяются в расплаве и служат зародышами для роста частиц порошка тантала. В результате количество зародышей пропорционально содержанию кислорода в расплаве. Как следствие, повышается удельная поверхность порошка тантала. Вторая причина – сорбция кислородсодержащих ионов на точках роста кристаллитов металла, останавливающая их развитие, что также приводит к увеличению поверхности порошка.

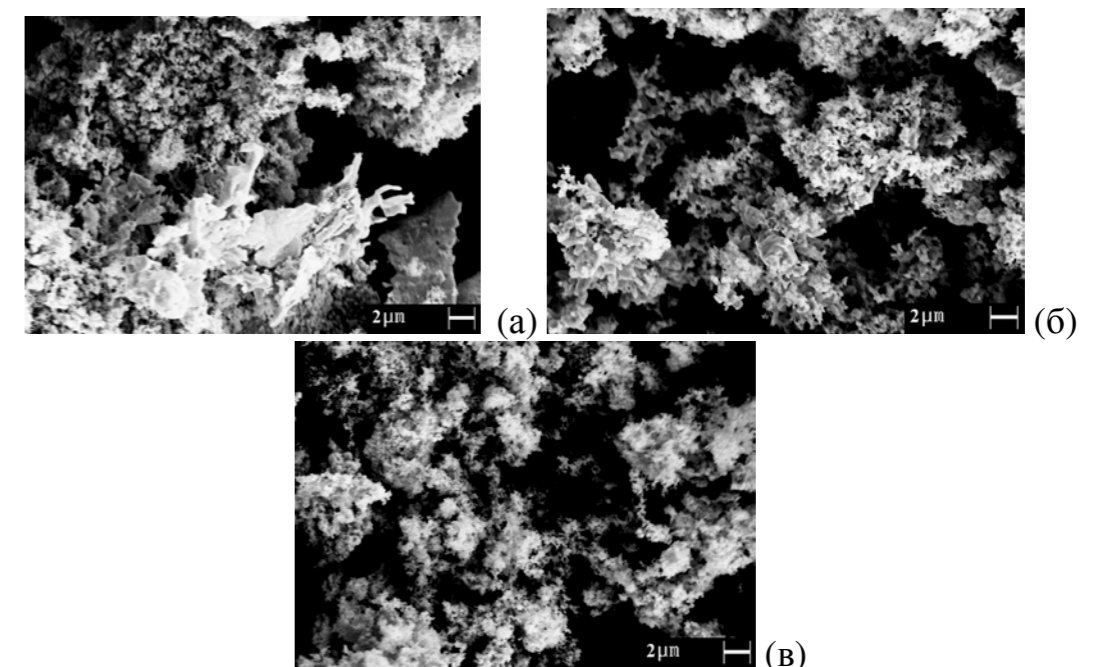


Рисунок 2. Морфология частиц порошков, полученных из расплавов с различным содержанием кислорода: а – 1.0 мас.%, б – 1.6 мас.%, в – 2.0 мас.%.

Зависимость характеристик порошков и изготовленных из них анодов от концентрации кислорода в расплаве приведена в таблице 2. Видно, что концентрация кислорода оказывает значительное влияние на величину поверхности порошков. С её увеличением уменьшается насыпная плотность и повышается удельная поверхность порошка. Рост содержания кислорода с увеличением удельной поверхности обусловлен присутствием естественного поверхностного оксида. Для порошка, полученного из расплава с исходным мольным отношением $K_2TaF_7:Ta_2O_5=3$, удельная поверхность достигала $3.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. При этом для анодов, спеченных при температуре $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 мин, величина удельного заряда составила $70800 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Таблица 2. Влияние содержания кислорода в расплаве на характеристики танталовых порошков

Мольное отношение $K_2TaF_7:Ta_2O_5$ в расплаве	Порошок		Содержание кислорода, мас.%				Аноды		
			в расплаве	в порошке					
	$\gamma, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$S, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$		общее	поверхностный оксид	сорбированный	в объеме	$\Delta d \cdot d^{-1}, \%$	$Q, \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$
19	0.91	1.2	0.35	0.46	0.31	0.09	0.06	8.5	37900
9	0.89	1.9	0.70	0.64	0.49	0.15	-	8.1	42200
5	0.74	2.8	1.15	0.97	0.73	0.21	0.03	12.7	67000
3	0.54	3.5	2.00	1.23	0.91	0.27	0.05	17.3	70800

В результате исследования влияния состава расплава на рост частиц натриетермических порошков тантала определены оптимальные параметры процесса, обеспечивающие получение порошков с удельной поверхностью до $3.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, которые могут быть использованы для создания конденсаторных порошков с удельным зарядом до $70000 \text{ мкКл} \cdot \text{г}^{-1}$.

Список литературы

1. *Титов А.А.* // Цветные металлы. 2003. № 12. С. 59–62.
2. *Yoon J. S., Kim B. I.* // J. Power Sources. 2007. V. 164. P. 959–963.
3. *Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М., Прохорова Т.Ю.* // Металлы. 2009. № 6. С. 22–28.
4. *Колосов В.Н., Орлов В.М., Мирошниченко М.Н., Прохорова Т.Ю.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. С. 1023–1027.
5. *Константинов В.И.* Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов. М.: Металлургия, 1977.
6. *Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M., Prokhorova T. Yu.* // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2016. V. 57. P. 599–603.

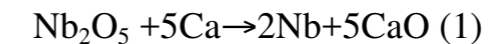
О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КАЛЬЦИЯ

В.Н. Колосов*, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: tantal@chemy.kolasc.net.ru

Обычное представление о протекании реакции металлотермического восстановления основано на том, что взаимодействие происходит путем прямого физического контакта между реагентами. Т. Окабе и др. [1-3] показали, что процесс металлотермического восстановления может протекать без непосредственного контакта по механизму электронно-опосредованной реакции (ЭОР). Основной принцип этого механизма иллюстрируется авторами на примере реакции кальциетермического восстановления пентаоксида ниобия [2]:



На рисунке 1а представлена схема, соответствующая общепринятому представлению процесса восстановления Nb_2O_5 кальцием на основе физического контакта между нейтральными частицами. Согласно концепции ЭОР, реакция (1) может быть представлена в виде двух электрохимических реакций:

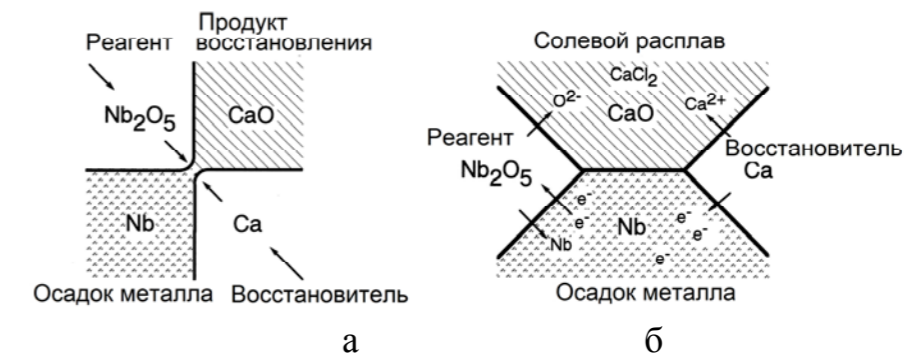
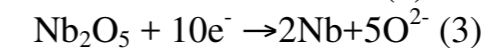
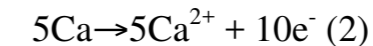


Рисунок 1. Схемы металлотермического восстановления: а – традиционная, б – согласно концепции электронно-опосредованной реакции через границу раздела металл/соль [2].

Когда имеется электропроводящая среда, замкнутая внешняя цепь, чтобы обеспечить перенос электронов, и выполняются локальные условия электронейтральности, реакции (2) и (3) могут, в принципе, протекать в разных местах, как показано на рисунке 1б. Для поддержания нейтральности заряда в двух местах диффузия ионов Ca^{2+} и/или O^{2-} происходит в электролите, в качестве которого служит расплавленный $CaCl_2$. Сумма электрохимических

реакций непосредственно дает уравнение (1). Таким образом, общая реакция идентична обычному представлению при металлотермическом процессе с использованием нейтральных частиц. Что касается пути переноса электронов, ЭОР можно разделить на два типа: дальний тип, где электрон транспортируется через металл, такой как стенка реактора или металлический осадок; и ближний тип, в котором электронно-проводящая «расплавленная соль» [2] передает электроны между реакционными участками. Авторы показали, что, создавая условия для реализации ЭОР, можно управлять морфологией, крупностью и содержанием примесей в получаемых материалах [1].

В настоящей работе сделана попытка объяснения аномального явления по разделению продуктов восстановления оксидных соединений вольфрама и молибдена парами кальция протеканием электронно-опосредованной реакции.

Прекурсорами для восстановления служили $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, которые являются смешанными электронно-ионными проводниками [4]. Их в виде порошков синтезировали методом спекания $CaCO_3$ («чда») или $Mg_5(CO_3)(OH)_2(H_2O)_2$ («чда») с MoO_3 («ч») или WO_3 («ч»). Аппаратура, методика проведения экспериментов и исследования характеристик полученных порошков аналогичны использованным ранее [5, 6]. Процесс вели в атмосфере паров кальция («ч») и аргона («ВЧ»). Емкость с кальцием устанавливали на дно реактора. Навески оксидов загружали в металлические тигли, которые помещали в стальной контейнер, устанавливаемый над емкостью с кальцием. Над тиглями устанавливали экран, расстояние от которого до поверхности прекурсора составляло 27-30 мм. Процесс вели при температуре $860\text{ }^\circ\text{C}$ и остаточном давлении аргона 5-10 кПа.

Вид тиглей после восстановления $MgMoO_4$ и $MgWO_4$ приведен на рисунке 1. На поверхностях реакционной массы, на стенках тигля выше уровня загрузки и на поверхности экрана отчетливо проявляются отложения вещества белого цвета.

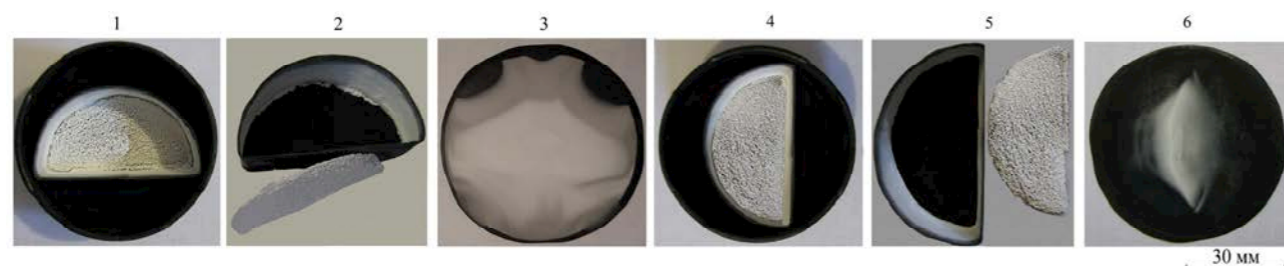


Рисунок 2. Тигли с продуктами реакции после восстановления $MgMoO_4$ (1), $MgWO_4$ (4) и после удаления белых корок с их поверхности (2, 5), соответствующие экраны (3, 6).

Как видно из рисунков 2(2) и 2(5) белые корки на поверхности реакционной массы являются тонкими и достаточно прочными (не рассыпаются при извлечении из тигля). Согласно данным РФА отложения на внутренних стенках тиглей и на поверхностях экранов представляют собой чистый оксид кальция. В то же время, белая корка на поверхности реакционной массы после

восстановления $MgMoO_4$ или $MgWO_4$ представляла смесь CaO и MgO примерно в равном массовом отношении (рисунок 3 дифрактограммы 3 и 7). Под корками находился однородный порошок черного цвета молибдена или вольфрама с небольшой примесью CaO и MgO (рисунок 3, дифрактограммы 4 и 8).

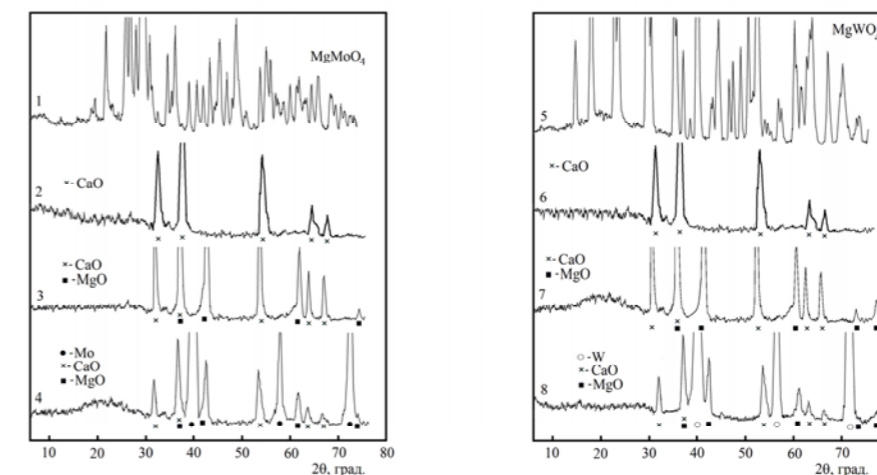


Рисунок 3. Дифрактограммы исходных двойных оксидов и продуктов их восстановления; время восстановления 5 ч, остаточное давление в реакторе: 2, 3, 4 – 10 кПа, 6, 7, 8 – 5 кПа.

Вид тиглей после восстановления $CaMoO_4$ и $CaWO_4$ приведен на рисунке 4а. После восстановления $CaMoO_4$ на части поверхности экрана, располагавшегося над ним, на стенках тигля и на поверхности реакционной массы видны отложения белого вещества, которые представляют собой чистый оксид кальция.

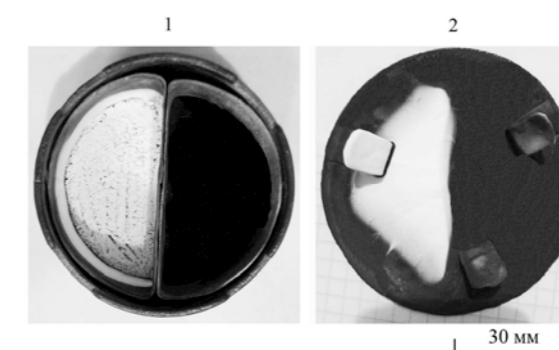


Рисунок 4. Тигли с продуктами реакций после восстановления $CaMoO_4$ (левый тигель 1), $CaWO_4$ (правый тигель 1) и соответствующий экран (2).

Под слоем CaO находится однородный порошок молибдена черного цвета с небольшим количеством примеси CaO . В то же время, после восстановления $CaWO_4$ разделения компонентов продуктов реакций не наблюдалось. Реакционная масса представляла собой однородный темный порошок, содержащий вольфрам и оксид кальция в стехиометрическом отношении соответствующей реакции.

Исследование пористой структуры отмытых порошков вольфрама и молибдена показало, что удельная поверхность, составляющая 14-17 м²·г⁻¹, практически полностью определяется поверхностью пор. При этом рост поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра. Кривые адсорбции порошков обоих металлов, так же как и при восстановлении двойных оксидов парами магния [7], соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой.

Наблюдавшееся разделение металлической и оксидной фаз в продуктах восстановления в известной литературе не упоминается. Обычно используемые объяснения такого явления: испарение, сублимация, транспортные реакции и др. в данном случае неприменимы. При температуре процесса упругость паров MgO и CaO не превышает 10⁻¹⁷ Па, а их диссоциация превалирует над возгонкой вплоть до 2200 °C [8]. Поэтому испарение и сублимация MgO и CaO невозможны. Распределение по зонам продуктов реакций восстановления оксидных соединений молибдена и вольфрама также не может быть обусловлено летучестью последних.

Анализ результатов показал, что разделение металлической и оксидной фаз коррелирует с количеством тепла ΔQ, выделяющегося на единицу массы стехиометрической шихты. Имеется пороговое значение ΔQ, ниже которого эффект разделения отсутствует (ΔQ=2195 кДж·кг⁻¹ для CaWO₄). Возможно, двойные оксиды вольфрама и молибдена, являющиеся смешанными электронно-ионными проводниками, для которых превышено пороговое значение ΔQ, ведут себя как твердые электролиты, создающие условия для осуществления электронно-опосредованной реакции. В результате в процессе металлотермического восстановления в продуктах реакций имеет место разделение металлической и оксидной фаз. Однако для аргументированного доказательства этого утверждения необходимо проведение дополнительных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-03-00620).

Список литературы

1. Okabe T.H., Zhu H., Sadoway D.R. Proceedings of the Int. Symp. in honour of Terje Østvold. Eds. H.A. Øye and O. Waernes. Roeros, Norway, 1998, p. 77-88.
2. Okabe T. H., Park I., Waseda J.Y. // J. Alloys Compd. 1999. V. 288. P. 200–210.
3. Park I., Abiko T., Okabe T. H. J. Phys. Chem. Solids 2005. V. P. 410–413.
4. Коньшева Е.Ю., Нейман А.Я. // Электрохимия. 2002. Т. 38. №4. С. 419-427.
5. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №8. С. 945-852.
6. Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н., Орлов В.М. // Там же. 2017. Т. 53. №10.
7. Орлов В.М., Колосов В.Н. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. №3. С. 288-292.
8. Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПО ПИКУ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ВИСМУТА ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ С ПАЛЛАДИЕМ

Н.А. Колпакова, Ж.К. Сабитова*

Томский политехнический университет, Томск, Россия

*e-mail: zhamilya_sabitova@mail.ru

При определении палладия методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ) возникают трудности, связанные с искажением анодного пика палладия процессом электроокисления абсорбированного водорода, образующегося на стадии предварительного концентрирования [1]. С целью устранения этого влияния графитовый электрод (ГЭ) модифицируют металлами, теплота адсорбции водорода на которых мала: ртуть, свинец, висмут и др. Это позволяет устранить мешающее влияние абсорбированного водорода на анодный пик палладия.

Целью данной работы было изучить возможность определения палладия с использованием графитового электрода (ГЭ), модифицированного висмутом.

Все исследования проводились с использованием вольтамперометрического анализатора ГА-4 фирмы «Томьаналит» (г. Томск) в комплекте с компьютером. Электрохимическая ячейка состояла из трех электродов. В качестве рабочего электрода использовался ГЭ, в качестве вспомогательного и электрода сравнения – хлорсеребряные электроды.

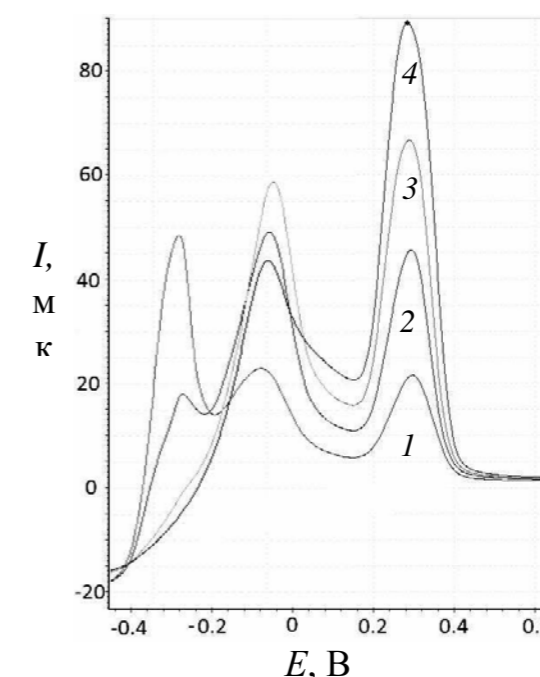


Рисунок 1. Вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности графитового электрода, модифицированного висмутом. Условия опытов: фон 1 М HCl, E_э=-0,8 В; τ_э=120 с; V=0,06 В/с; C_{Вi} (III)=1,0 мг/дм³; C_{Рd} (II), мг/дм³: 1) 0,2; 2) 0,4; 3) 0,6; 4) 0,8.

На рисунке 1, представлены вольтамперные кривые электроокисления осадка висмут-палладий с поверхности ГЭ. При электроокислении бинарного осадка на вольтамперной кривой наблюдаются три пика: пик при потенциале минус 0,15 В, природа которого неизвестна; пик при потенциале -0,3 В соответствует пику электроокисления висмута и пик при потенциале 0,3 В обусловлен процессом электроокисления палладия.

Анодный пик при потенциале 0,15 В зависит как от концентрации ионов висмута (III), так и от концентрации ионов палладия (II). Нами высказано предположение, что этот пик обусловлен процессом селективного электроокисления висмута из ИМС с палладием. Такие процессы описаны в литературе [2].

На фазовой диаграмме палладий-висмут [3] зафиксировано образование несколько интерметаллических соединений (ИМС) палладия с висмутом: BiPd_2 , BiPd и Bi_2Pd . Для оценки состава ИМС, отвечающего селективному электроокислению висмута из ИМС с палладием при потенциале 0,15 В, использовано уравнение, связывающее изменение равновесного потенциала металла-сплава по сравнению с равновесным потенциалом металла (ΔE) с составом интерметаллического соединения (X_i) в приближении теории регулярных растворов [4]. Парциальная теплота смешения компонентов оценивалась на основе теории парциальных величин [5].

В результате расчетов было установлено, что наиболее близким к экспериментально наблюдаемому пику при потенциале минус 0,15 В является равновесный потенциал селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd , который равен 0,12 В.

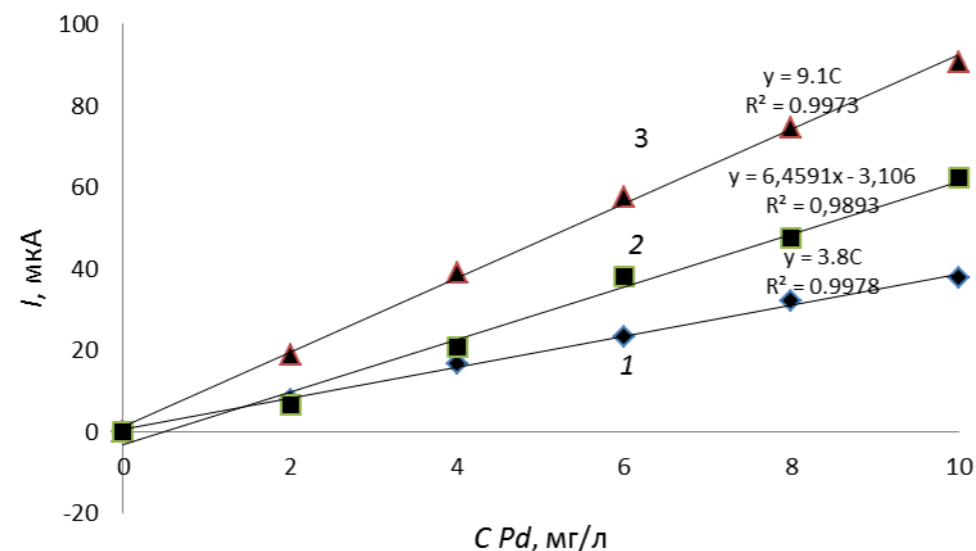


Рисунок 2. Зависимости токов анодных пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (1), палладия с поверхности BiГЭ (2) и тока селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd (3) от концентрации ионов Pd (II) в растворе. Условия опытов: фон 1М HCl; $E_э = -0,8$ В; $\tau_э = 60$ с; $W = 0,06$ В/с; C_{Bi} (III) = 15 мг/дм³; C_{Pd} (II) = 2-10 мг/дм³.

В работе показана возможность определения палладия методом ИВ как по пику электроокисления палладия, так и по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd . На рисунке 2 представлены зависимости токов пиков электроокисления палладия с поверхности ГЭ (1), палладия с поверхности ГЭ модифицированного висмутом (2), а также тока пика селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd (3) от концентрации ионов Pd (II) в растворе.

Из рисунка видно, что чувствительность определения палладия по пику электроокисления палладия с поверхности ГЭ, модифицированного висмутом, в 1,7 раза выше, чем с поверхности не модифицированного графитового электрода и в 9 раз выше, если определять палладий по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd . Оценка нижней границы определяемого содержания палладия по пику селективного электроокисления висмута из ИМС Bi_2Pd составила $6,05 \cdot 10^{-10}$ моль/дм³. За счет использования нового аналитического сигнала удалось снизить нижнюю границу определяемых содержаний палладия в методе ИВ.

Список литературы

1. Панова С.М., Колпакова Н.А. Влияние водорода на ток электроокисления осадка палладий — водород. Материалы X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 12–17 сентября 2016 г.). — Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2016. — С.84-85.
2. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Воронежский университет. 1988. 205 с.
3. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем. Т. 4. — М.: Наука, 1979. 576 с.
4. Гамбург Ю. Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. Янус – К, 1997. — 384 с.
5. Козин Л.Ф., Нигметова Р.Ш., Дергачева М.Б. Термодинамика бинарных амальгамных систем. Алма-Ата: Наука Каз. ССР. 1977. 343 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ В КОНТАКТЕ С ТВЕРДЫМИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

А.А. Кольчугин^{1,2*}, Е.Ю. Пикалова^{1,2}, Ю.Г. Лягаева¹,
Н.М. Богданович¹, М.С. Королева³

¹Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*e-mail: laba50@mail.ru

Высокотемпературные оксидные протон-проводящие материалы представляют большой интерес из-за появления протонной и кислород-ионной проводимости в увлажненной атмосфере [1]. Материалы, на основе допированного ВаСеО₃ имеют высокий уровень протонной проводимости [2].

Целью данной работы является разработка электрохимически активных и стабильных электродов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) с протон-проводящими электролитами на основе допированного ВаСеО₃. Композиционные электроды изготавливались из материалов на основе допированного никелата лантана La_{1.7}Ca(Sr,Ba)_{0.3}NiO_{4+δ} (LC(S,B)NO) с протон-проводящими керамическими компонентами на основе ВаСеО₃ допированного Gd и Y. Однофазные электроды изготавливались из материалов на основе слоистых кобальтитов Y_{0.8}Ca_{0.2}BaCo₄O₁₁ (YCBC), Ca₃Co₄O_{9+δ} (CCO) и GdBaCo₂O_{5+δ} (GBC).

Синтез материалов электролитов ВаСе_{0.89}Gd_{0.1}Cu_{0.01}O₃ (BCGCu) и ВаСе_{0.89}Y_{0.1}Cu_{0.01}O₃ (BCYCu) проводился цитрат-нитратным методом сжигания. Материалы LC(S,B)NO, La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ (LSM), GBC и YCBC синтезировали по двух-стадийной керамической технологии.

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием диффрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co Ltd. в интервале углов 20 ≤ 2θ ≤ 90 в Cu/K_α-излучении при комнатной температуре. Температуры предварительного (T₁) и окончательного синтеза (T₂), структура и параметры решетки приведены в таблице 1.

Поляризационное сопротивление электродов измерялось методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 30 мВ. Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. Исследования проводили на симметричных ячейках с функциональным и коллекторным слоем в температурном диапазоне 550-850°C на воздухе. В качестве функциональных слоев использовали композиционные электроды из La_{1.7}M_{0.3}NiO_{4+δ} + BCGCu (BCYCu, в зависимости от электролита) и однофазные электроды из GBC, YCBC, CCO. В качестве коллекторного слоя, для

обеспечения равномерного распределения тока, использовался 99.4 мас. % La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3+0.6} мас.% CuO. Исследования проводились Поляризационное сопротивление рассчитывали по следующей формуле:

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2} \quad (1)$$

где R_{dc} – сопротивление ячейки, измеренное на постоянном токе; R_{hf} – высокочастотное сопротивление (определяется экстраполяцией высокочастотной части спектра на действительную ось); S – площадь электрода. Погрешность определения удельного поляризационного сопротивления зависит, в основном, от точности определения сопротивления электролита из импедансных спектров и составляла примерно ± 3%.

Таблица 1. Температуры синтеза и параметры кристаллической структуры катодных материалов.

Материал	T ₁ (°C)/ t (h)	T _{сint} (°C)/ t (h)	Пр. гр.	Параметры решетки, Å
LCNO	1150/5	1250/5	I4/mmm	a=3.8247; b=3.8247; c=12.5976
LSNO	1150/5	1250/5	I4/mmm	a=3.8296; b=3.8296; c=12.6866
LBNO	1150/5	1250/5	I4/mmm	a=3.8553; b=3.8553; c=12.8269
GBC	1050/5	1150/5	Pmmm	a=3.9150; b=3.8961; c=7.6272
YCBC	1050/5	1150/5	Cmc21	a=6.2823; b=10.9070; c=10.2208
CCO	–	850/8	P2	a=4.8362; b=4.5673; c=10.8431
LSM	1200/10	1350/5	R3C	a=b=5.5124; c=13.3332

На рисунке 1 приведены температурные зависимости поляризационной проводимости композиционных электродов на основе La_{1.7}Ca(Sr,Ba)_{0.3}NiO₄ в контакте с BCGCu и BCYCu электролитами. Значения поляризационного сопротивления композиционных электродов представлены в таблице 2.

Наименьшие значения поляризационной проводимости были получены для композитов с Ca на BCGCu и BCYCu электролитах (1.14 и 0.71 Ом см², соответственно). Композиты со Sr показывают немного лучшие значения на BCGCu электролите (0.73 Ом см²) и наилучшие значения в контакте с BCYCu электролитом (0.27 Ом см²). Электроды с Ba ведут себя примерно одинаково на обоих электролитах и показывают наилучшие значения в контакте с BCGCu электролитом (0.63 Ом см²).

Известно, что кобальт-содержащие электроды проявляют высокую электрохимическую активность, в том числе и в контакте с протон-проводящими электролитами. Так, в литературе представлены следующие значения поляризационного сопротивления при 700°C: 0.16 Ом см² для GBC в контакте с BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} [4], 0.12 Ом см² для YCBC в контакте с BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} [5]. Основная проблема для использования GBC материала в контакте с BCGCu состояла в том, что даже при изготовлении композитов на их основе ТКЛР остается сравнительно высокий и приходится снижать толщину функционального слоя, чтобы избежать растрескивания.

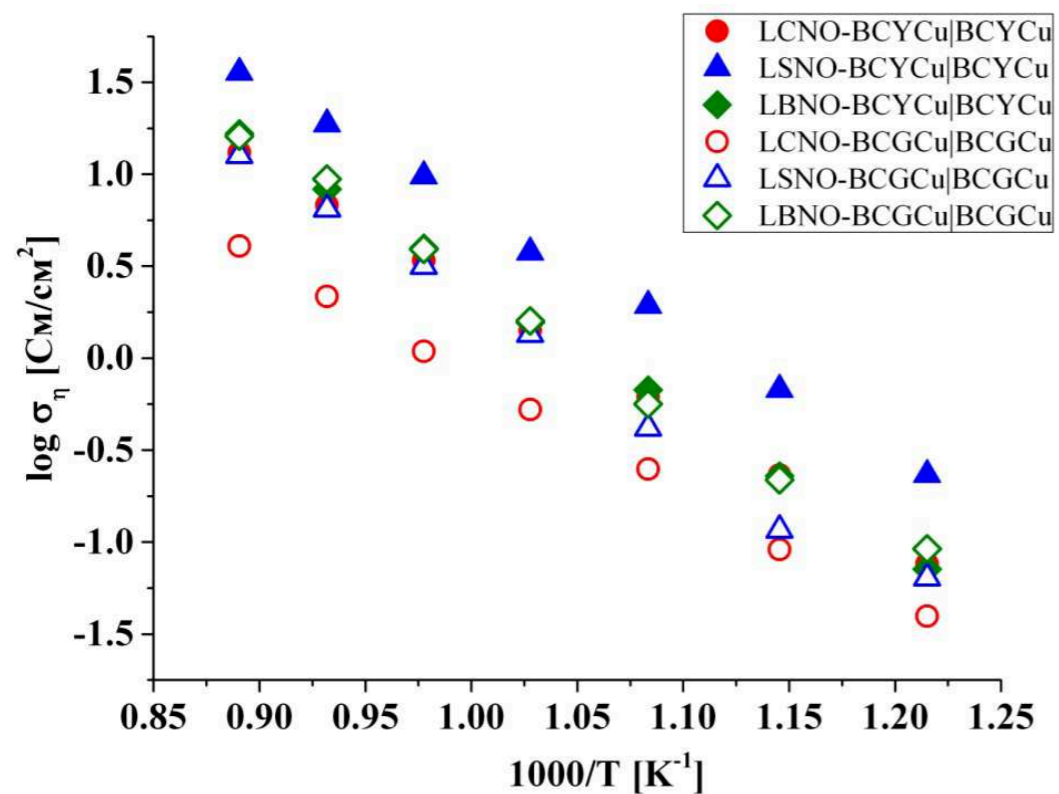


Рисунок 1. Температурные зависимости поляризационной проводимости электродов на основе LC(S,B)NO с BCGCu и BCYCu керамическими компонентами в контакте с BCGCu и BCYCu электролитами.

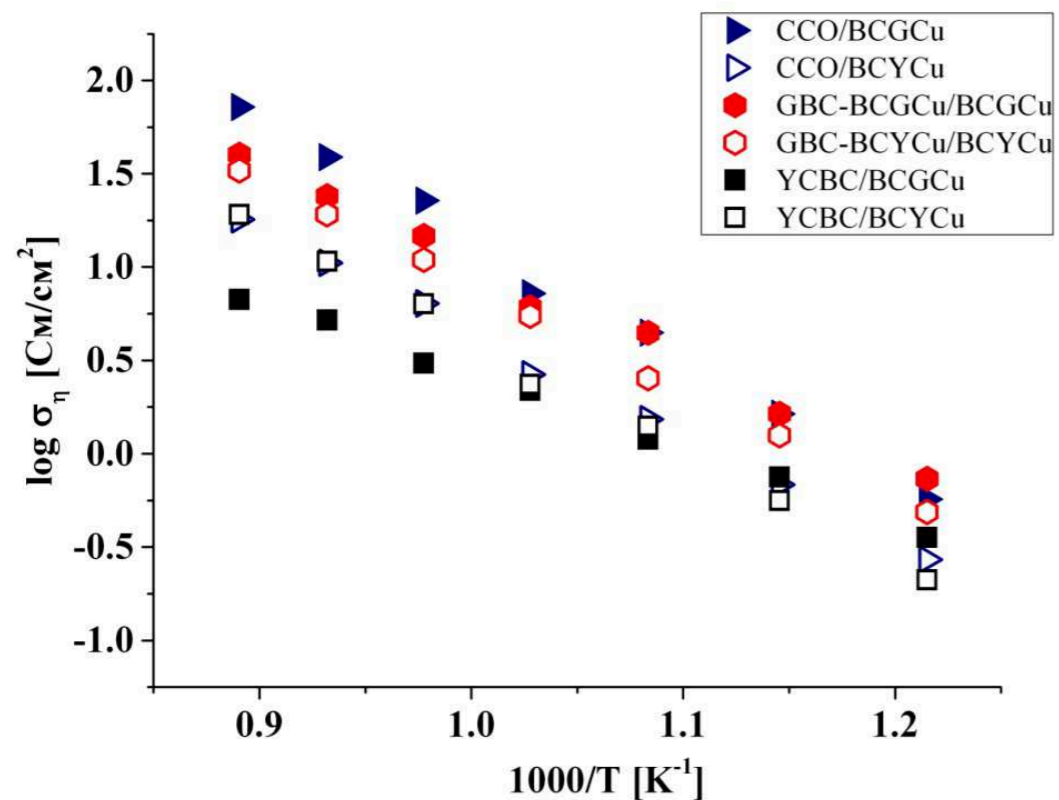


Рисунок 2. Температурные зависимости поляризационной проводимости кобальт содержащих электродов в контакте с BCGCu и BCYCu электролитами.

Таблица 2. Поляризационное сопротивление (R_p) композитных электродов на основе LC(S,B)NO с BCYCu и BCGCu керамическими компонентами в контакте с BCYCu и BCGCu электролитами при 700°C; энергии активации поляризационной проводимости.

Электрод	BCGCu электролит		BCYCu электролит	
	R_p [Ом·см ²]	E_{a_p} [эВ]	R_p [Ом·см ²]	E_{a_p} [эВ]
LCNO	1.14	1.29	0.71	1.37
LSNO	0.73	1.60	0.27	1.34
LBNO	0.63	1.42	0.64	1.45

Электрохимические характеристики кобальт-содержащих катодов представлены на рисунке 2 и в таблице 3.

Кобальт содержащие электроды ведут себя очень похоже на BCGCu и BCYCu электролитах. Исключением является CCO электрод, поляризационное сопротивление, которого при 700 °C составляет 0.14 Ом см² для BCGCu и 0.38 Ом см² для BCYCu, но тем не менее значения остаются на приемлемом уровне.

Таблица 3. Поляризационное (R_p) и высокочастотное (R_{hf}) сопротивление и энергии активации поляризационной проводимости при 700°C.

Электрод	BCGCu электролит		BCYCu электролит	
	R_p [Ом·см ²]	E_{a_p} [эВ]	R_p [Ом·см ²]	E_{a_p} [эВ]
CCO	0.14	1.28	0.38	1.11
GBC-BCXCu	0.18	1.06	0.18	1.12
YCBC	0.37	1.09	0.43	1.20

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН при финансовой поддержке РФФИ 16-33-00883 и программы РАН 15-20-3-15.

Список литературы

1. Norby T., Widerøe M., Glöckner R., Larring Y. // Dalton Trans. 2004. V. 19. P. 3012–3018.
2. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.
3. Hou J., Zhu Z., Qian J., Liu W. // J. Power Sources. 2014. V. 264. P. 67–75.
4. Lin B., Zhang S., Zhang L., Bi L., Ding H., Liu X., Gao J., Meng G. // J. Power Sources. 2008. V.177. P. 330–333.
5. Shao Q., Ge W.J., Lu X., Chen Y., Ding Y., Lib B., Ling Y. // Ceram. Int. 2015. V. 41. P. 6687–6692.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ Co-Er В
ГАЛОГЕНИДНОМ РАСПЛАВЕ**

Д.А. Кондратьев*, И.В. Толстобров, А.Н. Бушуев, О.В. Елькин
Вятский государственный университет, Киров, Россия
*e-mail: denis512a@mail.ru

Порошковые интерметаллические соединения (ИМС) на основе кобальта, содержащие в своем составе редкоземельные металлы (РЗМ) применяются для изготовления постоянных магнитов [1]. Высокоэнергетические редкоземельные постоянные магниты на основе сплавов Co-Ln (где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Dy) обладают максимальными магнитными характеристиками среди всех известных на сегодняшний день магнитотвердых материалов [1-3]. Соединения кобальта с легкими редкоземельными металлами открывают большие возможности в создании миниатюрных автономных источников постоянного магнитного поля [3].

Как показал анализ литературных источников, сведений о синтезе порошков интерметаллических соединений РЗМ с кобальтом методом диффузионного насыщения в расплавленных галогенидных смесях мало [4]. Поэтому решение этой практически значимой задачи стало основной целью данной работы.

В ходе выполнения работы, на примере синтеза соединения Co_2Er , при заданном температурном режиме, были определены соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси, при которых возможно формирование чистого однофазного порошкового продукта, не содержащего в заметных количествах ИМС состава, отличного от целевого, а также непрореагировавшего металла-основы.

Эксперимент проводили на основе методики [5], используя герметичную ячейку из нержавеющей стали, в которой был закреплен тигель из оксида бериллия. В тигель помещали заданное количество порошка кобальта (марки ПК-1у) и навеску солевой смеси $LiCl-KCl-5$ масс% $ErCl_3$ (массой 5 г). Затем ячейку герметизировали, вакуумировали и помещали в печь СШОЛ, где задавался и автоматически поддерживался требуемый температурный режим (850 К). Перед началом эксперимента ячейку заполняли аргоном, в токе которого в расплав на подвесе из молибдена вводили образец из эрбия (марки ЕрМ-1). Время выдержки РЗМ в расплаве, необходимое для перехода в реакционную среду требуемого количества эрбия, необходимого для формирования соединения Co_2Er , устанавливали на основании соответствующих данных о коррозии [6]. После чего, образец извлекали из расплава, а реакционную смесь выдерживали в течение двух часов при температуре 850 К. В работах [4, 7] экспериментально было установлено, что для полного расходования редкоземельного металла, перешедшего в расплав, на диффузионное насыщение им металла-основы, этого времени достаточно.

Далее, для гомогенизации образующегося сплава, температуру в системе повышали до 1170 К и выдерживали три часа. Затем реакционную смесь охлаждали в среде аргона до комнатной температуры и отмывали синтезированный порошок ИМС от солей дистиллированной водой, промывали спиртом и сушили при комнатной температуре.

При определении диапазона соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси, в котором получается интерметаллическое соединение требуемого состава, за точку отсчета (минимальную вводимую в систему порцию эрбия) принималось его количество, рассчитанное исходя из стехиометрии соединения Co_2Er . Затем, в каждом последующем опыте, увеличивалось содержание РЗМ в системе на 1 %. Полученный ряд образцов порошков ИМС, в дальнейшем был подвергнут анализу, результаты которого представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты опытов по синтезу порошковых сплавов системы Co-Er.

Состав реакционной смеси, масс. %		Содержание Er в продукте, масс. % (рентгено-флуоресцентный анализ)	Фазовый состав продукта по данным РФА	
Солевая фаза	Металлическая фаза			
	Co	Er		
40	23	37	46,4	Co_2Er+Co
38	23	39	57,5	Co_2Er+Co
37	23	40	57,9	Co_2Er
36	23	41	58,3	Co_2Er
35	23	42	58,6	Co_2Er
33	23	44	58,8	Co_2Er

Исследование образцов, полученных в ходе определения условий синтеза порошка ИМС Co_2Er (в выбранном диапазоне соотношения компонентов металлической фазы) не выявили в продукте иных фаз кроме указанной (рисунок 1).

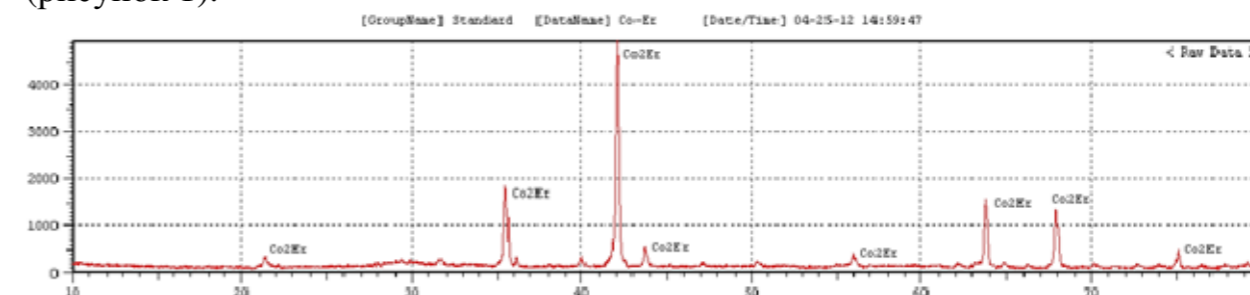


Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа порошка ИМС системы Co-Er, синтезированного при составе реакционной смеси: солевая фаза – 37 масс. %, Ni– 23 масс. %, Er– 40 масс. %.

Однако, содержание в металлической фазе реакционной смеси эрбия менее 40 масс. % обуславливает присутствие в получаемом порошке не прореагировавшего кобальта, поэтому для получения чистого целевого продукта состава Co_2Er необходим избыток в системе по эрбию не менее 3 масс.% (над рассчитанным по стехиометрии).

Таким образом, были выявлены контрольные точки диапазона соотношений РЗМ и металла-основы, в которых возможен синтез соединения заданного состава, при содержании примесей в порошковом продукте не превышающем 3 %.

Список литературы

1. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. М.: Наука, 1980.
2. Катаев Г.И., Левитин Р.З. Физика магнитных материалов и новые редкоземельные магнетики. М.: Знание, 1976.
3. Торинова Р.С., Лазарев С.М. Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом. М.: Москва, 1995.
4. Ковалевский А.В., Варакин В.Н., Сорока В.В. Авт. свид. по заявке № 4155274/31. 1986.
5. Кондратьев Д.А., Толстобров И.В., Ковалевский А.В., Елькин О.В. Пат. 2535104 (Россия). 2014.
6. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // V Уральская конференция по высокотемпературной физикохимии и электрохимии: в 2-х т. Свердловск: Изд-во УрО РАН СССР, 1989, Т. I. С. 228.
7. Сорока В.В., Ковалевский А.В., Варакин В.Н. Авт. свид. по заявке № 4347111/31-02.1987.

УДК 541.13

ТЕХНОЛОГИЯ КАРБОНАТНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЗАХВАТА CO_2 В СИСТЕМАХ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА

М.А. Конопелько*, М.А. Звёздкин, И.В. Звёздкина, Н.Н. Баталов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: m.konopelko@inbox.ru

Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают целым рядом привлекательных свойств, таких как высокая химическая и термическая устойчивость, высокая электропроводность, низкое давление паров, минимальные риски для человека и окружающей среды [1]. Этим обусловлен интерес к данным материалам при разработке новых экологически дружественных технологий. Применительно к электрохимической энергетике расплавленные карбонатные электролиты обладают особым преимуществом – химической устойчивостью по отношению к углекислому газу. Таким образом, данные электролиты могут применяться в источниках тока использующих углеродсодержащее топливо и / или атмосферный воздух в качестве окислителя без дополнительной очистки от CO_2 . Эта же особенность делает карбонатные расплавы привлекательными материалами для селективного захвата и концентрирования углекислого газа.

Электрохимические преобразователи на основе расплавленных карбонатных электролитов могут быть использованы для селективного захвата CO_2 как в конфигурации топливного элемента (РКТЭ) так и электролизера [2]. В настоящее время большое внимание привлекает возможность использования РКТЭ для переработки дымовых газов тепловых электростанций [3]. Также представляет интерес использование технологии в системах регенерации воздуха в изолированных помещениях [4]. Последняя область применения предъявляет к технологии ряд специфических требований: высокую селективность по CO_2 ; приоритет эффективности захвата CO_2 перед эффективностью генерации тока; контроль вредных примесей в обработанном устройством воздухе, предназначенном для дыхания человеком. Соответствие этим требованиям современной технологии РКТЭ рассмотрено в настоящей работе.

Исследования проводили в планарной электрохимической ячейке площадью 30 cm^2 с использованием обычных материалов РКТЭ: $(\text{Li}_{0.68}\text{K}_{0.32})_2\text{CO}_3$ загущенного γLiAlO_2 матричного электролита; пористого газодиффузионного Ni анода, с добавкой γLiAlO_2 и пористого газодиффузионного NiO катода, окисленного и литированного in-situ. Электроды и матричный электролит изготавливались методом шликерного литья с использованием в качестве связующего поливинилбутирала. На анод подавался водород увлажненный при 45°C, на катод подавался воздух обогащенный по CO_2 . Электрохимические измерения проводились с использованием рабочей станции Solartron CellTest System 1400. Состав

анодного и катодного газов контролировался газовым хроматографом Perkin-Elmer Clarus 580.

Показано, что варьируя плотность электрического тока и поток катодной газовой смеси (воздуха) можно варьировать баланс между глубиной очистки воздуха от CO_2 и эффективностью очистки (удельным захватом CO_2 на единичный объем устройства) (рисунок 1, а и б). Так, при концентрации CO_2 на входе ~ 0.5 об.% и потоке $0.9 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ можно достичь концентрации CO_2 на выходе 0.05 об.% (коэффициент извлечения 90%) при захвате $0.004 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, а при потоке $5 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, и прочих одинаковых параметрах, концентрация CO_2 на выходе 0.2 об.% (коэффициент извлечения 40%) при захвате $0.014 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$. Интересно, что и без пропускания электрического тока наблюдается значительный захват и перенос CO_2 через электролитную мембрану в анодный газовый поток только за счет градиента химического потенциала. Этот эффект обуславливает превышение эффективным выходом по току 100% .

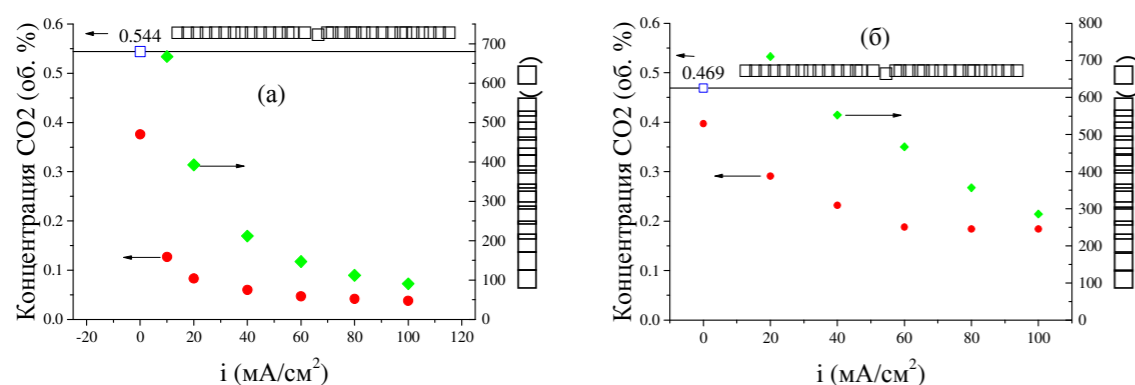


Рисунок 1 Содержание CO_2 в газовой смеси на входе и выходе катода и выход по току как функция плотности тока при расходе газовой смеси (а) 0.9 и (б) $5 \text{ л}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Была подтверждена возможность работы РКТЭ в режиме концентратора CO_2 при атмосферном парциальном давлении CO_2 0.03 об.%. Было оценено падение функциональных характеристик модельной ячейки после одного полного термоцикла, – охлаждение до комнатной температуры, отключение подачи газов. Деградацию ячейки можно оценить как незначительную. Было проведено термодинамическое моделирование преобразования техногенных и антропогенных примесей при прохождении катодной камеры РКТЭ.

Список литературы

1. Frangini S., Masi A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. No. 41. P. 18739–18746.
2. Sugiura K., Takei K., Tanimoto K., Miyazaki Y. // J. Power Sources. 2003. V. 118. No. 1–2. P. 218–227.
3. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2015. V. 35. No. 0. P. 120–130.
4. Weaver J.L., Winnick J. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. No. 1. P. 20–28.

УДК 544.228

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-МЕДЬ-, МАГНИЙ-НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА

М.С. Королева*, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, Е.И. Истомина

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*e-mail: marikoroledas@gmail.com

Материалы со структурой пироклора в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MO-Nb}_2\text{O}_5$ интересны благодаря относительно высокой диэлектрической проницаемости и малым диэлектрическим потерям [1]. Фаза пироклора (кубическая, $Fd-3m$) образуется только при достаточно большом (не менее 30%) содержании дополнительного элемента. Замещенные ниобаты висмута ($\text{Bi}_{2/3}\square_{1/3})_2(\text{M}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_2\text{O}_6$], где \square – вакансии, M – Mg^{2+} , Zn^{2+} или Ni^{2+}) со структурой пироклора обладают следующими диэлектрическими свойствами ($\epsilon = 145\text{-}148$, $\text{tg}\delta = (2\text{-}3)10^{-4}$) и могут быть перспективны в качестве высокочастотных керамических конденсаторов [1]. Свойства зависят от природы допанта и распределения его атомов в структуре. Гетеровалентное замещение и, как следствие, появляющиеся при этом кислородные вакансии могут также приводить к появлению ионной проводимости. Целью работы является получение смешанных Mg-Cu и Mg-Ni ниобатов висмута, исследование их строения и электрических свойств.

Синтез смешанных Mg-Cu -, Mg-Ni -содержащих ниобатов висмута составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ ($x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$) проведен твердофазным методом. В качестве прекурсоров взяты соответствующие оксиды Bi_2O_3 (ч.д.а.), Nb_2O_5 (ч.д.а.), MgO (ч.д.а.), NiO (ч.д.а.), CuO (ч.д.а.). Температурная обработка была проведена по следующим стадиям T °С (τ , ч): 650 (8), 850 (8), 900 (6), 950 (12), 1000 (6), 1050 (6), и дополнительно при 1100 (10) и 1150 (10) для Mg-Ni -содержащих составов с промежуточным перетиранием и прессованием образцов.

Методом РФА (SHIMADZU XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $10\text{-}80^\circ$, шаг – 0.05°) установлено, что однофазными получились образцы составов $x(\text{Cu}) = 0.2; 0.4$; $x(\text{Ni}) = 0.4$, в составах с $x(\text{Ni}) = 0.2; 0.6$ присутствуют примесные фазы MgNb_2O_6 и NiNb_2O_6 ($\sim 2\%$), в составах с $x(\text{Cu}) = 0.6$ – фаза BiNbO_4 . Методом анализа рентгенограмм по Ритвельду (программа *FullProf*) установлено, что для составов с $x(\text{Cu}, \text{Ni}) = 0.4$ атомы магния полностью распределяются в позициях ниобия, а атомы меди и никеля в равных долях занимают позиции как висмута, так и позиции ниобия. Исследована микроструктура и локальный состав образцов керамики, проведенный с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU и энергодисперсионного микроанализатора X-АСТ (EDS). Микрофотографии шлифов керамики с $x(\text{Cu}, \text{Ni}) = 0.4$ представлены на рисунке 1.

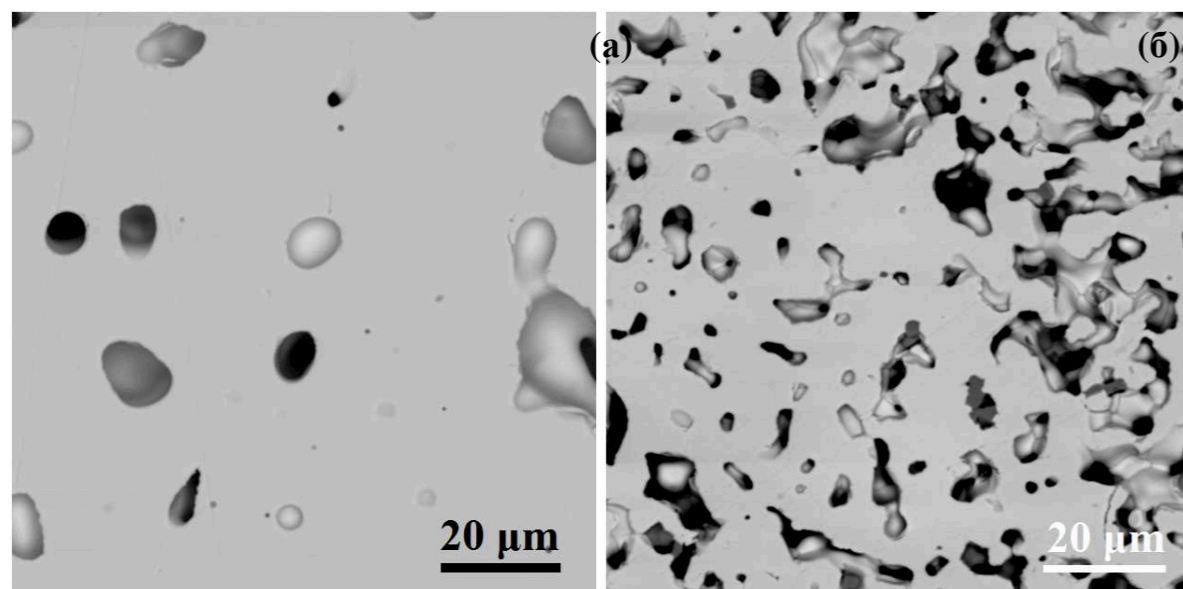


Рисунок 1. Микрофотографии шлифов керамики $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ (б).

С помощью прибора NETZSCH STA 409 PC/PG были сняты кривые ДСК в диапазоне температур $25 \leq t \text{ (}^\circ\text{C)} \leq 1300$ со скоростью нагревания $5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$. Соединения $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ и $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ стабильны до ~ 1096 и $\sim 1256 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно.

Проводимость обеих систем исследовали на импеданс-спектрометре Z-1000P ($1\text{-}10^6$ Гц) и на анализаторе иммитанса широкополосного E7-28 ($25\text{-}10^7$ Гц) в области температур $25\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе (рисунок 2).

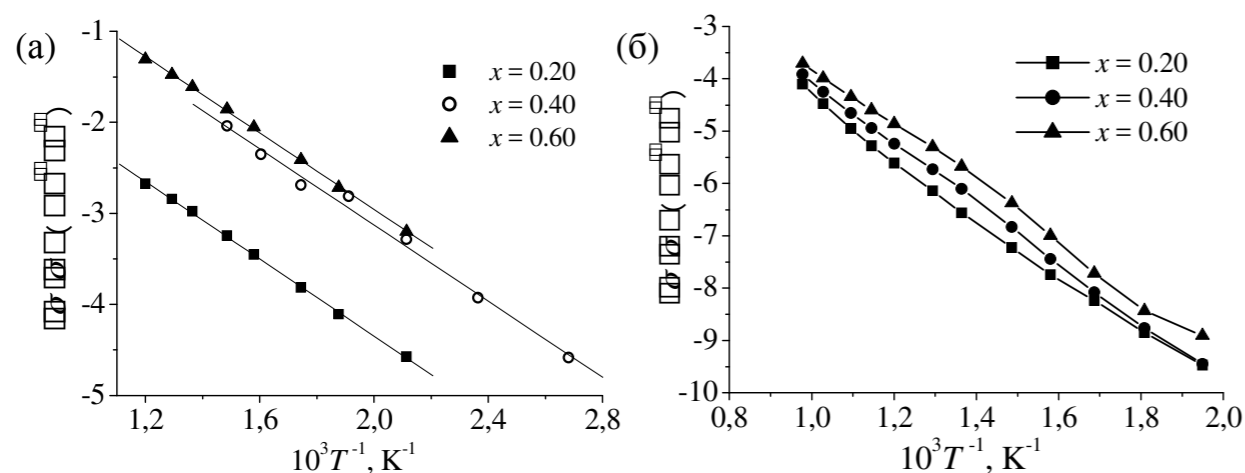


Рисунок 2. Зависимости проводимости составов $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ (а) и $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.8-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ (б) при 1 кГц .

Проводимость образцов в системе Mg-Cu выше, чем для образцов Mg-Ni системы, а величины энергий активации проводимости в области $25\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ составляют $E_a = 0.38 \text{ эВ}$ и 1.14 эВ соответственно. Проводимость обеих систем не зависит от газовой среды, однако положительная величина дифференциальной термо-ЭДС в области $140\text{-}320 \text{ }^\circ\text{C}$ образцов Mg-Cu системы указывает на их электронную проводимость p -типа. Величина термо-ЭДС для

Mg-Ni системы меняет знак вблизи нуля. Мы полагаем, что в этом образце возможно доминирование ионной проводимости, на что также указывает величина энергии активации проводимости.

Для всех составов определена величина диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 МГц , 1 В). Для системы Mg-Cu эти величины варьируются в областях $113 \leq \epsilon' \leq 121$ и $0.04 \leq \tan\delta \leq 0.16$; для системы Mg-Ni – $84 \leq \epsilon' \leq 96$ и $0.0007 \leq \tan\delta \leq 0.0008$, которые так же указывают на полупроводниковый характер образцов. На зависимости $\epsilon'(T)$ для $\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.4}\text{Cu}_{0.4}\text{Nb}_{1.6}\text{O}_{7+\delta}$ зарегистрирован максимум $\epsilon' \approx 1.2 \cdot 10^6$ при $320 \text{ }^\circ\text{C}$ и 1 кГц , который при охлаждении образца сохраняется. Поскольку в этом температурном диапазоне на кривой ДСК тепловой эффект отсутствует, возможно, этот эффект связан с фазовым переходом II рода. На ДСК зависимости зарегистрирован излом, связанный с теплоемкостью образца. Для Mg-Ni системы максимум $\epsilon' \approx 190$ при $580 \text{ }^\circ\text{C}$, которая при охлаждении исчезает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ и в рамках научного проекта № 15-03-09173 А, с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Ненашева Е.А., Картенко Н.Ф. Пат. 2021207 (Россия). 1994.

СИНТЕЗ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Я.И. Косов*, В.Ю. Бажин

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: yaroslav_kosov@spmi.ru

Одной из центральных проблем легирования алюминиевых сплавов редкоземельными металлами (РЗМ) является проблема введения в сплавы легирующей добавки. Применение алюминиевых сплавов легированных РЗМ ограничено высокой стоимостью последних, извлекаемых из рудного, оборотного и вторичного сырья по сложным технологическим схемам. Легирование алюминиевых сплавов РЗМ осуществляется введением соответствующих лигатур, технология получения которых является самым значимым фактором в формировании стоимости сплавов. Основным способом получения лигатур с РЗМ является прямое сплавление, который характеризуется высокими энергетическими и материальными затратами, что сильно ограничивает применение алюминиевых сплавов легированных РЗМ.

Лигатуры на алюминиевой основе, полученные восстановлением легирующего металла из его соединений в составе солевой смеси алюминием, имеют меньшую себестоимость, так как она лимитируется ценой исходных соединений (оксидов, фторидов), которая заведомо ниже, чем соответствующих металлов. К тому же из производственной цепи исключаются энергоемкие операции по кальциетермическому (или иному) восстановлению соединений до металлов, разделению шлаковой, металлической фаз и рафинированию последней.

Алюминотермический процесс восстановления соединений РЗМ для получения лигатур может быть осуществлен при подборе состава технологической солевой смеси -флюса, на основе физико-химического взаимодействия в системе, а также технологических параметров синтеза обеспечивающих заданное извлечение, от которого будет зависеть рентабельность данного способа производства.

Одним из эффективных заменителей скандия в сплавах упрочняемых дисперсными вторичными выделениями вида Al_3Sc и когерентных алюминиевой матрице, является эрбий [1] - тяжелый редкоземельный металл, имеющий стоимость на порядок ниже скандия. Из зарубежной и отечественной литературы известно о его положительном влиянии на алюминий и его сплавы систем легирования Al-Mg, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu, Al-Li [2-4]. В работе российских ученых [5] проведено металлографическое исследование лигатур Al-РЗМ, в том числе и Al-1,7%(мас.)Er полученной в индукционной печи и установлено влияние добавок на структуру и свойства сплава Al-Sc-Zr. Зарубежные исследователи в работах [1,6,7] используют эрбий в виде лигатуры от 1 до 10 мас.% Er, полученной сплавлением чистых металлов в вакууме или без него. Такая технология материало- и энергоемка, так как требует получения

металлического эрбия. В этой связи становится актуальной разработка технологии получения лигатуры Al-Er алюминотермическим восстановлением соединений ввиду меньших затрат на производство лигатуры, что позволит создавать новые конкурентоспособные высокопрочные алюминиевые сплавы легированные Er.

Цель работы было изучение процесса получения лигатуры Al-Er путем металлотермического восстановления соединений из хлоридно-фторидного расплава(флюса) алюминием, влияния технологических параметров и исследование микроструктуры и фазового состава полученных лигатур.

Важной частью технологического процесса синтеза лигатур металлотермическим способом восстановления соединений (оксидов, фторидов, хлоридов) является подбор и изучение солевых систем как участников процесса [8]. При производстве лигатур алюминия с РЗМ в качестве исходных материалов применяют солевые системы, состоящие из хлоридов и фторидов ЩЗМ и РЗМ. На выход лигатуры и однородность ее существенное влияние оказывают температура плавления галогенидных систем и их термическая стабильность. Исходя из анализа требований, предъявляемых к флюсам, применяемых в производстве алюминиевых сплавов [9], обзора бинарных и тернарных фазовых диаграмм [10] была определена фторидно-хлоридная система $ErF_3-NaF-KCl$ для синтеза лигатуры Al-Er.

Проведен термодинамический анализ возможных реакций взаимодействия фторида эрбия с компонентами флюса и алюминием. Для расчетов использовался программный пакет HSC CHEMISTRY, работа которого основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы. В результате анализа определена высокая термодинамическая вероятность протекания процесса восстановления.

Таким образом, при контакте расплавленной технологической солевой смеси - галогенидного расплава, содержащего фторид эрбия, фторид натрия и хлорид калия с алюминием происходит алюминотермическое восстановление эрбия, в результате которого образуется лигатура с эрбием, находящимся в составе интерметаллического соединения Al_3Er .

В рамках настоящей работы впервые были получены экспериментальные данные по алюминотермическому получению лигатуры Al-Er в диапазоне температур 750-900°C с различной выдержкой от 10 до 90 минут для различных составов флюса, используемых при синтезе лигатуры с содержанием легирующего элемента от 1 до 20 мас.%, проведено исследование структуры и фазового состава полученных образцов лигатуры.

Необходимое содержание легирующего элемента в сплаве достигается непосредственной корректировкой содержания исходного соединения в технологической солевой смеси- флюсе.

При равных выдержках, чем выше температура проведения процесса, тем больше металлургический выход эрбия в лигатурный сплав.

Для уменьшения потерь эрбия необходимо стремиться к максимальному сокращению длительности технологического процесса.

Анализ микроструктуры и фазового состава лигатуры подтверждает данные фазовой диаграммы системы алюминий-эрбий. Микроструктура лигатуры состоит из зерен α -алюминия окруженных эвтектикой состава $Al+Al_3Er$. Установлено влияние содержания эрбия на фазовый состав синтезированных лигатур, так с увеличением содержания эрбия структура лигатуры становится менее однородной и грубой из-за образования иглообразных интерметаллидов.

Список литературы

1. Karnesky R.A., Dunand D.C., Seidman D.N. // Acta Materialia. 2009. V.57. P. 4022-4031.
2. Nie Z.R., Fu J.B., Zou J.X., Jin T.N., Yang J.J., Xu G.F., Ruan H.Q., Zuo T.Y. // Materials forum volume 28. 2004. pp.197-201.
3. Wen S.P., Gao K.Y., Li Y., Huang H., Nie Z.R. // Scripta Materialia. 2011. V.65 P. 592-595.
4. Косов Я.И. // МНИЖ № 11(53) ч.4, 2016, С. 73-77;
5. Pozdnyakov A.V., Osipenkova A.A., Popov D.A., Makhov S.V., Napalkov V. I. // Metal Science and Heat Treatment. 2017. Vol. 58, Nos. 9 – 10, January, P. 537-542.
6. Xu G.-F., Mou S.-Z., Yang J.-J., Jin T.-N. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006. V.16. P. 598-603.
7. Wu Z.G., Song M., He Y.H. // Materials Science and Engineering. 2009. V. A504. P. 183-187.
8. Skachkov V.M., Yatsenko S.P. // Tsvetnye Metally -Non-ferrous metals. 2014. №3 P. 81-86.
9. Напалков В.И., Махов С.В. Бобрышев Б.Л., Мусеев В.С. Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов. М.:Теплотехник, 2011
10. Thoma R.E. Advances in Molten Salt Chemistry. Volume 3. NY.:Plenum Press. 1975. P. 275-455.

УДК 544.6.018.23

НИКЕЛЬ-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ С ПРОТОННЫМ ПЛЕНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$

А.С. Косых^{1,2*}, А.Ю. Строева^{1,2}, М.В. Ананьев^{1,2},

А.С. Фарленков^{1,2}, Н.М. Богданович¹, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

* e-mail: a.s.kosykh@mail.ru

В настоящее время в области разработки ТОТЭ отчетливо выражена тенденция на снижение рабочей температуры до 700-500°C. Это позволит увеличить срок службы, применять недорогие конструкционные материалы, упростить конструкцию. При разработке электролитов для пониженных температур неоспоримыми преимуществами обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс транспорта протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода. Основной проблемой, возникающей при снижении рабочих температур, является увеличение поляризационного сопротивления электродов, обусловленное активационным механизмом происходящих на них реакций. Поэтому, важной задачей исследований, связанных с созданием ТОТЭ на протонном электролите, является поиск подходящих несущих электродов, обладающих высокой электропроводностью и электрохимической активностью. Помимо этого, материал электрода должен обладать близкими с электролитом значениями термического расширения, сохраняя при этом инертность относительно электролита и газовой фазы при рабочих температурах. В случае конструкции с пленочным электролитом поверхность несущего электрода должна быть достаточно ровной после спекания, а также механически и термически прочной. Пористость анода может достигать 20-40% для полного обеспечения транспорта активного компонента из газовой фазы к трехфазной границе газ-электрод-электролит.

Достижение указанных требований возможно в случае использования композиционных материалов на основе керамического электролита и металла. Керамическая составляющая позволяет уменьшить рассогласование термического расширения, расширить зону трехфазной границы, улучшить контакт электрода и электролита. Металлический компонент композиции обеспечивает наличие высокой электронной проводимости. Пористость несущего электрода определяется размерами частиц порошков-прекурсоров и условиями спекания композиционных материалов.

Целью данной работы является исследование микроструктуры и физико-химических свойств несущих композиционных анодных материалов на основе никеля и протонного электролита $La_{0.95}Sr_{0.05}ScO_{3-\delta}$ (LSS5).

Композиционные материалы синтезировали в две стадии: на первой получали однофазные порошки твердого электролита твердофазным методом (LSS5-S) и методом соосаждения (LSS5-C). На второй стадии порошок электролита и оксид никеля, взятых в таких пропорциях, чтобы соотношения

фаз после восстановления равнялось 1/1, гомогенизировали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 1 часа. Полученные порошки прессовали в виде таблеток или параллелепипедов и спекали на воздухе при 1400, 1450 и 1500°C. Восстановительный отжиг полученных составов проводили в увлажненном водороде (3% H₂O) при температуре 900°C. Фазовый состав полученных композитных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа до и после восстановления (рисунок 1). Показано, что все образцы содержат две фазы в окислительных и восстановительных условиях.

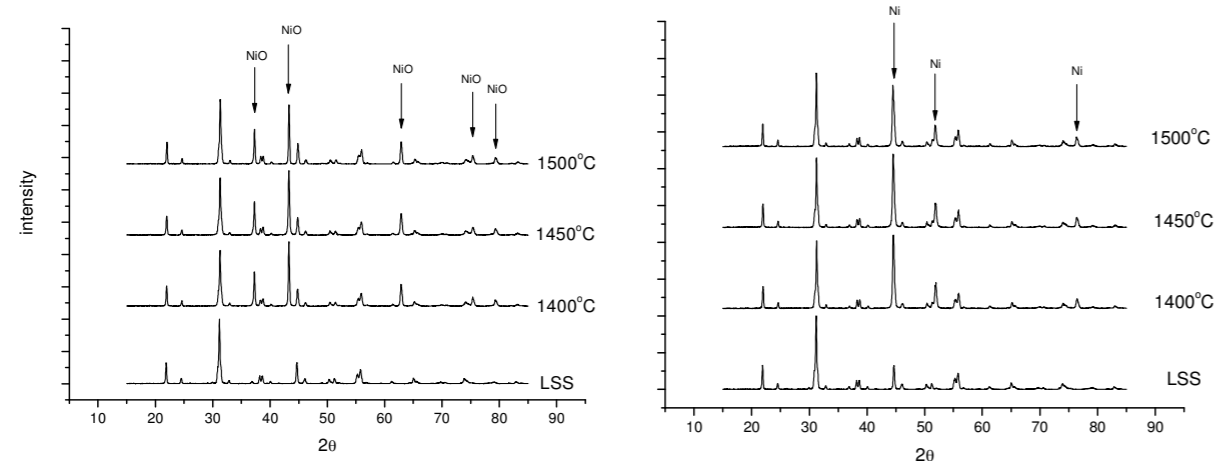


Рисунок 1. Рентгенограммы композитов до восстановления NiO/LSS5 и после Ni/LSS5.

В ходе исследований установлены зависимости относительной плотности и коэффициента газопроницаемости исходных и восстановленных образцов от температуры спекания и метода синтеза электролита (рисунок 2), а также исследована микроструктура поверхности и поперечного сечения композитов в зависимости от температуры синтеза методом растровой электронной микроскопии (рисунок 3). При помощи оригинальной методики анализа РЭМ-изображений шлифов поперечного сечения получены количественных характеристики микроструктуры: пористость, распределение частиц по размерам, протяженность трехфазной границы.

На образцах с различной предысторией измерены кривые термического расширения в различных атмосферах и химического расширения в зависимости от парциального давления кислорода, изучены температурные зависимости проводимости материалов в восстановительной атмосфере. Проведено обсуждение зависимости термического и химического расширения, а также электропроводности от пористости композитов. На основании полученных данных выбраны оптимальные параметры синтеза анодных подложек.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы проводилась с

использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

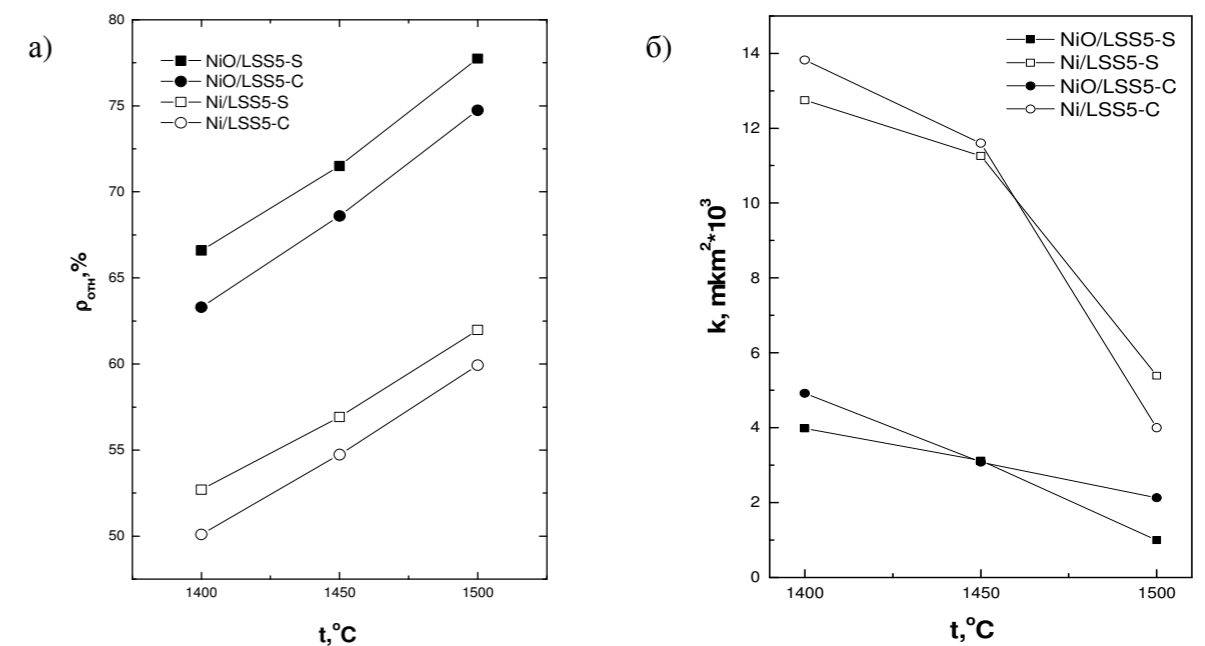


Рисунок 2. Зависимость относительной плотности (а) и газопроницаемости (б) композитных анодов от температуры синтеза до и после восстановления.

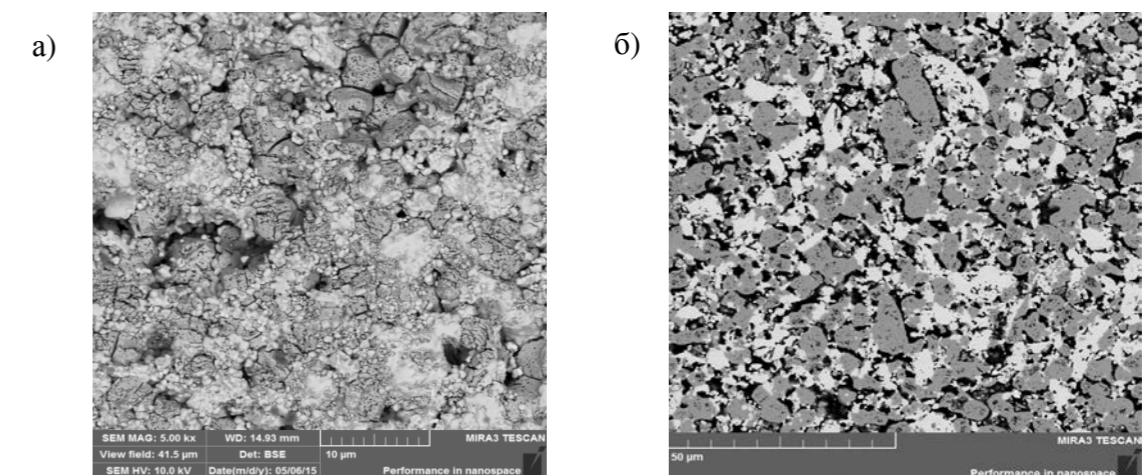


Рисунок 3. Микроструктура поверхности Ni/LSS5 (а) и поперечного сечения NiO/LSS5 (б), спеченных при 1400 °С.

ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ

Н.А. Кочетова*, И.В. Алябышева, Е.С. Матвеев, И.Е. Анимица
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
*e-mail: Nadezhda.Kochetova@urfu.ru

Создание материалов на основе сложнооксидных протонных электролитов с требуемыми для практического использования характеристиками (высоким уровнем протонной проводимости в среднем интервале температур, химической устойчивостью, подходящими термомеханическими свойствами) остается одной из актуальных задач химического материаловедения. Исследования ведутся как в направлении поиска новых протонпроводящих оксидных матриц, так и по пути модифицирования уже известных протонных проводников с целью улучшения их свойств. Одним из способов такого модифицирования является создание композиционных материалов – так называемый метод гетерогенного допирования. Действительно, введение гетерогенной высокодисперсной добавки в ряде случаев позволяет существенно влиять на характеристики электролитов, прежде всего, транспортные. Метод широко и успешно опробован для кислых солей, относящихся к классу низкотемпературных протонных проводников, а для сложнооксидных электролитов изучен в меньшей степени, что связано со сложностью подбора вводимого допанта, который оставался бы химически инертным при высокотемпературных отжигах и при этом хорошо сопрягался с основной матрицей. Для преодоления имеющихся сложностей перспективным является создание композитов на основе эвтектических систем, где оба компонента имеют близкий химический состав и родственные структурные типы.

В настоящей работе в качестве базового сложного оксида для создания композитов был выбран индат бария состава $Ba_2In_2O_5$, который хорошо изучен и описан в литературе как кислородно-ионный (сухая атмосфера, высокие температуры) и протонный (влажная атмосфера, средняя область температур) проводник [1, 2]. Индат бария характеризуется наличием большого количества структурных кислородных вакансий (16.7% от общего количества анионных позиций), что и определяет возможность диссоциативного внедрения воды и появление протонных дефектов. Однако факт того, что при температурах ниже $930^\circ C$ вакансии кислорода упорядочиваются, и происходит переход от структуры дефектного перовскита к структуре браунмиллерита, объясняет низкие значения проводимости данного соединения, в том числе протонной, и невозможность его практического использования. С целью улучшения свойств индата бария в качестве гетерогенных допантов были выбраны оксидные фазы Ba_2InMO_6 ($M=Nb, Ta$), также относящиеся к структурному типу перовскита, но имеющие комплектную подрешетку кислорода. В квазибинарных оксидных системах $Ba_2In_2O_5-Ba_2InMO_6$ ($M=Nb, Ta$) областей гомогенности не обнаружено, то есть системы являются эвтектическими. В ходе исследований

нами были уточнены температуры эвтектик, которые составили для $Ba_2In_2O_5-Ba_2InNbO_6$ $1355^\circ C$, для $Ba_2In_2O_5-Ba_2InTaO_6$ $1397^\circ C$.

Было установлено, что оптимальным способом приготовления композитов $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InMO_6$ является метод *in situ* при одновременном твердофазном синтезе компонентов из исходных карбоната бария и оксидов металлов с верхней температурой отжига компактированных образцов $1400^\circ C$, что выше температуры эвтектики.

Рентгенофазовый анализ (D8 Advance, Bruker, Германия) показал, что полученные образцы, действительно, содержат две фазы: $Ba_2In_2O_5$ и Ba_2InMO_6 . При этом после обработки на $1400^\circ C$ для композитов с содержанием допанта ≥ 20 мол. % структура индата бария описывается тетрагональной симметрией, соответствующей высокотемпературной разупорядоченной модификации. Уточненные параметры элементарной ячейки для основной фазы образца $0.8Ba_2In_2O_5 \cdot 0.2Ba_2InNbO_6$ таковы: $a=5.951(4) \text{ \AA}$, $c=16.813(9) \text{ \AA}$, пр.гр. *I4cm*.

Результаты электронной микроскопии (AURIGA CrossBeam, Carl Zeiss NTS, Германия), а также данные энергодисперсионного рентгеновского анализа показали, что в образцах, обработанных ниже температуры эвтектики, видны большие округлые зерна индата бария и более мелкие неправильной формы частицы, относящиеся к фазе Ba_2InMO_6 . Образцы, обработанные на $1400^\circ C$, имеют более сложную морфологию. С ростом содержания гетерогенной добавки размер зерен основной фазы уменьшается, при этом на их поверхности формируется частично аморфизованный слой, вероятно, образующийся в ходе кристаллизации эвтектики. Для образцов с 20–30 мол. % добавки данный слой полностью покрывает зерна индата бария. Можно полагать, что именно в связи с уменьшением размера зерен происходит стабилизация разупорядоченной модификации структуры $Ba_2In_2O_5$ [3].

Термогравиметрические исследования (Pyris 1 TGA, PerkinElmer, США) показали, что композиционные образцы сохраняют способность к обратимому взаимодействию с парами воды, количество интеркалируемой воды пропорционально содержанию в образцах некомплектной по кислородной подрешетке фазы $Ba_2In_2O_5$. Отметим, что номинально комплектные сложные оксиды Ba_2InMO_6 способны поглощать лишь малые количества воды (~ 0.02 моль на формульную единицу), благодаря присутствию вакансий кислорода, обусловленных незначительным изменением стехиометрии при синтезе [4].

Особая микроструктура образцов определяет изменение их электрических характеристик. Измерения электропроводности были проведены комплексно при широком варьировании температуры парциальных давлений кислорода и паров воды (Z-1000P, ООО «Элинс», Россия, $f=1-10^6$ Гц). Было показано, что величина общей электропроводности как в сухой ($p_{H_2O}=3 \times 10^{-5}$ атм), так и во влажной ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм) атмосферах в ряду композиционных составов меняется немонотонно: сначала существенно возрастает, значимо превышая электропроводность входящих в их состав фаз, достигает максимальных значений для составов с 20–30 мол. % добавки, а затем снижается (рисунок а).

Можно полагать, что причина наблюдаемого композиционного эффекта заключается, с одной стороны, в стабилизации разупорядоченной модификации фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, а с другой стороны, в формировании частично аморфизованных слоев с высокой концентрацией дефектов, которые обеспечивают быстрый ионный транспорт.

Отметим также, что проводимость композиционных образцов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ выше по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InTaO}_6$, что, возможно, объясняется тем, что фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ является более проводящей, чем $\text{Ba}_2\text{InTaO}_6$ [4].

Наиболее проводящие композиционные образцы с 20–30 мол. % добавки были изучены более детально. Было показано, что они являются ионными проводниками во всей исследуемой области температур, в сухой атмосфере перенос осуществляется ионами кислорода, во влажной атмосфере появляется вклад протонной проводимости. Ниже 500°C можно говорить о доминирующем протонном переносе, число переноса протонов превышает 80% (рисунок б).

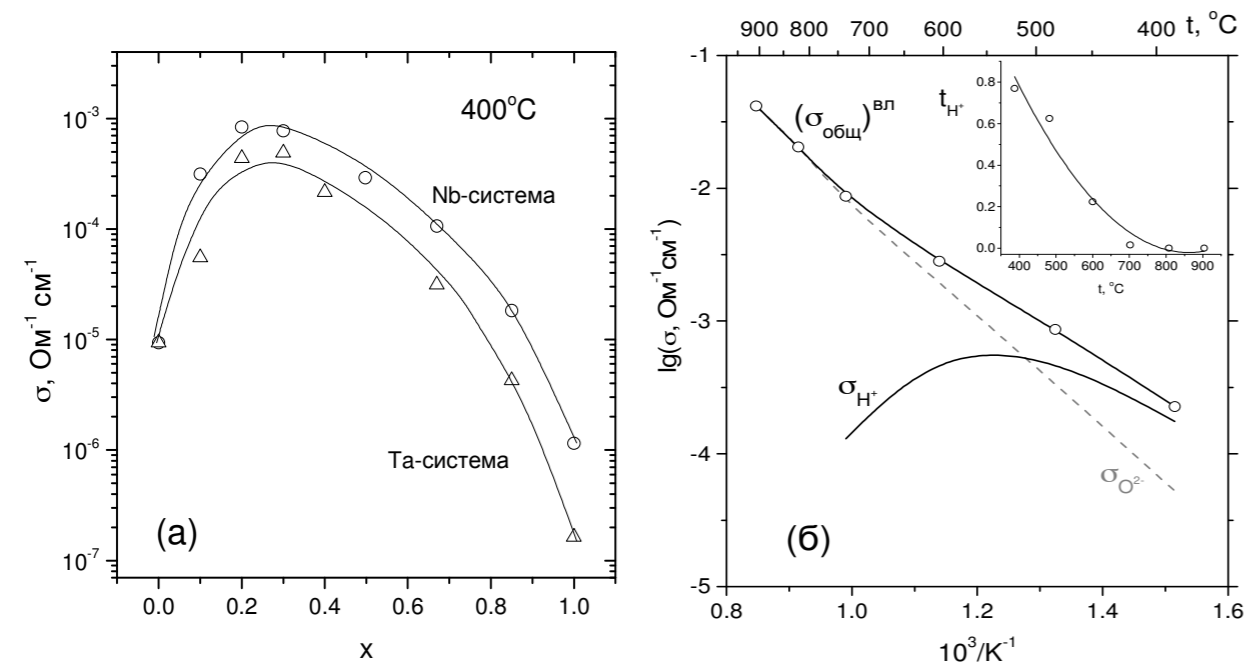


Рисунок. Зависимость электропроводности от состава композитов во влажной атмосфере (а); температурные зависимости общей и парциальных проводимостей образца $0.8\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot 0.2\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ во влажной атмосфере, на врезке – зависимость расчетных чисел переноса протонов (б).

Для наиболее проводящих составов были также получены изотермические зависимости массы образцов при стадийном изменении парциального давления паров воды в интервале $3 \times 10^{-5} \dots 2 \times 10^{-2}$ атм, что позволило вычислить концентрации протонных дефектов. Было показано, что зависимости концентраций протонных дефектов от парциального давления паров воды в логарифмических координатах носят линейный характер с тангенсом угла наклона $\sim 1/3$, что является типичным для сложных оксидов со структурным разупорядочением. В аналогичных условиях проводили измерения значений электропроводности, что в комбинации с гравиметрическими данными

позволили провести оценочные расчеты подвижностей протонных дефектов. Было показано, что подвижность линейно изменяется с температурой, энергия активации составляет ~ 0.5 эВ. При повышении концентрации протонных дефектов, их подвижность незначительно снижается.

Отметим, что зависимости электропроводности составов с 20–30 мол. % добавки в области $400\text{--}500^\circ\text{C}$ носят линейный характер. При длительной многодневной выдержке на этих температурах и периодическом изменении pH_2O электрические характеристики композиционных образцов остаются стабильными, наблюдается хорошая обратимость значений электропроводности при увеличении/уменьшении pH_2O и относительно малые времена отклика, что показывает потенциальную перспективность применения композитов как функциональных материалов в датчиках влажности резистивного типа.

Также была изучена химическая устойчивость образцов к атмосфере, содержащей влажный углекислый газ. Известно, что индат бария $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ крайне неустойчив к CO_2 , начинает деградировать практически сразу, переходя в конечном итоге в BaCO_3 и In_2O_3 [2]. Фазы Ba_2InMO_6 , как было показано, устойчивы к углекислому газу в условиях многочасового эксперимента. Композиты $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ деградируют во влажном CO_2 , но существенно медленнее, чем индат бария, вероятно из-за присутствия фазы Ba_2InMO_6 , что придает им большую кинетическую стабильность к указанным условиям.

Таким образом, можно заключить, что для сложнооксидных протонных проводников метод создания композитов на основе эвтектических систем, где вторым компонентом выступает оксидная фаза, близкая по составу к базовой, действительно, является перспективным, позволяющим существенно улучшить, как электрические свойства, так и химическую стабильность материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00285 мол_а.

Список литературы

1. Zhang G.B, Smyth D.M. // Solid State Ionics. 1995. V. 82. P. 153–160.
2. Zhang G.B., Smyth D.M. // Solid State Ionics 1995. V. 82. P. 161–172.
3. Rey J.F.Q., Ferreira F.F., Muccillo E.N.S. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1029–1031.
4. Кочетова Н.А., Алябышева И.В., Матвеев Е.С., Анимца И.Е. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 6. С. 739–745.

ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СИСТЕМУ ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ – ГАЗОВАЯ ФАЗА

С.А. Красиков², Б. Т. Утелбаев¹, Э.Н. Сулейменов^{1*}

¹Казахстанско-Британский Технический Университет, Алматы, Казахстан

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: metallaim@mail.ru

Ранее нами были опубликованы материалы [1, 2 и др.], содержащие экспериментальные результаты по изучению химических реакций между компонентами газовой фазы и оксидным расплавом под влиянием нестационарного электрического тока (меандр) с частотой 50 импульсов в минуту. Использовался расплав синтетического шлака следующего состава, %: 41.44 SiO₂, 10.48 Al₂O₃, 13.62 FeO, 3.42 Fe₂O₃, 32.37 CaO; невязка анализа +1,65; температура плавления 1200°C. Измерительная ячейка помещалась в алундовую трубу, где создавалась газовая атмосфера необходимого состава. Равновесие между жидким шлаком и газовой фазой достигалось за 20-30 минут работы циркуляционного насоса, включенного последовательно с компенсационной емкостью (резиновой сферой). Система циркуляции трижды промывалась инертным газом (аргон, гелий). Величина «рабочего» тока в системе для данного типа шлака составляла 180 мА. После стабилизации заданной температуры при 1250 °С включали циркуляционный насос и прокачивали газ над расплавом в течение 30 минут. Затем насос выключали и на электроды подавалась разность потенциалов величиной 75, 110 и более вольт. После замера тока в течение 15-20 сек напряжение между электродами отключали и снова включали циркуляционный насос. Прокачка производилась циклами с продолжительностью 5, 10, 15 и 20 мин. После каждого цикла производился замер тока в течение 20 сек. Фиксировался стартовый ток и ток через 5, 10, 15 и 20 сек. Практически во всех опытах наблюдалось снижение давления в системе циркуляции, иногда компенсационная резиновая камера сильно сжималась, и замерить состав компонентов газа не представлялось возможным. Для нескольких опытов было установлено количество поглощенного расплавом газа, которое колебалось от 800 до 1200 см³.

Было выявлено: изменение величины электрического тока, проходящего через оксидный расплав (таблица 1), изменение напряжения при протекании химической реакции между расплавом и различными компонентами газовой фазы; возможность поглощения газа расплавами в значительном количестве (1200 см³ на 25.49 г расплава). Даже визуально наблюдалось необычное разнообразие химических реакций, протекающих в системе газ - оксидный расплав под влиянием нестационарного электрического тока (рисунки 1 и 2). Из рисунка 1 видно, что при измерении электропроводности шлака (одноразовое включение тока, состав газовой фазы - аргон) поверхность остывшего расплава (образец 1) гладкая и имеет стеклянный блеск. Поверхности образцов шлака после обработки газовой фазой различного состава имели волнообразную

структуру: образец 2 (газовая фаза - CO) и образец 4 (газовая фаза CO\CO₂ в соотношении 50:50) и окраску не характерную для остывшего шлака (образец 3, газовая фаза - CO₂) или имели поверхность с металлическим блеском (рисунок 2, средняя лодочка, газовая фаза - аргон). Наличие волнообразной структуры возможно объясняется изменением силы тока, проходящего через расплав. В частности, изменение силы тока может вызывать трибоэлектрические эффекты при движении твердых включений по поверхности расплава [3]. Изменение окраски поверхности остывшего расплава (образец 3, рисунок 1) происходило следующим образом. После опыта поверхность извлеченной лодочки была окрашена в нежно-розовый цвет. Под воздействием прямых солнечных лучей цвет изменился на буро-коричневый. Такая фотохимическая реакция характерна для разложения девятикарбонила никеля с образованием оксида железа.

Таблица 1. Сила тока проходящего через расплав (газовая фаза CO₂).

Характеристики тока по времени	Время циркуляции газа, мин				
	30	5	10	15	20
I _{старт} , mA	100	75	75	75	70
I _{5 сек} , mA	110	75	65	65	60
I _{10 сек} , mA	100	80	80	80	80
I _{15 сек} , mA	135	125	100	90	90
I _{20 сек} , mA	270	195	215	215	215
V, вольт при включении тока	75.0	74.0	74.0	73.0	73.0

Окраска стального цвета (рисунок 2, средняя лодочка) появилась на поверхности шлака после обработки расплава аргоном,



Рисунок 1. Вид поверхности шлака после обработки расплава газовой фазой различного состава.

В некоторых экспериментах на поверхности шлака на границе алунд - шлак обнаружены (рисунок 3) игольчатые кристаллы, образование которых наблюдалось только на этой границе. Мы пришли к выводу, что такая

кристаллизация в первую очередь вызвана прохождением электрического тока по границе раздела фаз жидкость - твердое. Это согласуется с данными работы М. Фарадея, где поясняется влияние тока [4] на макросистемы.



Рисунок 2. Вид поверхности шлака после обработки расплава аргоном (средняя лодочка).



Рисунок 3. Игольчатые кристаллы на границе алунд - шлак после обработки шлака газовой фазой.

При анализе микроструктуры шлаков выявлена полная аналогия в поведении макросистемы и микросистемы при обработке расплава компонентами газовой фазы нестационарным электрическим током. На рисунке 4 показано образование игольчатых кристаллов шлака на границе алунд - шлак при одноразовом включении электрического тока. При многократном включении электрического тока картина (рисунок 5) образования игольчатых кристаллов была более рельефной.

Очевидно, что обработка расплава компонентами газовой фазы изменяет его макроструктуру. Температура плавления вновь образованных компонентов превышает 1250 °С. Применение электрического тока может промотировать такие химические реакции, которые считаются маловероятными. При этом деление компонентов газовой фазы на газы – окислители и газы – восстановители становится весьма условным. При организации электрохимических процессов необходимо учитывать, что стабильная подача электрического тока может привести систему в квазиравновесное состояние, которое будет тормозить дальнейшее развитие химической реакции, а непосредственно химическая реакция может по ходу процесса генерировать электрический ток, который в отдельных случаях будет изменять ход технологического процесса.

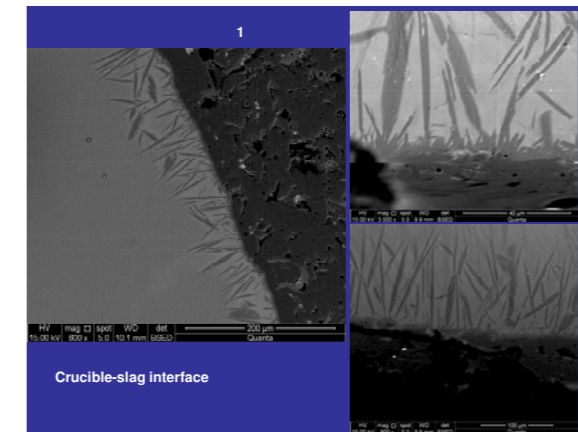


Рисунок 4. Кристаллизация шлака на границе алунд - шлак (образец 1, рисунок 1).

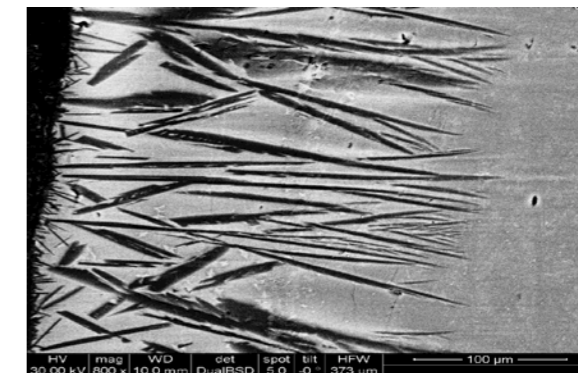


Рисунок 5. Кристаллизация шлака на границе алунд - шлак (образец 2, рисунок 1).

Авторы благодарят руководство Индийского Института Наук (Бангалор, Республика Индия), руководство Департамента технологии материалов и лично профессора К. Chattohadhyay за предоставленную возможность вести исследования продуктов реакции газовой фазы и расплава на исследовательской базе Индийского Института Наук.

Список литературы

1. Паничкин А.В., Сулейменов Э.Н. // Физико-химическая механика материалов. 2008. № 7. С.71-75.
2. Utelbayev B.T., Myrzakhanov Maxat, Markaev Yergali, Suleimenov E.N. // Proceedings of 47th International October Conference on Mining and Metallurgy: 2015, 04 – 06 October, Bor Lake, Bor, Serbia, P. 213.
3. Утелбаев Б.Т., Мырзаханов М.М., Сулейменов Э.Н. // Science and world. 2015. Vol. I. № 5 (21). P. 125 – 129.
4. Фарадей М. Силы материи и их взаимоотношения. М.: ГАИЗ, 1940.

**СМЕШАННАЯ ЭЛЕКТРОННО-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТИТАНАТАХ
ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА,
ДОПИРОВАННЫХ Sc, In, Mg, Zn**

А.Г. Краснов¹, И.В. Пийр¹, Н.А. Секушин¹, М.М. Пискайкина²

¹Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

²Ухтинский государственный технический университет, Ухта, Россия

*e-mail: alexey-krasnov@rambler.ru

Смешанные титанаты висмута интересны из-за возможности разнообразия их состава и получаемых полезных свойств. Допирование в $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ элементами с меньшими ионными радиусами позволяет создавать новые соединения с устойчивой структурой пирохлора в широком диапазоне температур вплоть до температуры плавления.

Допированные титанаты висмута со структурой типа пирохлора общего состава $\text{Bi}_{1.6}\text{M}_x\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$, ($\text{M} = \text{Sc}, \text{In}, \text{Mg}, \text{Zn}$) были получены ранее с помощью твердофазной реакции (допанты Sc, In) и методом сжигания нитрат-органических прекурсоров (допанты Mg, Zn). Выполнена аттестация образцов комплексом физико-химических методов, показано предпочтительное распределение допантов в позиции висмута на основе результатов рентгеноструктурного исследования, измерений пикнометрической плотности [1-3].

Электрофизические свойства исследовали с помощью измерителя иммитанса E7-28 и импедансметра Z-1000P (Elins) в диапазоне частот 1–10⁶ Гц. В качестве электродов использовали серебро, которое было нанесено на торцы таблеток (плотность выше 90%) методом вжигания. В таблице 1 представлены электрофизические характеристики образцов при частоте 1 кГц.

Таблица. Электрофизические свойства Sc-, In-, Mg-, Zn-допированных титанатов висмута.

Соединение	$\sigma_{\gamma\delta}$, См/см (200 °С)	$\sigma_{\gamma\delta}$, См/см (750 °С)	E_a , эВ
$\text{Bi}_{1.6}\text{Sc}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$	1.36
$\text{Bi}_{1.6}\text{In}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$6.5 \cdot 10^{-10}$	$5.9 \cdot 10^{-5}$	1.47
$\text{Bi}_{1.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$2.5 \cdot 10^{-9}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	0.86
$\text{Bi}_{1.6}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_2\text{O}_{7-\delta}$	$5.6 \cdot 10^{-9}$	$6.3 \cdot 10^{-4}$	0.75

В интервале $P(\text{O}_2)=0,21-1$ атм среднее значение суммы ионных чисел переноса составляет 0.5 при 500 °С. Энергия активации проводимости в этом диапазоне температур соответствует энергии активации, необходимой для реализации кислородной проводимости по прыжковому механизму.

Для допированных титанатов висмута в ходе анализа частотных зависимостей действительной компоненты диэлектрической константы и тангенса угла диэлектрических потерь высокотемпературный поляризационный

процесс: при частотах налагаемого поля $f < 1$ кГц на зависимостях $\epsilon'(f)$ и $\text{tg}\delta(f)$ наблюдается сильная дисперсия, связанная с проводимостью прыжкового типа.

В работе на основе данных импеданс-спектроскопии выполнен детальный анализ релаксационного процесса, наблюдаемого в допированных титанатах висмута со структурой типа пирохлора. Приводится сопоставление результатов изучения электрофизических свойств с данными изотопного обмена кислорода на ряде образцов. Делается вывод о наличии кислородно-ионного транспорта в допированных пирохлорах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-09173 и 16-33-00153 мол_а.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Список литературы

1. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пийр И.В. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 2. С. 177–184.
2. Краснов А.Г., Пискайкина М.М., Пийр И.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. № 5 (24). С. 687–692.
3. Krasnov A.G., Piir I.V., Koroleva M.S., Sekushin N.A., Ryabkov Y.I., Piskaykina M.M., Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Pelipenko V.V., Ereemeev N.F. // Solid state ionics. 2017. V. 302. P. 118–125.

АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ

В.Г. Кременецкий*, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kreme_vg@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время квантовохимические исследования механизма переноса электрона в солевых расплавах на основе прямого расчета переходного состояния сталкиваются с практически непреодолимыми вычислительными сложностями. Как показывает наш опыт, минимально необходимый состав модельной системы должен содержать помимо электроактивного комплекса не менее 18 молекул электролита типа MX (M – щелочной металл; X – F , Cl) либо 12 молекул типа MX_2 (M – щелочноземельный металл).

Но даже для таких систем прямой поиск переходного состояния требует нереально больших вычислительных затрат. Между тем, имеется подход, позволяющий на качественном уровне дать более детальную оценку возможности электрохимического переноса электрона в том или ином переходном состоянии. Речь идет об использовании метода граничных орбиталей (ГО) [1]. Традиционно этот метод применяется для оценки реакционной способности частиц, но ничто не мешает использовать его и для указанной выше цели. В данной работе некоторые возможности метода ГО иллюстрируются на основе анализа модельной системы $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$. При этом следует учитывать возможность смешивания близко лежащих приграничных молекулярных орбиталей (МО), не ограничиваясь рассмотрением собственно граничных МО, а именно, верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (НСМО).

В работе не ставится задача систематического анализа всей совокупности возможных вариантов переходного состояния, приведен лишь ряд характерных примеров, позволяющих иллюстрировать возможности метода ГО, в том числе рассмотрен вариант деформации, который представляется наиболее достоверным на основе наших расчетов.

Поскольку нас интересует состояние системы вблизи поверхности электрода, то с этой целью с одной стороны системы формировалась плоская граница, состоящая в общей сложности из 12-16 катионов магния и анионов хлора, непосредственно возле нее находился комплекс ниобия $[\text{NbF}_7]^{2-}$ в окружении остальных ионов электролита. На все системы такого рода накладывалось электрическое поле напряженностью 10^9 В/м, имитирующее поле катода.

Возможность переноса электрона с катода в нашу систему определяется характером НСМО и близко лежащих к ней соседних СМО. Поскольку экспериментальные данные по стандартным константам скорости переноса

заряда k_s [2] указывают на мостиковый характер переноса заряда, это означает, что волновая функция НСМО (и близко лежащих к ней СМО) должна быть делокализована между граничными катионами и комплексом. В этом случае возможен перенос заряда на комплекс по мостиковому механизму. Кроме того, следует отметить линейный характер этой зависимости, т.е. влияние природы катиона электролита на величину k_s не имеет активационного характера

Кратко перечислим основные результаты. В исходном состоянии системы характер близко расположенных СМО, как и ожидалось, не допускает возможности переноса электрона. Группа указанных СМО локализована на комплексе, а это означает, что в данном состоянии перенос электрона на ниобий может протекать только по Nb-F-связям через фтор-лиганды комплекса. Но комплекс отделен от поверхности электрода внешнесферными катионами магния, которые блокируют доступ лигандов к поверхности катода. В результате перенос электрона в таких структурах невозможен.

Казалось бы, весьма вероятным является перенос электрона в переходном состоянии, имеющем промежуточные геометрические параметры между исходной и конечной структурами. Обычно такой вариант иллюстрируется в литературе пересечением двух парабол с точкой пересечения, лежащей между минимумами парабол. Однако расчеты свидетельствуют о том, что данное предположение неверно. Во всем интервале геометрических параметров между исходной и конечной структурами характер НСМО и близлежащих СМО остается таким же, как у исходной структуры.

Варианты деформации структуры комплекса, когда часть связей Nb-F сокращается, а часть удлиняется, также не приводят к принципиальному изменению соотношения энергий СМО разного типа: орбитали с существенным вкладом от граничных ионов расположены намного выше НСМО и, следовательно, перенос электрона по мостиковому механизму на такие структуры невозможен.

Наиболее перспективным в наших исследованиях данной системы оказались структуры, у которых длины связей Nb-F были подвергнуты сжатию. Величина сжатия варьировалась от 0.04 до 0.1 Å. Помимо этого параметра в расчетах также варьировалась величина сдвига граничных анионов хлора относительно граничных катионов.

Оказалось, что переходное состояние с длинами связей Nb-F, сжатыми на 0.04 Å при величине сдвига 0.2 Å, дает энергию активации $E_{\text{акт}}$, близкую к экспериментальной: 14 кДж/моль в расчете и 17 кДж/моль в эксперименте. При этом следует учитывать, что измерение величин k_s производится в смешанном диффузионно-кинетическом режиме и вследствие влияния энергии активации диффузии на суммарную величину $E_{\text{акт}}$ экспериментальное значение должно превышать энергию активации переноса заряда.

На данном этапе анализ механизма переноса заряда не заканчивается. Далее необходимо проверить, допускает ли тип ВЗМО системы *после переноса электрона* локализацию дополнительного электрона на комплексе в процессе релаксации комплекса при его диффузии в глубину системы.

Наши данные показывают, что это возможно не всегда. Например, при сжатии 0.1 \AA волновая функция ВЗМО преимущественно локализована на граничных ионах, то есть, вероятность захвата электрона комплексом здесь мала. Из подобного "тупикового" состояния система может либо вернуться обратно после возвращения электрона на катод, либо дожидаться подходящего изменения структуры, которое увеличит вероятность переноса электрона с граничных ионов на комплекс. Данный случай иллюстрирует вариант квантостатистического (постадийного) переноса электрона (в терминологии Догондзе, Кузнецова [3, с. 168]).

В вышеупомянутой системе с сжатием 0.04 \AA ВЗМО делокализована между граничными ионами и комплексом. Следовательно, в момент, когда комплекс начнет диффундировать в глубину системы, существует большая вероятность захвата им электрона. Такой вариант мостикового переноса электрона получил название квантоводинамического [3].

На основании полученных данных картина представляется следующей. После диффузии к поверхности электрода комплекс находится в ожидании подходящего изменения структуры близлежащих граничных ионов (лимитирующая стадия), а затем – в процессе колебания связей Nb-F – происходит перенос электрона на граничные ионы и далее на комплекс. "Электроактивным" в этом процессе является полносимметричное колебание комплекса.

В рамках этой схемы переноса электрона безактивационный характер имеет т. н. электронный фактор, влияющий, в частности, на трансмиссионный коэффициент [3]). В нашем случае электронный фактор определяется перекрытием электронных орбиталей поверхностных атомов катода и граничных катионов. В ряду Mg-Ca-Sr-Ba все меньшая доля электронной плотности НСМО оказывается в области перекрытия, поскольку размер НСМО растет в этом ряду вследствие увеличения размера ионов, а электронная плотность, соответственно, уменьшается. Это должно приводить к убыванию скорости переноса электрона в указанном ряду. Поскольку данный фактор является безактивационным, этим может объясняться близкая к линейной зависимость величины k_s от размера катиона электролита.

Высокая эффективность метода ГО, возможность представления состояния орбиталей в наглядной форме, информация о соотношении энергий МО – все это позволяет рекомендовать метод в качестве инструмента верификации гипотез, касающихся механизма переноса электрона в солевых расплавах.

Список литературы

1. Fukui K., Yonezawa T., Shingu H. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. P. 722.
2. Попова А.В., Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. // Тезисы докладов IV Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств». СПб.: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016, С. 171-172.

3. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. "КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ". Т. 5. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978.

МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ Ti(IV)/Ti(III): ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ

В.Г. Кременецкий*, Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kreme_vg@chemy.kolasc.net.ru

Определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl-KCl)_{экр.}-NaF(10 мас.%)_{-K₂TiF₆} при введении в него катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺), имеющих высокий ионный потенциал. Установлено возрастание значений k_s , которое связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов титана. Зависимость значения k_s для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов, является прямолинейной, а k_s возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния [1].

К настоящему времени достаточно детальное квантовохимическое исследование механизма переноса заряда (ПЗ) в катодном процессе проведено нами только в модельной системе MgTiF₆+12MgCl₂. Однако монотонный характер зависимости k_s от типа катиона электролита M²⁺ и близость энергий активации [1] дают основания полагать, что характер ПЗ во всех системах данного типа остается неизменным.

Особенностью данного исследования является анализ характера граничных и прилегающих к ним молекулярных орбиталей (МО) на всех этапах структурной перестройки. Все расчеты проводились с наложением электрического поля напряженностью 10⁹ В/м и направлением, соответствующим отрицательному заряду катода. Перечислим основные этапы перестройки структуры вблизи поверхности электрода (ПЭ), обеспечивающие перенос электрона с катода на комплекс. На первом этапе для имитации контакта системы с ПЭ с одной стороны модельной системы была сформирована плоская граница, состоящая из ионов электролита MgCl₂.

На основании полученных расчетных данных картина представляется следующей. В отсутствие комплекса [TiF₆]²⁻ граничные анионы хлора смещены относительно граничных катионов магния на 0.3 Å в глубину модельной системы. Появление комплекса приводит к локальному возмущению структуры граничного слоя. Энергетически более выгодным оказывается сдвиг анионов хлора *в сторону, противоположную комплексу*, - вплоть до инверсии взаимного положения граничных ионов магния и хлора. Во всех этих случаях перенос электрона на комплекс оказывается невозможным в силу локализации на комплексе волновых функций (ВФ) группы близко расположенных нижних свободных МО: внешнесферное окружение блокирует доступ комплекса к ПЭ, в результате прямой перенос электрона на комплекс становится невозможным.

Анализ различных вариантов деформации комплекса показал, что геометрические структуры комплекса, промежуточные между исходной и конечной структурами, также не обеспечивают возможности переноса электрона на комплекс. Эти структуры соответствуют растяжению связей Ti-F у исходного комплекса. В то же время небольшое сжатие этих связей изменяет характер одной-двух нижних свободных МО таким образом, что ВФ этих орбиталей становятся делокализованными между комплексом и мостиковым граничным катионом магния. Этим создаются условия для переноса электрона на комплекс по мостиковому типу. Чем больше сдвиг граничных анионов хлора *в сторону комплекса*, тем при меньшем сжатии связей Ti-F, а, следовательно, при меньшей величине энергии активации, может протекать ПЗ с катода на комплекс. Однако с увеличением этого сдвига энергия системы повышается.

Таким образом, ситуация оказывается противоречивой: появление комплекса вблизи граничного слоя стимулирует отход граничных анионов хлора от комплекса, что понижает энергию системы, но делает невозможным перенос электрона на комплекс, в то время как для реализации мостикового ПЗ требуется сдвиг анионов хлора в противоположную, энергетически невыгодную сторону.

Однако, как показали наши расчеты, существует набор переходных состояний, который позволяет удовлетворить указанным противоположным требованиям. Оказалось, что для реализации мостикового ПЗ достаточно смещения к комплексу 3-4 ближайших граничных анионов хлора, а более удаленные анионы при этом сдвигаются в противоположную сторону. Такая деформация границы по-прежнему является энергетически выгодной и одновременно обеспечивает возможность переноса электрона при сжатии связей Ti-F на 0.05-0.06 Å с энергией активации $E_a \sim 18$ кДж/моль, что несколько меньше экспериментальной E_a . Но здесь следует иметь в виду, что константа скорости k_s определяется в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Более высокие значения E_a диффузии влияют на итоговую E_a в сторону ее увеличения по сравнению с E_a ПЗ.

Линейная зависимость k_s от размера катиона M²⁺ в рамках описанной схемы ПЗ может объясняться влиянием параметров ПЗ на трансмиссионный коэффициент [2]. Поскольку площадь перекрытия орбиталей углерода с нижней свободной МО (НСМО) мостикового катиона M²⁺ остается примерно постоянной в ряду M=Mg, Ca, Sr, Ba, а плотность вероятности ВФ НСМО убывает в этом ряду, то соответственно, убывает и вероятность переноса электрона. Влияние этого фактора является безактивационным и может определять линейный характер зависимости k_s от радиуса катионов электролита.

Список литературы

1. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. // Расплавы. 2016 № 6. С. 524-534.
Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика гетерогенных химических реакций в растворах. "КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ". Т. 5. (Итоги науки и техники). М.: ВИНТИ, 1978.

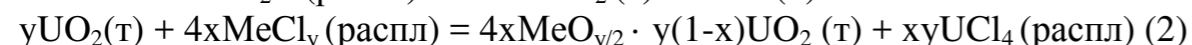
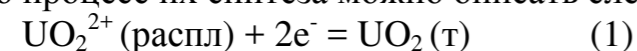
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$ В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ

В.Е. Кротов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihite.uran.ru

Ранее при электролизе расплавов $(NaCl-KCl)_{экр} - UO_2Cl_2$, содержащих $ThCl_4$ и $ZrCl_4$, получены катодные осадки UO_2-ZrO_2 и UO_2-ThO_2 , содержащие до 98 мол. % ZrO_2 и (30 – 50) мол. % ThO_2 соответственно [1-4]. Они образуются в результате одновременного протекания на электроде реакций восстановления ионов UO_2^{2+} до UO_2 и обмена между UO_2 и галогенидами тория и циркония. Упрощенно процесс их синтеза можно описать следующими уравнениями:



Целью настоящей работы является экспериментальная проверка возможности электролитического синтеза многокомпонентных оксидных систем, при одновременном протекании нескольких реакций обмена с участием диоксида урана, и установление некоторых закономерностей процесса. В качестве такой системы была выбрана система $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$.

Катодные осадки получали в гальваностатических условиях в расплаве мол. %: $(NaCl - KCl)_{экр} - UO_2Cl_2$ (4.7) – $ThCl_4$ (1.2) – $ZrCl_4$ (0.3) при $750^\circ C$.

Таблица. Условия электролиза и свойства катодных осадков $UO_2-ThO_2 - ZrO_2$.

№ п.п.	Плотность тока, A/cm^2	Средний состав катодных осадков $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$, мол. %			Параметр решетки кубических фаз, Å	
		UO_2	ThO_2	ZrO_2	Фаза 1	Фаза 2
1	0.14	37,9	16,3	45,8	5,492	5,484
2	0.28	59,6	9,8	30,6	5,482	5,475
3	0.42	70,8	6,2	23,0	5,476	5,460

С увеличением плотности тока электролиза уменьшаются в оксидной фазе концентрации ThO_2 и ZrO_2 , и возрастает содержание UO_2 (рисунок 1). Подобное изменение состава катодных осадков установлено ранее для бинарных систем $UO_2 - ZrO_2$ и $UO_2 - ThO_2$ и связано с увеличением скорости реакции (1) восстановления ионов UO_2^{2+} до диоксида урана.

Концентрация ZrO_2 в катодных осадках $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$ была выше, чем ThO_2 , хотя мольно-долевая концентрация $ThCl_4$ в исходном расплаве в четыре раза превышала концентрацию $ZrCl_4$ (отношение массовых концентраций составляло 7.7). Более высокие значения содержания ZrO_2 в оксидной фазе обусловлены тем, что константа равновесия реакции обмена с участием $ZrCl_4$ примерно в 50 раз больше, чем в случае с $ThCl_4$.

Рентгенофазовым анализом в системе $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$ выявлены две кубические фазы. Их можно видеть также на рисунок 2.

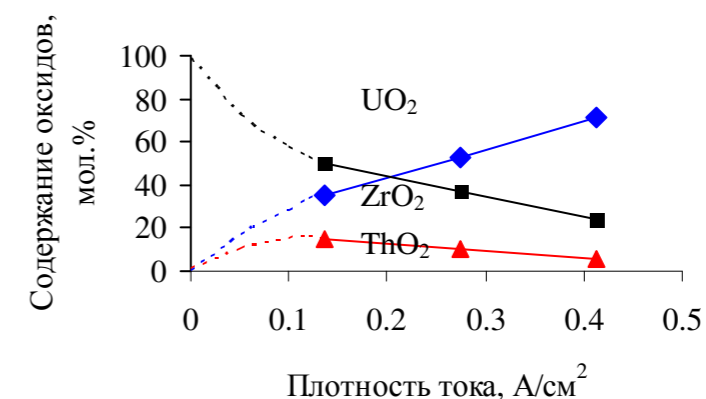


Рисунок 1. Влияние плотности тока на среднее содержание оксидов урана, тория и циркония Zr в катодных осадках $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$, $750^\circ C$, $\tau = 5$ час

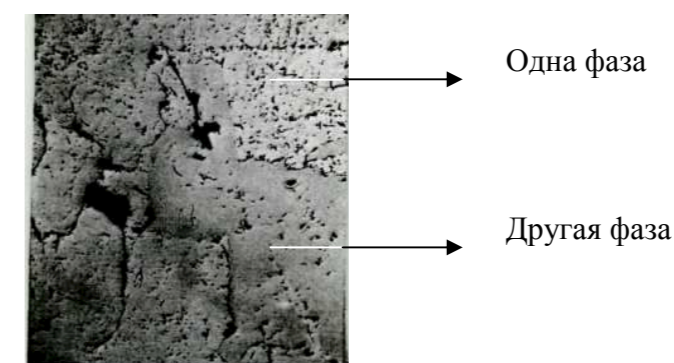


Рисунок 2. Поперечный срез катодного осадка $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$ x 600

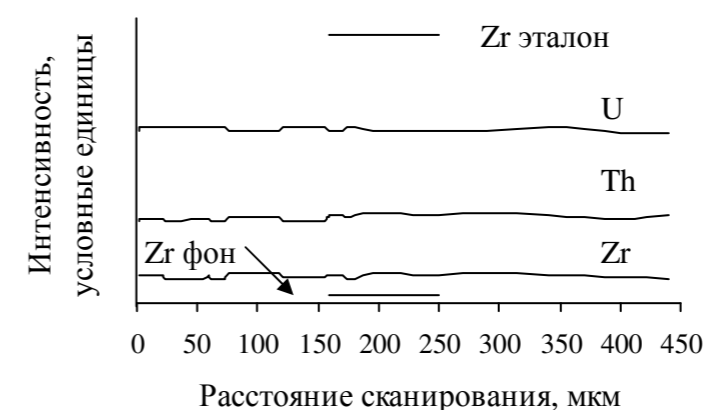


Рисунок 3. Интенсивность излучения элементов U , Th и Zr в кубической фазе катодного осадка $UO_2 - ThO_2 - ZrO_2$.

Микрорентгеноспектральным анализом установлено равномерное распределение компонентов в кубической фазе (рисунок 3).

Таким образом, впервые экспериментально на примере системы UO_2 – ThO_2 – ZrO_2 показана принципиальная возможность электролитического получения многокомпонентных оксидных катодных осадков при одновременном протекании на катоде реакции восстановления ионов UO_2^{2+} до UO_2 и нескольких реакций обмена между UO_2 и галогенидами других элементов.

Список литературы

1. *Krotov V.Ye.* // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 115. P. 28–30.
2. *Krotov V.Ye., Filatov Ye.S.* // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 116. P. 484–489.
3. *Krotov V., Filatov Ye.* // *Electrochimica Acta*. 2014. V. 145C. P. 254–258.
4. *Кротов В.Е., Филатов Е.С.* // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов III Международной научно-практической конференции: С.-Петербург: Изд-во СПбГТУ (ТИ), 2016, С. 188–189.

УДК 539.261:543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУНО-ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

З.Ю. Кубатаев^{*}, М.М. Гафуров¹, К.Ш. Рабаданов¹, М.Б. Атаев¹,
А.М. Амиров¹, М.Г. Какагасанов^{1,2}

¹Аналитический центр коллективного пользования ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

²Институт физики им. Х.И. Амирханова ДНЦ РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: kzu-05@ya.ru

В последнее время наблюдается большой интерес к ионике твердого тела, как одному из наиболее перспективных направлений химии твердого тела. К настоящему времени открыто и изучено множество соединений, обладающих высокой ионной проводимостью, в которых ионный транспорт осуществляется катионами. Однако, несмотря на достигнутые хорошие результаты, большинство известных твердых электролитов обладают низкой проводимостью при комнатной температуре. Таким образом, поиск и синтез новых твердых электролитов остаются актуальными задачами.

Композитные твердые электролиты относятся к новому классу материалов с ионной проводимостью, пригодных для практических применений, поскольку их электрические и механические свойства могут легко контролироваться изменением концентрации диспергированного компонента. Как известно допирование ионных проводников наноразмерными частицами вызывает увеличение ионной проводимости. Это явление привлекло большое внимание, как химиков, так и физиков, с момента публикации работы Лианга в 1973 году [1].

Для изучения структурно-динамических свойств нанокompозитных ионных систем требуется проведение комплексных исследований с привлечением методов рентгенодифракционного анализа (XRD), дифференциального термического анализа (ДТА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Целью настоящей работы является исследование и анализ фазового состава и структурных особенностей нитрата калия KNO_3 в нанокompозитах состава $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$.

В настоящей работе для исследования нанокompозитов был использован: нитрат калия и нанокристаллический оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ («ABCR») с размерами наночастиц 15-25 нм. Синтез исследуемых образцов проводился по стандартной керамической методике [2].

Рентгеновские дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Голландия) с твердотельным детектором PIXcel^{1D}. Кривые ДСК снимались на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона. Спектры КРС чистой соли и нанокompозитов снимались на конфокальном КРС микроскопе Senterra при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм и мощностью 20 мВт. Для разделения сложных

контуров в спектрах КРС на компоненты использовался программный пакет OPUS 6.0 фирма Brukeroptics.

XRD анализ. Вначале был исследован чистый нитрат калия. Полученный на дифрактограмме набор пиков полностью соответствовал пикам KNO_3 -фаза II (база ICDD PDF4+). После чего были измерены два нанокompозита с содержанием Al_2O_3 в 50 mol% ($x = 0.5$) и 70 mol% ($x = 0.7$). На рисунке 1 (а, б) представлены дифрактограммы обоих составов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$.

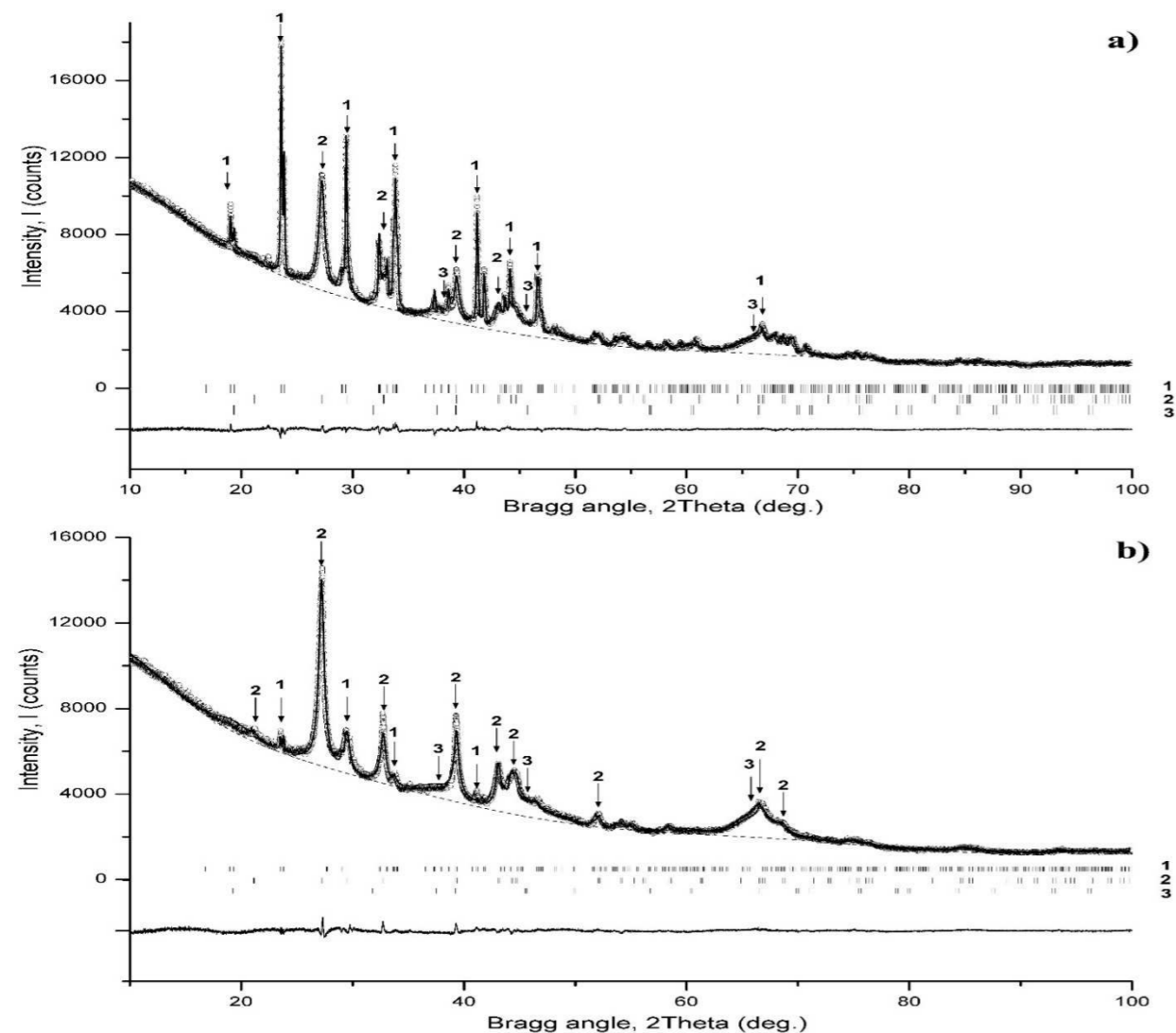


Рисунок 1. Порошковые дифрактограммы нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. а) при $x = 0.5$ и б) при $x = 0.7$ с наложением пиков KNO_3 и Al_2O_3 взятых из базы ICDD PDF4+. 1 - KNO_3 – фаза II; 2 - KNO_3 - фаза III; 3 - Al_2O_3 .

При сравнении дифрактограмм, представленных на рисунке 1 видно, что с увеличением концентрации нанопорошка Al_2O_3 содержание основной фазы KNO_3 (фаза II) значительно уменьшается с 50% до нескольких процентов, при этом наблюдается относительный рост содержания высокотемпературной фазы KNO_3 (фаза III) в составе композита [3].

Термический анализ. На рисунке 2 приводятся кривые ДСК нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Были получены термодинамические

параметры фазовых переходов нитрата калия в композитах. Значения температур и энтальпий фазовых переходов в чистом нитрате калия согласуются с литературными данными [4].

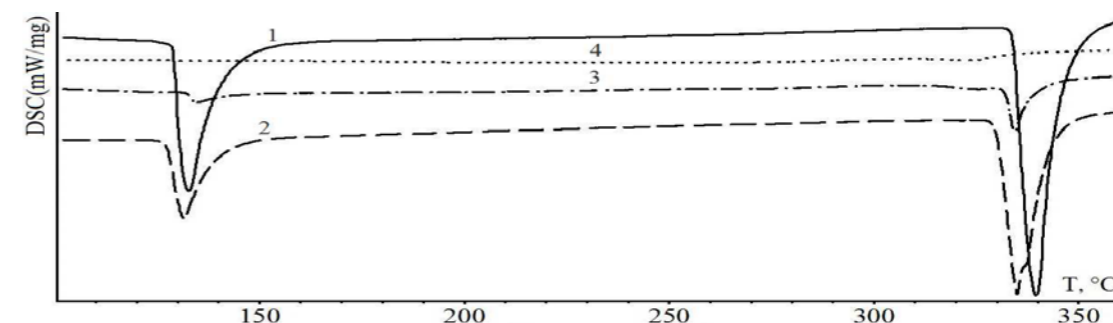


Рисунок 2. Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$, $x = 0$ (1), 0.15 (2), 0.5 (3), 0.7 (4).

Температуры фазовых переходов нитрата калия (включая плавление) практически не изменяется, а соответствующие энтальпии фазовых переходов резко уменьшаются с ростом содержания Al_2O_3 . При $x > 0.7$ на кривых ДСК не наблюдаются тепловые эффекты, указывающие на присутствие в композите кристаллического нитрата калия [5].

Спектроскопия КРС. На рисунке 3 приведены спектры КРС чистого нитрата калия и его композитов с различными концентрациями Al_2O_3 , снятых при комнатной температуре. Из рисунка видно, что полоса $\nu_1(\text{A})$ в спектре КРС чистого нитрата калия, имеет дополнительный компонент со стороны меньших волновых чисел. Низкочастотная компонента $\nu_1(\text{A}) \sim 1052 \text{ cm}^{-1}$ соответствует колебаниям упорядоченных, а высокочастотная компонента $\nu_1(\text{B}) \sim 1054 \text{ cm}^{-1}$ – колебаниям ориентационно-разупорядоченных анионов NO_3^- в кристаллической решетке нитрата калия [6]. При допировании KNO_3 нанопорошком Al_2O_3 до определенных концентраций спектр КРС не испытывает сколь-нибудь заметных изменений. При более высоких концентрациях Al_2O_3 в спектре КРС обнаруживается дополнительная компонента с максимумом при $\nu_1(\text{C}) \sim 1057 \text{ cm}^{-1}$, интенсивность которой возрастает по мере увеличения концентрации Al_2O_3 . Очевидно, что обнаруженная при комнатной температуре дополнительная компонента в спектре КРС связано с появлением в системе еще одной модификации нитрата калия, а именно, высокотемпературной, ромбоэдрической (R3m) фазы III. Мы предполагаем, что Al_2O_3 значительно замедлил скорость фазового перехода в композите, и высокотемпературная фаза III могла быть стабилизирована в композите при комнатной температуре, не претерпевая фазового перехода в основное состояние (фаза II).

В результате рентгенофазового анализа XRD, термического анализа ДСК и спектроскопии КРС показано, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре появляется фаза KNO_3 – фаза III, которая является наноразмерной и достаточно стабильной.

Исходя из приведенных данных, можно предположить, что при высоких концентрациях наноразмерного порошка Al_2O_3 ($x \geq 0.5$) нитрат калия распределяется по поверхности оксида алюминия в виде наноразмерной, высокотемпературной фазы III, и «замораживается» на межфазной границе раздела $\text{KNO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$.

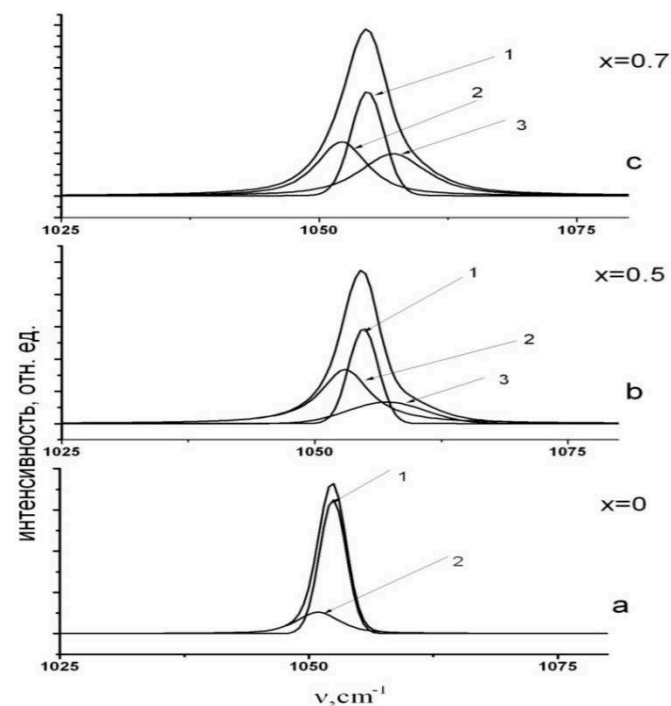


Рисунок 3. Спектры КРС композитов $(1-x)\text{KNO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ в области полностью симметричного валентного колебания нитрат-иона и результаты их разложения на компоненты с частотами 1 - $\nu_1(\text{A}) \sim 1052 \text{ см}^{-1}$; 2 - $\nu_1(\text{B}) \sim 1054 \text{ см}^{-1}$; 3 - $\nu_1(\text{C}) \sim 1057 \text{ см}^{-1}$.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Список литературы

1. Liang C.C. // *Electrochem J. Soc.* 1973. V. 120. P. 1289-1295.
2. Uvarov N.F., Hairetdinov E.F., Skobelev I.V. // *Solid State Ionics.* 1996. V. 557. P. 86-88.
3. Атаев М.Б., Гафуров М.М., Эмиров Р.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // *Физика твердого тела.* 2016. Т. 58. Вып. 12. С. 2336-2339.
4. Парсонидж Н., Стевли Л. *Беспорядок в кристаллах.* Ч. 1. М.: Мир, 1982.
5. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // *Физика твердого тела.* 2016. Т. 58. Вып. 9. С. 1864-1866.
6. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Кубатаев З.Ю., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М. // *Журн. структур. химии.* 2015. Т. 56. С. 457-465.

УДК 544.272

ОГРАНИЧЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ УПРУГИХ ЧАСТИЦ В САМОСОГЛАСОВАННОМ ПОЛЕ – МОДЕЛЬ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Н.А. Кудряшова*

Химико-технологический институт УРФУ, Екатеринбург, Россия.

*e-mail: nakatan@list.ru

В данном исследовании проанализирована модель, созданная на основе известных положений классической физики и раскрывающая первоосновные причины различия между состоянием частиц в твердом веществе и в расплаве (жидкости).

Частицы твердого вещества совершают колебания в потенциальных ямах. Каждая частица перемещается в некотором локальном микрообъеме, «отвоеванном» ею у соседних частиц вследствие теплового движения и столкновений. Соседствующие частицы мешают друг другу достичь максимально возможных смещений от положений равновесия, в которых их скорости были бы равны нулю. Частицы сталкиваются друг с другом, имея некоторые скорости, среднее квадратичное значение которых соответствует температуре вещества. Такое движение можно рассматривать как колебания с ограниченной амплитудой. Примером ограниченных колебаний могут быть колебания сферы между двумя близко расположенными стенками, с которыми сфера абсолютно упруго соударяется.

Электромагнитное поле в конденсированном веществе является совокупностью полей всех его частиц. Суммарное электромагнитное поле является нестационарным, т.к. частицы хаотически двигаются. Но амплитуды движения частиц вещества в конденсированном состоянии много меньше средних расстояний между их центрами, поэтому реальное, меняющееся со временем, «вибрирующее» поле в данной работе заменено некоторым усредненным во времени стационарным полем. Свойства этого поля зависят от особенностей взаимодействия и расположения создающих его молекул, то есть поле является самосогласованным. Таким образом, система из N движущихся частиц заменена одной частицей, перемещающейся в локальном стационарном поле, создаваемом окружающими ее $(N-1)$ частицами. Окружающие молекулы закреплены в своих центрах колебаний (положениях равновесия). Этот способ моделирования взаимодействия частиц использован ранее в работах [1,2].

В одномерной модели центры частиц расположены на одной линии. Координата центра основной частицы меняется от $-x_c$ до $+x_c$, где x_c – усредненная по большому числу частиц амплитуда ограниченных колебаний. Расстояния L между положениями равновесия неподвижных окружающих частиц: $L=d_0+2x_c$, где d_0 – условный диаметр частиц. Положение равновесия основной частицы находится в начале координат (рисунок 2). В некоторый момент времени центр основной частицы смещен от положения равновесия и его координата равна x . Расстояние от центра любой из окружающих частиц до

центра основной частицы: $r_i(x) = |i|L - x (|i|/i)$, где i – индекс частицы из числа окружающих ($-2 \leq i \leq 2$; $i \neq 0$). Потенциальная энергия действия частицы с индексом i на основную частицу рассчитана в соответствии с $n - m$ потенциалом [3].

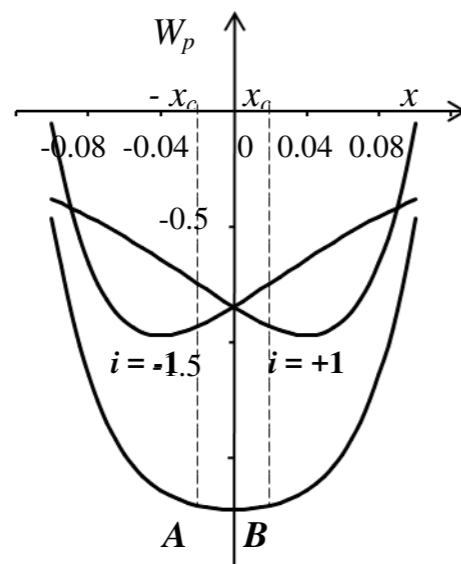


Рисунок 1. Потенциальная энергия основной частицы в поле действия частиц, расположенных слева (-1) и справа ($+1$). Потенциальная энергия в суммарном поле: дуга AB . Параметры расчета: $n=20$; $m=12$; $x_c=0.02$. Числа даны в относительных единицах.

Суммарная потенциальная энергия основной частицы для некоторой координаты x ее центра получена алгебраическим сложением потенциальных энергий ее взаимодействия со всеми учитываемыми окружающими частицами (принцип суперпозиции): $W_{p\Sigma}(x) = \Sigma W_{pi}(x)$. Частицы с индексами ± 3 практически не влияют на суммарную потенциальную энергию, поэтому в расчетах $W_{p\Sigma}(x)$ учтены только частицы с индексами ± 1 и ± 2 .

В процессе расчетов выявлено, что при небольших амплитудах колебаний основной частицы ее локальному электромагнитному полю соответствует структура потенциальной ямы. Координата центра основной частицы меняется от $-x_c$ до $+x_c$, ширина потенциальной ямы, в которой перемещается центр частицы, равна $2x_c$. За пределами дуги AB функция $W_{p\Sigma}(x) = f(x)$ не имеет физического смысла.

Глубина потенциальной ямы $\Delta W_{p\Sigma}$ равна разности значений потенциальных энергий основной частицы в координате x_c и в положении равновесия. При малых амплитудах колебаний увеличение амплитуды (то есть увеличение объема вещества) приводит к увеличению глубины потенциальной ямы. При этом рассчитанная суммарная сила, действующая на каждую молекулу со стороны окружающих частиц, прямо пропорциональна ее смещению от положения равновесия, что соответствует твердому состоянию вещества в пределах упругости. При дальнейшем увеличении амплитуды

колебаний глубина потенциальной ямы уменьшается, геометрическая сумма сил также уменьшается. В этом диапазоне изменения величин модель соответствует пластическому состоянию твердого вещества.

По достижении некоторого значения амплитуды (зависящего от параметров парного потенциала) на дне потенциальной ямы начинает формироваться локальный максимум. Дальнейший рост амплитуды приводит к преобразованию потенциальной ямы в потенциальную «горку». На существование локального максимума обратил внимание еще Я.И. Френкель [1], но он не учел, что ширина потенциальной ямы не должна превышать удвоенной амплитуды колебаний.

Формирование потенциальной «горки» является следствием суммирования энергий взаимодействия основной частицы с каждой из окружающих, а также особенностей парного потенциала этого взаимодействия. В расчетах использована функция, имеющая минимум и асимптотически приближающаяся к нулевому значению при увеличении расстояния между частицами. Применение любого потенциала с такими же свойствами приводит к аналогичному результату.

Расчеты проведены также для двумерной и трехмерной моделей вещества. В плоскости основная частица находится в центре системы из 24 окружающих, расположенных в узлах сетки с квадратными ячейками. В трехмерном пространстве – в центре системы из 124 частиц, находящихся в узлах простой кубической решетки. Изменение параметров локального электромагнитного поля, в котором движется основная частица, при увеличении амплитуды колебаний в моделях всех размерностей происходит одинаково. С ростом амплитуды колебаний глубина потенциальной ямы $\Delta W_{p\Sigma}$ увеличивается, потом уменьшается, «дно» потенциальной ямы становится плоским. Дальнейшее увеличение амплитуды приводит к формированию локального максимума. При амплитудах колебаний, превышающих некоторое критическое значение, частица движется относительно положения неустойчивого равновесия.

В последнем случае анализируемая совокупность частиц моделирует вещество в состоянии жидкости (расплава). В этом случае все частицы попарно притягиваются друг к другу, но геометрическая сумма сил действия со стороны окружающих частиц на основную стремится вывести последнюю из положения равновесия (все частицы равноправны, в качестве основной может рассматриваться любая частица вещества). Полученный результат расчета подтверждается известными экспериментальными фактами: жидкость текуча, не может существовать без внешнего давления, в жидкости отсутствует порядок в расположении частиц.

На рисунке 2 приведена схема соотношения энергий частицы в твердом веществе и в жидкости (расплаве) при одной и той же температуре. Полная энергия частицы: $W = W_c + W_k$, где W_c – ее потенциальная энергия в момент соударения, W_k – кинетическая энергия частицы в этот же момент ($W_{k1} = W_{k2} = W_k$). Вещество может находиться в жидком состоянии при условии $W_k > W_{02} - W_{c2}$.

Этот результат расчета объясняет невозможность существования расплава при низких температурах.

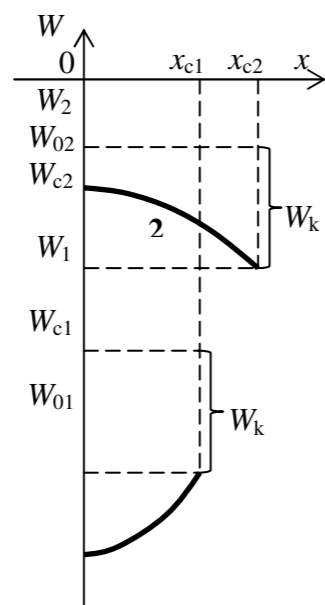


Рисунок 2. Энергия молекулы в твердом веществе (1) и в жидкости (2).

Силы притяжения между частицами в жидком состоянии сопоставимы с силами в твердом веществе, но в жидкости не являются упорядочивающим фактором, т.к. равнодействующая сил со стороны окружающих частиц направлена не к положению равновесия частицы, а к периферии ее локального потенциального поля. Каждая частица участвует в «двойном» хаотическом движении: внутри локального поля и вместе с полем. Частицы расплава случайным образом перемещают друг друга из одного положения в другое и, как следствие, располагаются беспорядочно.

В расплаве и в аморфном веществе расположение частиц является неупорядоченным, но в жидкости молекулы перемещаются относительно положений неустойчивого равновесия, а в аморфном веществе — в потенциальных ямах.

Дальнейшее развитие модели ограниченных колебаний частиц в самосогласованном поле предполагает проведение расчетов с использованием различных (более сложных) типов потенциалов, расчеты для конкретных веществ, направленный поиск критерия плавления.

Список литературы

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Изд. АН СССР, 1945.
2. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. // Proc. Roy. Soc. London. Ser. A. 1937. V.163. P. 53-70.
3. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010.

УДК 541.133

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: РОЛЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ИНТЕРФЕЙСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСЕ

А.В. Кузьмин^{1,2*}, В.П. Горелов¹, В.Б. Балакирева¹, А.Ю. Строева^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

В ряду глобальных проблем, стоящих перед современной наукой, особое место занимает создание новых источников энергии, энергосберегающих и экологически чистых технологий. Достаточно большой сегмент в подобного рода исследованиях занимают электрохимические устройства на базе оксидных материалов с ионной проводимостью: топливные элементы с высоким к.п.д., датчики для контроля состава газов и жидкостей, электрохимические конвертеры, электролизеры и т.д. Важнейшая материаловедческая задача в процессе создания твердооксидных электрохимических устройств — оптимизация свойств электролита, таких, как ионная проводимость, термическая и химическая стабильность, механическая прочность.

Технический прогресс и развитие конкуренции предъявляют все более высокие требования к материалам и устройствам. Так, в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) отчетливо выражена тенденция на снижение рабочей температуры, что позволит применять более широкий спектр функциональных материалов, увеличить срок службы вследствие снижения деградиационных процессов, повысить эксплуатационную привлекательность устройства для пользователя. При разработке высокопроводящих электролитов для пониженных температур рядом преимуществ обладают протонные твердые электролиты, т.к. процесс переноса протона имеет существенно меньшие энергии активации, чем кислорода, обеспечивая более высокие проводимости при пониженных температурах. Кроме того, применение протонных твердых электролитов в водородных ТОТЭ позволяет использовать топливо практически на 100%, повышает к.п.д. и упрощает конструкцию. Значительный интерес представляют и материалы со смешанной протонно-электронной проводимостью в качестве мембран для получения дешевого водорода, а также электродных композиций для топливных элементов.

Высокотемпературная протонная проводимость в оксидах возникает вследствие растворения в них водородсодержащих компонентов газовой фазы и электропереноса образующихся заряженных водородных дефектов в кристаллической решетке. В случае униполярного электропереноса протонов оксид становится протонным твердым электролитом. Среди протонпроводящих оксидов наибольший интерес представляют акцепторно-допированные материалы со структурой типа перовскита ABO_3 . Величина проводимости таких материалов и доля протонного переноса в ней является результатом

суперпозиции большого количества факторов, таких, как кристаллическая и дефектная структура, состав и строение межзеренных границ.

Коллективом авторов проведены систематические исследования структурных и электрофизических свойств протонпроводящих твердых растворов на основе BaCeO_3 , BaZrO_3 , CaZrO_3 , LaScO_3 при различных вариантах допирования в широком интервале температур, влажности и парциального давления кислорода. Выявлены закономерности процессов фазо- и дефектообразования, их влияния на ионный и электронный транспорт в изучаемых материалах. Показано, что твердые растворы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$ и $\text{CaZr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\alpha}$ с точки зрения высокой протонной проводимости, достаточно хорошей термической и химической стабильности могут рассматриваться как реальные кандидаты для применения в ТОТЭ.

Высокая объемная протонная проводимость обнаружена у целого ряда оксидных материалов, однако их общая проводимость остается низкой из-за высокого межзеренного сопротивления, которое зачастую на 2-3 порядка превышает величину объемного. Одним из основных трендов последних лет является изучение интерфейсных явлений в протонпроводящих оксидах и поиски микроструктуры, обеспечивающей максимальную проводимость. Авторами работы разработаны методики получения газоплотной керамики и пленок твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{ScO}_{3-\alpha}$, исследовано влияние микроструктуры на транспортные свойства материалов. Показана роль щелочноземельных элементов в формировании высокого межзеренного сопротивления. Изучено влияние стехиометрических и сверхстехиометрических добавок оксидов железа и алюминия на фазовый состав, микроструктуру и электроперенос в объеме зерна и по его границам. Изучена возможность создания и физико-химические свойства гетерогенных систем на основе протонпроводящего оксида $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ с Cu , Fe , Ni , Pd , $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$; выбраны композиционные материалы, перспективные для использования в качестве электродов ТОТЭ с протонпроводящим электролитом и других электрохимических устройствах.

Проведенные исследования позволили выявить закономерности формирования ионной проводимости в протонпроводящих оксидах с примесной разупорядоченностью и факторов, обеспечивающих высокий уровень электролитических свойств.

Исследование частично выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

С.А. Кузнецов*

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Приведены данные по получению электролитического β -Та в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах. Только фазы α -Та и β -Та были получены электролизом в тройной эвтектической смеси LiF-NaF-KF (FLiNaK) с добавками K_2TaF_7 , в солевых расплавах $\text{NaCl-K}_2\text{TaF}_7$, $\text{KCl-K}_2\text{TaF}_7$ и в эквимольной смеси NaCl-KCl , содержащей K_2TaF_7 . Необходимо отметить, что содержание β -Та при электролизе из вышеуказанных расплавов при использовании молибденового катода не превышало 4 мас.%. Ситуация кардинально менялась при замене молибденового катода на медный катод с определенной текстурой, концентрация β -Та в катодных осадках возрастала больше чем на порядок [1-3].

Установлено, что при получении тантала тетрагональной модификации в хлоридно-оксофторидных расплавах содержание β -Та монотонно увеличивалось при переходе от расплава NaCl к KCl и RbCl [2]. Исследованы зависимости содержания β -Та в катодных продуктах от отношения O/Ta в солевых оксогалогенидных расплавах. Установлены максимумы на этих зависимостях, которые объясняются тем, что с одной стороны появление анионов кислорода в расплаве приводило к стабилизации фазы β -Та, а с другой стороны при определенном отношении O/Ta на катоде наряду с β -Та и α -Та формировались бронзы. Электрокристаллизация бронз на катоде приводила к снижению содержания β -Та. Например, в расплаве $\text{FLiNaK-K}_2\text{TaF}_7\text{-K}_3\text{TaOF}_6$, при отношении $\text{O/Ta}=0.83$ и температуре 700°C содержание β -Та, α -Та и бронз составляло 52, 12 и 36%, соответственно. При отношении $\text{O/Ta}=1$ основным продуктом электролиза (77%) являлись калиевые бронзы [1, 3]. В расплавах LiF , NaF , NaF-KF , KF и RbF , содержащих 5 мас.% K_3TaOF_6 , электролиз проводили при температуре 850°C (KF) и 950°C для остальных фторидов щелочных металлов. Единственным продуктом электролиза при этих температурах являлся α -Та. Таким образом, β -Та может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температурах ниже 850°C [4].

Несмотря на многочисленные исследования по химии тантала, до сих пор четко не доказано существование независимых форм монооксида тантала (TaO). Можно считать установленным фактом, что TaO образуется (часто в виде очень тонкого промежуточного слоя толщиной 2-30 нанометров) при окислении и электроокислении металлического тантала до Ta_2O_5 в различных средах. На возможность получения монооксида тантала при высоких давлениях и температурах указано в ряде исследований.

В настоящей работе представлены результаты по получению монооксида тантала электрохимическим синтезом в оксогалогенидных расплавах. Показано, что при электролизе расплава $\text{CsCl-K}_3\text{TaOF}_6$ монооксид тантала с ромбоэдрической кристаллической решеткой формируется на катоде в виде наногл совместно с другими соединениями тантала. Установлено, что TaO может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температуре ниже 810°C [3-6].

Определено, что максимальная концентрация кислорода в кубических твердых растворах NbO_x , полученных электролизом солевых расплавов (до 17 ат.%, т.е. до составов $\text{NbO}_{x=0.17}$) многократно превышает все известные значения, для случаев получения твердых растворов методами нагревания Nb на воздухе (0.5-1.5 ат.% при $700-800^\circ\text{C}$ и не более 7 ат.% при 1700°C). В электролитических кристаллах кислород внедряется в тетраэдрические поры ОЦК структуры Nb, объем которых в 4 раза меньше, чем объем октаэдрических пор, занимаемых кислородом при окислении с поверхности [3, 7].

Структурные дефекты замещения атомов K на гантели Ta-Ta в структуре кубической бронзы $\text{K}_6\text{Ta}_{6+x}\text{O}_{15}\text{F}_6(\text{F}, \text{O})_y$, где $x \leq 1$ и $y \leq 3$ свидетельствуют о локальных центрах уплотнения этой перовскитоподобной структуры [1].

Вышеприведенные результаты подтверждают предположение, что при электрокристаллизации на катоде проявляется эффект аналогичный действию высокого давления.

При электролизе солевых расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих K_2NbF_7 и использовании анода из NbO помимо твердых растворов кислорода в ниобии и известных электропроводных оксидов NbO и NbO_2 , а также их смесей на катоде выделены и две ранее неизвестные оксидные фазы [7].

Первая фаза (NbO') – твердые растворы кислорода в монооксиде ниобия с разной степенью упорядочения вакансий в гранецентрированной решетке, перекрывающие по составу ($1 < \text{O}/\text{Nb} < 1.7$) область существования Nb_4O_5 .

Область гомогенности второй фазы находится в пределах от $\text{NbO}_{1.16}$ до $\text{NbO}_{1.32}$. Оксид получен в виде монокристаллов темно фиолетового цвета с алмазным блеском ($\rho_x = 7.00 \text{ г/см}^3$). Установленная кристаллическая структура отвечает составу Nb_4O_5 и относится к новому структурному типу оксидов ниобия, характеризуясь наличием сквозных каналов, параллельных оси четвертого порядка, в которых реализуется металлическая связь Nb-Nb, что отличает Nb_4O_5 от всех известных оксидов ниобия. Параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a=6.651 \text{ \AA}$, $c=4.814 \text{ \AA}$, пр. гр. $P4_2/nmc$. В кристаллических структурах всех низших оксидов ниобия можно выделить общие структурные элементы – $[\text{NbO}_4]$. Главным же условием катодной кристаллизации той или иной оксидной фазы является определенное соотношение между содержанием фторидных Nb(IV) и оксифторидных Nb(V) комплексов в расплаве.

Среди продуктов электролиза расплава $\text{K}_3\text{NbOF}_6\text{-CsF}$ идентифицирован ранее неизвестный субоксид Nb_xO ($x < 6$) нехарактерной для соединений ниобия ромбоэдрической структуры. При электролизе в этой же системе, а также в

расплаве $\text{K}_3\text{NbOF}_6\text{-RbF}$ впервые получен электрохимическим путем субоксид тетрагональной структуры Nb_6O [7].

Наиболее интересной, на наш взгляд, особенностью электролиза расплавов с KF и RbF как растворителями для K_3NbOF_6 является катодное осаждение соединений низковалентного ниобия композитного типа «NbO»·n«MeF» (Me=K, Rb, n=1, 2). Здесь «NbO» и «MeF» - слоевые фрагменты (атомные сетки) кубических структур NbO и MeF, чередующиеся в кристаллических решетках описываемых соединений вдоль оси четвертого порядка. Как нами установлено, общая химическая формула композитов $\text{Me}_{2-x}\text{Nb}_4\text{O}_3(\text{F}, \text{O})_3\text{F}$, а кристаллохимическая формула (монокристалльный рентгеноструктурный анализ с использованием автодифрактометра Syntex P1) $[\text{Nb}_4\text{O}_3(\text{O}, \text{F})_2] [\text{MeF}] [(\text{Me}, \square)(\text{Me}, \text{O})]$, где \square – вакансия [3, 7].

Для ниобийсодержащих расплавов наиболее типичными катодными продуктами являются низковалентные соединения: Nb, Nb(O), NbO', Nb_4O_5 , тетрагональный субоксид Nb_6O , ромбоэдрический субоксид Nb_xO ($x < 6$), композитное соединение ''NbO''·n''MeF'' (Me = K, Rb; n = 1.2) [3].

Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой: $\text{K}_{1-x}\text{TaO}_3$, $\text{K}_{6-x}\text{Ta}_{10.8}\text{O}_{30}$ и $\text{K}_6\text{Ta}_{6.5}\text{O}_{15+x}\text{F}_{6+y}$, соответственно [3]. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой $\text{Cs}^{n+}_{2+z}\text{O}_{5+y}\text{F}_{1-y}$. со структурой пирохлора [4, 6].

Список литературы

1. Grinevitch V.V., Arakcheeva A.V., Kuznetsov S.A. // Proceedings of International Symposium on Ionic Liquids, Carry le Rouet, France, June 26-28. 2003. P. 277–287.
2. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинин В.Т. // ДАН. 2008. Т. 423. № 1. С. 62–65.
3. Kuznetsov S.A. // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc. 2013. P. 311–329.
4. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6563–6571.
5. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинин В.Т. // ДАН. 2009. Т.428. № 2. С. 199–202.
6. Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5145–H5149.
7. Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Кузнецов С.А., Калинин В.Т. // ДАН. 2002. Т. 382. № 1. С.66–70.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru

Приведены данные по получению электролитического β -Та в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах. Только фазы α -Та и β -Та были получены электролизом в тройной эвтектической смеси LiF-NaF-KF (FLiNaK) с добавками K_2TaF_7 , в солевых расплавах NaCl- K_2TaF_7 , KCl- K_2TaF_7 и в эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащей K_2TaF_7 . Необходимо отметить, что содержание β -Та при электролизе из вышеуказанных расплавов при использовании молибденового катода не превышало 4 мас.%. Ситуация кардинально менялась при замене молибденового катода на медный катод с определенной текстурой, концентрация β -Та в катодных осадках возрастала больше чем на порядок [1-3].

Установлено, что при получении тантала тетрагональной модификации в хлоридно-оксофторидных расплавах содержание β -Та монотонно увеличивалось при переходе от расплава NaCl к KCl и RbCl [2]. Исследованы зависимости содержания β -Та в катодных продуктах от отношения O/Ta в солевых оксогалогенидных расплавах. Установлены максимумы на этих зависимостях, которые объясняются тем, что с одной стороны появление анионов кислорода в расплаве приводило к стабилизации фазы β -Та, а с другой стороны при определенном отношении O/Ta на катоде наряду с β -Та и α -Та формировались бронзы. Электрокристаллизация бронз на катоде приводила к снижению содержания β -Та. Например, в расплаве FLiNaK- K_2TaF_7 - K_3TaOF_6 , при отношении O/Ta=0.83 и температуре 700 °C содержание β -Та, α -Та и бронз составляло 52, 12 и 36%, соответственно. При отношении O/Ta=1 основным продуктом электролиза (77%) являлись калиевые бронзы [1, 3]. В расплавах LiF, NaF, NaF-KF, KF и RbF, содержащих 5 мас.% K_3TaOF_6 , электролиз проводили при температуре 850 °C (KF) и 950 °C для остальных фторидов щелочных металлов. Единственным продуктом электролиза при этих температурах являлся α -Та. Таким образом, β -Та может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температурах ниже 850 °C [4].

Несмотря на многочисленные исследования по химии тантала, до сих пор четко не доказано существование независимых форм монооксида тантала (TaO). Можно считать установленным фактом, что TaO образуется (часто в виде очень тонкого промежуточного слоя толщиной 2-30 нанометров) при окислении и электроокислении металлического тантала до Ta₂O₅ в различных средах. На возможность получения монооксида тантала при высоких давлениях и температурах указано в ряде исследований.

В настоящей работе представлены результаты по получению монооксида тантала электрохимическим синтезом в оксогалогенидных расплавах. Показано, что при электролизе расплава CsCl- K_3TaOF_6 монооксид тантала с ромбоэдрической кристаллической решеткой формируется на катоде в виде наногл совместно с другими соединениями тантала. Установлено, что TaO может быть получен электролизом солевых расплавов лишь при температуре ниже 810 °C [3-6].

Определено, что максимальная концентрация кислорода в кубических твердых растворах NbO_x, полученных электролизом солевых расплавов (до 17 ат.%, т.е. до составов NbO_{x=0.17}) многократно превышает все известные значения, для случаев получения твердых растворов методами нагревания Nb на воздухе (0.5-1.5 ат.% при 700-800 °C и не более 7 ат.% при 1700 °C. В электролитических кристаллах кислород внедряется в тетраэдрические поры ОЦК структуры Nb, объем которых в 4 раза меньше, чем объем октаэдрических пор, занимаемых кислородом при окислении с поверхности [3, 7].

Структурные дефекты замещения атомов К на гантели Та-Та в структуре кубической бронзы K₆Ta_{6+x}O₁₅F₆(F, O)_y, где $x \leq 1$ и $y \leq 3$ свидетельствуют о локальных центрах уплотнения этой перовскитоподобной структуры [1].

Вышеприведенные результаты подтверждают предположение, что при электрокристаллизации на катоде проявляется эффект аналогичный действию высокого давления.

При электролизе солевых расплавов хлоридов щелочных металлов, содержащих K_2NbF_7 и использовании анода из NbO помимо твердых растворов кислорода в ниобии и известных электропроводных оксидов NbO и NbO₂, а также их смесей на катоде выделены и две ранее неизвестные оксидные фазы [7].

Первая фаза (NbO') – твердые растворы кислорода в монооксиде ниобия с разной степенью упорядочения вакансий в гранцентрированной решетке, перекрывающие по составу ($1 < O/Nb < 1.7$) область существования Nb₄O₅.

Область гомогенности второй фазы находится в пределах от NbO_{1.16} до NbO_{1.32}. Оксид получен в виде монокристаллов темно фиолетового цвета с алмазным блеском ($\rho_x = 7.00$ г/см³). Установленная кристаллическая структура отвечает составу Nb₄O₅ и относится к новому структурному типу оксидов ниобия, характеризуясь наличием сквозных каналов, параллельных оси четвертого порядка, в которых реализуется металлическая связь Nb-Nb, что отличает Nb₄O₅ от всех известных оксидов ниобия. Параметры тетрагональной элементарной ячейки: $a=6.651$ Å, $c=4.814$ Å, пр. гр. $P4_2/nmc$. В кристаллических структурах всех низших оксидов ниобия можно выделить общие структурные элементы – [NbO₄]. Главным же условием катодной кристаллизации той или иной оксидной фазы является определенное соотношение между содержанием фторидных Nb(IV) и оксифторидных Nb(V) комплексов в расплаве.

Среди продуктов электролиза расплава K_3NbOF_6 -CsF идентифицирован ранее неизвестный субоксид Nb_xO ($x < 6$) нехарактерной для соединений ниобия ромбоэдрической структуры. При электролизе в этой же системе, а также в

расплаве K_3NbOF_6-RbF впервые получен электрохимическим путем субоксид тетрагональной структуры Nb_6O [7].

Наиболее интересной, на наш взгляд, особенностью электролиза расплавов с KF и RbF как растворителями для K_3NbOF_6 является катодное осаждение соединений низковалентного ниобия композитного типа « NbO »· n « MeF » ($Me=K, Rb, n=1, 2$). Здесь « NbO » и « MeF » - слоевые фрагменты (атомные сетки) кубических структур NbO и MeF , чередующиеся в кристаллических решетках описываемых соединений вдоль оси четвертого порядка. Как нами установлено, общая химическая формула композитов $Me_{2-x}Nb_4O_3(F,O)_3F$, а кристаллохимическая формула (монокристалльный рентгеноструктурный анализ с использованием автодифрактометра Syntex P1) $[Nb_4O_3(O,F)_2] [MeF]_n [(Me, \square)(Me,O)]$, где \square – вакансия [3, 7].

Для ниобийсодержащих расплавов наиболее типичными катодными продуктами являются низковалентные соединения: $Nb, Nb(O), NbO', Nb_4O_5$, тетрагональный субоксид Nb_6O , ромбоэдрический субоксид Nb_xO ($x < 6$), композитное соединение « NbO »· n « MeF » ($Me = K, Rb; n = 1.2$) [3].

Для танталсодержащих расплавов, наиболее характерными катодными продуктами являются оксидные бронзы с кубической, тетрагональной и гексагональной решеткой: $K_{1-x}TaO_3, K_{6-x}Ta_{10.8}O_{30}$ и $K_6Ta_{6.5}O_{15+x}F_{6+y}$, соответственно [3]. В то же время цезий при электросинтезе образует соединения с общей формулой $Cs^{n+}_{2+z}O_{5+y}F_{1-y}$ со структурой пирохлора [4, 6].

Список литературы

1. Grinevitch V.V., Arakcheeva A.V., Kuznetsov S.A. // Proceedings of International Symposium on Ionic Liquids, Carry le Rouet, France, June 26-28. 2003. P. 277–287.
2. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинин В.Т. // ДАН. 2008. Т. 423. № 1. С. 62–65.
3. Kuznetsov S.A. // Molten Salts Chemistry: from Lab to Applications. Boston: Elsevier Inc. 2013. P. 311–329.
4. Grinevitch V.V., Kuznetsov S.A., Arakcheeva A.V. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 6563–6571.
5. Кузнецов С.А., Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Калинин В.Т. // ДАН. 2009. Т.428. № 2. С. 199–202.
6. Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. P. H5145–H5149.
7. Гриневич В.В., Аракчеева А.В., Кузнецов С.А., Калинин В.Т. // ДАН. 2002. Т. 382. № 1. С.66–70.

УДК 541.13

СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЁНОЧНОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ НА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В.М. Куимов*, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Kvazighaboid@yandex.ru

Разработка твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) – устройств прямого преобразования химической энергии топлива в электрическую энергию является актуальной. Недостаточный ресурс функционирования ТОТЭ, связанный с высокой рабочей температурой (800-1000°C), ограничивает их массовое производство. Снижение рабочей температуры ТОТЭ (до 600-400°C) можно осуществить за счёт применения тонкоплёночного электролита. Использование протонпроводящего твёрдого электролита в ТОТЭ позволяет полностью утилизировать топливо, если в качестве такового используется водород [1].

Перспективными протонпроводящими электролитами для ТОТЭ являются цирконаты щелочноземельных элементов (ЩЗЭ), так как они обладают высокой химической и термической стабильностью в широком интервале рО₂ [2], в окислительных атмосферах в присутствии паров воды до температур 500С остаются чисто протонными проводниками, что делает возможным их применение в качестве тонкоплёночных электролитов ТОТЭ.

Проблема взаимодействия материалов при получении плёночного электролита на пористом электроде является более острой, чем в случае с массивным керамическим электролитом. Поиск подходящих материалов несущих электродов и изучение свойств пленочного электролита на несущем электроде является актуальной задачей.

Цель работы: получение пленочного электролита на основе цирконата кальция ($CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, далее CZY) химическим раствором методом на пористых несущих электродах и изучение влияния материала подложки, условий синтеза пленки на микроструктуру и свойства пленок.

Плётки CZY синтезированы химическим методом осаждения из растворов солей на керамике $SrTi_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (STF) и композите $NiO-CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$. Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены однофазные плётки CZY. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в поперечном сечении плётки CZY на STF обнаружены продифундировавшие катионы подложки. Исследования электрических свойств плёнок CZY методом импедансной спектроскопии показали, что электропроводность плётки CZY на STF и её энергия активации отличаются от данных для плётки CZY на монокристалле YSZ и композите Ni-CZS, а так же от данных для керамики $CaZr_{0.95}Sc_{0.05}O_{3-\delta}$ (CZY5).

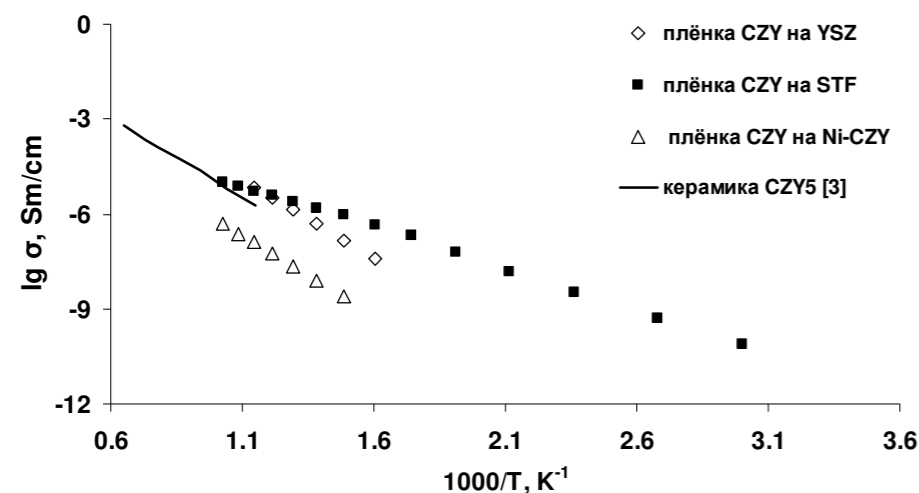


Рисунок 1. Температурные зависимости проводимости плёнок CZY на разных подложках.

Из полученных результатов можно заключить, что диффузия катионов подложки в плёнку оказывает существенное влияние на элементный состав и электрические свойства плёнки.

Список литературы

1. Jiang S.P. Materials for High-Temperature Fuel cells. W: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
2. Bao J., Ohno H., Kurita N. // J. Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 1062–1068.
3. Bao J., Ohno H., Kurita N. // J. Mater. Trans. 2012. V 53. P. 973–979.

СКОРОСТЬ ЗВУКА, ПЛОТНОСТЬ И СЖИМАЕМОСТЬ РАСПЛАВОВ LiCl-AgBr В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ

Н.П. Кулик, В.П. Степанов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.stepanov@ihthe.uran.ru

Для успешного использования ионных расплавов в технологических процессах требуется создание баз данных теплофизических свойств этих систем. Эти сведения необходимы также для разработки теории жидкостей и фазовых превращений в них. Программой работ нашей группы предусмотрены исследования свойств жидких систем на основе галогенидов щелочных металлов, склонных к сегрегации в жидком состоянии. Поведение большинства расплавов этого семейства определяется кулоновским взаимодействием ионов, которое зависит от зарядов ионов, межчастичных расстояний и координационного числа; растворитель с большой диэлектрической проницаемостью здесь отсутствует. Таким образом, они могут быть хорошей моделью для изучения влияния температуры, размера и заряда ионов, а также плотности упаковки частиц на фазовый переход в критической точке.

Наиболее подробно явление расслаивания изучено для расплавов, содержащих фторид лития в качестве одного компонента и хлоридов, бромидов или иодидов натрия, калия, рубидия или цезия в качестве другого компонента. В результате исследований фазовых диаграмм, плотности, скорости звука и электропроводности этих систем [1-4] установлено, что при постоянной температуре различия в свойствах сосуществующих фаз возрастают по мере увеличения размеров катионов и анионов. Поведение систем в окрестностях фазового перехода описывается классическими критическими показателями.

Недавние измерения скорости звука и плотности для стабильной диагонали системы AgI+NaCl [5, 6] показали, что критические показатели для этих свойств меньше найденных для расплавленных галогенидов щелочных металлов. Возможной причиной этого названо отличие химической связи в AgI от чисто ионной. Для проверки этой гипотезы в настоящей работе определены скорость звука (u), плотность (ρ), и адиабатическая сжимаемость (β), связанные соотношением $\beta=1/\rho u^2$ для расплава $0,48\text{AgBr}+0,52\text{LiCl}$, состав которого соответствует вершине купола несмешиваемости. Экспериментальные результаты приведены в Таблице.

Отправной точкой для понимания причины сегрегации ионных расплавов может быть модель заряженных твердых сфер, в которых ионы имеют одинаковые заряды, но разные размеры [7]. Анализ показывает, что расслоение возникает из-за различной экранирующей способности ионов. В изученной смеси наименьшие катион Li^+ и анион Cl^- образуют легкую фазу, в которой распределено некоторое количество ионов Ag^+ и Br^- . Компонент с более слабыми химическими связями отделяется от этой фазы, образуя более тяжелую фазу с небольшим содержанием легких ионов.

Таблица. Температурная зависимость плотности ρ , скорости звука u , адиабатической сжимаемости β , расплавленной смеси 0,48 AgBr+0,52 LiCl.

T, К	Верхняя фаза			Нижняя фаза		
	$\rho_1, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$u_1, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\beta_1, \text{ТПа}^{-1}$	$\rho_2, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$u_2, \text{м}\cdot\text{с}^{-1}$	$\beta_2, \text{ТПа}^{-1}$
819	2,407	1691	145,3	5,018	1557	82,2
823	2,500	1671	143,2	4,921	1565	83,0
825	2,553	1664	141,5	4,844	1569	83,9
829	2,695	1653	135,8	4,771	1576	84,4
833	2,871	1641	129,3	4,649	1582	86,0
836	3,031	1634	123,6	4,499	1590	87,9
839	3,200	1626	118,2	4,401	1598	89,0
841	3,362	1618	113,6	4,239	1643	91,8
842	3,471	1614	110,6	4,117	1606	94,2
843	3,650	1612	105,4	3,650	1612	105,4
850	3,604			3,604		
856	3,599			3,599		

Плотность и скорость звука для индивидуальных расплавленных солей и их однофазных смесей уменьшаются, а сжимаемость увеличивается пропорционально температуре из-за увеличения подвижности ионов. Из Таблицы следует, что в случае расслоившихся солевых расплавов коэффициенты температурных зависимостей скорости звука, сжимаемости и плотности верхней и нижней фаз имеют противоположные знаки. По-видимому, на эффект интенсификации теплового движения ионов накладывается концентрационный фактор, связанный с увеличением в легкой фазе концентрации бромид серебра и хлорида лития в нижней фазе по мере роста температуры.

Экспериментальные результаты (рисунок) показывают, что при увеличении температуры свойства сосуществующих фаз сближаются и становятся одинаковыми при 843 К. Этой температуре соответствуют критические величины: $\rho_k = 3,610 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $u_k = 1612 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, $\beta_k = 105,4 \text{ ТПа}^{-1}$. Величина найденной нами температуры смешения находится в хорошем согласии с верхней критической температурой, определенной Синистри из диаграммы плавкости этой системы. Она оказалась существенно меньшей по сравнению с критической температурой смешивания для расплава AgI + LiCl (1250 К), но превосходящей температуру вершины купола несмешиваемости в системе AgI + NaCl (1033 К). Это вполне согласуется с теоретическими представлениями о влиянии размеров ионов на параметры смешивания.

Температурные зависимости разностей изученных свойств хорошо описываются экспоненциальными уравнениями: $\Delta\rho \approx (T_k - T)^{0,439}$, $\Delta u \approx (T_k - T)^{0,861}$, $\Delta\beta \approx (T_k - T)^{0,433}$. Найденные критические показатели параметров порядка, как и в случае расплава, содержащего иодид серебра [8], оказались меньше величин для смесей галогенидов щелочных металлов (0,5; 1,0; 0,5 для плотности, скорости звука и сжимаемости, соответственно). Такое же различие

имеет место при сопоставлении экспериментальных критических показателей с рассчитанными в рамках модели жестких сфер с учетом кулоновских сил.

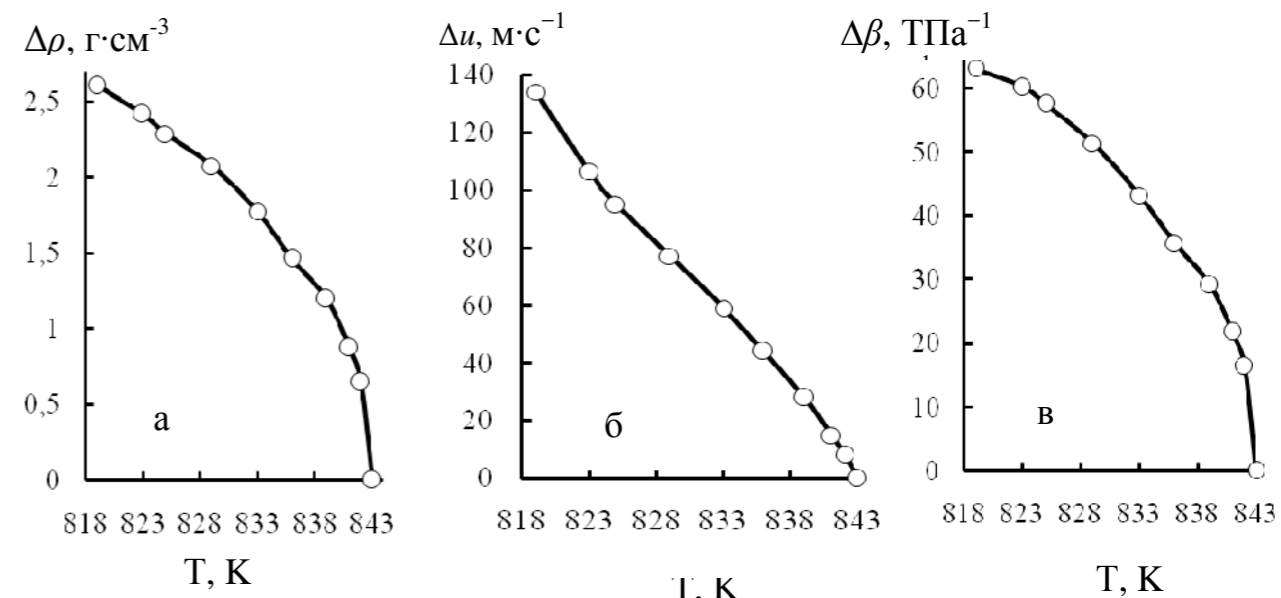


Рисунок. Температурные зависимости разностей плотности (а), скорости звука (б) и сжимаемости (в) для сосуществующих фаз в расплаве 0,48 AgBr+0,52 LiCl.

Вполне вероятно, что характер химических связей несет ответственность за поведение расплавов, содержащих бромид и иодид серебра, отличное от систем на основе галогенидов щелочных металлов. Из-за высокого поляризующего действия катиона в сочетании с большой поляризуемостью анионов в соединениях AgBr и AgI доля вклада ковалентной составляющей в связь, согласно [9], может достигать до 30 и 40 % соответственно. Возможно, учет поляризационных эффектов в модели ионных систем поможет улучшить согласие теоретических и экспериментальных данных.

Список литературы

1. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. // Z. Naturforsch. 1973. V. 28a. P. 1329-1334.
2. Tkachev N.K., Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 955-960.
3. Stepanov V.P., Minchenko V.I. // J. Chem. Thermodyn. 2011. V. 43. P. 467-470.
4. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 51. P. 12-16.
5. Stepanov V.P., Minchenko V.I. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 59. P. 250-253.
6. Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 63. P. 84-87.
7. Ткачев Н.К. // Расплавы. 1999. № 5. С. 90-94.
8. Stepanov V. P., Tkachev N. K., Kulik N.P., Peshkina K. G. // Rus. Metallurgy (Metally). 2016. № 8. P. 698-704.

**ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И НЕОДИМА В
РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ U-Nd (Ga-12 мас.% Al)/3LiCl-2KCl**

В.В. Смоленский^{1,2*}, А.В. Новоселова^{1,2}, С.И. Кумков³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

³Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: smolenski.valeri@gmail.com

Пирохимические способы переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) имеют существенные преимущества по сравнению с гидрометаллургической технологией. Это радикальное сокращение объемов радиоактивных отходов (РАО), технологическое обеспечение принципа нераспространения делящихся материалов и удешевление процесса регенерации отработавшего ядерного топлива. Разработка неводных технологий регенерации ОЯТ позволяет реализовать замкнутый топливный цикл (ЗТЦ) на базе расширенного строительства реакторов на быстрых нейтронах с внутренне присущей им безопасностью.

Пирохимическая технология разделения продуктов деления в системе «жидкий металл – расплавленная соль» является одним из перспективных методов переработки ОЯТ с использованием ЗТЦ. Она включает в себя электрорафинирование или восстановительную экстракцию для выделения основных продуктов деления и отделения их от осколочных элементов [1].

В ряду низкоплавких металлов $Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd$ коэффициенты разделения актинидов и лантаноидов существенно падают от Al к Cd. Преимуществом кадмия является его совместимость с низкоуглеродистыми сталями и высокая летучесть паров при повышенных температурах, но он обладает низкими коэффициентами разделения. Галлий стоит после алюминия в этом ряду. Он является рассеянным элементом и поэтому дорог для промышленного использования. Перспективным направлением считается применение галлия в сплавах с другими элементами, например, с алюминием. В связи с этим использование биметаллических Ga-Al сплавов является очень перспективным направлением [2].

Цель настоящих исследований состояла в определении условных стандартных потенциалов сплавов U-Nd и расчете коэффициента разделения пары U/Nd в расплавленной системе (Ga-12 мас.% Al)/3LiCl-2KCl в зависимости от температуры.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich >99.95%) и калия (квалификации ХЧ). Для получения эвтектических смесей заданного состава исходные компоненты сплавляли в необходимом соотношении. Расчетные навески безводного хлорида неодима (Sigma-Aldrich >99.99%) вводили в расплав во время опыта, а уран – анодным растворением металла перед началом эксперимента.

Для определения температурных зависимостей условных стандартных потенциалов сплавов использовали метод потенциометрии при нулевом токе. Опыты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11. Измерения осуществляли в гальванической ячейке (1) в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения



Для определения состава сплавов их растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот. Полученные растворы анализировали на приборе ICP-MS.

Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению Нернста (2):

$$E_{\text{Me(сплав)}} = E_{\text{Me(сплав)}}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Me(III)}}}{x_{\text{Me(сплав)}}} \quad (2)$$

В таблице 1 представлены результаты экспериментов по определению условных стандартных потенциалов биметаллических сплавов при реверсе температуры в диапазоне 723–823 К.

Таблица 1. Условные стандартные потенциалы сплавов U-Nd в расплавленной системе (Ga-12 мас.% Al)/3LiCl-2KCl при реверсе температуры.

T, K	$E_{\text{Nd(Ga-Al)}}^{**}$, В 723 → 823 К	$E_{\text{Nd(Ga-Al)}}^{**}$, В 823 → 723 К	$E_{\text{U(Ga-Al)}}^{**}$, В 723 → 823 К	$E_{\text{U(Ga-Al)}}^{**}$, В 823 → 723 К
723	-2,643	-2,641	-2,382	-2,386
745	-2,630	-2,628	-2,374	-2,370
771	-2,615	-2,612	-2,359	-2,357
800	-2,597	-2,590	-2,346	-2,360
823	-2,579	-2,579	-2,331	-2,331

Выборки измерений (таблице 1) аппроксимировали линейной зависимостью вида $E(T) = A + B \cdot T$ и обрабатывали с применением как формального метода наименьших квадратов (МНК), так и методами интервального анализа (МИА) [3, 4], при этом погрешности измерений задавались: потенциала $\pm 0,0075$ В, температуры ± 5 К. Результаты обработки измерений потенциалов сплава U(Ga–Al) приведены на рисунке 1. Видно, что использование интервальных методов дает существенно более точное множество допустимых значений параметров (рисунок 1а) и более точную трубку допустимых зависимостей (рисунок 1б). Метод наименьших квадратов (формально примененный) дает зависимость $E_{\text{МНК}}(T) = -2,735 + 4,865 \times 10^{-4} T$. Интервальный подход дает гарантированную зависимость $E_{\text{СТ}}(T) = -2,741 + 4,898 \times 10^{-4} T$ для средней точки множества.

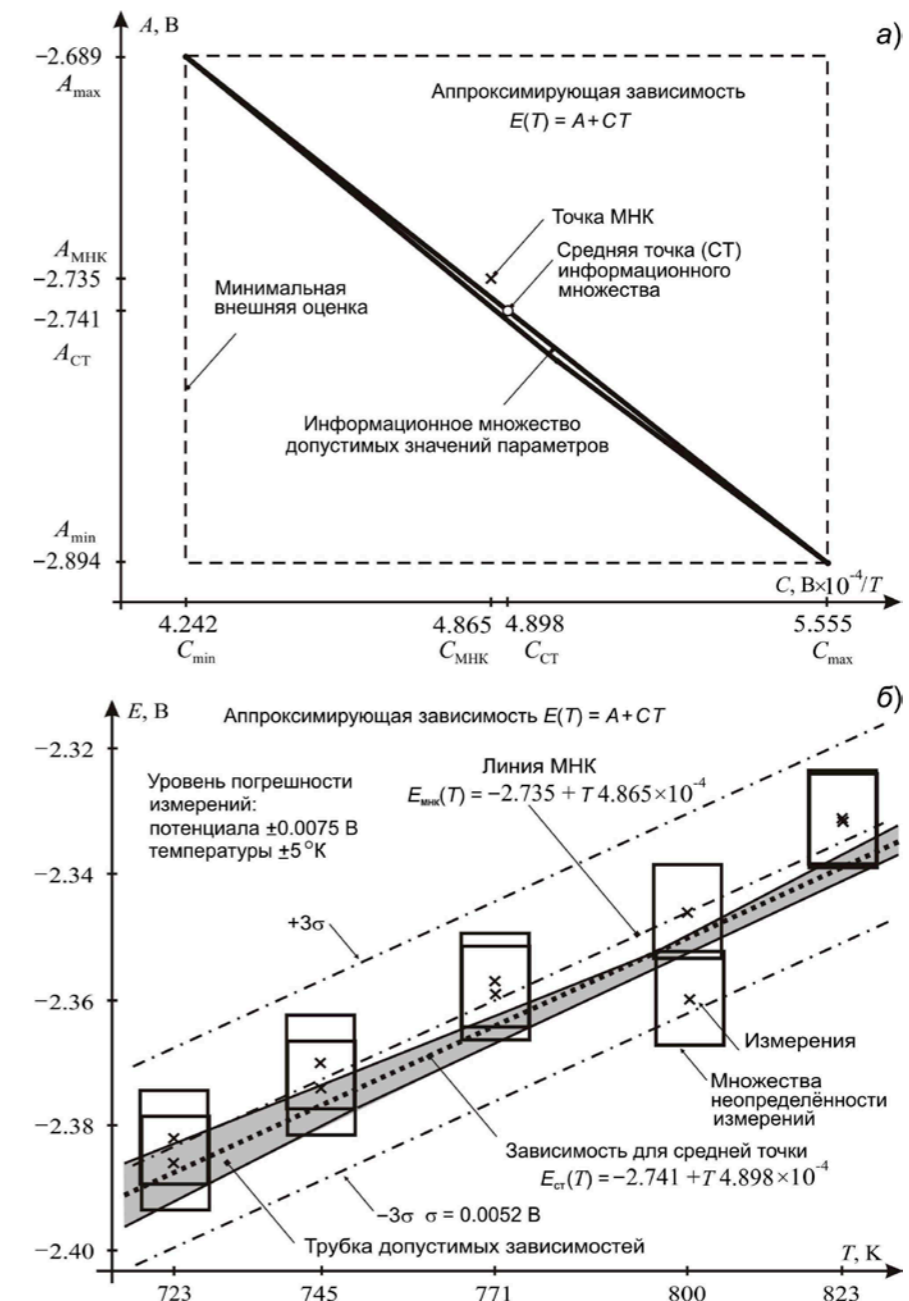


Рисунок 1. Обработка выборки измерений потенциалов сплава U(Ga–Al): а) информационное множество параметров аппроксимирующей зависимости; б) уточненная трубка допустимых зависимостей (серая заливка); грубая трубка $\pm 3\sigma$ по МНК (штрих-пунктирные границы).

Зависимости условных стандартных потенциалов Nd и U от температуры, обработанные методами МНК и МИА, описываются следующими уравнениями:

$$E_{\text{Nd(Ga-Al)}}^{**} = -3,101 + 6,343 \cdot T \text{ В (метод МНК)} \quad (3)$$

$$E_{\text{Nd(Ga-Al)}}^{**} = -3,109 + 6,455 \cdot T \text{ В (метод МИА)} \quad (4)$$

$$E_{\text{U(Ga-Al)}}^{**} = -2,735 + 4,865 \cdot T \text{ В (метод МНК)} \quad (5)$$

$$E_{\text{U(Ga-Al)}}^{**} = -2,741 + 4,898 \cdot T \text{ В (метод МИА)} \quad (6)$$

Эффективность электрохимического разделения металлов во время осаждения на катоде, как правило, характеризуется величиной коэффициента разделения (Θ), который равен:

$$\lg \Theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2,303RT} \quad (7)$$

Полученные результаты представлены в виде уравнений (8), (9) и приведены в таблице 2.

$$\lg \theta = -2,239 + \frac{5544}{T} \quad (\text{метод МНК}) \quad (8)$$

$$\lg \theta = -2,235 + \frac{5574}{T} \quad (\text{метод МИА}) \quad (9)$$

Таблица 2. Температурные зависимости коэффициентов разделения пары Nd/U, обработанные методами МНК и МИА.

T, К	$\lg \Theta_{\text{Nd/U}}$ (по МНК)	$\lg \Theta_{\text{Nd/U}}$ (по МИА)
723	5,429	5,351
745	5,202	5,123
771	4,952	4,871
800	4,691	4,609
823	4,497	4,414

Из анализа полученных результатов можно сделать вывод о целесообразности использования интервального подхода, дающего гарантированные оценки множества допустимых значений параметров и трубки допустимых зависимостей. Тем не менее, стандартный метод наименьших квадратов можно использовать для качественного сравнения результатов. Большие величины коэффициентов разделения свидетельствуют о перспективности использования биметаллических сплавов на основе галлия вместо кадмия в качестве катодных материалов при электрохимической переработке отработавшего ядерного топлива в солевых расплавах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-01-07909.

Список литературы

1. *Koyama T., Iizuka M., Tanaka H., Tokiwai M., Shoji Y., Fujita R., T. Kobayashi* // J. Nucl. Sci. Technol. 1997. V. 34. P. 384–392.
2. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
3. *Kumkov S.I.* // Reliable Computing. 2016. V. 22. P. 15–25.
4. *Redkin A., Zaikov Yu., Tkacheva O., Kumkov S.* // Ionics. 2016. V. 22. P. 143–149.

УДК 541.135.4:546.34

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ

Г.Б. Куншина*, В.Я. Кузнецов, В.И. Иваненко

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В литературе появляются сообщения об использовании оксидной керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ в качестве сепаратора литий-воздушных элементов [1]. Новым приложением этой керамики является применение ее в качестве pH-сенсора [2].

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния режимов термообработки на микроструктуру и транспортные свойства литийпроводящей керамики состава $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ($x = 0.11$).

Кристаллические порошки $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ (LLT) синтезировали из цитратного прекурсора [3]. Для получения керамических образцов из монофазных пресс-порошков прессовали таблетки ($d = 12$ мм, $h = 1-2$ мм). Таблетки спекали в муфельной печи МИМП-3П со скоростью нагрева 10 град/мин с изотермической выдержкой при 1150°C в течение 4 ч. Затем одну часть таблеток извлекали из муфеля и закаливали на воздухе (или в жидком азоте), а другую часть охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков LLT определяли методом РФА с использованием дифрактометра ДРОН-2 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Анализ микроструктуры образцов проводили сканирующим электронным микроскопом SEM LEO-420. Методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000 было подтверждено соответствие химическому составу $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$. Проводимость по иону Li^+ изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Спектры электрохимического импеданса регистрировали в диапазоне 10-2·10⁶ Гц импедансметром Z-2000, использовали двухэлектродную экранированную ячейку зажимной конструкции с графитовыми электродами.

Как показали исследования, способ термической обработки оказывает влияние на структуру синтезированных образцов. На рисунке 1 представлены дифрактограммы образцов LLT, которые спекали при 1150°C с последующей закалкой на воздухе (1) или медленным остыванием вместе с печью (2). При медленном охлаждении дифрактограммы образцов (2) были идентичны эталону $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ (ICDD №87-0935), имеющему тетрагональную сингонию с параметрами элементарной ячейки $a = 3.874\text{Å}$, $c = 7.745\text{Å}$. На них присутствовали дополнительные пики при сравнении с $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ (ICDD №46-0465) кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 3.871\text{Å}$. Дополнительные пики относятся к сверхструктуре и индексируются как тетрагональная ячейка (пр. гр. $P4/mmm$) с чередующимся расположением

слоев, богатых La и бедных La вдоль с-оси. В этих структурах миграция Li^+ предпочтительна внутри бедных лантаном слоев из-за формирования перколяции у А-позиций структуры перовскита ABO_3 (где А = Li, La и В = Ti) для Li^+ -ионного переноса, в то время как богатые лантаном слои имеют тенденцию блокировать Li^+ -ионную проводимость.

Пики сверхструктуры полностью исчезают, если образцы подвергаются закалке на воздухе или в жидком азоте. Таким образом, в результате закалки образцы сохраняют структурную фазу, которая формируется во время высокотемпературного спекания. Все пики РФА для образцов после закалки индексируются как кубическая ячейка перовскита (пр. гр. $R\bar{3}m$) с разупорядоченным расположением катионов Li^+ , La^{3+} и вакансий.

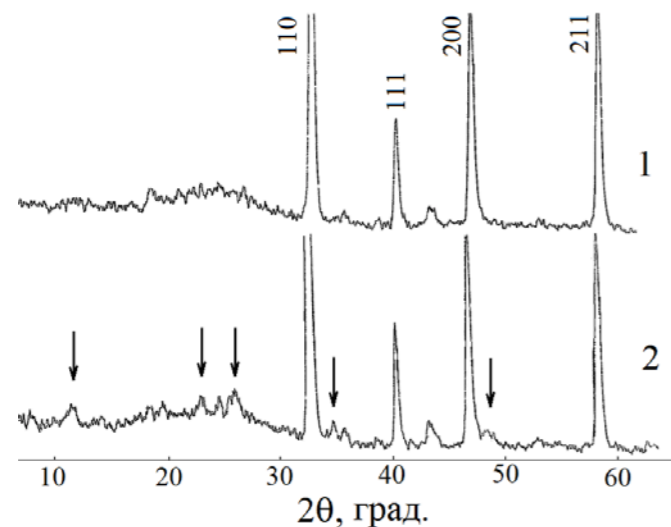


Рисунок 1. Дифрактограммы LLT после закалки на воздухе (1) и после медленного остывания с печью (2).

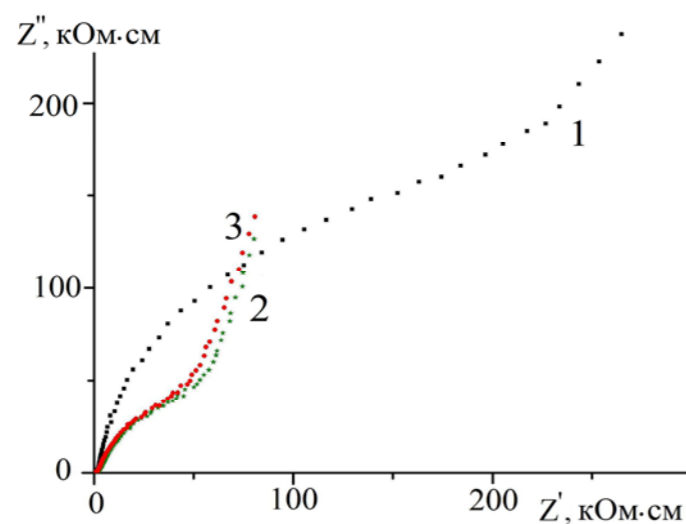


Рисунок 2. Годографы импеданса LLT после медленного охлаждения с печью (1) и после закалки на воздухе (2) или в жидком азоте (3).

Кубические образцы LLT отличаются более высокой проводимостью в сравнении с образцами с тетрагональной структурой [4]. Исследования показали, что при одинаковой плотности таблеток (92-94%) значительно снижается сопротивление образцов LLT в результате закалки на воздухе или в жидком азоте. На рисунке 2 представлены годографы импеданса образцов LLT, полученных в результате спекания таблеток при 1150°C в течение 4 ч и последующего медленного охлаждения с печью (1) и после закалки на воздухе (2) или в жидком азоте (3). Видно, что закалка на воздухе и в жидком азоте привела к уменьшению полуокружности годографа, т.е. общая проводимость в закаленных образцах заметно увеличилась по сравнению с образцами без закалки и составила $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Это значение находится в соответствии со значениями σ для LLT одинакового состава и плотности [5].

Таким образом, установлена возможность стабилизации кубической структуры LLT в результате закалки после высокотемпературного спекания.

Список литературы

1. Белоус А.Г., Колбасов Г.Я., Болдырев Е.И., Коваленко Л.Л. // Электрохимия, 2015. Т.51, №12. С. 1303-1308.
2. Bohnke O. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 9-15.
3. Кунишина Г.Б., Ефремов В.В., Локшин Э.П. // Электрохимия. 2015. Т.51. №6. С. 630-635.
4. Фортальнова Е. А., Гавриленко О. Н., Белоус А. Г., Политова Е. Д. // Рос. хим. журнал. 2008. Т.ЛII, № 5. С. 43-51.
5. Trong L.D., Thao T.T., Dinh N.N. // Solid State Ionics. 2015. V.278. P. 228-232.

УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г.Б. Куншина*, И.В. Бочарова

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время компании Ohara Inc. (Япония) и Corning Inc. (США) выпускают плотные стеклокерамические пластины на основе системы $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ толщиной 150-300 мкм для литиевых аккумуляторов [1]. Компания PolyPlus Battery разработала и запатентовала защищенные от воды литиевые электроды [2]. Условием применения твердых электролитов в качестве защитного слоя литиевого электрода для прототипов водных литий-воздушных элементов является получение стабильной керамики в виде плотных ультратонких пластин с высокой Li^+ -проводимостью. Стабильность стеклокерамики $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_3\text{O}_{12}$ в растворах изучали авторы [3].

Данная работа посвящена изучению устойчивости твердого электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}(\text{Ge})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ в водных растворах солей лития.

Твердые электролиты номинального состава $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) и $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) синтезировали из жидкофазного прекурсора в виде однофазных порошков субмикронного размера по разработанному способу [4]. Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор). Соответствие химическому составу было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Проводимость по иону Li^+ изучали методом спектроскопии электрохимического импеданса. Образцы для электрофизических измерений готовили в виде цилиндрических таблеток плотностью 88-90% ($d = 10-12$ мм, $h = 2-3$ мм). Использовали двухэлектродную экранированную ячейку зажимной конструкции с графитовыми электродами. Спектры электрохимического импеданса регистрировали импедансметром Elns Z-2000 в диапазоне $10-2 \cdot 10^6$ Гц с амплитудой переменного сигнала 50 мВ.

Для определения стабильности спеченных таблеток LATP в водных растворах их погружали в H_2O , насыщенные растворы LiCl , LiNO_3 и LiOH при 20°C . После выдержки в указанных растворах в течение 1-2 недель таблетки промывали дистиллированной водой и сушили при 200°C перед измерениями электропроводности (изменения массы и плотности таблеток не происходило). Примесных фаз в образцах (по данным РФА) также не было обнаружено. Однако на годографах импеданса зафиксированы изменения сопротивления образцов после выдержки в этих растворах. Так, общее сопротивление LATP после выдержки в дистиллированной воде и насыщенном растворе LiOH увеличилось в 7-10 раз (рисунок 1), при этом снижалась механическая прочность таблеток LATP.

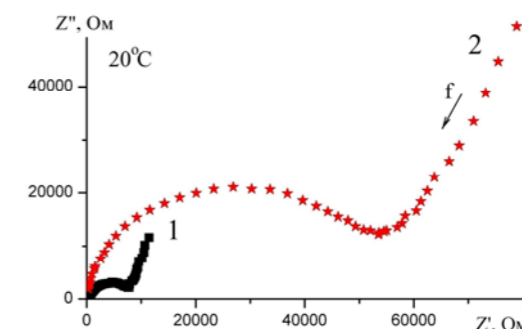


Рисунок 1. Годограф импеданса исходного LATP (1) и после выдержки в H_2O в течение 7 суток (2).

После выдержки в насыщенных водных растворах $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и LiCl общее сопротивление, напротив, снижалось в 6-7 раз по сравнению с исходным значением (рисунок 2). Это можно объяснить образованием у границ зерен фазы $\text{LiNO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ с низким сопротивлением [3]. Сопротивление зерен, которое является собственной характеристикой образца, не менялось во всех экспериментах, объемная ионная проводимость составляла $8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

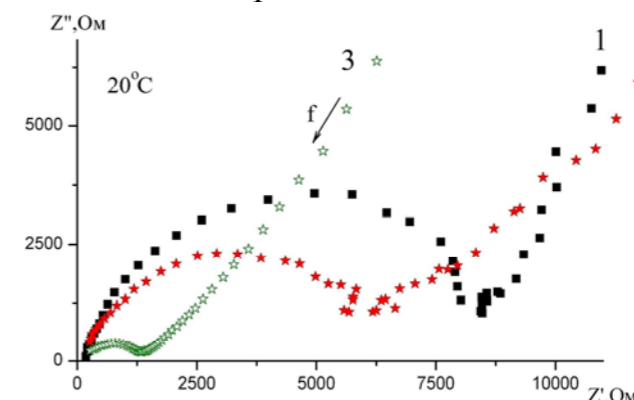


Рисунок 2. Годограф импеданса исходного LATP (1) и после выдержки в насыщенном растворе LiNO_3 в течение 5 (2) и 12 суток (3).

Таким образом, показана возможность повышения проводимости LATP путем модифицирования границ зерен пропиткой насыщенными растворами солей лития с высокой электропроводностью. По сравнению с LATP твердый электролит состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ обладал повышенной устойчивостью в воде и LiOH .

Список литературы

1. Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O. // J. Power Sources. 2009. V. 189. P. 365-370.
2. Visco S.J., Nimon V.Y., Petrov A. et al. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. P. 1443-1456.
3. Imanishi N., Matsui M., Takeda Y., Yamamoto O. // Electrochemistry. 2014. V. 82. №11. P. 938-945.
4. Куншина Г.Б., Бочарова И.В., Иваненко В.И. // ЖПХ. 2016. Т.89. С. 749-755.

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ВАННЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Х.Б. Кушхов, Р.А. Карданова*, И.А. Борукаева

ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ), Нальчик, КБР, 360004.

*e-mail: ranetta89@mail.ru

Введение

Современное развитие науки и техники требует все большего применения магнитных веществ с определенными физическими свойствами. Особое внимание уделяется соединениям редкоземельных металлов (РЗМ) с 3 d-переходными металлами, в первую очередь с железом и кобальтом. Среди них обнаружены вещества с магнитными характеристиками (магнитострикция, коэрцитивная сила, энергия размагничивания), во много раз превышающими аналогичные характеристики традиционных материалов и имеющие сравнительно высокие температуры магнитного упорядочения. Это интерметаллические соединения на основе редкоземельных металлов состава R_2Me_{17} и RMe_5 (где R – редкоземельная компонента, а Me – железо или кобальт). [1].

Интерметаллические соединения на основе РЗМ и металлов группы железа можно синтезировать различными методами (СВС, жидкостного бестокового насыщения, контактного обмена, твердофазный синтез, гидридно - кальциевого восстановления и т.д.) [2].

Известен способ получения интерметаллидов гольмия и никеля путем диффузионного насыщения никелевого электрода ионами гольмия в расплаве в $KCl-HoCl_3$. [3]. Также авторами [4] исследовано получение интерметаллических соединений гольмия и никеля диффузионным насыщением металлического никеля гольмием в расплаве $KCl-NaCl$.

В работе [5] представлены исследования влияния немагнитных и магнитных металлов (Fe, Co) на магнитные свойства гольмия в широком интервале температур, охватывающее твердое состояние, фазовые переходы и жидкое состояние образующих соединений гольмия с индием, кобальтом и железом. Также в работе приводится получение соединений Ho-Co и Ho-Fe сплавлением чистых металлов.

Для получения чистых интерметаллидов РЗМ и выделения фаз, получение которых путем прямого сплавления затруднено, можно использовать электролиз расплавленных сред.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов гольмия с металлами триады железа и алюминием осуществляли в гальваностатическом режиме в расплаве $KCl-NaCl-HoCl_3-NiCl_2$ ($CoCl_2$) и $KCl-NaCl-HoCl_3$ с растворимым железным анодом.

В основу электрохимического синтеза интерметаллидов гольмия с металлами триады железа положены процессы совместного их электровыделения на катоде из хлоридных расплавов и последующего взаимодействия на атомарном уровне с образованием ультра- и субмикродисперсных порошков различных по составу интерметаллических соединений.

Электросинтез проводили в высокотемпературной кварцевой ячейке в атмосфере инертного газа – аргона при температуре 973К. Катодом служил вольфрамовый стержень высокой чистоты диаметром 3,0 мм. Анодом, и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель с алундовой подложкой.

При электролизе расплавленной смеси $KCl-NaCl$ содержащем трихлорид гольмия (0,5÷2,5 мол.%) и дихлорид никеля (кобальта) (0,1÷2,5 мол.%) при плотности тока 0,5÷2,0 A/cm^2 и продолжительности электролиза 60 мин на вольфрамовом электроде образуется катодный осадок.

Выщелачивание катодного осадка в горячей дистиллированной воде позволяло отделить целевой продукт от солевой фазы. После многократной промывки в дистиллированной воде целевой продукт отделяли от раствора магнитной сепарацией. Полученный осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу при температурах 373-423К. Фазовый состав катодного осадка представлен на рисунках 1-2. В зависимости от состава электролизной ванны и параметров электролиза получались смесь фаз металлического никеля (кобальта), интерметаллидов $HoNi$, $HoNi_5$, $HoNi_3$ ($HoCo_2$, $HoCo_3$, $HoCo_5$, Ho_2Co_{17}) и металлического гольмия.

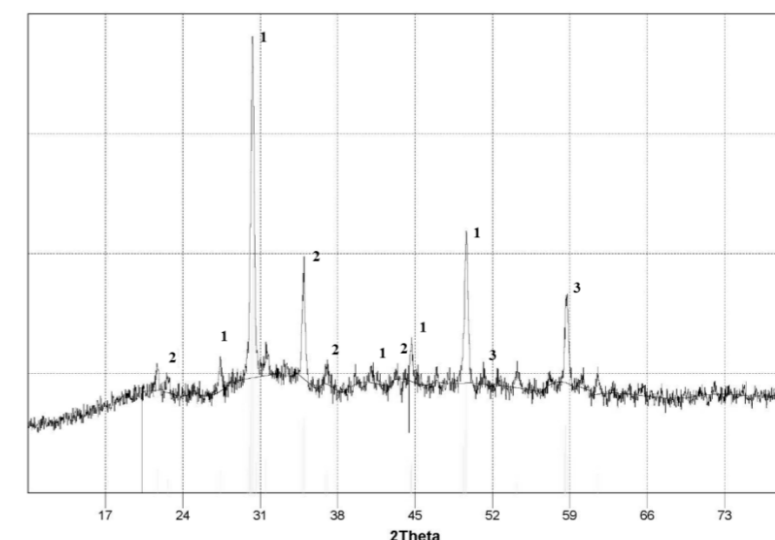


Рисунок 1. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученный из эквимольного расплава $KCl-NaCl$ содержащего $HoCl_3$ 2,5 мол.% и $NiCl_2$ 0,5 мол.% на вольфрамовом электроде. $i_k = 1,2 A/cm^2$. $T = 973 K$. $S = 2,43 cm^2$. Стандартные линии: 1 – $HoNi$, 2 – $HoNi_5$, 3 – $HoNi_3$.

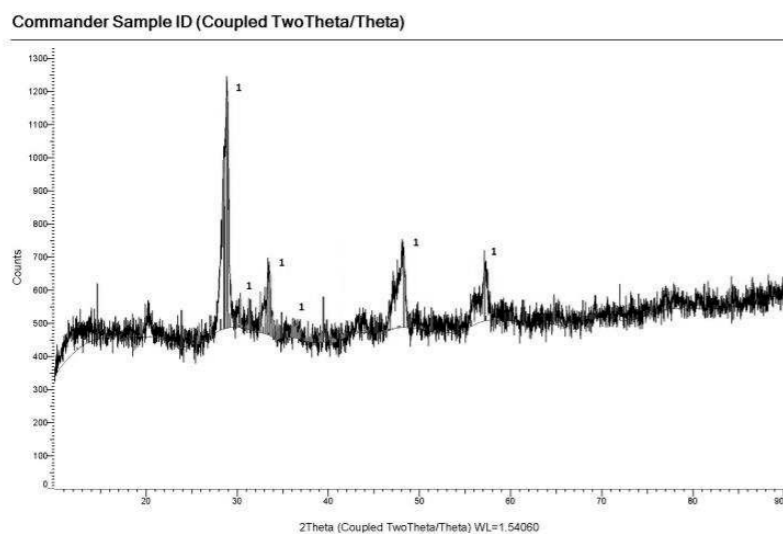


Рисунок 2. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученный из эквимольного расплава KCl-NaCl содержащего HoCl₃ 1,5 мол.% и CoCl₂ 0,5 мол.% на вольфрамовом электроде. $i_k = 1,2 \text{ A/cm}^2$. $T = 973 \text{ K}$. $S = 2,43 \text{ cm}^2$. Стандартные линии: 1 – Co₇Ho₁₂.

При постоянной плотности тока ($1,2 \text{ A/cm}^2$) содержание интерметаллидов увеличивается как при увеличении концентрации хлорида гольмия в расплаве, так и при увеличении соотношения концентраций хлоридов гольмия и никеля. Когда соотношение концентраций [HoCl₃]:[NiCl₂]=1:1 в катодном осадке превалирует фаза металлического никеля. С увеличением этого соотношения доля металлического никеля уменьшается, а содержание интерметаллидов HoNi, HoNi₃, HoNi₅ возрастает. При условии [HoCl₃]:[NiCl₂] больше 5 в катодном осадке фаза металлического никеля не обнаруживается, а образуется смесь фаз интерметаллидов. Причем фаза с большим содержанием гольмия превалирует. При соотношении концентраций [HoCl₃]:[CoCl₂]=1:1 наблюдается аналогичная картина. Увеличение концентрации хлорида гольмия приводит к образованию интерметаллидов и исчезновению фазы металлического кобальта. При условии [HoCl₃]:[CoCl₂] =3:1 целевой продукт состоит только из одной фазы Co₇Ho₁₂. При концентрациях хлорида гольмия 2,0-2,5 мол.% образуется смесь фаз интерметаллидов гольмия и кобальта.

Высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов Ho-Fe проводили в гальваностатическом режиме в расплаве KCl-NaCl-HoCl₃ с концентрациями хлорида гольмия 0,5÷3,0 мол.%. Ионы железа в расплав вводили анодным растворением металлического железа в виде пластинки. Начальная катодная плотность тока менялась в интервале 2,0-4,0 A/cm². Оптимальная продолжительность электролиза 60 мин, температура 973 K.

Фазовый состав полученных в чистом виде порошков интерметаллидов гольмия с железом определяли рентгенофазовым анализом (рисунок 3).

Эти результаты свидетельствуют о принципиальной возможности электросинтеза интерметаллидов гольмия с железом анодным растворением металлического железа.

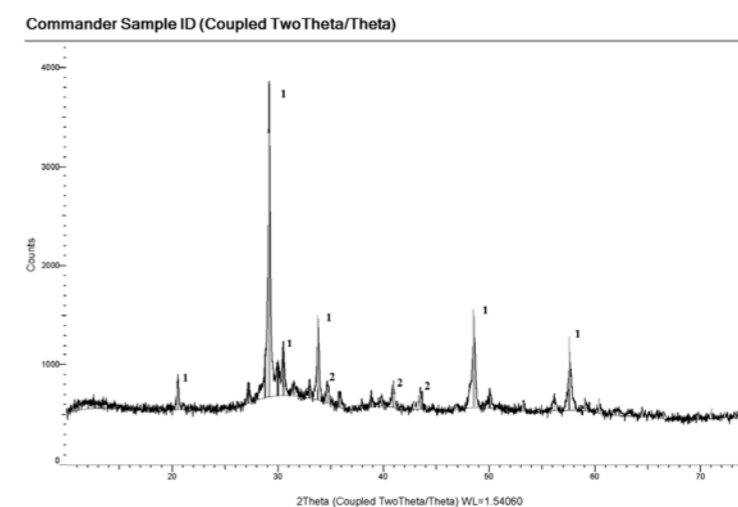


Рисунок 3. Рентгенограмма продукта гальваностатического электролиза, полученная из расплава KCl-NaCl-HoCl₃ на вольфрамовой электроде с растворимым железным анодом. $C(\text{HoCl}_3) = 1,5 \text{ мол.}\%$. $i_k = 2,0 \text{ A/cm}^2$. $T = 973 \text{ K}$. $S = 1,5 \text{ cm}^2$. Стандартные линии: 1 – HoFe₅; 2 – HoFe₂.

Выводы

1. Показана принципиальная возможность получения интерметаллических соединений гольмия с никелем (кобальтом, железом) электролизом из галогенидных расплавов;
2. Рентгенофазовым анализом продуктов гальваностатического электролиза хлоридных расплавов содержащих ионы гольмия и никеля (кобальта) подтверждают образование интерметаллидов гольмия с никелем (HoNi, HoNi₅, HoNi₃) и гольмия с кобальтом HoCo₅, HoCo₃, Ho₂Co₁₇;

Список литературы

1. Бигаева И.М., Дзитоев Г.Р. Международный студ. научный вестник. 2015. №3-4. С. 550.
2. Жигунов В.В., Касимцев А.В. Известия ВУЗов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2009. №3. С. 5-12.
3. Su Y.Z., Yang Q.Q., Liu G.K. // J. Rare Earths, 2000. V.18. N 1. P.34-38.
4. Жуковин С.В., Чернова О.В., Бушуев А.Н. Сб. материалов XV Всероссийского научного совещания «Совершенствование технологии гальванических покрытий». 2012. С. 33.
5. Кувандиков О.К., Шакаров Х.О., Салахитдинова М.К. // Известия ВУЗов. Физика. 1997. № 6. С.105-107.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ

М.В. Лаптев^{1,2*}, С.И. Жук¹, А.В. Исаков¹, Л.М. Минченко¹, В.Я. Шур², Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.

Екатеринбург, ул. Мира 19

*e-mail: m_laptev@inbox.ru

Целью данной работы было получение тонких пленок кремния из расплава $\text{KCl-KF(1:2)-KI(75\%mol)-K}_2\text{SiF}_6$

Исследования проводились в герметичной кварцевой ячейке в атмосфере очищенного аргона при температуре 720°C. Контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве катода использовались стеклоуглеродные и вольфрамовые пластины, которые заменялись с помощью специального шлюзового устройства на ячейке. В качестве анода использовался монокристаллический кремний. Содержание кремния в расплаве 0,1-0,3 мас. %. Концентрация кремния контролировалась аналитически.

Электрохимический синтез пленок проводился методом гальваностатического электролиза при плотностях тока 0,05 А/см² и 0,1 А/см² в течение 60 и 120 секунд. Полученную пленку исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния и SEM среза тонкой пленки. Спектроскопия комбинационного рассеяния проводилась на поверхности пленок, предварительно промытых в органическом растворителе с ультразвуком

Микрофотографии полученных осадков представлены на рисунках 1-2:

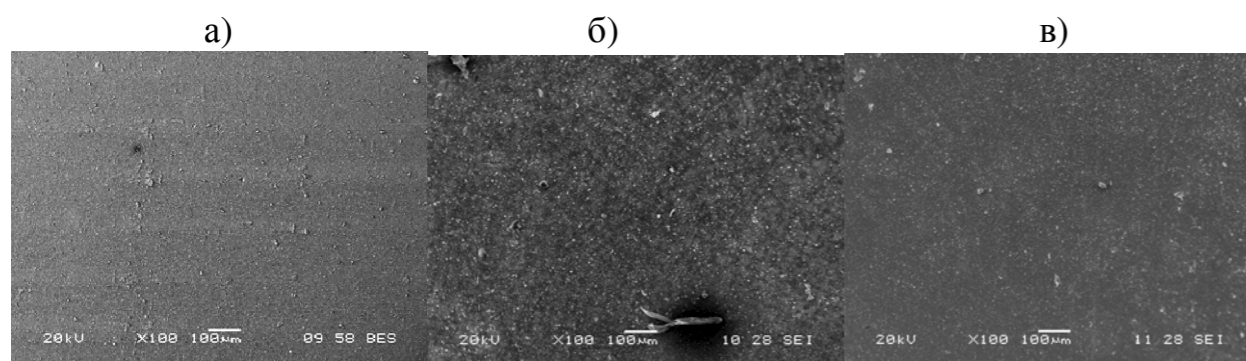


Рисунок 1. Микрофотографии осадков кремния, полученных электролизом расплава $\text{KCl-KF(1:2)-KI(75\%mol)-K}_2\text{SiF}_6$ (0,22% моль) при температуре 720°C и плотности тока 0,1 А/см²: а)стеклоуглерод, время осаждения 60 с.; б) стеклоуглерод, время осаждения 120 с., в)вольфрам, время осаждения 120 с.

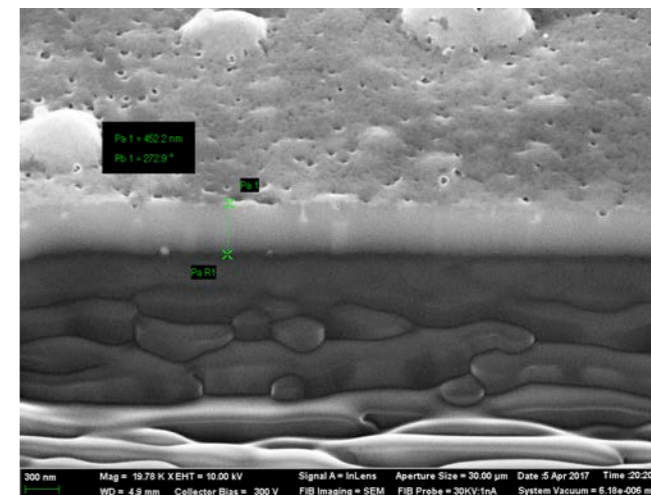


Рисунок 2. SEM среза тонкой пленки кремния, полученной из расплава $\text{KCl-KF(1:2)-KI(75\%mol)-K}_2\text{SiF}_6$ (0,27% моль) при температуре 720°C и плотности тока 0,1 А/см² на стеклоуглероде с указанием ее толщины.

Результат проведенной спектроскопии комбинационного рассеяния представлен на рисунке 3.

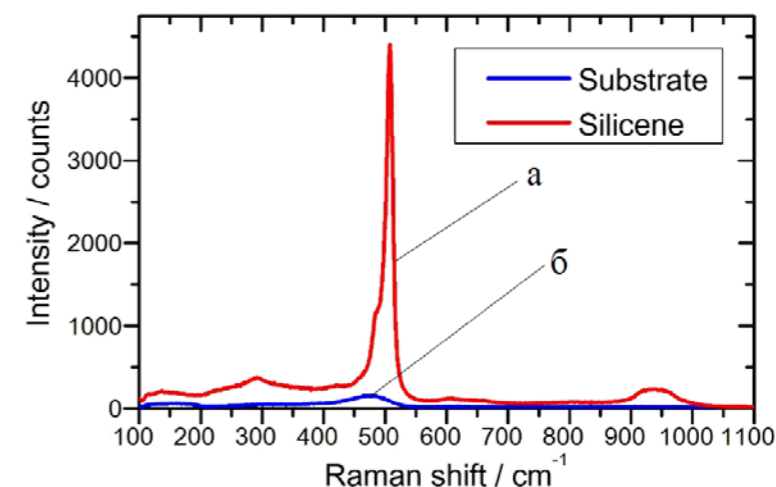


Рисунок 3. Результат спектроскопии комбинационного рассеивания полученной пленки кремния из расплава $\text{KCl-KF(1:2)-KI(75\%mol)-K}_2\text{SiF}_6$ (0,27% моль) на стеклоуглероде; а)подложка без пленки; б)тонкая пленка кремния.

Таким образом, получены пленки кремния толщиной примерно 500 нм. На пленках не выявлено дефектов в виде пор.

Работа выполнена при поддержке РНФ, проект № 16-13-00016.

ПОКАЗАТЕЛЬ КОМПЛЕКСУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

В.А. Лебедев*

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

*e-mail: v.a.lebedev@urfu.ru

Более 130 лет основой электролита для электролитического получения алюминия был натриевый криолит Na_3AlF_6 . Для описания комплексующей способности таких расплавов успешно использовалось криолитовое отношение (к.о.), равное отношению мольных долей фторидов натрия (NaF) и алюминия (AlF_3)

$$\text{к.о.} = \frac{N_{\text{NaF}}}{N_{\text{AlF}_3}} \quad (1)$$

Для стехиометрического состава к.о. = 3. При к.о. ≥ 3 расплавы – основные, при к.о. < 3 – кислые. Закисление электролитов (уменьшение к.о.) является одной из основных тенденций совершенствования электролитического получения алюминия. Это позволяет снизить температуру процесса, повысить выход по току, улучшить условия для продолжительной работы электролизеров. Для этого в современные электролиты для повышения растворимости и скорости растворения глинозема вводят фторид калия, для повышения электропроводности – фторид лития. Для промышленных электролизеров, работающих при температурах выше 920 °С, концентрация фторида калия не превышает 10 мас. %, фторида лития – (2-3) мас. %. Для разрабатываемой технологии низкотемпературного электролиза (750-850) °С эти добавки существенно выше.

Попытки использовать вместо к.о. отношение мольных долей компонентов

$$R_1 = \frac{N_{\text{NaF}} + N_{\text{KF}} + N_{\text{LiF}}}{N_{\text{AlF}_3}} \quad (2)$$

оказались неудачными, поскольку ионные моменты катионов натрия, калия и лития существенно отличаются.

В работе [1] предложен показатель оценки комплексующей способности солевого расплава в виде отношения ионных моментов катионов растворенной соли и растворителя. Он оказался полезным для систематизации, согласования, уточнения и оценки величин стандартных, условных стандартных потенциалов металлов и окислительно-восстановительных систем [2]. К сожалению, этот показатель пригоден только для разбавленных по растворенному компоненту систем.

Нами для оценки комплексующей способности криолитовых расплавов, концентрация фторида алюминия в которых изменяется в широких пределах, предлагается использовать отношение (R_2) катионных сил иона Al^{3+} ($K_{\text{Al}^{3+}}$) и криолитового расплава ($K_{\text{к.р.}}$). $K_{\text{к.р.}}$ рассчитывается как сумма произведений мольных долей компонентов электролита (NaF, KF, LiF) на их ионный момент

(z/r), где r – радиус соответствующего катиона, $K_{\text{Al}^{3+}}$ – как произведение мольной AlF_3 в к.р. на ионный момент катиона Al^{3+} ($\frac{3}{r_{\text{Al}^{3+}}}$).

$$R_2 = \frac{N_{\text{AlF}_3} \cdot J_{\text{Al}^{3+}}}{N_{\text{NaF}} \cdot I_{\text{Na}^+} + N_{\text{KF}} \cdot I_{\text{K}^+} + N_{\text{LiF}} \cdot I_{\text{Li}^+}} \quad (3)$$

Показано, что использование отношения R_2 позволяет достаточно точно описать известные физико-химические свойства криолитовых расплавов, разрабатываемых для низкотемпературного электролиза.

Список литературы

1. Лебедев В.А. Доклады Академии наук. 1993. Т. 330. № 5. С. 586.
2. Лебедев В.А. Доклады Академии наук. 1994. Т. 339. № 4. С. 493.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛАНТАНА

А.А. Левина^{1*}, Н.О. Богдан¹, С.А. Петрова^{1,2}, Буянова Е.С.¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: la34370@yandex.ru

В последнее время сложнооксидные соединения, кристаллизующиеся в низшей симметрии и проявляющие ионную или смешанную проводимость, вызывают большой интерес и изучаются как перспективные материалы для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д. Одними из таких представителей являются ортониобаты редкоземельных элементов. Данные сложные оксиды являются преимущественно ионными проводниками, характеризующимися высокими значениями плотности и термохимической устойчивости [1]. LaNbO_4 и соединения на его основе изучаются как материалы, обладающие высокой протонной или кислородно-ионной проводимостью (в зависимости от состава среды и температуры). Для ниобата лантана характерен полиморфный переход при преодолении температурного порога около $490\text{ }^\circ\text{C} - 550\text{ }^\circ\text{C}$ (более точная величина зависит от способа получения соединения): тетрагональная сингония (структура шеелита) существует при высоких температурах, а моноклинная сингония (структура фергусонита) – при низких температурах.

Замещение катионов в сложных оксидах типа $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (пятивалентного катиона). Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов IIА подгруппы. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов [2]. Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры [3].

Цель работы – получение ряда соединений на основе ниобата лантана $\text{LaNbO}_{4+\delta}$, допированных вольфрамом и висмутом $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$. Все составы синтезированы по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использованы оксиды La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 , WO_3 . Конечная температура синтеза составила $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Состав конечных продуктов контролировали методом РФА.

Фазовый состав синтезированных образцов представлен в таблице 1. Видно, что существуют две области гомогенности: $x=0.0-0.3, y=0.0, \Delta x=0.1$

(моноклинная сингония, пр. гр. $I2/b$) и $x=0.0, y=0.0-0.2, \Delta y=0.1$ (моноклинная сингония, пр. гр. $I2/b$ для $y=0.0-0.1$ и орторомбическая сингония, пр. гр. $Ima2$ для $y=0.2$). При двойном замещении элементов однофазные образцы получить не удалось во всей концентрационной области ($x=0.1-0.5, y=0.1-0.2, \Delta x, y=0.1$). Основная фаза в полученных смесях так же относится к моноклинной модификации (пр. гр. $I2/b$) и имеет сверхструктурные рефлексы, характерные для вольфрамсодержащих ниобатов лантана.

Таблица 1. Фазовый состав сложных оксидов с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$.

Концентрация допанта	Матричная структура, сингония, пр. гр.			
$x=0.1, y=0.1$	LaNbO ₄ , моноклинная, I2/b	LaNbO ₄ , моноклинная, I2/a	La _{0.38} NbO ₃ , орторомбическая, Pmmm	
$x=0.1, y=0.2$		LaNbO ₄ , тетрагональная, I41/a		
$x=0.2, y=0.1$		LaNbO ₄ , моноклинная, I2/a	La _{0.38} NbO ₃ , орторомбическая, Pmmm	
$x=0.2, y=0.2$				
$x=0.3, y=0.1$				
$x=0.3, y=0.2$				
$x=0.4, y=0.1$				BiNbO ₄ , триклинная, P-1
$x=0.4, y=0.2$				LaNbO ₄ , моноклинная, I2/a
$x=0.5, y=0.1$				BiNbO ₄ , триклинная, P-1
$x=0.5, y=0.2$				LaNbO ₄ , моноклинная, I2/a

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Измерена зависимость размеров кристаллической решетки от температуры. Оценен размер частиц полученных порошков и спеченных материалов. Электропроводность твердых растворов изучена методом импедансной спектроскопии, по результатам которого построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости. С увеличением концентрации W проводимость возрастает. При содержании Bi от 10 до 20 % проводимость растет, монотонно уменьшаясь после преодоления порога в 20 %. Значения общей электропроводности всех допированных соединений превышают матричные на 1.5-3.0 порядка (рисунок 1).

ВЛИЯНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА КАЛЬЦИЯ

И.А. Леонидов*, Е.И. Константинова, М.В. Патракеев, В.Л. Кожевников

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: leonidov@imp.uran.ru

Термоэлектрические устройства позволяют преобразовывать тепло непосредственно в электрическую энергию. Это делает применение термоэлектриков особенно выгодным, когда значительная часть полезной энергии рассеивается. В докладе рассмотрены различные классы химических соединений, которые служат основой для создания термоэлектриков. Особое внимание уделено задачам, связанным с установлением корреляций состава и кристаллической структуры с процессами образования и транспорта носителей заряда в сложных нестехиометрических оксидах со структурой перовскита на основе манганита кальция $\text{CaMnO}_{3-\delta}$, легирование которого ионами с более высокими зарядами, чем у ионов Ca^{2+} и Mn^{4+} , позволяет получить оксиды с проводимостью n -типа и высокой термоэлектрической добротностью.

Представлены результаты комплексного экспериментального и теоретического исследования физико-химических свойств новых манганитов $\text{A}_{1-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$). Изучены особенности их кристаллической структуры [1–2]. Определены температурные и концентрационные границы существования различных структурных модификаций исследуемых соединений, рисунок 1.

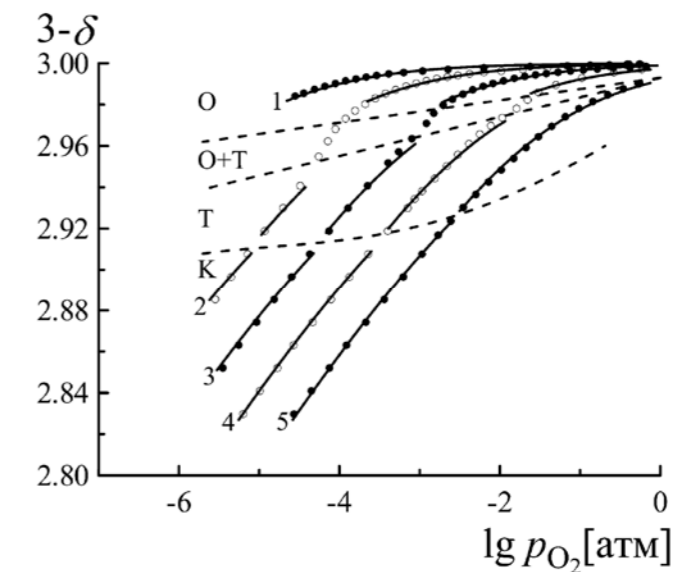


Рисунок 1. Зависимости содержания кислорода в орторомбической (O), тетрагональной (T) и кубической (K) фазах $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода в газовой фазе при постоянных температурах: 750 °С (1),

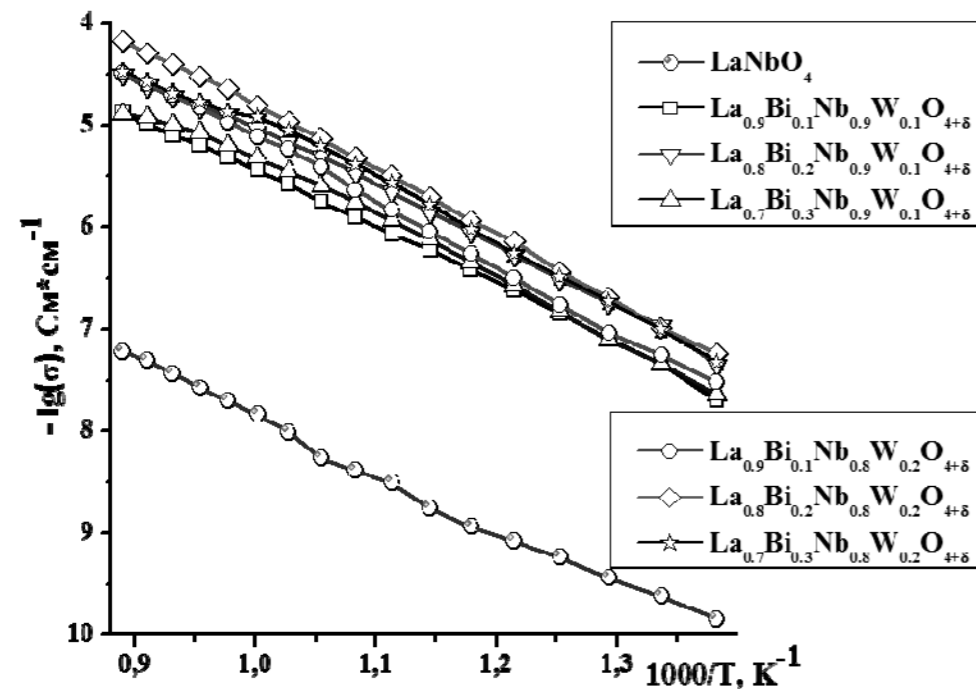


Рисунок 1. Общий вид температурных зависимостей электропроводности $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Nb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4+\delta}$ с наибольшими значениями и LaNbO_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-00390.

Список литературы

1. Tsipis E.V., Munnings C.N., Kharton V.V. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1015–1020.
2. Haugrud R., Norby T. // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1129–1135.
3. Laguna-Bercero M.A., Bayliss R.D., Skinner S.J. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 298–302.

800 °C (2), 850 °C (3), 900 °C (4), 950 °C (5). Точки – эксперимент, линии – результаты расчета [3].

Проведено изучение электропроводности, термоЭДС и нестехиометрии по кислороду в зависимости от температуры, парциального давления кислорода в газовой фазе и концентрации ионов Ln^{3+} . В результате теоретического статистико-термодинамического анализа процессов дефектообразования в исследуемых манганитах предложена модель, учитывающая обмен кислородом с газовой фазой и диспропорционирование ионов марганца. Определены константы равновесия и значения стандартных энтальпий и энтропий реакций дефектообразования, позволившие точно описать $p\text{O}_2 - T - \delta$ диаграммы [3–5] и рассчитать концентрации ионов марганца с различными зарядами, термоЭДС и электропроводность, рисунок 2.

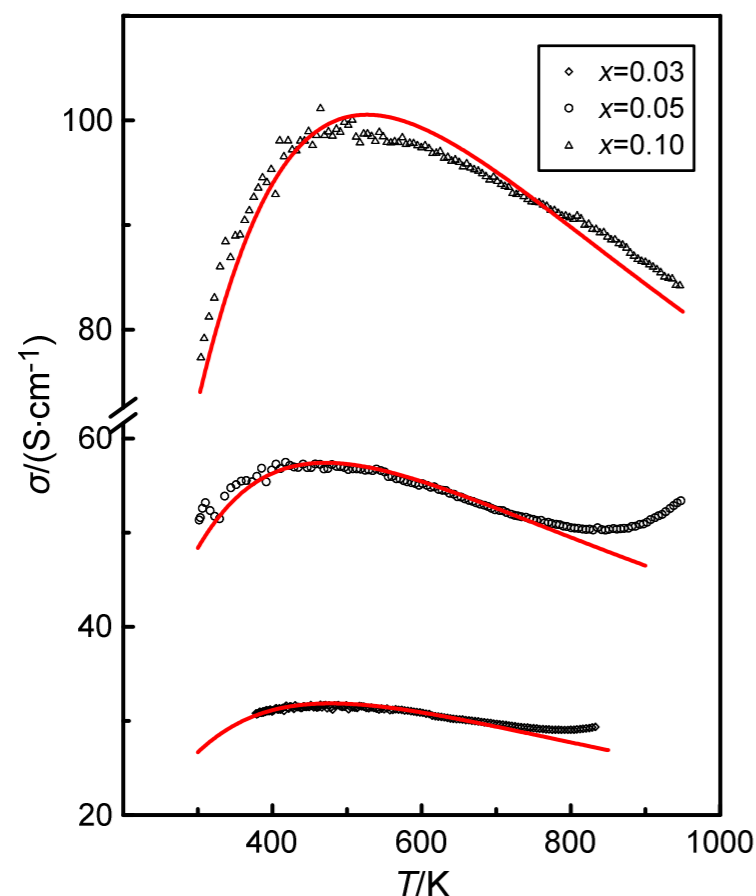


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности манганитов $\text{Ca}_{0.6-x}\text{Sr}_{0.4}\text{La}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ при нагревании на воздухе. Точки – эксперимент, линии – результаты расчета [6].

Установлено, что легирование ионами Ln^{3+} приводит к увеличению абсолютных значений энтальпии реакции окисления, которое, в свою очередь, сопровождается уменьшением кислородной нестехиометрии. Измерения электропроводности и термоЭДС показывают, что образование ионов Mn^{3+} , вызванное введением ионов РЗЭ и повышением температуры, значительно увеличивает электропроводность при сохранении высоких значений термоЭДС

[6]. Установлен прыжковый механизм переноса электронов и оценены их подвижности, рисунок 3.

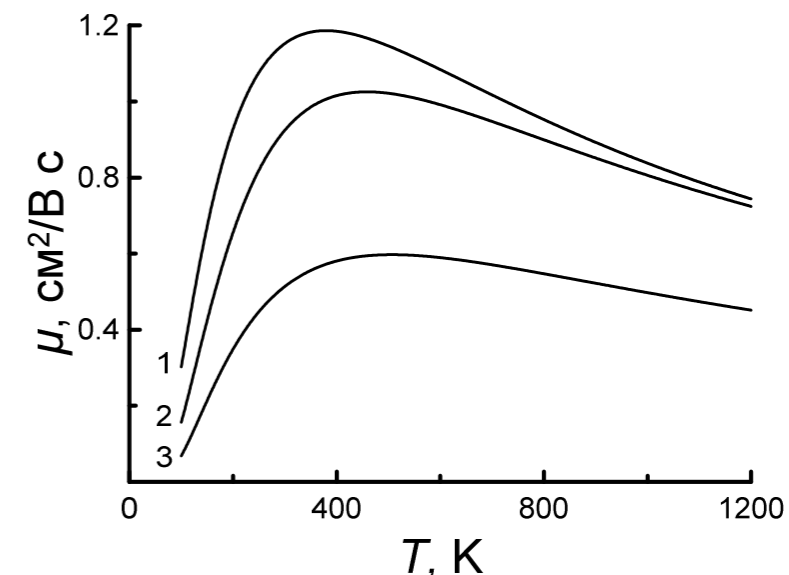


Рисунок 3. Температурные зависимости подвижности электронов в $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ с $x = 0.05$ (1), $x = 0.10$ (2), $x = 0.15$ (3) при нагревании на воздухе [7].

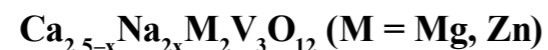
На основе результатов измерений электропроводности и термоЭДС рассчитан фактор мощности. Для ряда составов манганитов кальция в широком диапазоне температуры значения этого параметра выше или на уровне лучших характеристик известных термоэлектрических материалов этого класса.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 14-13-00870.

Список литературы

1. Goldyreva E.I., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Chukin A.V., Leonidov I.I., Kozhevnikov V.L. *J. Alloys Compd.*, 2015 V. 638. P. 44–49.
2. Леонидов И.А., Константинова Е.И., Кожевников В.Л., Самигуллина Р.Ф. *ЖНХ*. 2016. Т. 61. № 5. С. 595–599.
3. Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Марков А.А., Меркулов О.В., Кожевников В.Л. *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 8. С. 1274–1278.
4. Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Кожевников В.Л. *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 11. С. 1599–1604.
5. Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. *J. Alloys Compd.* 2017. V. 690. P. 80–85.
6. Leonidov I.A., Konstantinova E.I., Patrakeev M.V., Kozhevnikov V.L. *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21 (doi:10.1007/s10008-017-3571-x).
7. Леонидов И.А., Константинова Е.И., Патракеев М.В., Марков А.А., Кожевников В.Л. *Неорганические материалы*. 2017. Т. 53. № 6. С. 601–606.

ИОННЫЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ГРАНАТАХ



О.Н. Леонидова*, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihim.uran.ru

Оксидные соединения со структурой граната известны как перспективные лазерные и магнитные материалы. Литийсодержащие гранаты являются твердыми электролитами с литиевой проводимостью. Наличие в структуре граната большого количества обширных междуузлий создает предпосылки для движения более крупных катионов натрия. В настоящей работе синтезированы гранаты $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$, исследовано влияние концентрации ионов Na^+ , температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе на их структуру и электрофизические свойства.

Сложные оксиды $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{M}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ получали методом твердофазного синтеза. В интервале $0 \leq x \leq 0.52$ образцы $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ были однофазными и имели кубическую структуру с пространственной группой $Ia-3d$. При замещении кальция в додекаэдрических позициях на натрий по схеме $\text{Ca}^{2+} + \square = 2\text{Na}^+$, где \square – вакансия, параметр элементарной ячейки уменьшался от 12.436 Å у $\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ до 12.416 Å у $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

Твердый раствор со структурой граната $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ образуется при $0 \leq x \leq 0.5$, при этом параметр элементарной ячейки близок к 12.45 Å и почти не зависит от состава. Увеличение плотности образцов однозначно подтверждает замещение кальция на натрий, рисунок 1.

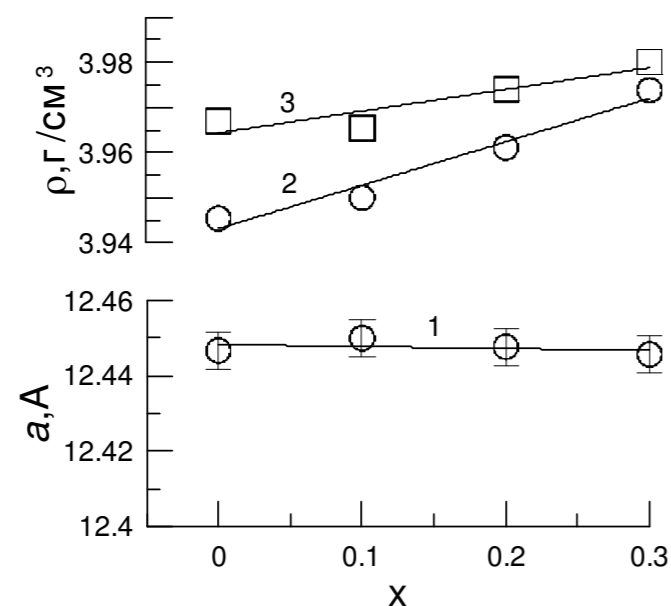


Рисунок 1. Зависимость параметров элементарной ячейки (1), пикнометрической (2) и рентгеновской (3) плотности от состава $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$.

Увеличение электропроводности с ростом x в $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ происходит вследствие вовлечения в электроперенос ионов натрия. При низких температурах энергия активации проводимости близка к 1.4 эВ. Наблюдаемое при температурах 400–500°C значительное увеличение электропроводности в $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ объясняется разупорядочением структуры в результате перераспределения ионов натрия между додекаэдрическими позициями и пустыми октаэдрическими междуузлиями. Выше 500°C в разупорядоченной кубической фазе энергия активации проводимости равна 0.7 эВ.

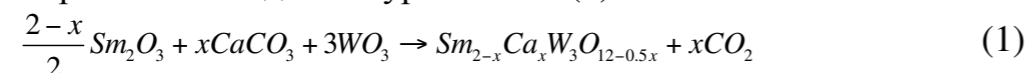
Электропроводность гранатов $\text{Ca}_{2.5-x}\text{Na}_{2x}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ незначительно увеличивается с ростом x , при 550°C она составляет $6.6 \cdot 10^{-7}$ См/см для $\text{Ca}_{2.5}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ и $3.0 \cdot 10^{-6}$ См/см для $\text{Ca}_{2.3}\text{Na}_{0.4}\text{Zn}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$. Энергии активации не зависят от состава и равны ~1.5 эВ.

Доминирующий ионный механизм электропереноса в гранате $\text{Ca}_2\text{NaMg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ при $T=20-800^\circ\text{C}$ и $p\text{O}_2=0.21-10^{-10}$ атм подтверждается отсутствием зависимости электропроводности от парциального давления кислорода при постоянной температуре. Только при температурах выше 800°C и давлениях кислорода ниже 10^{-6} атм в величину общей проводимости небольшой вклад вносит электронная проводимость. При $T>800^\circ\text{C}$ гранат $\text{Ca}_{2.5}\text{Mg}_2\text{V}_3\text{O}_{12}$ является смешанным проводником, в котором ионные числа переноса уменьшаются от 0.85 до 0.75 при повышении температуры.

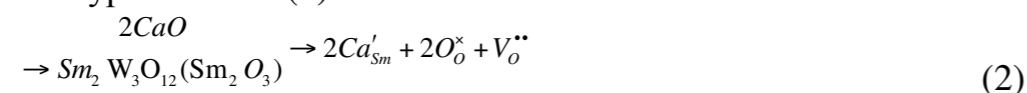
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ ($x=0, 0.02, 0.06$)

Д.А. Лопатин, Е.Л. Востротина, Д.Д. Отческих, Н.Н. Пестерева*, А.Ф. Гусева
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
*e-mail: natalie.pestereva@urfu.ru

В настоящей работе синтезированы твёрдые растворы $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ ($x=0, 0.02, 0.06$) и исследованы их транспортные свойства. Синтез проводили глицерин-нитратным методом по уравнению (1):



Внедрение ионов кальция в подрешетку самария происходит в соответствии с уравнением (2):



Зависимость электропроводности от температуры представлена на рисунке 1.

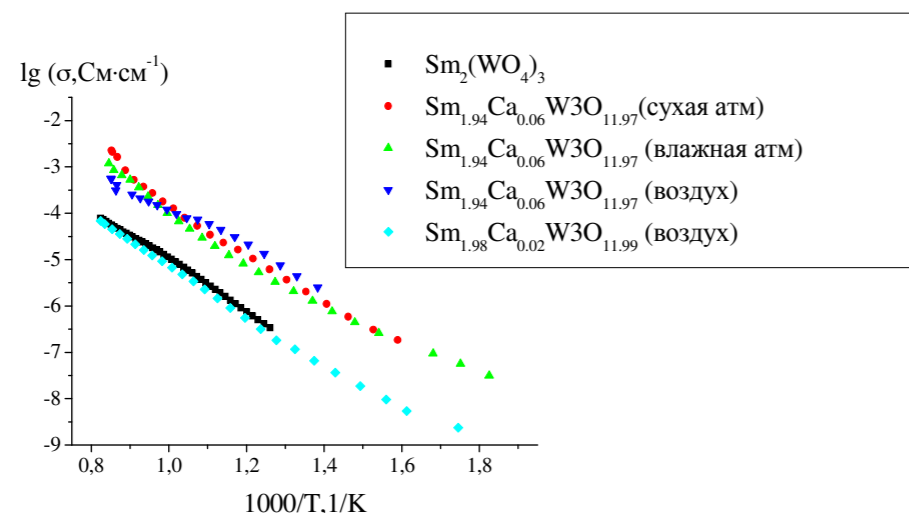


Рисунок 1. Зависимость электропроводности твердых растворов $\text{Sm}_{2-x}\text{Ca}_x\text{W}_3\text{O}_{12-0.5x}$ от температуры.

Как видно из графика (см. рисунок 1), допирование кальцием при добавке 3 мол. % привело к увеличению электропроводности примерно на 2 порядка. При добавке 1 мол. % кальция увеличения электропроводности не произошло.

Данные ТГ и ДСК представлены на рисунке 2.

ДСК исследование не выявило никаких тепловых эффектов, что означает отсутствие фазовых переходов. На кривых ТГ изменение массы образцов не наблюдается.

Зависимость электропроводности от давления кислорода представлена на рисунке 3.

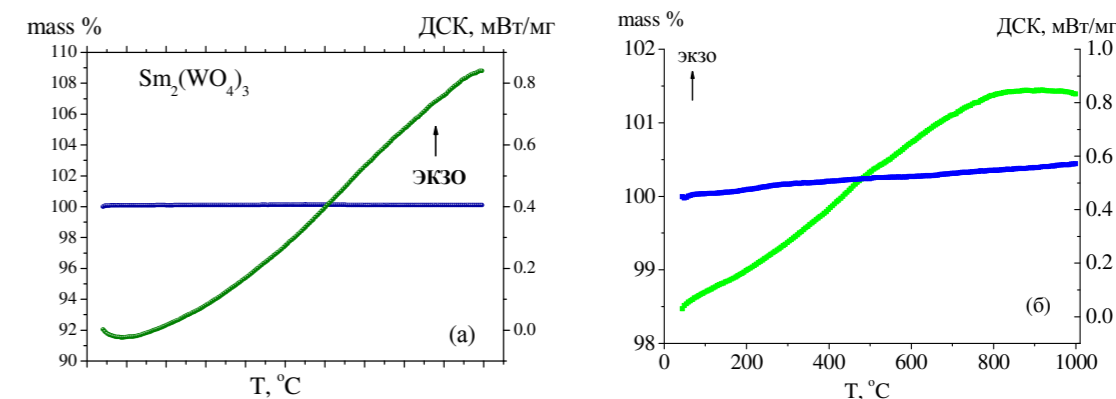


Рисунок 2. ТГ и ДСК $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ (а) и $\text{Sm}_{1.94}\text{Ca}_{0.06}\text{W}_3\text{O}_{11.97}$ (б).

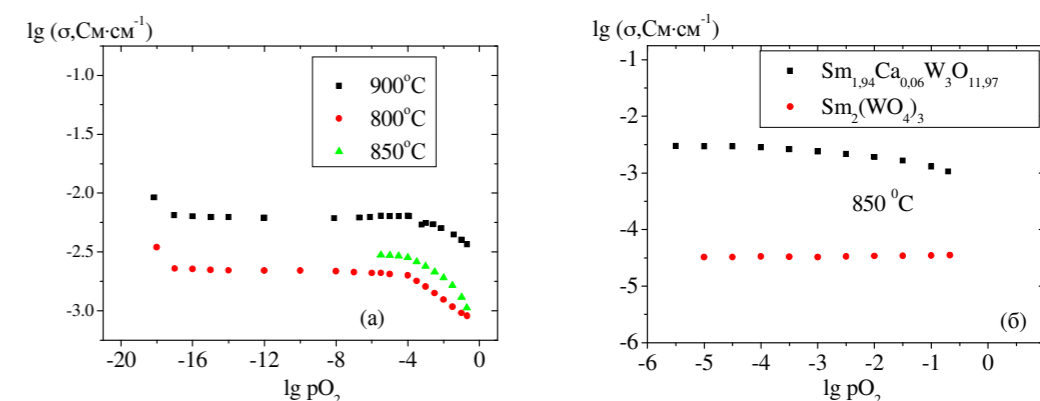


Рисунок 3. Зависимость электропроводности $\text{Sm}_{1.94}\text{Ca}_{0.06}\text{W}_3\text{O}_{11.97}$ (а); $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{Sm}_{1.94}\text{Ca}_{0.06}\text{W}_3\text{O}_{11.97}$ (б) от давления кислорода в газовой фазе.

Из данной зависимости видно, что в области высоких парциальных давлений кислорода происходит смена характера проводимости с ионного на электронный, что согласуется с результатами метода ЭДС (рисунок 4).

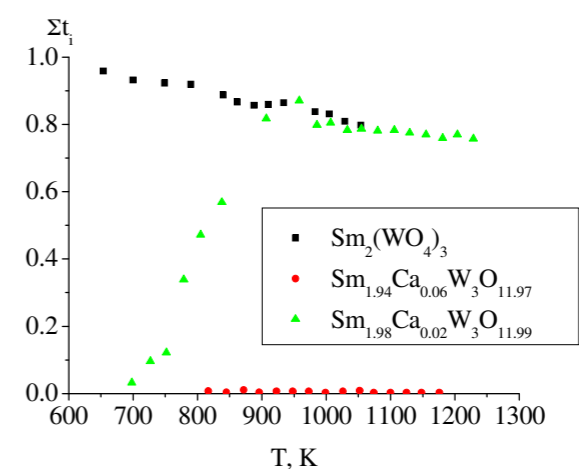


Рисунок 4. Температурная зависимость суммы ионных чисел переноса.

Таким образом, двумя независимыми методами (исследованиями зависимости электропроводности от активности кислорода (рисунок 3) и методом ЭДС (рисунок 4)) было установлено, что допирование кальцием приводит к смене характера проводимости с чисто ионного (для $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$) на чисто электронный (для $\text{Sm}_{1,94}\text{Ca}_{0,06}\text{W}_3\text{O}_{11,97}$). Причины данного явления выясняются.

УДК 544.6.018.46

ВЛИЯНИЕ СОДОПИРОВАНИЯ Y И Yb НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТА БАРИЯ

Ю.Г. Лягаева^{1*}, А.В. Касьянова^{1,2}, Г.К. Вдовин¹,
Б.Д. Антонов¹, Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: yulia.lyagaeva@ya.ru

Материалы на основе церато-цирконата бария активно изучаются в качестве потенциальных протонных керамических электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств [1]. Повышенный интерес к данным материалам обусловлен тем, что они обладают высокой ионной проводимостью и достаточной химической стабильностью. Известно, что на целевые свойства электролитов большое влияние оказывает природа и концентрация допантов [2]. В настоящей работе проведено исследование влияния содопирования Y^{3+} и Yb^{3+} на структурные, керамические и транспортные свойства материалов состава $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.2-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY Yb_x , $x = 0, 0.05 \dots 0.2$). Выбор допантов обусловлен их близкими ионными радиусами и способностью замещать только позиции Ce/Zr в перовските $\text{Ba}(\text{Ce,Zr})\text{O}_3$.

Порошки состава BCZY Yb_x были получены с помощью цитрат-нитратного метода синтеза, модифицированного добавлением 0.5 масс.% CuO. Предварительную прокалку полученных порошков проводили при 700 °С (5 ч) с целью выжигания органических остатков. Последующие температурные режимы включали синтез материалов при 1100 °С (5 ч) и спекание керамических образцов при 1450 °С (5 ч).

Спеченные образцы были аттестованы с применением рентгенофазового анализа (РФА, D/MAX-2200 RIGAKU) и растровой электронной микроскопии (РЭМ, TESCAN MIRA 3 LMU). Электропроводность образцов была изучена четырехзондовым методом с применением комплекса Zirconia-318 в широком интервале температур (500–900 °С) в атмосферах влажного воздуха и влажного водорода ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ атм).

Электрохимическая ячейка ТОТЭ на основе оптимального электролита системы BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ была получена с применением метода совместной прокатки пленок [3]. Эта ячейка состояла из несущего анода NiO–BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ (NiO:BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ = 6:4, толщина 400 мкм), функционального анода NiO–BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ (NiO:BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ = 55:45, толщина 20 мкм), электролита BCZY $\text{Yb}_{0.1}$ (толщина 25 мкм) и катода NdBaFe $_{1.8}$ Cu $_{0.2}$ O $_{5+\delta}$ (NBFC, толщина 7 мкм). Ячейку формировали из полуэлемента, полученного путем совместной прокатки пленок электролита с анодными материалами с последующим выжиганием органической связки при 900 °С и спеканием при 1450 °С. Затем на поверхность электролита наносили катод NBFC методом

окрашивания и проводили спекание при 1100 °С (1 ч). Исследование вольтамперных характеристик было проведено в интервале температур 600–800 °С, используя влажный Н₂ и влажный воздух в качестве топлива и окислителя соответственно.

Согласно данным РФА, керамические образцы состава ВСЗУУ_х являются однофазными (рисунок 1). Все дифракционные рефлексы на рентгенограммах соответствуют кубической структуре перовскита, указывая на то, что образцы обладают одной и той же симметрией кристаллической решетки (пр. гр. Рm $\bar{3}$ m). Однако параметры решетки уменьшаются с ростом х, что обусловлено различием в ионных радиусах базового и замещающего ионов ($r(Y^{3+}) = 0.900 \text{ \AA}$, $r(Yb^{3+}) = 0.868 \text{ \AA}$). Данные РФА также показывают незначительный сдвиг основных рефлексов в сторону больших углов 2 θ (рисунок 1,б), что подтверждает реализацию размерного фактора.

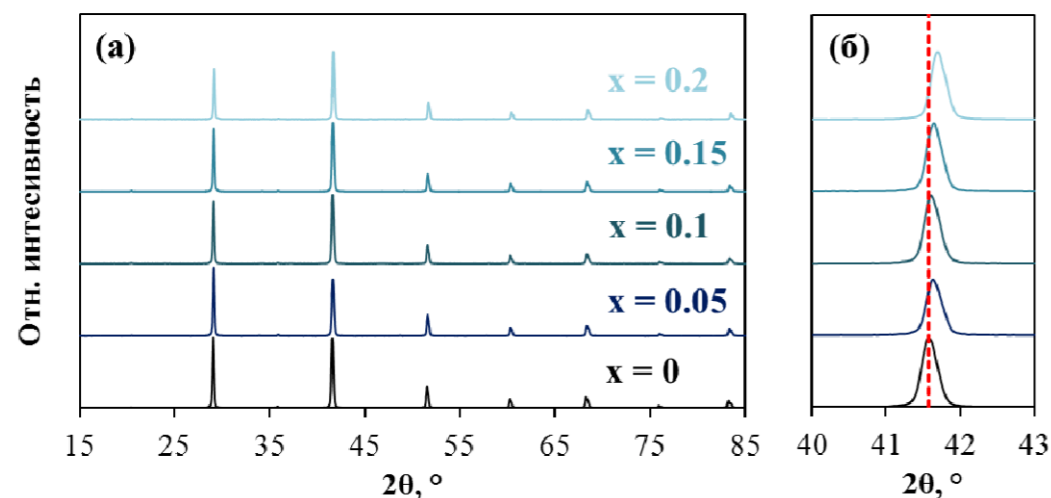


Рисунок 1. РФА керамических образцов состава $VaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$: общая рентгенограмма (а) и ее фрагмент в узком диапазоне углов (б)

Таблица. Параметры кристаллической решетки, усадка (L) и относительная плотность (ρ) керамических образцов ВСЗУУ_х.

x	Параметры решетки		L, %	ρ , %
	a, \AA	V, \AA^3		
0	4.334	81.41	15.5	97
0.05	4.330	81.20	16.3	97
0.1	4.333	81.35	15.9	97
0.15	4.315	80.31	16.1	98
0.2	4.297	79.33	16.2	96

Как показано на рисунке 2, все спечённые образцы обладают близкой микроструктурой. Можно отметить, что на поверхности исследуемых образцов не обнаружено примесных фаз. В целом замещение иттрия на иттербий не оказывает влияния на микроструктуру керамики, и лишь небольшое различие

наблюдается в среднем размере зерен (D_{cp}). Так, этот параметр для $x = 0, 0.05$ и 0.2 равен 2–2.5 мкм, для $x = 0.15$ – 1.7 мкм и для $x = 0.1$ около 4.1 мкм.

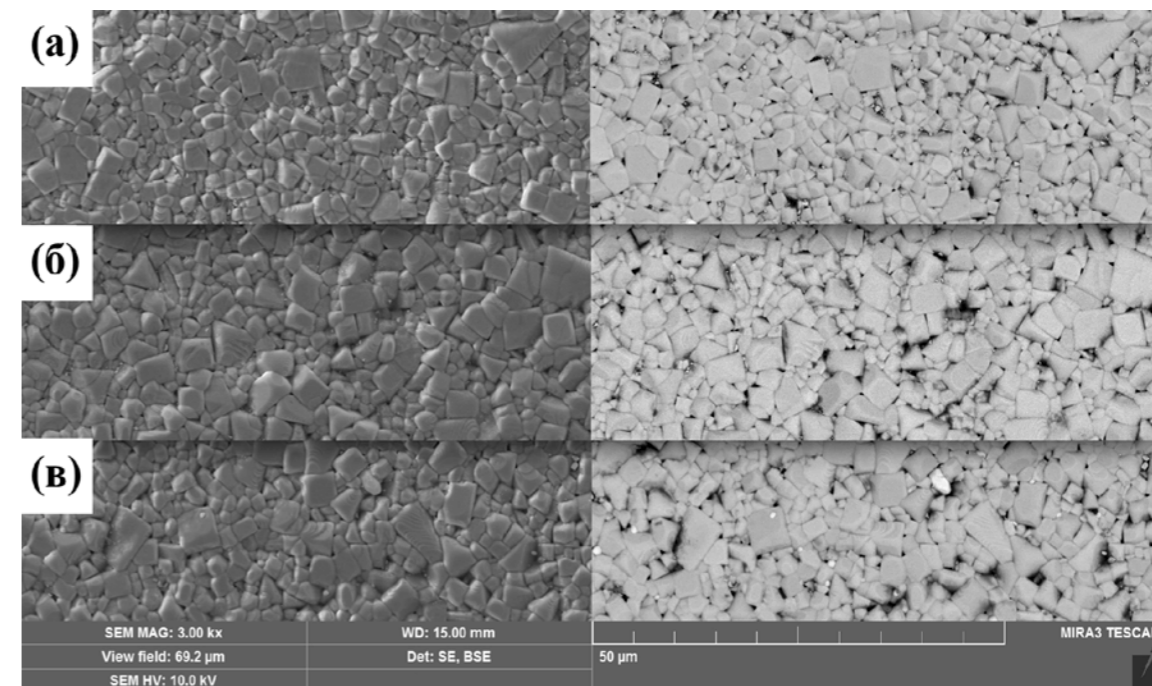


Рисунок 2. Микрофотографии образцов состава $VaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$, спеченных при 1450 °С (5 ч): $x = 0$ (а); $x = 0.1$ (б) и $x = 0.2$ (в).

Электропроводность образцов ВСЗУУ_х была исследована в атмосферах влажного воздуха и водорода (рисунок 3). Среди исследуемых материалов ВСЗУУ_{0.1} обладает наибольшей проводимостью в обеих атмосферах. Например, для образцов с $x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ и 0.2 значения проводимости при 600 °С составляют 15.2, 11.3, 15.9, 6.4 и 9.3 мСм см⁻¹ (влажный воздух) и 13.5, 10.6, 15.7, 5.7 и 11.5 мСм см⁻¹ (влажный водород) соответственно. Полученные результаты могут быть связаны с микроструктурой образцов, поскольку керамика с более крупными зёрнами обладает наибольшей проводимостью и наоборот.

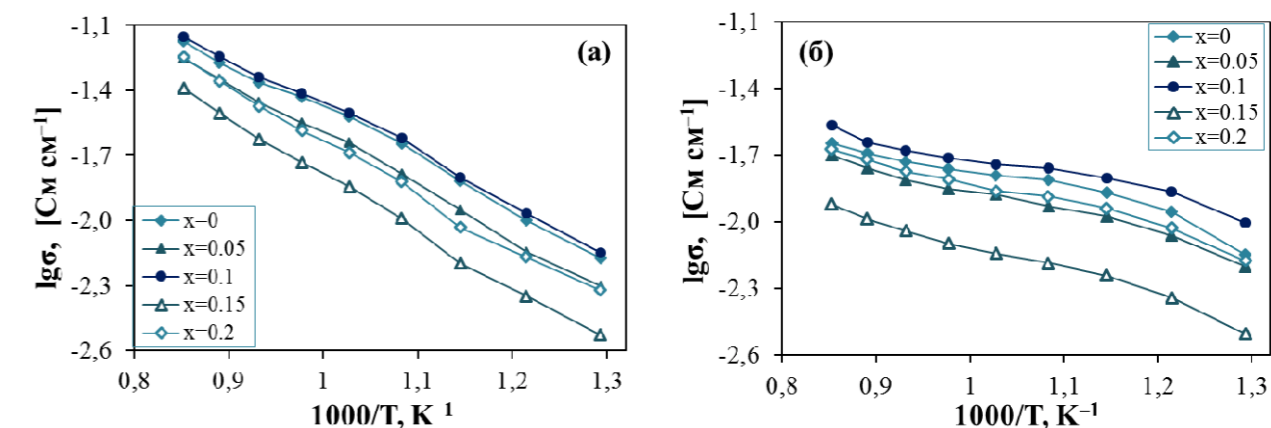


Рисунок 3. Температурные зависимости общей проводимости $VaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.2-x}Yb_xO_{3-\delta}$ во влажном воздухе (а) и влажном водороде (б).

Материал состава BCZY_{0.1} был выбран в качестве электролита в ТОТЭ из-за его высокие электропроводности. Микроструктура ТОТЭ, NiO–BCZY_{0.1}|BCZY_{0.1}|NBFC, изображена на рисунке 4. Видно, что сформированный электролит является газоплотным и обладает хорошей адгезией с другими функциональными материалами.

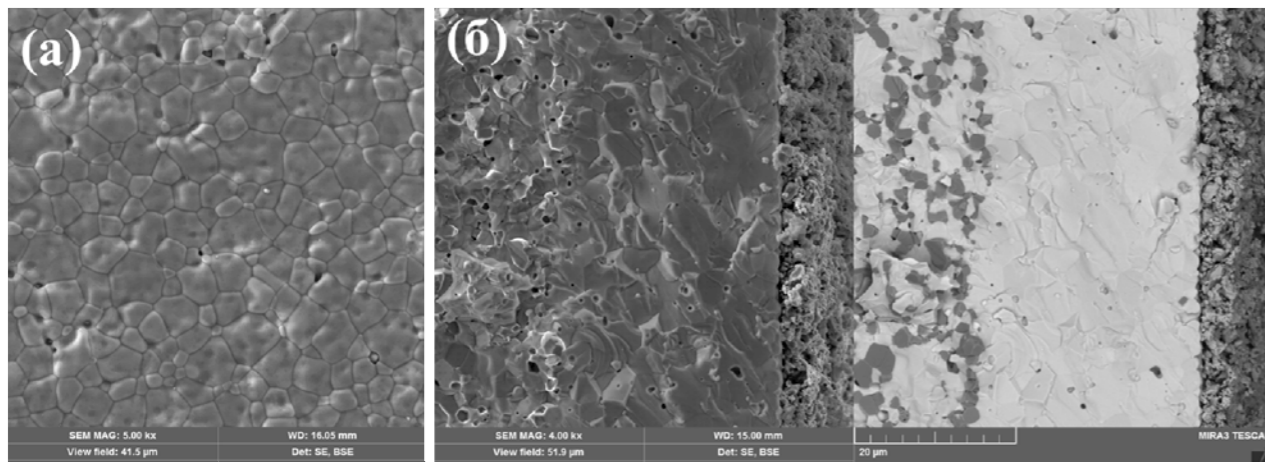


Рисунок 4. Микрофотографии поверхности спеченного электролита (а) и поперечного слома единичной топливной ячейки (б).

По результатам исследования установлено, что ТОТЭ на основе электролита с толщиной ~25 мкм демонстрирует при 600, 700 и 800 °С высокие значения напряжения разомкнутой цепи 1.038, 1.005 и 0.913, а также удельные мощности 144, 289 и 272 мВт см⁻² соответственно (рисунок 5).

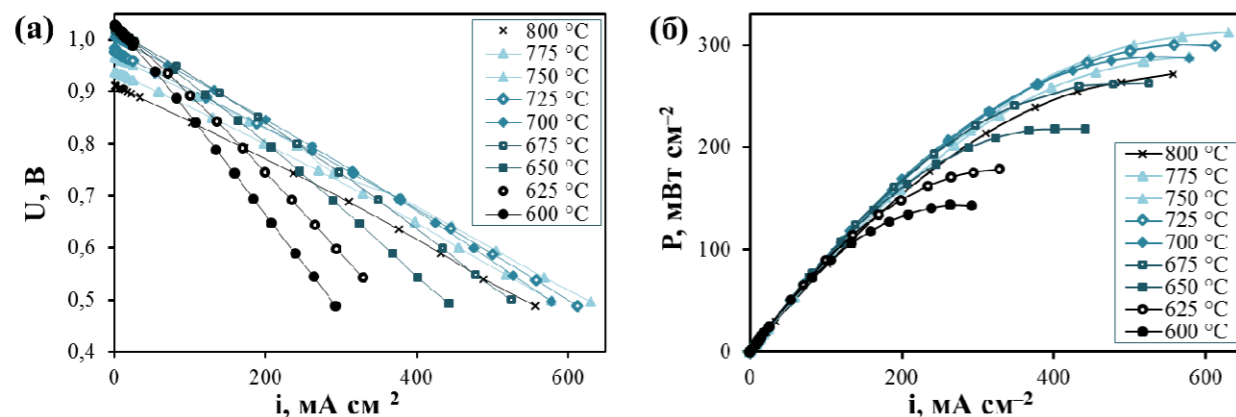


Рисунок 5. Вольт-амперные (а) и мощностные (б) характеристики единичной ячейки ТОТЭ при различных температурах.

По результатам проведенных исследований было установлено, что спеченные материалы являются однофазными и высокоплотными (более 96%). Выявлено, что эквимольное содержание иттрия и иттербия в исследуемой системе способствует увеличению размера зерен (в 1.4–2.5 раза по сравнению с другими образцами) и возрастанию ионной проводимости (в 1.2–2.8 раза). Материал состава BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} может рассматриваться в качестве

перспективного электролита для ТОТЭ, поскольку ячейка на его основе показала достаточно высокие выходные характеристики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 14.Z50.31.0001). Аттестация материалов была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Kreuer K.D. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 333–359.
2. Malavasi L., Fisher C.A.J., Islam M.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. № 11. P. 4370–4378.
3. Medvedev D., Lyagaeva J., Vdovin G., Beresnev S., Demin A., Tsiakaras P. // Electrochim. Acta. 2016. V. 210. P. 681–688.

ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А. Макаревич*

Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

*e-mail: nikma2@bk.ru

Начиная с 70-х годов прошлого века, в особенности в последние 20-25 лет количество ежегодно публикуемых оригинальных статей и обзоров, посвященных ионным жидкостям (ИЖ) в качестве каталитических систем [1-4], включая новый класс растворителей для “зеленых технологий” [5,6], интенсивно растет.

К ИЖ относят «собственно расплавы» – высокотемпературные неорганические расплавы металлов, солей, оксидов металлов, шлаков, известные как ионные расплавы (ИР) или высокотемпературные ионные жидкости (ВТИЖ), а в катализе как расплавленные катализаторы (РК). Пионерские работы по каталитическому окислению органических соединений в РК проведены в 1970 - 1975г.г. на основе $V_2O_5-KVO_3$ в реакциях парциального окисления этанола, н-пропанола, изо-пропанола и диметилового эфира в карбонильные соединения [7-9], где также впервые детально изучены объемные и поверхностные свойства расплава $V_2O_5-KVO_3$ [8-10]. Ряд исследователей [2,14] выбирают эту уникальную оксидно-ванадиевую систему с относительно низкой эвтектикой ($\sim 360^\circ C$) в качестве основной для парциального и глубокого превращения, помимо кислородсодержащих соединений, так же алкенов и алканов, ароматических углеводородов, нефти и нефтепродуктов, галогенорганических и другие органические соединений [2].

Второй класс ИЖ (П. Вальден, 1914г) – условно низкотемпературные (с температурой плавления ниже $100^\circ C$) ионные жидкости (НИЖ) – органические соли $[R'R_3N]^+X^-$, образованные по реакции кватернизации [4] при алкилировании амина NR_3 алкилгалогенидами или алкилсульфатами $R'X$ [4-5] с последующей заменой X^- другим анионом A^- через реакцию метатезиса [4] с солью, кислотой Льюиса или Бренстеда либо ионообменной смолой в отсутствие растворителя. НИЖ получают всевозможными комбинациями органических и неорганических ионов [4,5], где *катионом* может служить: аммоний, фосфоний, сульфоний, имидазолий, пиридиний, пирролидиний и др.; *анионом*: нитрат, галогенид, гексафторфосфат тетрахлоралюминат, тетрафторборат, алкилсульфат, тозилат, трифлат, алкилсульфонат, бис(трифторметилсульфонил)имид и др.[4,5].

В гетерогенном катализе весьма успешно развивается новый подход к использованию ИЖ в виде их ультратонких слоев, адсорбционно- или ковалентно-иммобилизованных на пористых матрицах-носителях и содержащих растворенные активные компоненты – соли или комплексы

переходных металлов. Возможность создания гетерогенных катализаторов путем физической адсорбции (“фаза с нанесенной ионной жидкостью” – SILP (supported ionic liquid phase)) или ковалентной иммобилизации ИЖ на пористых носителях (“катализатор с нанесенной ионной жидкостью” – SILC (supported ionic liquid catalyst)) [1], с последующим введением в слой ионной жидкости прекурсора активного компонента гетерогенного катализатора (соли, металлокомплекса) с его дальнейшим восстановлением, позволяют создавать каталитические системы с закрепленными внутри пор носителя высокодисперсных частиц, как правило, благородного металла [1, 3], вызвали высокий интерес к этим системам. При получении катализаторов по технологии SILP или SILC, кроме свойств наносимой ИЖ, ключевым фактором, определяющим эффективность конечного материала, как и в традиционном твердофазном катализе, остаются текстурные характеристики носителя [13].

ВТИЖ и НИЖ представляют интерес для гетерогенного катализа, из-за их уникальности и специфических особенностей, проявляющимся в каталитических процессах.

Преимущество ВТИЖ перед твердофазными катализаторами (ТК) – в простоте их приготовления (смешение с последующим плавлением), стабильности действия за счет постоянного обновления поверхности контактирующих паро-газовой и жидкой фаз, высокой тепло- и электропроводности, в отсутствие любых растворителей, что делает катализ более экологически безопасным. Существенный недостаток ВТИЖ: использование высоко-коррозионно устойчивых реакторов; невысокая величина поверхности контактирующих фаз, требующая либо иммобилизации ВТИЖ на мезо- и микропористых адсорбентах, либо специального оборудования для обеспечения массового барботажного реакционной газовой или парогазовой смеси через расплав, подобно оборудованию, применяемому в современном флотационном обогащении руд.

Уникальность НИЖ определяется физико-химическими свойствами – практически нулевое давление насыщенных паров, термическая стабильность, невоспламеняемость, низкая токсичность, а так же возможностью варьирования сочетаний катион-анионных пар НИЖ, позволяющей решать конкретные химические и технологические задачи. Способность НИЖ растворять полярные и неполярные соединения органической и неорганической природы (растворитель типа «два в одном») связывают со структурной сегрегацией полярных и неполярных доменов [1,5,6]. Отсюда высокое сродство полярного каркаса ИЖ (преимущественно анионного) к растворителям типа вода, метанол и т. д. за счет сильно водородной связи, неполярной области НИЖ к алканам (ван-дер-ваальсовы взаимодействия) и границы раздела полярных и неполярных областей к растворителям типа ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и т. д. Авторы многочисленных работ, выбравшие НИЖ в качестве катализаторов скелетной изомеризации алканов, реакций алкилирования, диспропорционирования, олигомеризации элефинов, и др., или среды для ферментативного катализа при

30-70°C [3,6], отмечают высокую каталитическую активность ИЖ, связывая с их повышенной полярностью и кислотностью.

Однако неприемлемая для промышленного использования стоимость, ограниченные масштабы производства НИЖ, проблемы массопереноса в вязкой среде, необходимость иммобилизации НИЖ на мезо- и микропористых адсорбентах и ряд других причин не позволяют пока широко применять НИЖ на практике. При возможности многократного использования НИЖ в замкнутых технологических циклах возникают перспективы на реальное применение не только в катализе, но и в «зеленой химии» – в процессах варки древесины в мягких условиях и биорефайнинге [6].

Анализ литературы показывает, что принципы подбора химического состава расплавленных и твердофазных катализаторов близки и могут быть существенно дополнены принципами подбора катализаторов на основе ионных жидкостей. Все три подхода тесно взаимосвязаны и дополняют друг друга. Аналогичность действия каталитических систем в жидком и твердом состояниях проверяются путем сравнения при температурах выше и ниже (вблизи) температуры фазового перехода [2,12].

Общее, что объединяет ВТИЖ и НИЖ это возможность их использования, не только как частичную альтернативу твердофазному катализу, а прежде всего, как модельные системы для поиска новых каталитических процессов, для установления различных корреляций между составами катализаторов и их активностью, для изучения механизма и предвидения каталитического действия.

Список литературы

1. *Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.* // Applied Catalysis A: General. – 2010, V. 373. P. 1-56.
2. *Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Федоров А.А., Лисичкин Г.В.* // Усп. хим., 76,2 (2007), 169–186; *Russian Chem. Reviews*, 76, 2. 2007, С.153–168.
3. *Li H., Bhadury P.S., Song B., Yang S.* // RSC Advances. 2012, V. 2. P. 12525-12551.
4. *Романовский Б.В., Тарханова И.Т.* // Успехи химии. Т.86, № 5. 2017Б С. 444-458.
5. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А.* // ЖРХО им. Д. И. Менделеева 2004, 48 (6), 13–35.
6. *Mallakpour S., Dinari M.* // In A. Mohammad, Inamuddin (Eds.). Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids. 2012, p. 1–32.
7. *Козьминых О.К., Макаревич Н.А., Кетов А.Н., Костин Л.П., Бурнышев В.С.* // А.с .352874(СССР), 1972. // А.с. 413139(СССР), 1974.
8. *Макаревич, Н. А.* Исследование свойств расплава $KVO_3 - V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов : дис. ... канд. хим. наук – Пермь, 1974, 150 с.
9. *Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н.* // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1975, Т. 18, № 6. С. 993–995

10. *Мусихин В.И., Черняев В.Г., Макаревич Н.А., Козьминых О.К.* // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1975, № 8. С. 9–13.

11. *Dyson P.J., Geldbach T.J.* Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids. – Dordrecht: Springer, 2005, 246 p.

12. *Макаревич Н.А.* // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: материалы XIV Российской конференции г. Екатеринбург. 21-25 сентября 2015г. с. 242-244.

13. *Фенелонов В.Б.* Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд., Новосибирск. СО РАН. 2004, 442 с.

14. *Волков С.В., Бандур В.А., Буряк Н.И.* // Укр. хим. журнал, 1980, 44, № 9, С. 906-911.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ $V_2O_5 - K_2O$

Н.А. Макаревич*

Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

*e-mail: nikma2@bk.ru

В настоящее время расплавы на основе $V_2O_5 - K_2O$ достаточно широко обсуждаются в литературе как модельные системы (высоко-температурные ионные жидкости (ВТИЖ)) для описания каталитических процессов превращения органических веществ [1,2]. Перспективы использования ВТИЖ в современных технологиях обнадеживают. Однако, определяющие систему $V_2O_5 - K_2O$ классические свойства: плотность (ρ), поверхностное натяжение (σ), электропроводность (χ), вязкость (η) в современной отечественной и зарубежной научной литературе представлены ограниченно и в малодоступных источниках. Чтобы восполнить этот пробел, в данной публикации автор выборочно приводит пионерские экспериментальные исследования физико-химических свойств расплава $V_2O_5 - K_2O$, выполненные им ранее [3] после того, как были впервые опубликованы работы по изучению диаграммы состояния системы $V_2O_5 - KVO_3$ [4,5]. Эксперимент выполнялся прецизионно с выбором надежных методов исследования и материалов, сводящих к минимуму влияния агрессивности среды расплава на получаемые результаты. Подробное описание методик исследования приведено в [3].

Изучены ρ , σ , χ , η расплава $V_2O_5 - K_2O$. На основе политем ρ , σ проведены расчеты значений площадей сферы 1 моля расплава S_m , а затем структурно-чувствительных величин поверхностных термодинамических характеристик: свободной энергии сферы мольного объема G_s , энтальпии сферы мольного объема H_s , энтропии сферы мольного объема S_s , объемы фюртовских дырок расплава V_j . По температурным зависимостям χ и η рассчитаны энергии активации электропроводности E_χ и вязкого течения E_η расплавов, оценены размеры единиц вязкого течения и вычислены коэффициенты диффузии D_χ , D_η по K^+ и O^{2-} , определен тип проводимости расплава.

Результаты определения ρ , σ , χ , η в зависимости от состава, температуры и парциального давления кислорода (P_{O_2}) приведены в таблице 1 и на рисунках 1–4.

В расплаве $V_2O_5 - KVO_3$ в атмосфере кислорода во всем интервале составов, включающем несколько поливанадатных фаз: $K_2O \cdot 5V_2O_5$; $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot 3V_2O_5$; $3K_2O \cdot 5V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$ [4,5], наиболее устойчивы соединения $K_2O \cdot 4V_2O_5$ и $K_2O \cdot V_2O_5$, плавящиеся конгруэнтно. Эти два соединения образуют эвтектику при 39 мол.% K_2O с температурой плавления 390 °С. В системе при потере части кислорода образуются ванадиевые бронзы, содержащие

четырёхвалентный ванадий: $K_{0,33}V_2O_5$ и $KV_4O_{10,5-x}$. Концентрация поверхностно-активного V_2O_4 в последнем может достигать 2,05 %.

Таблица 1. Политемры плотности, поверхностного натяжения и их температурные коэффициенты расплава $V_2O_5 - K_2O$.

Состав, мол.% V_2O_5	$\rho = \alpha - \beta T$, г/см ³		$\sigma = \sigma_0 - \frac{\partial \sigma}{\partial T} T$, дин/см		Температурный интервал, °С
	α	$\beta \cdot 10^4$	σ_0	$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \cdot 10^2$	
0	2,515	2,22	179,4	3,33	550 – 1000
11,0	2,659	2,94	154,2	3,00	460 – 975
19,4	2,694	3,02	142,2	2,80	465 – 990
34,2	2,691	2,83	127,4	2,43	550 – 1010
48,3	2,682	2,67	120,3	2,10	570 – 980
64,0	2,677	2,57	111,4	1,74	600 – 955
81,0	2,688	2,60	104,7	1,39	600 – 1005
100	2,690	2,67	100,5	1,18	680 – 1000

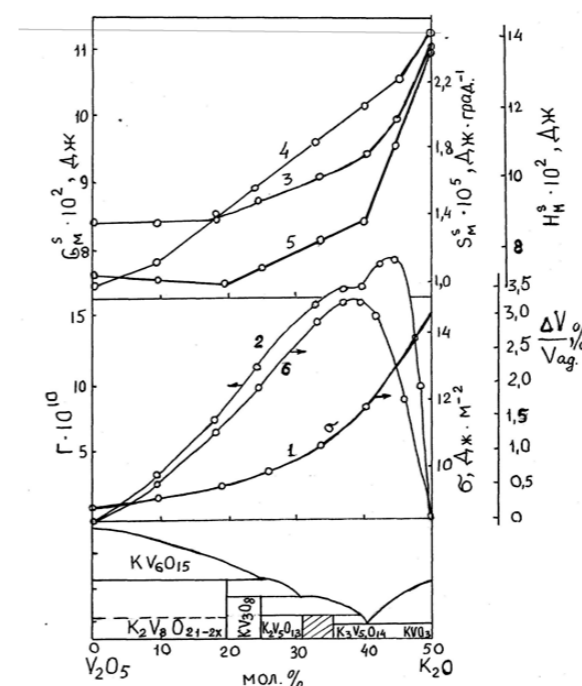


Рисунок 1. Зависимость поверхностного натяжения (1) адсорбции Гиббса (2), внутренней зависимости поверхностной энергии (3), поверхностной электропроводности расплава энтропии (4), свободной поверхностной энергии $V_2O_5 - K_2O$ ($P_{O_2} = 1$ атм.) [7]. 1 – 100; (5) от состава расплава $V_2O_5 - K_2O$ и отклонение 2 – 90,6; 3 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; мольного объема от аддитивности (6) при 700 °С 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ; (9, 10, 11 – 100 мол.% V_2O_5 , соответственно по данным [Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др.]).

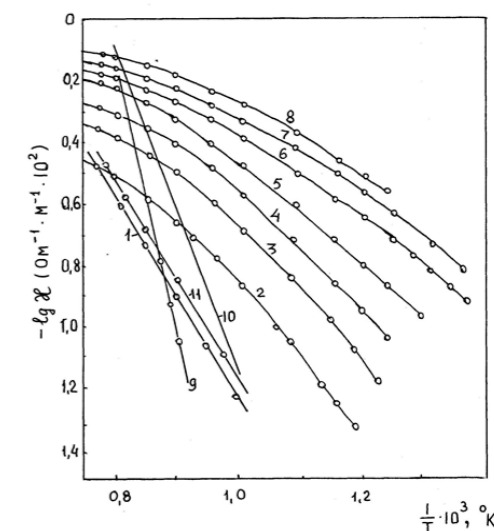


Рисунок 2. Температурная зависимость поверхностного натяжения (1) адсорбции Гиббса (2), внутренней зависимости поверхностной энергии (3), поверхностной электропроводности расплава энтропии (4), свободной поверхностной энергии $V_2O_5 - K_2O$ ($P_{O_2} = 1$ атм.) [7]. 1 – 100; (5) от состава расплава $V_2O_5 - K_2O$ и отклонение 2 – 90,6; 3 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; мольного объема от аддитивности (6) при 700 °С 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ; (9, 10, 11 – 100 мол.% V_2O_5 , соответственно по данным [Пастухов Э.А., Есин О.А., Ватолин Н.А. и др.]).

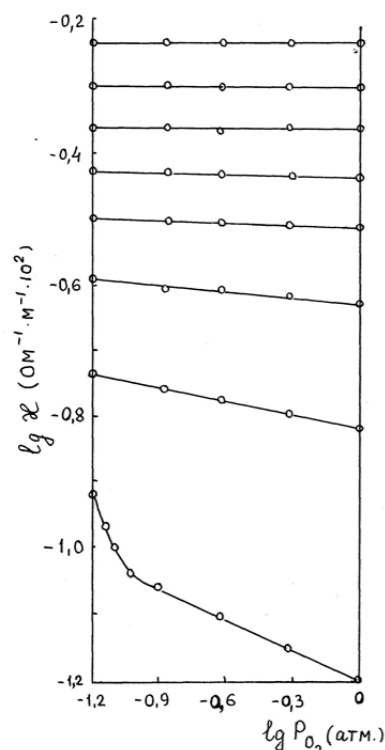


Рисунок 3. Зависимость удельной

электропроводности χ от парциального давления кислорода над расплавом $V_2O_5 - K_2O$ [7] ($P_{O_2} = 1$ K_2O при $750^\circ C$ [7] 1 – 100; 2 – 90,6; 3 – атм.). 1 – 100; 2 – 90,6; 4 – 75,6; 5 – 82,0; 4 – 75,6; 5 – 66,8; 6 – 59,6; 7 – 55,4; 8 – 66,8; 8 – 50 мол. % V_2O_5 ; (9 и 12 – 50 мол. % V_2O_5 (при содержании K_2O выше 100% V_2O_5 по данным [Pantony 33 мол. % парциальное давление O_2 не $D.$, Vasi K.])).

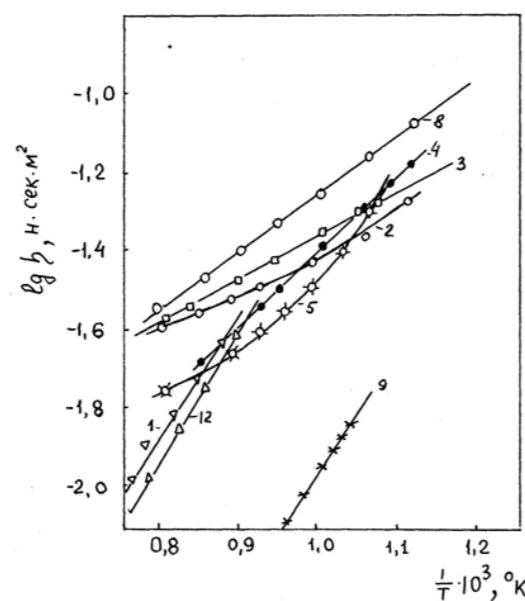


Рисунок 4. Температурная

зависимость вязкости η расплавов $V_2O_5 - K_2O$ сопоставлены изотермы мольных объемов, поверхностного натяжения, адсорбции Гиббса и термодинамических величин, отнесенных к сфере мольного объема расплавов в координатах «свойство – состав» (в пересчете на мол. % K_2O). Расчет площади сферы I моля расплава определяется по формуле: $S_m = (36\pi)^{1/3} \cdot \left(\frac{M}{\rho}\right)^{2/3}$, где M – молярная масса, а ρ – плотность расплава данного состава. Во всем интервале концентраций в расплавах $K_2O - V_2O_5$ наблюдается отрицательное отклонение мольных объемов от аддитивности (кривая б), что указывает на более плотную упаковку частиц в бинарном расплаве. Максимальное отклонение (3.18 %) приходится на состав около 40 мол. % K_2O и соответствует эвтектической точке, образованной плавлением соединений $K_2O \cdot 4V_2O_5$; $K_2O \cdot V_2O_5$.

Средний объем фюртовской дырки, определяемый по формуле: $V_f = 0,68 \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{3/2}$, для V_2O_5 в интервале температур $480 \div 1000^\circ C$ изменяется от 30,4 до 63,4 Å^3 , соответственно радиусы r_f от 1,89 до 2,48 Å . С добавлением

K_2O в расплав пятиоксида ванадия радиус дырки значительно уменьшается и составляет при $700^\circ C$ для KVO_3 1,65 Å . Напротив, при введении в расплав четырехоксида ванадия размеры дырок несколько увеличиваются. Сопоставление размеров ионов ($r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$, и $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$) с размерами дырок показывает, что величины первых меньше размеров дырок. С добавлением в расплав K_2O ионы-модификаторы K^+ внедряются в полости, образованные замкнутыми кольцами квазимолекул, происходит уплотнение структуры расплава.

Отклонение зависимости χ и η от T от экспоненциальной – следствие значительной полимеризации расплава V_2O_5 при введении в него ионов калия. Об этом же свидетельствует и рост поверхностного натяжения $K_2O - V_2O_5$ с добавкой K_2O , т. е. квазимолекулярная жидкость, к какой относят V_2O_5 , все больше превращается в ионный расплав. Но с ростом температуры происходит уменьшение полимерных ассоциаций и единиц, определяющих вязкое течение, падает и энергия активации E_η . При фиксированных температурах ($750^\circ C$) с повышением концентрации K_2O в расплаве E_χ уменьшается от 73 до 17, а E_η не закономерно меняется от 16,5 до 39 кДж/моль. С вязкостью связано и движение ионов, переносящих ток. По величинам D_χ , D_η для K^+ и O^{2-} сделан вывод, что транспорт тока преимущественно определяют ионы K^+ .

Список литературы

1. Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Федоров А.А., Лисичкин Г.В. // Усп. хим., 76,2 (2007), 169–186; Russian Chem. Reviews, 76,2 (2007), 153–168.
2. Макаревич Н.А. // Структура и свойства металлических и шлаковых расплавов.: материалы XIV Российской конференции г. Екатеринбург. 21–25 сентября 2015 г. с.242–244.
3. Макаревич, Н. А. Исследование свойств расплава $KVO_3 - V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов : дис. ... канд. хим. наук – Пермь, 1974.150 с.
4. Фотиев А. А., Глазырин М. П. // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 5. С. 1325–1329.
5. Pouchard M., Galy J., Rabardel L., Hagenmuller P. //C. R. Acad. Sc. Paris, s. C. 1967. V. 264. N. 24. P. 1943–1947.
6. Макаревич Н. А., Козьминых О. К., Кетов А. Н. //Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 1975. Т. 18, № 6. С. 993–995
7. Мусихин В. И., Черняев В. Г., Макаревич Н. А., Козьминых О. К. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1975. № 8. С. 9–13.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$

Г.М. Малышев*, А.В. Бурчаков, А.В. Сучугов

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: malyshev-greg@yandex.ru

В последнее время значительно возрос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм в различных областях промышленности в связи с изысканием и получением новых материалов и композиций из металлов, сплавов, полупроводников, и т.п. Кроме индивидуальных простых веществ и соединений, используются преимущественно функциональные материалы на основе солевых объектов, представляющие собой смеси (сплавы), состоящие из двух и более компонентов.

В работе был проведен анализ элементов ограничения [1-4] и индивидуальных компонентов [5-7] квазитройной системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы Li,K,Rb||I,CrO_4 . Данные о двойных системах были проверены и подтверждены экспериментально методом дифференциального термического анализа.

Анализируя фазовые равновесия в ограничивающих двухкомпонентных системах, приходим к выводу, что возможно три варианта строения поверхности ликвидуса системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$ (рисунок 1):

1. Поверхность ликвидуса системы, в которой присутствует моновариантное равновесие (без экстремума) жидкости и твердых фаз хромата лития и бинарного твердого раствора $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ (рисунок 1 а);

2. Поверхность ликвидуса системы с моновариантным равновесием $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ и образующимся в системе тройным минимумом (рисунок 1 б);

3. Поверхность ликвидуса системы, в которой протекает эвтектическое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + \alpha + \beta$, где α и β – бинарные твердые растворы основного состава $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ с частичной растворимостью хромата лития, один из которых богат по содержанию компонента KI, другой – RbI (рисунок 1 в).

Во всех трех вариантах прогноза поверхности ликвидуса системы предполагается наличие области расслаивания жидкости, так как в ограничивающей квазибинарной системе $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbI}$ наблюдается нонвариантное монотектическое равновесие $\text{ж}_1 \rightleftharpoons \text{ж}_2 + \text{RbI}$. В таких случаях область ограниченной растворимости жидкости распространяется на системы большей мерности.

В соответствии с проведенным прогнозом поверхности ликвидуса системы, вначале был экспериментально изучен политермический разрез А-В в поле кристаллизации бинарного твердого раствора $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$ (рисунок 2).

На рисунке 3 изображена Т-х диаграмма политермического разреза А-В. Из разреза выявлено направление на тройной минимум и его температура, а также зафиксированы границы области расслаивания жидкости.

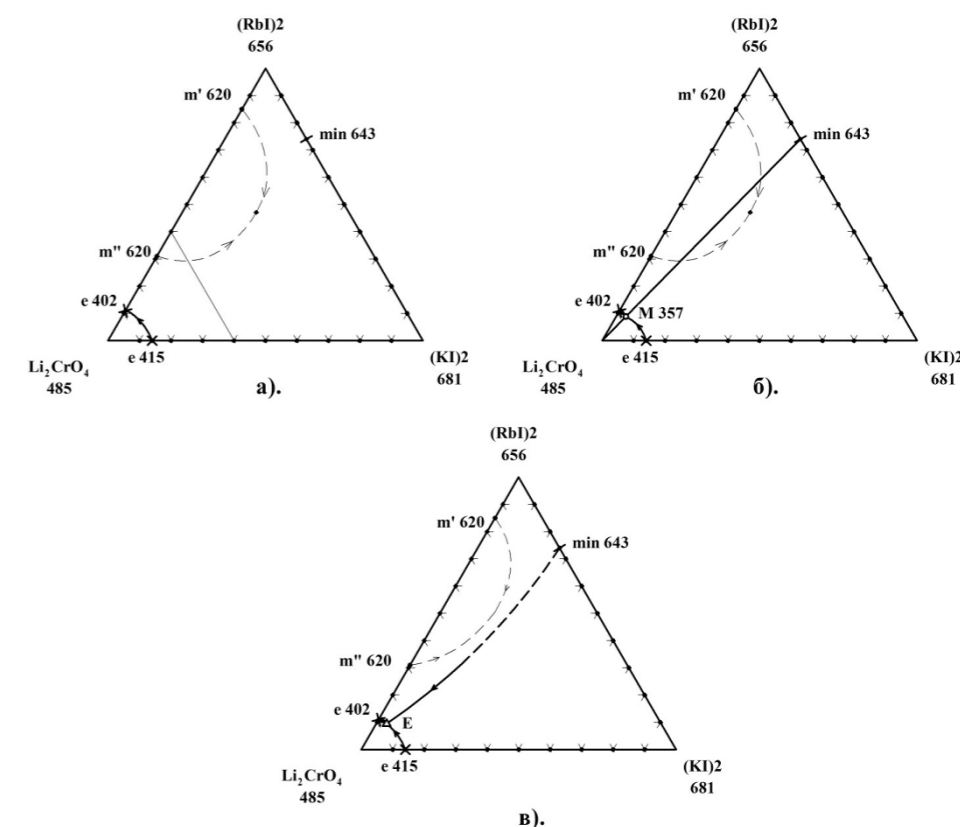


Рисунок 1. Варианты прогноза поверхности ликвидуса системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$.

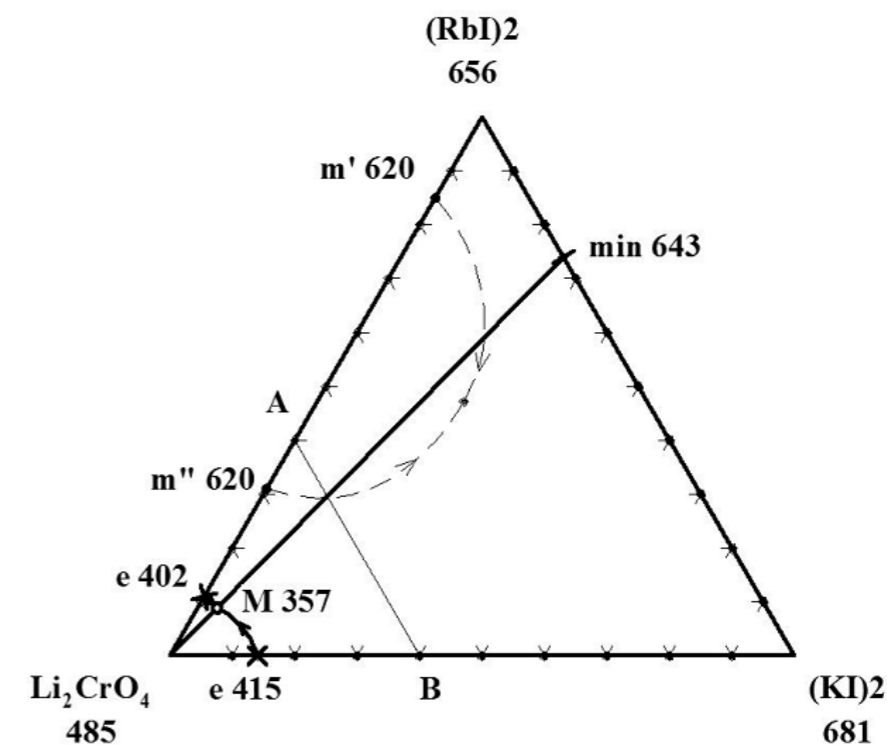


Рисунок 2. Треугольник составов системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$.

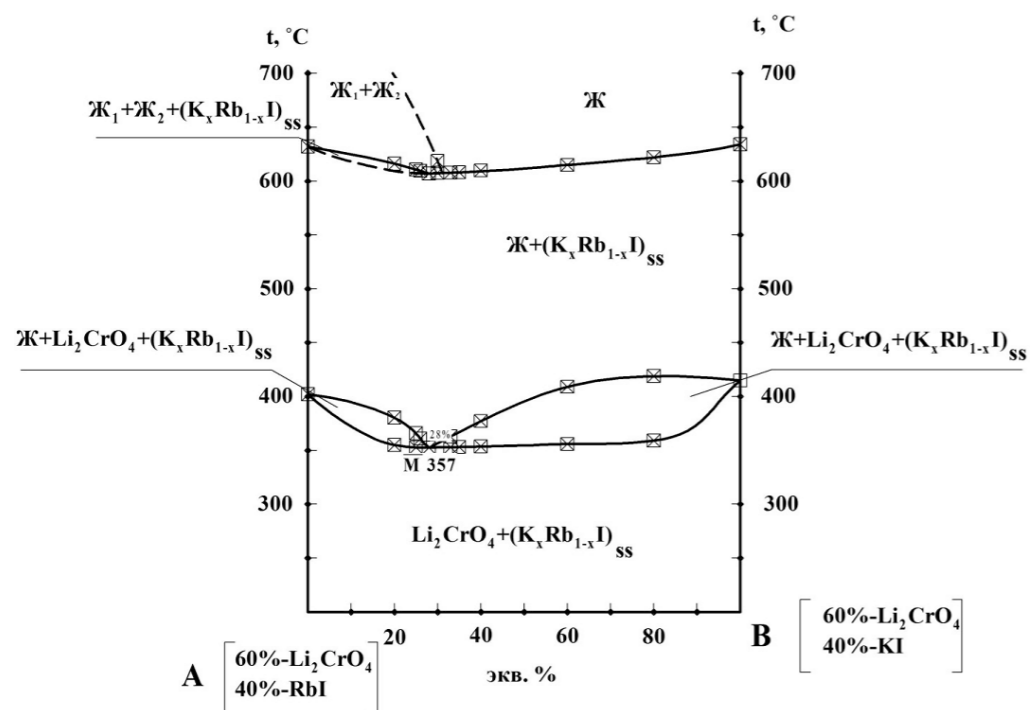


Рисунок 3. Т-х диаграмма политермического разреза А-В системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-KI-RbI}$.

Далее в работе экспериментально изучена квазибинарная система $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-min 643}$, Т-х диаграмма которой представлена на рисунке 4. Экспериментальное изучение данной системы позволило определить состав и температуру плавления тройного минимума М 357: $T_{\text{пл}}=357^\circ\text{C}$, 76,2% Li_2CrO_4 + 7,7% RbI + 16,1% KI . Равновесие в этой точке схоже с эвтектическим. Также выявлена область расслаивания выше линии ликвидуса, которое можно описать следующим уравнением нонвариантного монотектического типа: $\text{Ж}_1+\text{Ж}_2 \rightleftharpoons \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{I}$.

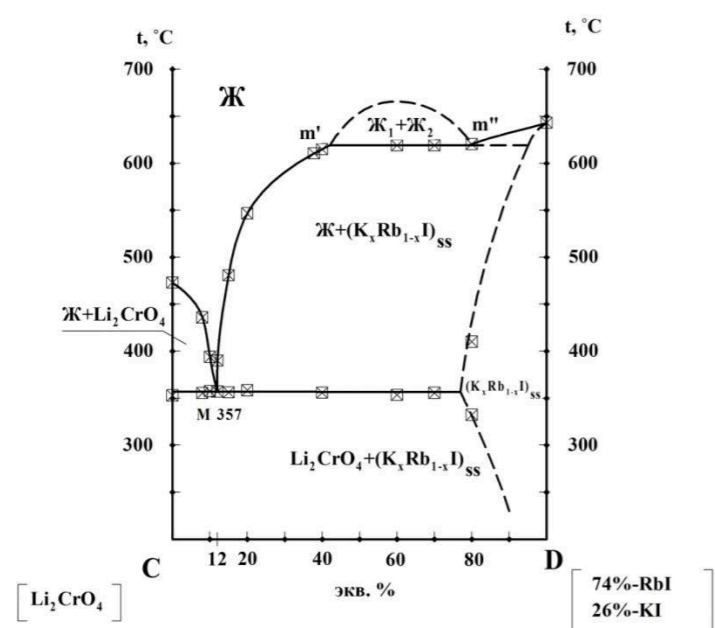


Рисунок 4. Т-х диаграмма квазибинарной системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-min 643}$.

Список литературы

1. Sangster J. M., Pelton A. D. // J. Phys. Chem. Ref. Data, 16 [3] 509-561 (1987).
2. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. // Журнал неорганической химии. Т. 60, № 8, 2015, С. 1100–1109.
3. Бурчаков А.В. Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М. // Экспериментальное исследование стабильной диагонали $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - \text{RbI}$ трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||I,CrO_4 . III Конференция Молодых Ученых по Общей и Неорганической Химии: тезисы докладов. Москва. 16 –18 апреля 2013 года. С. 11-12.
4. Бурчаков А.В., Кондратюк И.М., Бехтерева Е.М. // Стабильный треугольник $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||F,CrO_4 . XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): сборник трудов. Санкт-Петербург, Россия, 23–28 сентября 2013 года. С. 120–122
5. Rosztochy F. E., Cubicciolli D. // J. Phys. Chem. 1965, 69, 1687.
6. Margheritis C., Flor G., Sinistri C. // Z. Naturforsch. 1973, 28, 1329.
Denielou L., Petit J.- P., Teque C. // J. Chem. Thermodyn. 1975, 7, 901.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ МЕТОДОМ ЭДС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.Н. Мамедов*, Г.М. Самедзаде, А.М. Гасымова

Институт катализа и неорганической химии им. М.Нагиева НАНА, Баку, Азербайджан

*e-mail: asif.mammadov.47@mail.ru

В системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ образуются соединения Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [1]. Высокотемпературная форма Li_2TiO_3 формирует широкую область твердых растворов между ~44 и 66% моль TiO_2 . Низкотемпературная форма Li_2TiO_3 образует твердые растворы между ~47 и 51% TiO_2 . Фаза шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, имеет верхний предел стабильности при 1018°C , выше которой он разлагается с образованием Li_2TiO_3 и $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ имеет нижний предел устойчивости при $957 \pm 20^\circ\text{C}$, ниже которой он разлагается на $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и рутил. Во время этого разложения метастабильная фаза неизвестного состава, образует в качестве промежуточного продукта $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с областью растворимости между ~74 и 76% TiO_2 . Каждая из образуемых фаз представляет определенный интерес для практики, в частности соединение $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ представляет интерес в качестве анодного материала для литий-ионных батарей (ЛИБ) [2]. Керамика на основе метатитаната лития Li_2TiO_3 используется в термоядерных реакторах [3]. Титанат лития характеризуется высокой скоростью получения трития трансмутацией лития в сравнительно низком температурном интервале $200 - 400^\circ\text{C}$.

К настоящему времени термодинамические характеристики определены только для соединения Li_2TiO_3 . В нашей работе измерением ЭДС концентрационных цепей



в интервале температур $T=1000-1200\text{K}$ и концентраций $0.35 \div 0.95$ моль доля TiO_2 определены термодинамические функции образования соединений Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и фаз на основе Li_2TiO_3 . Значения ЭДС воспроизводились с точностью ± 5 мВ. Температурные зависимости ЭДС аппроксимировались линейными уравнениями ($E=a+bT$):

$$E, \text{ мВ} = 961 - 3.106 \cdot 10^{-2} T, \text{ фазовая область } \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{TiO}_2 \quad (1)$$

$$E, \text{ мВ} = 430 - 1.520 \cdot 10^{-2} T, \text{ фазовая область } \text{Li}_{1.92}\text{Ti}_{1.04}\text{O}_{3.04} + \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \quad (2)$$

$$E, \text{ мВ} = 382 - 1.431 \cdot 10^{-2} T, \text{ гомогенная фаза } \text{Li}_2\text{TiO}_3 \quad (3)$$

$$E, \text{ мВ} = 134 - 1.380 \cdot 10^{-2} T, \text{ фазовая область } \text{Li}_4\text{TiO}_4 + \text{Li}_{2.12}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{2.92} \quad (4)$$

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца параметры линейных уравнений связаны с термодинамическими характеристиками со следующими соотношениями:

$$\Delta G = -zFE, \quad \Delta H = -zFa, \quad \Delta S = zFb \quad (5)$$

где $z=2$ (зарядом кислорода в одном моле Li_2O), число Фарадея $F=96.5$ Дж/мВ. Зависимость значений ЭДС для температуры 1200K от состава представлена на рисунке 1.

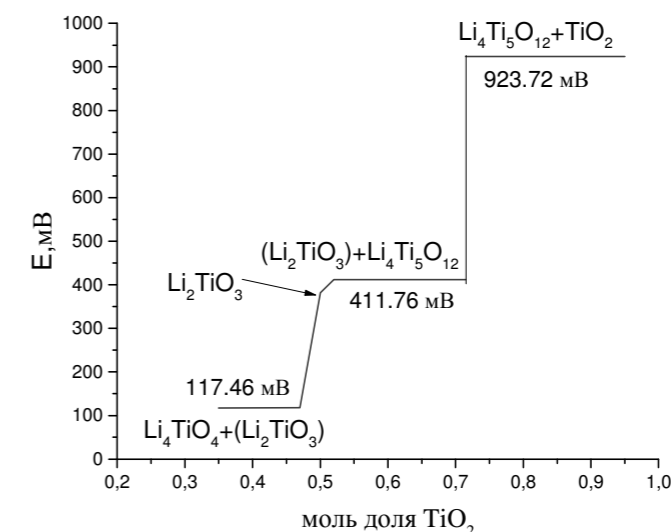


Рисунок 1. Зависимость значений ЭДС для 1200K от состава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$.

Согласно рисунку 1 составлены схемы потенциалобразующих процессов. На основании зависимостей (1-4) и соотношений (5) рассчитаны значения термодинамических функций образования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1.92}\text{Ti}_{1.04}\text{O}_{3.04}$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_{2.12}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_{2.92}$ и Li_4TiO_4 .

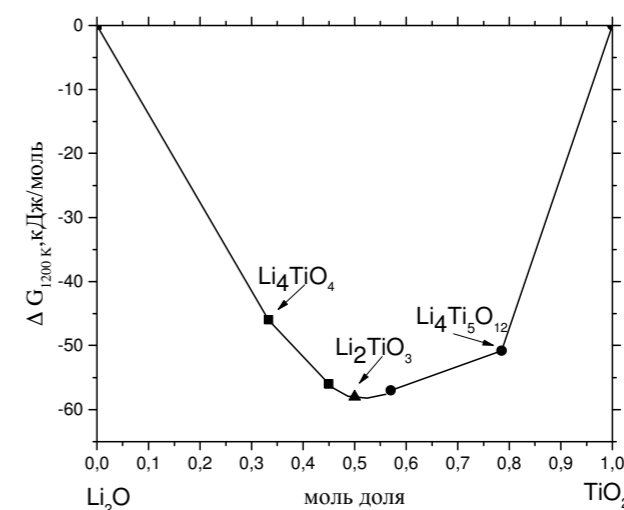


Рисунок 2. Зависимость свободной энергии образования Гиббса титанатов лития из одной моли смеси Li_2O и TiO_2 .

Список литературы

1. Kleykamp H. // Fusion Engineering and Design. 2002. V.61-62. P. 361-366.
2. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. // Russ. Chem. Rev. 2015. V.84(8). P.826 – 852.
3. Lulewicz J.D., Roux N., Piazza G., Reimann J., Van der Laan J., // J. Nucl. Mater. 2000. V.283. P.1361-66.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF-NaI-CsI ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,Na,Cs||F,I

А.А. Манякова*, Е.М. Егорова, И.К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: manyakova_angela@mail.ru

Исследованию фазовых равновесий многокомпонентных конденсированных систем посвящено множество работ [1]. На сегодняшний день остаются неизученными системы с содержанием иодидов s¹-элементов, так как экспериментальное исследование таких смесей затруднено летучестью компонентов при высоких температурах. Однако именно смеси на основе галогенидов широко используются в качестве электролитов для химических источников тока и других функциональных материалов [1].

Схема развертки, схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,Cs||F,I и древо фаз системы представлены в [2]. Данные для системы Li,Na,Cs||F,I, включающей в себя системы меньшей мерности, взяты из литературы [3-8].

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования стабильного треугольника LiF-NaI-CsI. Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ДТА в стандартном исполнении [9]. Исходные реактивы квалификации «чда» (LiF, NaI, CsI) были предварительно обезвожены прокаливанием и переплавлены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [10, 11]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежeproкаленный Al₂O₃. Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в экв. %.

Проекция ликвидуса на треугольник составов квазитройной системы LiF-NaI-CsI представлена на рисунке 1. Квазидвойная ограняющая система LiF-CsI характеризуется наличием области расслаивания двух жидких фаз в диапазоне 1-90 % иодида цезия, при этом монотектическое равновесие существует при температуре 845 °С. Внутри треугольника ширина области расслаивания не определена. Квазидвойная эвтектика e629 носит вырожденный характер (содержание фторида лития 1% [7]), поэтому сделано предположение, что растворимость фторида лития в трехкомпонентной эвтектике составит менее 1%.

Изучение политермического разреза С [NaI – 80%; CsI - 20%] D [NaI – 80%; LiF - 20%], расположенного в поле кристаллизации йодида натрия, показало пересечение ветвей вторичных кристаллизаций компонентов фторида лития и иодида цезия с содержанием точки С разреза более 99% (рисунок 2). Таким образом, установлена температура плавления трехкомпонентной эвтектики, однако точное определение направления на эвтектику оказалось затруднено. Дальнейшим изучением ряда составов вблизи двухкомпонентной эвтектики e435 (рисунок 1) выявлен состав тройной эвтектической точки: E433

°С, LiF – 0,25%, NaI – 45,89%, CsI – 53,86%. Также установлена точка / пересечения моновариантной кривой, соответствующей совместной кристаллизации полей иодида натрия и фторида лития, с разрезом CD.

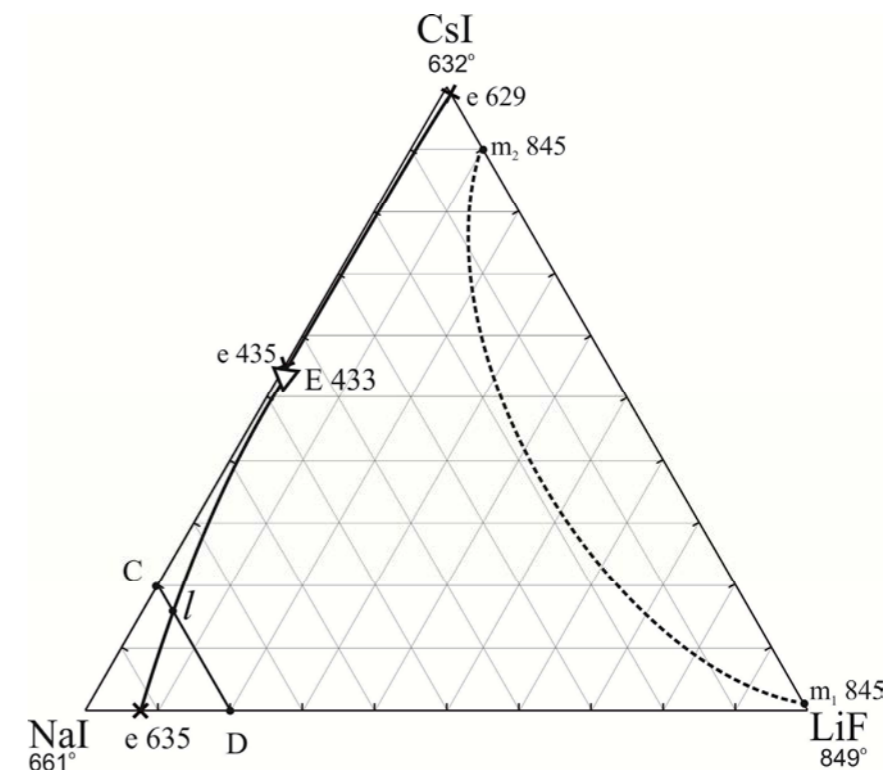


Рисунок 1. Проекция ликвидуса на треугольник составов квазитройной системы LiF-NaI-CsI и расположение политермического разреза CD.

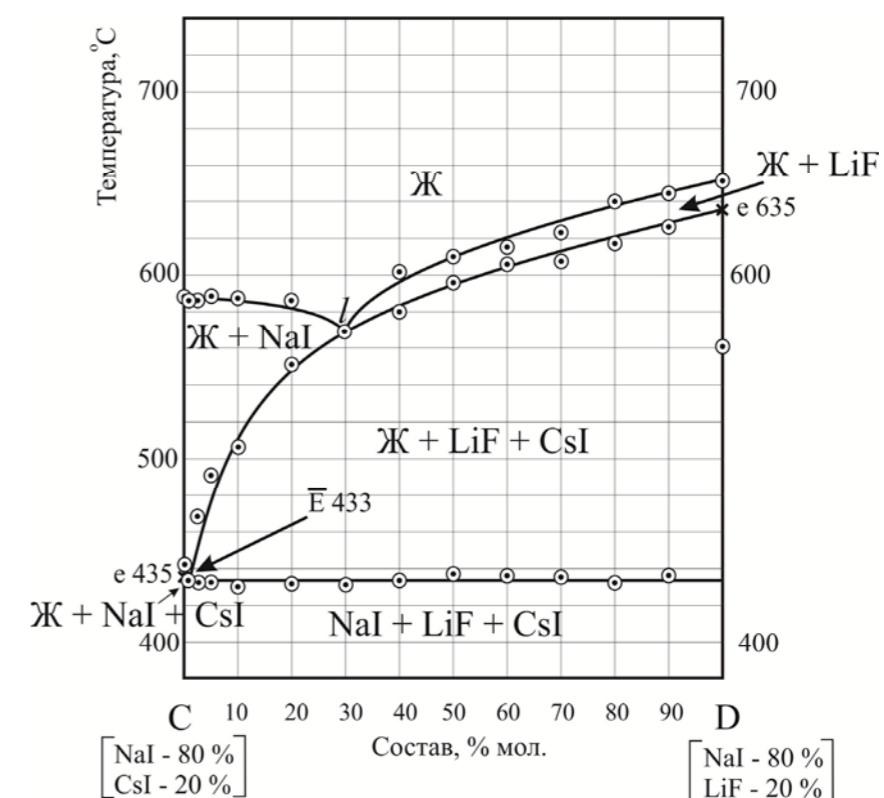


Рисунок 2. Т-х диаграмма политермического разреза CD.

Список литературы

1. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И. // Журнал неорганической химии. 2015. Т. 60. № 3. С. 374-391.
2. Манякова А.А. // Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: материалы XI Рос. Конф. (с междунар. участием): в 1 т. Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 2016, С. 106-109.
3. Коршунов Б.Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Металлургия, 1979.
4. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979.
5. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.1. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
6. Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и иодидов щелочных металлов // Автореф. дисс. канд. хим. наук. Самара, 2008.
7. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 7. С. 1136-1141.
8. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977.
9. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
10. Глушко В.П. Термические константы веществ. Ч.1. М.: ВИНТИ, 1981.
11. Глушко В.П. Термические константы веществ. Ч.2. М.: ВИНТИ, 1981.

УДК 620.193.27:620.197.2:621.793.09

ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ

В.Г. Матыс*, Г. Вейсага, В.А. Ашуйко

Белорусский Государственный Технологический Университет, Минск, Беларусь

*e-mail: vmatys@belstu.by

Разработка альтернативных хроматным раствором пассивации гальванически оцинкованной стали является актуальной задачей в технологии гальванического цинкования в связи с высокой токсичностью хроматов и запретами во многих странах использования хроматированных цинковых покрытий. Ванадатные конверсионные покрытия (ВКП) на цинке исследовались как альтернатива хроматным покрытиям для гальванически оцинкованной стали [1–4]. В качестве базового раствора для пассивации цинка в соответствии с [1] был выбран 0,03 М NH_4VO_3 с добавками 0,56 г/л NaF и 2,6 г/л $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Гексацианоферрат при формировании ВКП является катализатором процессов восстановления ванадата и окисления цинка. Фторид-ионы играют роль активатора поверхности цинка. Кислотность раствора играет важную роль в процессе формирования конверсионного покрытия, особенно в ванадатном растворе, где в зависимости от pH возможно существование широкого круга полимерных ванадат-ионов [5]. Чаще всего получение конверсионных покрытий проводят в кислой среде при pH 2-3. В данной работе исследовано влияние добавок ионов железа и цинка в базовый раствор пассивации на основе метаванадата аммония на коррозионную устойчивость получаемых ВКП.

Гальванические цинковые покрытия толщиной 9 мкм получались на углеродистой стали 08кп с использованием процесса слабокислого цинкования ЛГ-50 [6]. Получение ВКП на оцинкованных образцах стали проводилось из базового раствора с добавками ионов Fe^{2+} ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и Zn^{2+} ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в концентрациях 0,01 и 0,001 М погружением и выдержкой в течение 4 мин. Кислотность растворов пассивации поддерживалась при pH 3 добавлением концентрированной фосфорной кислоты. Исследование коррозионной устойчивости образцов проводилось весовым методом после ресурсных испытаний в камере солевого тумана (периодическое распыление 5 % NaCl, 35°C, 5 мл/мин, 7 часов).

Получаемые ВКП были однородные и имели светлый серебристый цвет. После испытаний в камере солевого тумана на всех образцах отмечалась белая коррозия. После удаления продуктов коррозии в растворе 100 г/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ определялся весовой показатель коррозии K_m (г/(м²·час)).

Результаты определения весового показателя коррозии для исследованных образцов в зависимости от вида и концентрации добавок ионов цинка и железа в базовый раствор пассивации на основе метаванадата аммония представлены в виде гистограммы на рисунке. Как видно из гистограммы, добавки ионов Fe^{2+} и Zn^{2+} в концентрациях 0,01 и 0,001 М базовый ванадатный раствор пассивации

приводят к заметному снижению массового показателя коррозии образцов оцинкованной стали с ВКП и, соответственно, к повышению коррозионной стойкости ВКП.

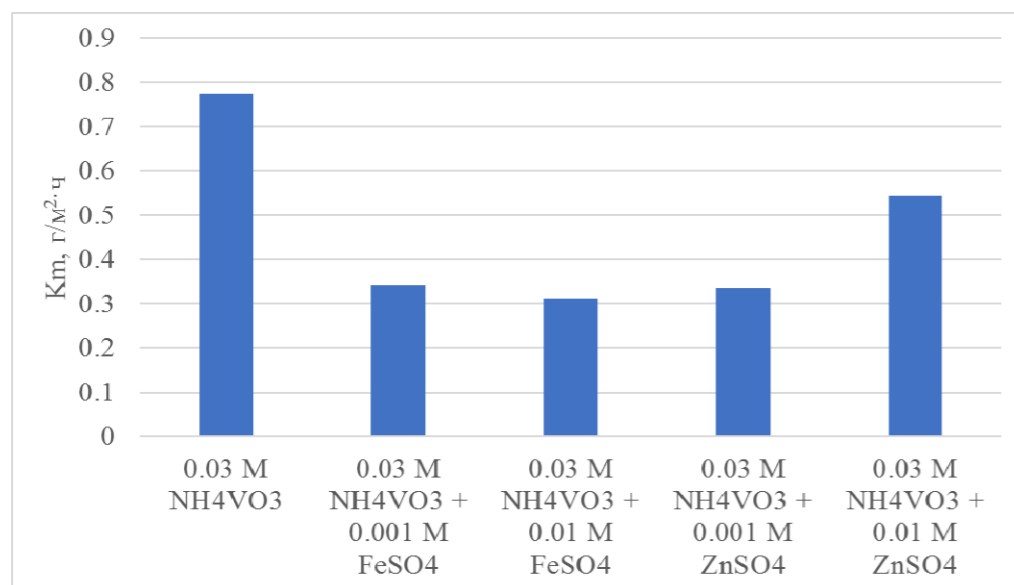


Рисунок. Значения массового показателя коррозии образцов в зависимости от состава раствора пассивации.

Наибольшее снижение массового показателя коррозии (примерно в 2 раза) отмечалось для образцов с ВКП сформированным в растворе с добавкой ионов Fe²⁺, причем эффект добавки проявляется максимально уже при концентрации 0,001 М, а возрастание концентрации до 0,01 М практически не изменяет этот эффект. Добавки ионов Zn²⁺ в базовый раствор пассивации также приводили к снижению массового показателя коррозии, однако в меньшей степени, чем добавки ионов Fe²⁺. Также эффект добавки ионов Zn²⁺ проявился в наибольшей степени при концентрации 0,001 М. Возрастание же концентрации ионов Zn²⁺ до 0,01 М снижает эффект действия добавки.

Ионы Fe²⁺ являясь восстановителями могут способствовать образованию соединений ванадия (IV), наличие которых обнаружено в ВКП на цинке [1,2] которые могут быть ответственны за коррозионную устойчивость последних.

Список литературы

1. Zou Z. *и др.* // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Т. 509, № 2. С. 503–507.
2. Zou Z., Li N., Li D. // Rare Metals. 2011. Т. 30, № 2. С. 146–149.
3. Hurley B.L., Ralston K.D., Buchheit R.G. // Journal of The Electrochemical Society. 2014. Т. 161, № 10. С. 471–475.
4. Kaneko R. *и др.*: пат. 9187829B2 USA. JP, 2015. С. 11.
5. Ralston K.D. *и др.* // Journal of The Electrochemical Society. 2008. Т. 155, № 7. С. С350.
6. Процесс слабокислого цинкования - chimsn.ru [Электронный ресурс]. ООО «Химсинтез». 2014. URL: <http://chimsn.ru/bleskoobra-zovateli-dlya-galvanotehniki/process-slabokislogo-cinkovaniya/> (дата обращения: 25.09.2016).

УДК 541.13

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ И ИХ АТТЕСТАЦИЯ

А.Р. Махмутов^{1*}, Б.Н. Слаутин¹, Е.А. Киселев¹, В.С. Горшков³, С.-С. Yang²,
Y.-S. Wu², А.Л. Холкин^{1,4}, В.Я. Шур¹, Д.В. Пелегов¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Ming Chi University of Technology, New Taipei City, Taiwan

³ОАО Элионт, Екатеринбург, Россия

⁴Department of Physics & CICECO – Materials Institute of Aveiro, University of Aveiro, Aveiro, Portugal

*e-mail: 13ry@mail.ru

В последние три десятилетия наблюдается постоянный рост внимания исследователей к различным электродным материалам для химических источников тока (ХИТ), в основном литий-ионных. На рынке ХИТ выделяют три основных рынка, формирующие свои специфические требования: портативная электроника, транспорт и стационарные системы накопления электрической энергии. С некоторой долей условности можно сказать, что ХИТ для портативной электроники должны обеспечивать максимальную ёмкость, высокая цена при этом не столь критична. Для электрического транспорта актуальны вопросы безопасности, возможности использовать высокие токи заряда-разряда (высокая мощность), и снижение цены. Для стационарных систем накопления электрической энергии важную роль играют максимальные значения циклов заряда-разряда и низкая цена. В последние годы, значительное внимание исследователей направлено на материалы для литий-ионных ХИТ, используемых в энергетике и транспорте. Одним из самых популярных и относительно новых положительных электродных материалов является железофосфат лития LiFePO₄ (LFP) со структурой оливина. Основные преимущества LFP заключаются в низкой стоимости, как материала, так и производства, его максимальная безопасность, а также возможности его использования в аккумуляторах с повышенными требованиями к мощности и числу циклов заряда-разряда (хорошей циклируемостью). Основной целью работы являлись отработка оптимальных параметров синтеза композитов LFP/C и комплексный анализ морфологии и структуры полученного материала.

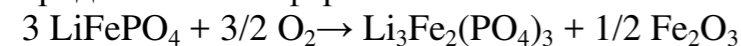
В данной работе представлены результаты синтеза и комплексной аттестации образцов железофосфата лития и композитов с углеродом на его основе. Исследовались две серии образцов, обе были получены методом твердофазного синтеза. В первой серии в качестве исходных материалов были взяты FeC₂O₄·(H₂O)₂ (дигидрат оксалата железа) и LiPO₃ (метафосфат лития), которые отжигались в печи при температурах до 750 °С в среде инертного газа – аргона. Поскольку LFP легко окисляется (Fe²⁺ → Fe³⁺), для очистки газа от следов кислорода использовалась титановая губка. Исследование структуры и свойств LFP проводилось как в исходном виде (порошки), так и в форме компактированных образцов. Для этого после получения LFP, порошок

смешивался с изопропиловым спиртом, из этой массы формировались таблетки под прессом и последующим отжигом в среде инертного газа при 750 °С. После этого полученные таблетки (с пористостью примерно 1/3) были обработаны в углеродсодержащих газовой и жидкой фазах. Полученные композиты с углеродом в исходном и «заряженном» состоянии были использованы для исследования свойств с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Во второй серии образцов в качестве прекурсоров были использованы LiH_2PO_4 , Fe_2O_3 , 5% от веса сахара и 5% от веса лимонной кислоты смешанных в ацетоне и затем измельчали в шаровой мельнице при скорости 400 оборотов в минуту в течении 6 часов. Порошок обжигался при 350 °С в течении 4 часов с последующим измельчением и спеканием при 700 °С в течении 12 часов в атмосфере Ar/H_2 (95:5). Образцы LFP, полученные таким способом покрывались углеродом и, дополнительно, титанатом лития ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO). Для покрытия углеродом использовался 5% раствор глюкозы в деионизованной воде. Порошок распылялся, а затем сушился в сушильной камере. После сушки полученный композит прокаливали при 700 °С в течение 5 часов в Ar . Для получения LFP/С покрытым LTO были взяты $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ и $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при стехиометрическом соотношении $\text{Li}:\text{Ti}$ равном 4:5, а также раствор концентрированного этанола с добавлением деионизованной водой. Затем небольшое количество HNO_3 добавляли к этому раствору при непрерывном перемешивании для получения золя. К золю медленно добавляли LFP/С при постоянном перемешивании. После гидролиза и конденсации в течении 10 часов образовавшийся гель сушился при 120 °С в течении 2 часов, а затем прокаливался при 700 °С в течении 3 часов в Ar . В итоге получился LFP/С, покрытый 3% LTO.

Структурные исследования для подтверждения синтеза целевой фазы проводились с использованием рентгеновского дифрактометра Equinox 3000 INEL. Локальные исследования структурной неоднородности проводились с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) на конфокальном микроскопе КРС WiTec Alpha 300AR.

Структурные исследования LFP и композитов на его основе в значительной мере осложнены тем фактом, что воздействие лазерного излучения часто приводит к распаду LFP вследствие его взаимодействия с кислородом из атмосферы:



Наиболее сильно это проявляется при проведении локальных измерений, когда для получения отклика достаточно высокой интенсивности с малого объема вещества приходится увеличивать мощность лазерного излучения.

Для решения этой проблемы использовалось два подхода. Во-первых, была несколько уменьшена локальность и для фокусировки лазерного излучения использовались 10х объективы. При этом площадь сфокусированного пучка меньше размера частиц (несколько микрон), что позволяет проводить локальные измерения. Также был подобран оптимальный режим: лазер с

длинной волны 633 нм, низкая мощность, время накопления 90 секунд с тремя усреднениями. Во-вторых, для задач, когда требовалось проведение локальных измерений с 100х объективом (регистрация спектра с отдельной частицы) использовалась оригинальная ячейка для проведения измерений КРС в инертной среде аргона. Помимо спектроскопии КРС для исследования локальных морфологических неоднородностей покрытий на базе углерода и LTO и в работе также была использована энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС).

Комбинированное использование таких локальных методов как СКРС и ЭДС позволили качественно и количественно описать структурную и морфологическую неоднородности композитных материалов на базе LFP.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ и ОАО Элионт (Екатеринбург, Россия).

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА8

Д.В. Машталяр^{1,2*}, С.Л. Синебрюхов¹, А.С. Гнеденков¹,

И.М. Имшинецкий¹, С.В. Гнеденков^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

*e-mail: madiva@inbox.ru

За последние десятилетия в мире наблюдается рост применения изделий из магния и его сплавов в авиастроении и аэрокосмической технике, автомобилестроении, приборостроении и т.д. Благодаря низкому удельному весу, высокой прочности, превосходной демпфирующей способности и хорошей текучести в процессе литья данные сплавы являются альтернативой применяемым сталям и алюминиевым сплавам [1, 2]. Однако низкая коррозионная стойкость и малое сопротивление износу существенно сужают область использования сплавов магния. Пока эти проблемы не будут решены, дальнейшее расширение сферы применения магниевых сплавов представляется маловероятным. Большое число научных работ было проведено в направлении исследования и повышения коррозионной стойкости магниевых сплавов.

Одним из способов улучшения коррозионных характеристик изделий из магниевых сплавов является формирование на их поверхности защитных покрытий. Поэтому важной научно-практической задачей, решаемой в настоящее время многими научными коллективами [3-5], является изучение электрохимического поведения образцов из магниевых сплавов с модифицированной поверхностью в коррозионно-активных средах с целью создания методов защиты магниевых сплавов от коррозии.

Плазменное электролитическое окисление (ПЭО) является современным способом поверхностной обработки вентильных металлов (Ti, Al, Mg и др.) и сплавов на их основе [6, 7]. Свойства формируемых поверхностных слоев зависят от режима электрической поляризации обрабатываемого материала при ПЭО, состава электролита, а также от химического состава и структуры сплава. Гетерооксидные покрытия, формируемые методом ПЭО обладают высокой износостойкостью, стойкостью к коррозии, хорошей адгезией к подложке. На сегодняшний день для расширения функциональных возможностей формируемых ПЭО-слоев, разработчики прибегают к использованию суспензий, содержащих компоненты, улучшающие параметры покрытий. В частности, введение в состав покрытий наноматериалов позволяет повысить антикоррозионные свойства, обрабатываемого материала.

В настоящей работе представлены результаты исследований электрохимических свойств ПЭО-слоев, сформированных в силикатно-фторидном электролите с добавлением нанопорошков ZrO₂, SiO₂ и TiN. В ходе исследования были подобраны оптимальные условия формирования покрытий

для получения наилучших защитных свойств. Оценка коррозионной стойкости образцов с композиционными покрытиями была проведена с использованием методов потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии. Полученные результаты позволили установить влияние наноматериалов, входящих в составе поверхностных слоев, на электрохимические свойства обрабатываемого магниевом сплава (таблица 1).

Таблица 1. Электрохимические характеристики образцов.

Тип образца	E_c , В	R_p , Ом·см ²	I_c , А/см ²
Без покрытия	-1,61	$3,6 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-5}$
С ПЭО-покрытием:			
базовое, без наночастиц	-1,52	$2,4 \cdot 10^5$	$1,1 \cdot 10^{-7}$
содержащее наночастицы ZrO ₂	-1,42	$4,9 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^{-8}$
содержащее наночастицы SiO ₂	-1,50	$3,2 \cdot 10^5$	$8,2 \cdot 10^{-8}$
содержащее наночастицы TiN	-1,47	$1,7 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-7}$

Согласно представленным данным плотность тока свободной коррозии (I_c) образцов с покрытиями, содержащими наночастицы ZrO₂ и SiO₂, снизилась в 1,5–2 раза по сравнению с образцом с базовым ПЭО-слоем. Наибольшее значение поляризационного сопротивления (R_p) наблюдается для образца с покрытием с наночастицами ZrO₂. Для этого слоя R_p более чем в 2 раза выше по сравнению с базовым. Основной причиной улучшения защитных свойств покрытий, содержащих наночастицы, является снижение пористости формируемого композиционного слоя и меньшая развитость его поверхности [8]. В тоже время наименьшее значение R_p установлено для образцов, с покрытием, содержащим наночастицы TiN. Это обусловлено электрической проводимостью внедряемого нитрида титана (удельное сопротивление TiN, согласно [9], составляет $4 \cdot 10^{-5}$ Ом·см). Вместе с тем покрытие, содержащее наночастицы проводящего материала, выполняет защитные антикоррозионные функции, снижая плотность тока коррозии и увеличивая поляризационное сопротивление на 1,5-2 порядка по сравнению со сплавом магния без покрытия ($I_c = 5,3 \cdot 10^{-5}$ А/см², $R_p = 3,6 \cdot 10^3$ Ом·см²). Кроме того, внедрение частиц TiN увеличивает износостойкость покрытий [10].

Моделирование экспериментальных импедансных спектров позволило оценить влияние наночастиц, входящих в состав покрытий, на структуру гетерооксидного слоя (рисунок, таблица 2). Моделирование проводилось с использованием эквивалентных электрических схем путем расчета параметров элементов. Значения этих параметров свидетельствуют о различии электрохимических свойств исследуемых композиционных слоев. Внедрение наночастиц ZrO₂ и SiO₂ в покрытие (рисунок) увеличивает значение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, измеренного на минимальной частоте, с $1,4 \cdot 10^5$ Ом·см² (базовый ПЭО-слой) до $1,8 \cdot 10^6$ Ом·см². Из анализа данных, представленных в таблице 2, следует, что предэкспоненциальный множитель Q_1 в элементе CPE_1 (constant phase element – элемент постоянного сдвига фазы), являющимся

аналогом геометрической емкости, уменьшается для покрытий, содержащих наноматериалы. Это может быть объяснено увеличением толщины формируемого композиционного слоя. Характер изменения сопротивления R_1 , отвечающего за сопротивление электролита в порах, показывает, что пористая часть покрытия с наночастицами SiO_2 имеет сложное разветвленное строение. Следует отметить, что введение наночастиц в состав покрытий приводит к увеличению толщины беспористого слоя, о чем свидетельствует уменьшение Q_2 в CPE_2 в 1,3 раза для покрытий, содержащих наночастицы SiO_2 , и на порядок для покрытий с наночастицами ZrO_2 по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Увеличение сопротивления беспористого слоя (R_2) подтверждают этот вывод [11].

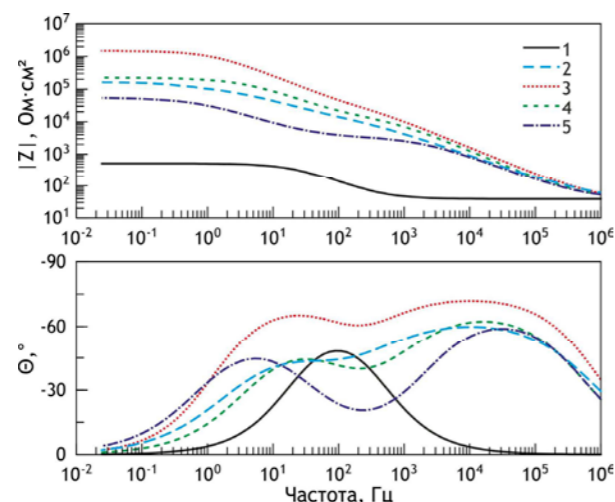


Рисунок. Диаграммы Боде для образцов из магниевого сплава МА8 без покрытия (1) и с ПЭО-покрытиями, полученными в силикатно-фторидном электролите без добавления наночастиц (2) и с использованием частиц ZrO_2 (3), SiO_2 (4) и TiN (5).

Для покрытия, формируемого в электролите с наночастицами TiN , наблюдается увеличение износостойкости и снижение параметров R_1 и R_2 (сопротивление пористого и беспористого слоев, соответственно) по сравнению с базовым ПЭО-слоем. Такое поведение, как указано выше, обусловлено высокой электропроводностью TiN , что сказывается на резистивных характеристиках покрытий. Судя по уменьшению значений Q_1 , общая толщина слоя, содержащего наночастицы TiN в своем составе, увеличивается по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Толщина же беспористого подслоя уменьшилась (тенденция увеличения Q_2).

В результате проведенного исследования установлено, что покрытия, в состав которых входят наночастицы, имеют функциональные преимущества по сравнению с поверхностными слоями, полученными без их использования. Природа внедряемых в покрытие материалов определяет электрохимические характеристики модифицируемой поверхности. Наибольшую защиту от коррозии продемонстрировали покрытия, полученные с использованием

наночастиц ZrO_2 : плотность тока коррозии понижается в 2 раза по сравнению с ПЭО-покрытием, сформированным в электролите без наночастиц.

Таблица 2. Расчетные параметры элементов эквивалентных электрических схем ($|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$, Ом·см²; R , Ом·см²; Q , Ом⁻¹·см⁻²·сⁿ) для исследуемых образцов.

Тип образца	$ Z _{f \rightarrow 0 \text{ Гц}}$	R_1	CPE_1		R_2	CPE_2	
			Q_1	n		Q_2	n
Без покрытия	$1,8 \cdot 10^3$	–	–	–	$4,8 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	0,85
С ПЭО-покрытием:							
базовое, без наночастиц	$1,4 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^{-7}$	0,72	$1,2 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	0,77
содержащее наночастицы ZrO_2	$1,8 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^4$	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,83	$1,5 \cdot 10^6$	$5,9 \cdot 10^{-8}$	0,83
содержащее наночастицы SiO_2	$2,6 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	0,73	$2,4 \cdot 10^5$	$7,8 \cdot 10^{-7}$	0,69
содержащее наночастицы TiN	$5,2 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,78	$5,0 \cdot 10^4$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,76

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009).

Список литературы

1. Aghion E., Bronfin B. // Mater. Sci. Forum. 2000. V. 350–351. P. 19–30.
2. Song G. // Adv. Eng. Mater. 2005. V. 7. P. 563–586.
3. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. // Corros. Sci. 2008. V. 50. P. 1744–1752.
4. Sinebryukhov S.L., Gnedenkov A.S., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. P. 1697–1701.
5. Shi Z., Liu M., Atrens A. // Corros. Sci. 2010. V. 52. P. 579–588.
6. Gnedenkov С.В., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменным электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013.
7. Суминов И.В., Белкин Н.П., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крим Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. В 2-х томах. Т II. Москва: Техносфера, 2011.
8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M., Gnedenkov A.S., Samokhin A.V., Tsvetkov Y.V. // Vac. 2015. V. 120. P. 107–114.
9. Самсонов Г.В., Винуцкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
10. Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Imshinetskiy I.M., Puz A.V. // J. Mater. Sci. Technol. 2017. Vol. 33. P. 461–468.
11. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Imshinetskiy I.M. // J. Nanomater. 2015. V. 2015. P. 1–12.

ТВЕРДЫЕ СМЕСИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Б.Т. Мелех*, М.Е. Компан, Ю.М. Байков
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
*e-mail: Melekh@gvg.ioffe.rssi.ru

Цель данной работы, как она представлена в заглавии тезисов, не претендует на новизну не только в плане постановки задачи, но и в аспекте исследуемых объектов и используемой методологии. Поэтому авторы не приводят обширнейший список работ, предполагая предназначение этих тезисов для компетентной аудитории и, особенно, тематики конференции. Имеется в виду та сторона интеллект-ёмких технологий, которая связана с эффективным сочетанием получения необходимых для инженерных разработок феноменологических соотношений, их поиском и обоснованием на основе, как разнообразных микроскопических методов, так и теоретических подходов.

Диоксид циркония привлекает внимание исследователей как фундаментального, так прикладного направлений физической химии твердого тела, причём не только и не столько как индивидуальное соединение, а в качестве компонента твердого раствора, например, с полупроцентным оксидом иттрия. Согласно имеющимся многочисленным фазовым диаграммам имеется область составов, которые изображаются, как затвердевшая смесь ZrO_2 и Y_2O_3 . Эта область составов примерно от 2 до 7.9 мол.% оксида иттрия. Обычно она изображается как смесь М+Т (моноклинная и тетрагональная фазы, соответственно). Однако наличие моноклинной фазы в этой части фазовой диаграммы отмечается в образцах, приготовленных в результате синтеза «снизу». В тоже время при приготовлении из расплава, например, методом высокочастотного плавления в «холодном тигле» в области комнатных температур ситуация менее ясная. Она осложняется существованием двух тетрагональных фаз, отмеченных еще в 1978 году В.П. Гореловым [1]. Более того, несмотря на близкие структурные характеристики, эти две фазы различаются альтернативной способностью трансформироваться в «соседние» фазы - моноклинную или флюоритовую фазы. Это обстоятельство представляется весьма интересным с точки зрения проблемы фазовых переходов в оксидах металлов вообще. Дело в том, что диоксид циркония чистый и допированный иттрием до 2 мол % оксида иттрия показывает бездиффузионный фазовый переход Т - М похожий на таковой у близкого родственника - диоксида ванадия. Правда у последнего имеет место жесткая конкуренция за роль «управителя» фазовым переходом между фононой и электронной подсистемами. Тем не менее, скорость ФП у диоксида циркония столь высока (при 1200 °С), что состояние тетрафазы не замораживается(!).

В свое время в ходе плановых работ с различными формами диоксида циркония (фианиты и т.п.) методом ВЧ плавления в холодном тигле

Б.Т. Мелехом были приготовлены твердые фазы с содержанием диоксида иттрия 2.75, 4.24 и 5.72 мол% (данные приведены «по загрузке»). Это прочные материалы, прозрачные или молочно-белые, сохраняющиеся на воздухе уже более 10 лет. По рентгеновским данным это образцы тетрагональной структуры. Моноклинная и флюоритная (кубическая) фазы отмечались лишь как следы. Однако эта область составов долгое время не привлекала внимание специалистов разного профиля в области детальных физико-химических исследований. В последние три года виртуальная научно-исследовательская группа в Институте Иоффе приняла решение подключиться к исследованию выше упомянутых составов, особенно в связи с тематикой данной конференции. Уже при первых измерениях спектров КР у этих образцов были установлены характерные для тетрагональной фазы пики в области 100 – 600 см⁻¹.

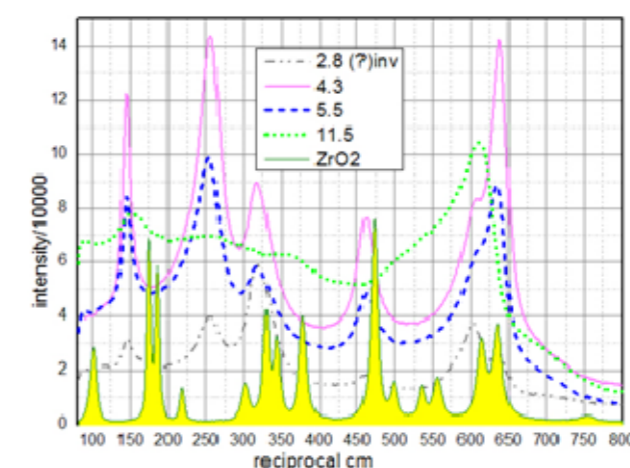


Рисунок 1. Спектры КР изучаемых образцов и ZrO_2 (коммерческий, исходный). Кривая (2.8) показана для образца, пришедшего после отжига при 900°С к «нормальному» виду, который имеют кривые (4.3) и (5.5). (см. текст)

В этом сообщении приведены более детальные измерения и обработка спектров КР. Детализация складывалась из трех моментов. Во-первых, было обращено внимание на «тонкие» различия спектров между образцами разного состава. Во-вторых, образцы подвергались нагреву выше 900°С длительностью до 8 часов, в т.ч. двукратно. В-третьих, спектры «как измерено» подвергались математической обработке – «разложение на гауссианы». При этой процедуре две части спектров рассматривались отдельно с учетом принятых в литературе подходов. Одна из них - 400 – 600 см⁻¹ – характерна для кислородной составляющей решетки. Другая часть – 100 – 360 см⁻¹ – характерна для структуры решетки в целом. В результате этих процедур было показано, прежде всего, что действительно в исследуемых образцах сосуществуют на уровне типа эвтектики две тетрагональные фазы. Насколько нам известно, это было показано впервые методом КР.

Конкретная цель наших тезисов состоит в сопоставлении данных очень свежей публикации большой группы авторов [2], где проведено сопоставление связи между характеристиками электропроводности (σ (См/см) и $E_{акт}$ (эВ)),

структурой и фазовым составом в монокристаллах твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида в материалах, полученных методом направленной кристаллизации из расплава. Оставляя в стороне вопрос о понятиях «твердый раствор» с учетом микро-гетерогенности, обсуждаемой в [2] материалов, авторы данных тезисов сопоставили результаты [2] с таковыми после тщательного исследования спектров КР группы образцов полученных методом «индуктивного плавления», концентрируя внимание на область содержания Y_2O_3 менее 7 мол%.

Первые три состава наиболее четко отличаются от моноклинного ZrO_2 и флюоритного образца (11.5 мол% Y_2O_3) в области вблизи 250 см^{-1} , что характерно для тетрагональной модификации, существование которой подтверждают данные рентгеновской дифракции. Однако еще 40 лет назад Горелов [1] обратил внимание на фактически прямые доказательства существования двух тетрагональных модификаций в смеси оксидов циркония и иттрия. В работе [2] феноменология фазовой диаграммы дополнена микроскопическими данными об изменении соотношения двух тетрафаз с изменением химического катионного состава (Zr/Y) и, что наиболее интересно, проведено сопоставление с феноменологией ионной проводимости.

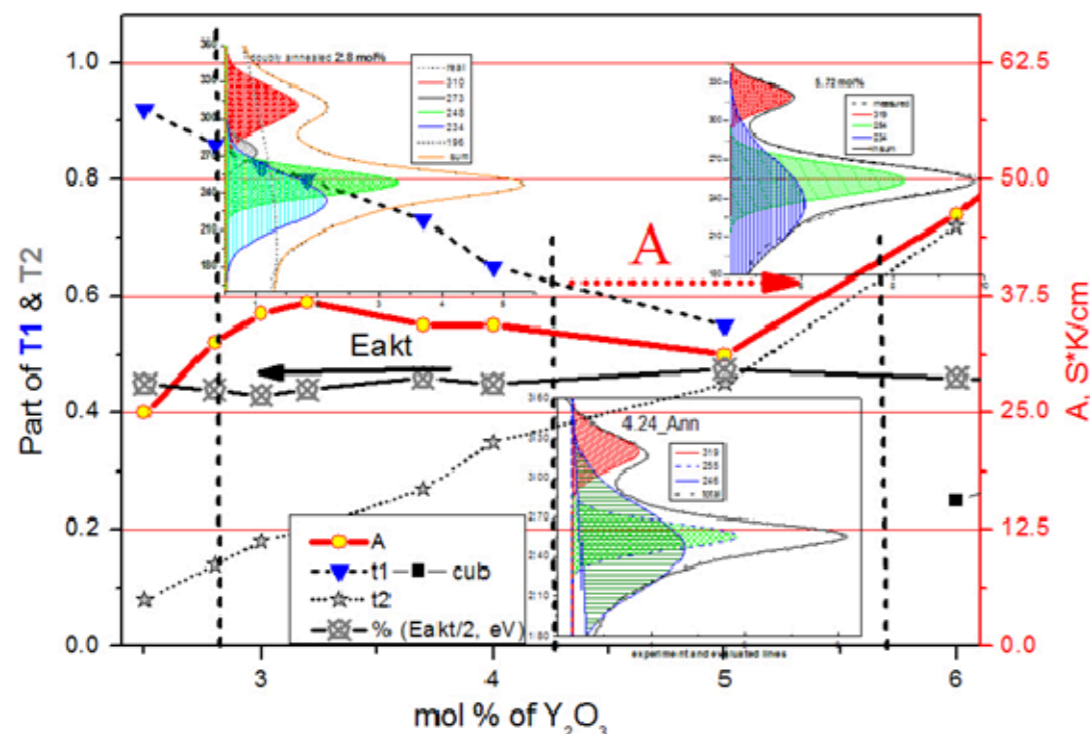


Рисунок 2. Сопоставление литературных данных [2] и спектров КР, образцов, составы которых указаны вертикальными штриховыми линиями. Мольные доли тетрафаз по данным [2]: t_1 , t_2 , cub соответствуют t , t' , c . Раздвоение пика $\approx 250\text{ см}^{-1}$ обусловлено наличием двух тетрафаз.

Приведенные в работе [2] экспериментальные данные о зависимости $\sigma(T)$ и о слабой зависимости $E_{akt} \approx 0.9\text{ эВ}$ от соотношения Zr/Y (черные символы и кривая на рисунке 2) позволяют вычислить предэкспоненциальный фактор (A) по обычно принимаемой зависимости (1) $\sigma T = A \exp(-E_{akt}/T)$ (1). Параметр A

содержит эффективную, в определенном смысле, концентрацию носителей заряда, коими предполагаются ионы кислорода. Зависимость этого параметра от химического состава имеет два экстремума. Первый из них (3.2 мол%) обусловлен наличием двух модификаций тетрафазы, которые представлены по данным [2] и, по-видимому, по-разному способствуют подвижности ионов кислорода. Более того, как они «включены» в общую проводимость – параллельно или последовательно – не обсуждаем.

Показанные КР спектры в области $160\text{--}360\text{ см}^{-1}$ не вызывают сомнений в отношении раздвоенности пиков в области 250 см^{-1} и наличием двух компонент, различающихся по «остроте» пиков, сдвинутых на 10 см^{-1} . Между образцами с 5.72 и 4.24 мол.% Y_2O_3 заметно различие как между высотами пиков 238 см^{-1} (зеленые) и 243 см^{-1} (синие), так и их шириной. Отличается от них спектр для образца с 2.8 мол%: очень широкая полоса с максимумом 196 см^{-1} , что может быть истолковано, как наличие «остатков» моноклинной фазы, которая существует ниже 1.9 мол%. Y_2O_3 . (То же можно высказать и о пике 274 см^{-1}).

Спектры КР снимали с помощью спектрографа HORIBA JY MRS 320 с разрешением менее 1 см^{-1} . Для измерений использовали кристаллические образцы, полученные путем разрушения монолитов, полученных при синтезе. Дополнительно отбирали образцы с хорошо выраженной кристаллическостью. Представленные здесь спектры являются типичными представителями группы образцов данного состава. Для демонстрации проведения отбора на рисунке 2 показан спектр одного из 8 образцов состава 2.8 мол% по загрузке, который показал явно выпадающие из общей массы. Оказалось, что после проведения отжига при 900°C эффект существенно исчез. На образцах состава 4.24 мол% воздействие нагрева не изменяло общей картины, поэтому детали здесь не обсуждаются.

Список литературы

1. Горелов В.П. // Труды Института Электрохимии. 1978. Т.69. в.26. С.69-75.
2. Борик М.А., Бредихин С.И., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. // Письма в ЖТФ. 2017. Т.48. в.6. С.23-30.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ Pr-Ga-Al

С.Ю. Мельчаков^{1,2}, Л.Ф. Ямщиков^{1*}, В.А. Иванов¹, М.Ш. Исмаилов¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

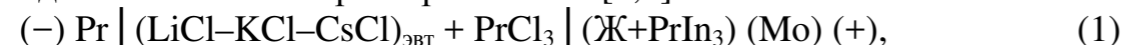
²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: leonid.iamshchikov@urfu.ru

Сплавы Ga-Al рассматриваются как перспективные материалы для пирохимической переработки ОЯТ. Целью настоящей работы является изучение термодинамики взаимодействия празеодима с компонентами эвтектического расплава Ga-Al.

Данные о диаграмме состояния сплавов тройной системы Pr-Ga-Al отсутствуют. Опубликованы [1] только двойные диаграммы состояния сплавов Ga-Al, Pr-Ga и Pr-Al. Система Ga-Al относится к типу простых эвтектических; координаты эвтектической точки: 299,75 К и 2,1 мол.% Al. В системе Pr-Ga в равновесии с галлием находится соединение PrGa₆, распадающееся при 739 К по перитектической реакции PrGa₆ = 2Ga + PrGa₄. Интерметаллид PrGa₆ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, пространственная группа *P4/nbm* (структурный тип PuGa₆), а PrGa_{2+x} – в гексагональной, пространственная группа *P6/mmm* (структурный тип AlB₂). Состав соединения PrGa₄ установлен ориентировочно, а его кристаллографические характеристики неизвестны. Интерметаллид PrGa₄ при 897 К также распадется по перитектической реакции PrGa₄ = 2Ga + PrGa_{2+x}. Соединение переменного состава PrGa₂ имеет протяженную область гомогенности от 66,7 до 78 мол.% Ga, и конгруэнтно плавится при 1743 К. В системе Pr-Al наиболее богатое алюминием соединение Pr₃Al₁₁ инконгруэнтно плавится при 1513 К, а при 1238 К оно испытывает фазовое превращение α-Pr ↔ β-Pr (орторомбическая сингония). Поскольку тип решеток наиболее богатых легкоплавким компонентом интерметаллидов в системах Pr-Ga и Pr-Al различен, то ожидать образования взаимных твердых растворов в тройных системах Pr-Ga-Al на базе двойных ИМС, по-видимому, не следует.

Для определения методом ЭДС термодинамических характеристик празеодима в расплавах Ga-Al эвтектического состава, насыщенных лантанидом, измеряли потенциалы гальванического элемента (1), в котором электродом сравнения являлся двухфазный сплав (Ж+PrIn₃) с известными термодинамическими характеристиками [2,3]:



где (Ж+PrIn₃) – насыщенный празеодимом двухфазный (жидкость+ИМС) сплав с индием, Pr-Ga-Al – эвтектический расплав Ga-Al, насыщенный празеодимом.

Использование различных электрода сравнения из сплава (Ж+PrIn₃) и эвтектического электролита LiCl-KCl-CsCl позволило расширить температурный интервал исследований, а также получить согласованные

термодинамические характеристики празеодима в жидкометаллических расплавах. Валентность ионов празеодима в эвтектическом расплаве LiCl-KCl-CsCl принимали равной трем [4, 5]. Измерив, потенциалы гальванических элементов (1) и (2), по правилу сложения ЭДС рассчитали потенциалы сплавов Pr-Ga-Al относительно металлического празеодима.

В работе использовали металлы и соли следующей квалификации: галлий металлический марки 6N (≥99.9999%); алюминий металлический А-999 (≥99.999%); празеодим металлический Alfa Aesar (≥99.9% по оксиду); LiCl ROTN (≥99%); CsCl ОСЧ 17-2; KCl ОСЧ 5-4; аргон газообразный сорт высший по ГОСТ 10157-79. Методики проведения экспериментов, приготовления электролита и сплавов подробно описаны в [3].

В таблице 1 приведены параметры компактной формы представления экспериментальных данных (КФПЭД) [6] и коэффициенты линейных уравнений $E = f(T)$, полученные как в [2] в интервале 648-973 К, так и в [3] в интервале 571-1072 К, а также гальванического элемента (1) в интервале 572-1076 К, пересчитанные относительно α-празеодима.

Таблица 1. Параметры КФПЭД и $E = f(T)$ двухфазных сплавов.

Сплав	$E = a + bT, \text{ В}$		$\bar{T}, \text{ К}$	$\bar{E}, \text{ В}$	$B \cdot 10^{-3}$	$S_0^2 \cdot 10^5, \text{ В}^2$	l	Источник; $\Delta T, \text{ К}$
	a	$-b \cdot 10^3$						
Ж+PrIn ₃	0,8383	0,3123	827,70	0,57980	525,5	2,196	60	[2]
Ж+PrIn ₃	0,8332	0,3029	800,85	0,59067	1470,7	2,712	110	[3]
Ж+PrIn ₃	0,8354	0,3067	810,33	0,58681	2024,1	2,684	170	*
Pr-Ga-Al	1,1077	0,5093	653,65	0,77484	94,8	3,010	40	572-731
Pr-Ga-Al	1,0142	0,3812	823,31	0,70036	144,1	2,843	43	731-875
Pr-Ga-Al	0,9879	0,3511	929,03	0,66168	230,1	2,753	42	875-1076

* – объединенные данные [2, 3]; $B = \sum_{i=1}^l (T_i - \bar{T})^2, \text{ К}^2$; $S_0^2 = (l-2)^{-1} \sum_{i=1}^l (E_i - \hat{E})^2$

Проведенный статистический анализ с использованием математического аппарата [7] показал, что расхождения температурных зависимостей $E=f(T)$ для двухфазных сплавов (Ж+PrIn₃), найденных в работах [2] и [3], статистически незначимы и могут быть объединены для получения наиболее достоверных термодинамических характеристик празеодима в сплаве-электроде сравнения гальванического элемента (1). В таблицах 1 и 2 отмечены звездочкой.

Показанная на рисунке 1 температурная зависимость $E=f(T)$ претерпевает 2 излома: при 731 и 875 К. Первый излом мы связываем с перитектическим превращением соединения PrGa₆ (739 К), а второй – с перитектическим превращением интерметаллида, состав которого в [1] предположительно указан как PrGa₄ (897 К). Существование этих изломов $E=f(T)$ каждый раз было подтверждено на сплавах с различным содержанием празеодима.

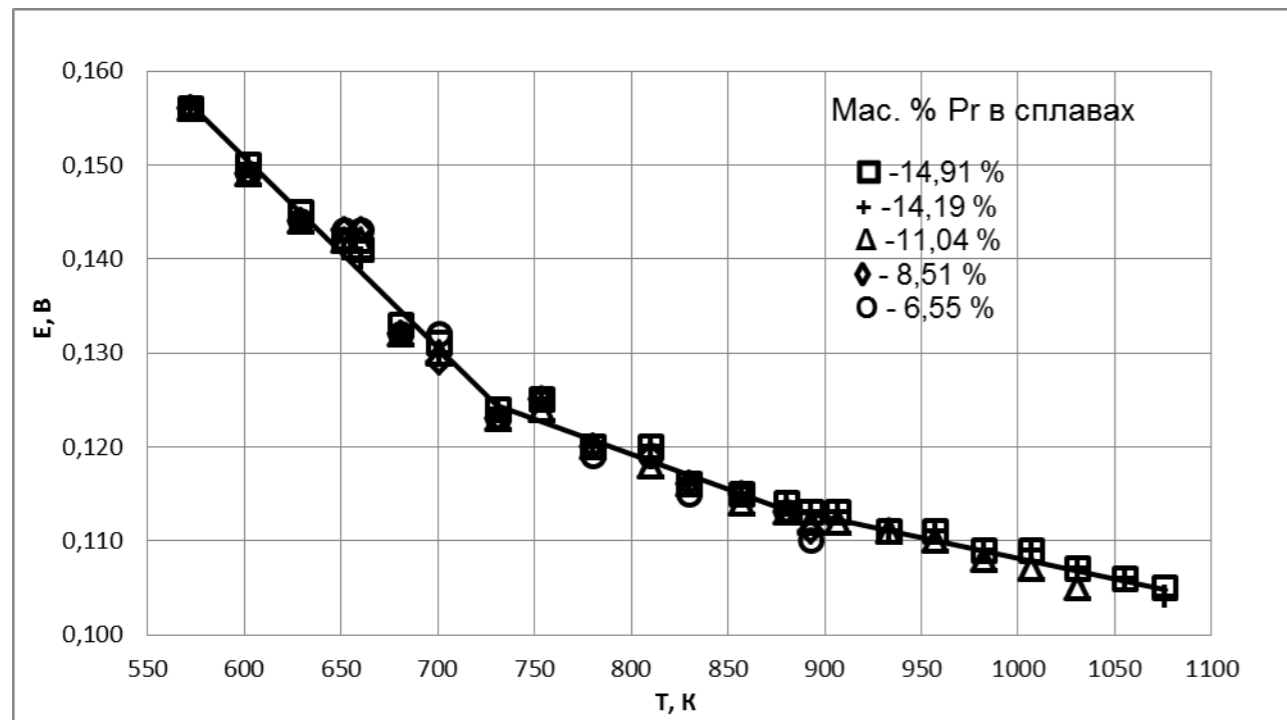


Рисунок 1. Температурная зависимость ЭДС двухфазных сплавов Pr-Ga-Al.

Рассчитанные по данным таблицы 1 парциальные термодинамические функции празеодима в двухфазных сплавах Pr-In и Pr-Ga-Al приведены в таблице 2. Там же представлены найденные ранее термодинамические характеристики двухфазных сплавов Pr-Ga и Pr-Al.

Таблица 2. Термодинамические характеристики α -празеодима в сплавах.

Сплав	$-\Delta \bar{H}_{Pr}$, кДж/моль	$-\Delta \bar{S}_{Pr}$, Дж/моль·К	$-\Delta \bar{G}_{Pr}$, кДж/моль		Источник; ΔT , К
			700 К	900 К	
Ж+PrIn ₃	242,8±2,9	90,4±3,8	179,37±0,48	161,29±0,27	[2]
Ж+PrIn ₃	241,2±2,0	87,7±2,5	179,81±0,38	162,28±0,38	[3]
Ж+PrIn ₃	241,8±1,7	88,8±2,1	179,66±0,32	161,90±0,29	*
Ж+PrGa ₂	293,1±2,7	110,4±3,2	215,83±0,53	193,76±0,36	[3]
Ж+Pr ₃ Al ₁₁	255,8±7,1	92,5±7,5	-	172,46±1,21	[8]
Pr-Ga-Al	320,6±2,8	147,4±4,0	217,45±0,40	-	572-731
Pr-Ga-Al	293,6±2,4	110,3±2,9	-	-	731-875
Pr-Ga-Al	285,9±2,0	101,6±2,4	-	194,48±0,31	875-1076

* – расчет по объединенным данным [2] и [3]

Данные таблицы 2 указывают на близость парциальных термодинамических характеристик празеодима в двухфазных сплавах (Ж+ИМС) с галлием и эвтектическим расплавом Ga-Al. Это может свидетельствовать о преимущественном взаимодействии празеодима с галлием в жидкометаллическом растворителе Ga-Al. Результаты рентгенофазового анализа сплавов Pr-Ga-Al гальванического элемента (1) показали наличие в

сплавах интерметаллидов, отвечающих составам PrGa₆ и PrGa_{2+x}. Интерметаллиды празеодима с алюминием ни в одном сплаве не были обнаружены.

Выводы

1. Определены термодинамические характеристики празеодима в эвтектическом расплаве Ga-Al, насыщенном данным лантанидом.
2. Результаты электрохимического изучения тройных расплавов Pr-Ga-Al, насыщенных празеодимом, подтверждают существование в системе Pr-Ga между интерметаллидами PrGa₆ и PrGa₂ еще одного соединения, состав которого Масальский [1] предполагает, как PrGa₄.

Список литературы

1. Masalski T.B. // ASM Binary Phase Diagrams [computer soft wear]. ASM International. Materials Park. ISBN 0-87170-562-1. Copyright USA, 1996.
2. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., и др. // Термодинамические свойства металлических расплавов: материалы IV Всесоюзного совещания по термодинамике металлических сплавов (расплавы). Ч.2. Алма-Ата: Наука Каз. ССР. 1979. С. 67–71.
3. Мельчаков С.Ю., Ямщиков Л.Ф., Поздеев П.А. и др. // Расплавы. 2014. № 6. С. 18–27.
4. Внучкова Л.А., Баянов А.П., Дегтярь В.А., Серебренников В.В. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1972. № 3. С. 115–119.
5. Баянов А.П., Ганченко Е.Н., Афанасьев Ю.А. // Деп ВИНТИ. №1654-75.
6. От Научного совета по химической термодинамике и термохимии АН СССР. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термохимических и термодинамических исследований // Ж. физ. химии. 1972. № 11. С. 2975–2979.
7. Корнилов А.Н., Степина Л.Б. // Ж. физ. химии. 1972. № 3. С. 593–601.
8. Ефремов В.В., Кобер В.И., Лебедев В.А. и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1983. № 3. С. 142–144.

РАСТВОРИМОСТЬ НЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ

С.Ю. Мельчаков^{1,2}, Л.Ф. Ямщиков^{1*}, В.А. Волкович¹, С.А. Масленников¹,
И.И. Добровольский¹, М.Э. Усольцев¹, А.В. Щетинский¹, А.С. Дедюхин¹, Д.В. Пылаев¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: leonid.iamshchikov@urfu.ru

Перспективными методами, позволяющими работать с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ), являются пирохимические технологии с использованием жидкометаллических и солевых расплавов. Современная концепция развития пирохимических технологий переработки ОЯТ связана с поиском легкоплавких металлов и сплавов на их основе, находящихся в расплавленном виде при относительно низких температурах (вплоть до комнатных температур). В этом плане наибольший интерес представляют металлы IIIA группы и, прежде всего, сплавы на основе галлия. Для моделирования поведения 4f- и 5f-элементов (входящих в состав ОЯТ) в сплавах требуются данные об их термодинамических функциях: – активности, коэффициентах активности и растворимости.

Целью настоящего исследования стало изучение в широком диапазоне температур растворимости неодима в индивидуальных галлии, индии и расплавах Ga-In, содержащих различное количество индия. Для определения растворимости неодима в легкоплавких металлах и сплавах на их основе использовали методы отбора проб после высокотемпературного отстаивания жидкометаллического расплава и высокотемпературной фильтрации. При выполнении экспериментов использовали вещества следующей квалификации: галлий металлический монокристаллический ($\geq 99,9999\%$), индий металлический ИИ-000 ($\geq 99,9996\%$), неодим металлический НМ-1 ($\geq 99,9\%$ Nd), аргон высокой чистоты (99,9995%). Рентгенографические исследования интерметаллидов неодима проводили на дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD; программное обеспечение со встроенной картотекой PDF-2. Химический анализ сплавов на содержание неодима проводили методом масс-спектрометрического анализа на приборе ELAN 9000.

В таблице 1 приведены параметры уравнений, которыми описываются температурные зависимости растворимости неодима (X_{Nd} – мол. доли) в жидких сплавах Ga-In различного состава, полученные в настоящей работе (состав сплавов указан в мас.%). Координаты эвтектической точки в системе Ga-In: 288,45 К и 21,4 мас.% In. На рисунке 1 показаны кривые, которыми описываются температурные зависимости $\lg X_{Nd}$ в жидкометаллических расплавах. Полученные нами данные по растворимости неодима в жидких галлии и индии практически совпадают с опубликованными данными других исследовательских коллективов. Результаты растворимости неодима в бинарных расплавах Ga-In получены впервые.

Таблица 1. Параметры уравнений $\lg X_{Nd} = f(1/T)$.

Me или сплав	$\lg X_{Nd} = a + b \cdot T^{-1} + c \cdot T^{-2}$			ΔT , К
	a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-6}$	
Ga	0,71	2,33	-	433 - 1079
In	-0,55	1,55	-	444 - 1066
Ga _{78,6} In _{21,4}	3,62	6,25	1,08	324 - 1072
Ga _{40,0} In _{60,0}	6,70	10,13	2,00	427 - 973
Ga _{30,0} In _{70,0}	7,32	11,20	2,27	427 - 973
Ga _{90,0} In _{10,0}	4,13	6,51	0,86	425 - 1073

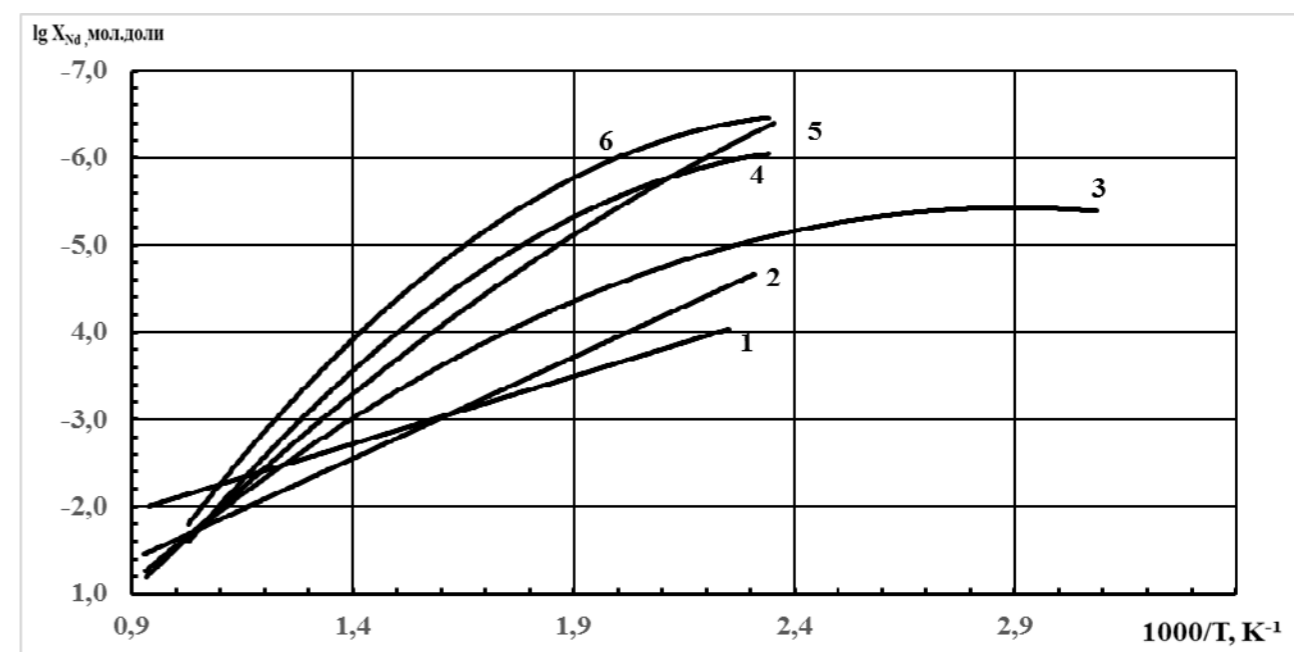


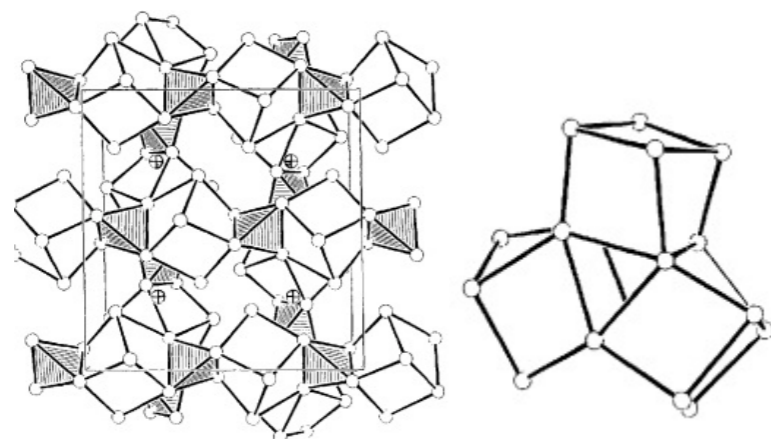
Рисунок 1. Растворимость неодима в расплавах различного состава: 1 – In; 2 – Ga; 3 – Ga_{78,6}In_{21,4}; 4 – Ga_{40,0}In_{60,0}; 5 – Ga_{90,0}In_{10,0}; 6 – Ga_{30,0}In_{70,0}.

В интервале 1073-833 К растворимость неодима в жидком галлии и расплавах Ga-In одинакова в пределах статистического разброса точек. По мере снижения температуры расхождения кривых становятся более выраженными. В эвтектическом расплаве Ga_{78,6}In_{21,4} растворимость неодима больше, чем в заэвтектических и доэвтектических составах жидкометаллического растворителя Ga-In, но меньше, чем в индивидуальном галлии. Это мы объясняем тем, что неодим в жидкометаллических растворителях взаимодействует преимущественно с галлием, образуя кластеры, а индий выступает в качестве инертного разбавителя. Об этом же свидетельствуют результаты РФА отфильтрованных интерметаллидов от расплава Ga-In. На дифрактограммах присутствовали пики, отвечающие только ИМС состава NdGa₆ и NdGa₂. Интерметаллиды неодима с индием не регистрировались.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ca}_5\text{M}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, ГДЕ М – Zn И MgА.Н. Мерзлякова¹, А.С. Толкачева^{1,2*}, С.Н. Шкерин²¹ УрФУ, им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

*e-mail: mail-content@mail.ru

Сложный оксованадат кальция состава $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{ZnV}_6\text{O}_{24}$ впервые был описан в 1992 году (рисунок 1) [1] и отнесен к группе гранатов с симметрией $I\bar{4}3d$. Интерес к соединению $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{ZnV}_6\text{O}_{24}$ с кристаллохимической точки зрения вызван наличием у катионов Ca^{2+} редко встречающейся кубической координации. Последние годы оксованадаты кальция рассматриваются как перспективные LTCC материалы [2], активно изучаются их микроволновые свойства при температуре не выше 100 °С [3-6], а также оптические и фотофизические характеристики как допированных, так и недопированных составов, с перспективой создания материалов для различных приложений современной светотехники [7, 8]. В перечисленных источниках исследованы составы $\text{Ca}_5\text{Mg}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ и $\text{Ca}_5\text{Zn}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$, что дает повод предполагать наличие непрерывного ряда твердых растворов для этих ванадатов. Существует недостаток данных о ванадатах группы симметрии $I\bar{4}3d$ в мировой литературе, в то время как его кейджевая структура может предполагать возникновение неординарных свойств. Первым шагом в исследовании был синтез и аттестация образцов состава $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x\text{V}_6\text{O}_{24}$, где $x=1\div 4$.

**Рисунок 1.** Структура $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{ZnV}_6\text{O}_{24}$ [1].

Образцы синтезированы методом разложения водных солевых растворов с последующей термообработкой при температуре 800-975 °С в зависимости от состава. Термообработку проводили в алундовых тиглях в засыпке из порошка того же состава, что и обжигаемая таблетка. До 500 °С нагревали со скоростью 200 °С/час, до конечной температуры обжига – скоростью 10 °С/час. Аттестация полученного образца была проведена при помощи рентгено-

структурного анализа. Рентгенограммы порошковых образцов записаны с использованием дифрактометра Rigaku DMAX-2200/PC в $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении в диапазоне углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) снимали с использованием микроскопа-спектрометра Renishaw 1000 в зеленом (514,5 нм) излучении: мощность лазера 20 мВт, область используемых волновых чисел от 100 до 4000 cm^{-1} , время интегрирования 30 с.

Впервые получен непрерывный ряд твердых растворов $\text{Ca}_5\text{Mg}_{4-x}\text{Zn}_x\text{V}_6\text{O}_{24}$, где $x=1\div 4$. С помощью колебательной спектроскопии показано, что кальций в соединении имеет координационное число 8. Ванадий имеет тетраэдрическое окружение, а магний и цинк – октаэдрическое. Полученные данные согласуются с данными рентгеноструктурного анализа [1].

Работа проведена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-03-01280а.

Список литературы

1. Müller-Buschbaum Hk., Postel M. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1992. V. 615. P. 101-103.
2. Guo-Guang Yao, Peng Liu, Huai-Wu Zhang // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96(6). P. 1691-1693.
3. DanWang et al. // Ceramics International. 2016. V. 42. P. 15094-15098.
4. Liang Fang et al. // Ceramics International 2013. V. 39. P. 9779-9783.
5. Huaicheng Xiang et al. // Ceramics International 2016. V. 42. P. 3701-3705.
6. Guoguang Yao et al. // J. Eur. Cer. Soc. 2014. V. 34. P. 2983-2987.
7. Pavitra E. et al. // Scientific Reports 5:10296 DOI: 10.1038/srep10296.
8. Yanlin Huang et al. // Optics express. 2012. V. 20(4). P. 4360 - 4386.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА

А.Н. Мещерских^{1,2*}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: man@ihte.uran.ru

Твердые электролиты находят широкое применение в решении разнообразных задач химического анализа, в том числе и в качестве химических сенсоров. Кислородные датчики используются для контроля и регулирования полноты сгорания топлива в двигателях автомобилей и в стационарных энергоустановках, работающих на органическом топливе, с целью повышения их эффективности и снижения вредных выбросов; для контроля состава газовых сред в различных технологических процессах; для определения активности кислорода в расплавах металлов и солей, а также в научных исследованиях [1,2].

Эффективность электрохимических устройств во многом определяется правильным выбором функциональных материалов и технологии их изготовления. От этого напрямую зависит плотность и электропроводность керамической мембраны, активность электродов, герметичность изделий и т.д. Структурный аналог оксида циркония – оксид гафния HfO_2 относится к оксидам высшей огнеупорности с температурой плавления $2900 \pm 20^\circ\text{C}$ и при акцепторном допировании, как и оксид циркония, образует широкий круг кислород-проводящих твердых растворов. Высокая химическая стойкость HfO_2 привлекательна не только для защитных высокотемпературных покрытий, но и для датчиков активности кислорода, работающих в агрессивных средах [3].

Для создания эффективно работающего датчика требуется решение ряда материаловедческих задач: отработка методик синтеза твердого электролита на основе оксида гафния с заданным составом и характеристиками, а также выбор оптимальных вариантов электролита, электродных материалов и герметиков.

Наши предыдущие исследования показали, что можно оптимизировать транспортные свойства твердых электролитов на основе HfO_2 за счет создания трехкомпонентных материалов $\text{HfO}_2 + \text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ [4], которые по электропроводности не уступают стабилизированному оксиду циркония. В ходе выполнения данной работы методом соосаждения гидроксидов были синтезированы плотные (свыше 92%) керамические образцы твердых растворов системы $\text{HfO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ в области концентраций, соответствующих максимальной электропроводности, и изучены их физико-химические свойства (рисунки 1 и 2). Методика синтеза позволяет получать плотную керамику без дорогостоящих обжигов в вакууме при высоких температурах.

Термический коэффициент линейного расширения полученных материалов составляет примерно $8,5 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ и хорошо согласуется с ТКЛР

корундовой керамики. Твердые электролиты демонстрируют высокую электропроводность – $3,4 \cdot 10^{-2}$ См/см при 800°C и $2,3 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600°C , практически не уступающую стабилизированному оксиду циркония.

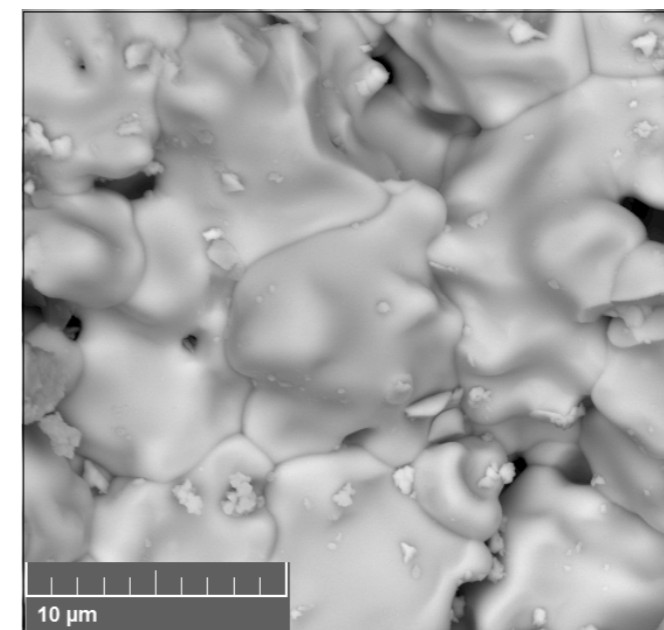


Рисунок 1. Микрофотография поверхности $0,9\text{HfO}_2 + 0,07\text{Sc}_2\text{O}_3 + 0,03\text{Y}_2\text{O}_3$.

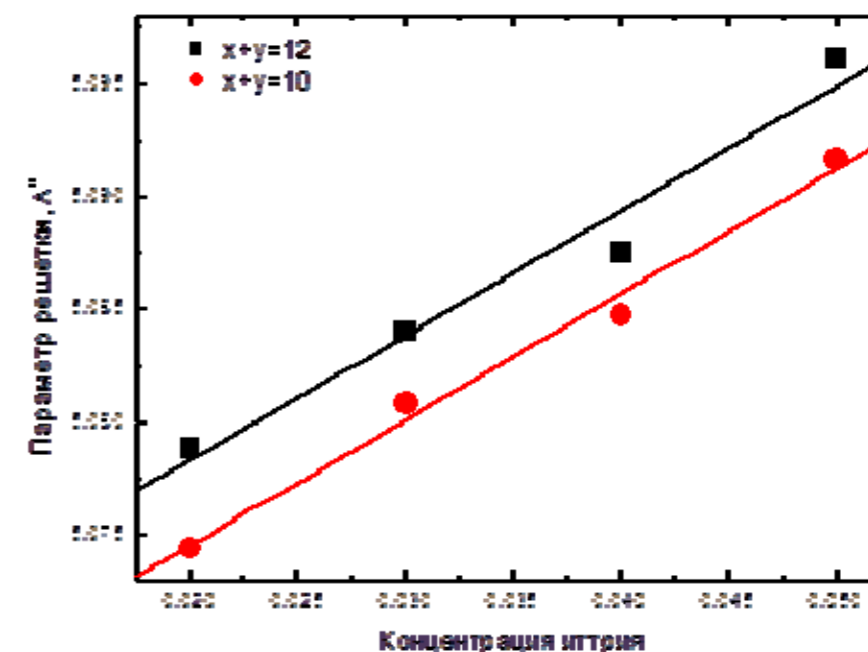


Рисунок 2. Зависимость параметра решетки от концентрации иттрия в керамике $(1-x-y)\text{HfO}_2 - (x)\text{Sc}_2\text{O}_3 - (y)\text{Y}_2\text{O}_3$.

Стабильность характеристик электродов во времени зависит от химической совместимости материалов, совместимости ТКЛР электродного материала и электролита, структурной и химической стабильности электродных материалов. В целом, выбор материала электродов для

изготовления твердооксидных сенсоров напрямую зависит от условий его эксплуатации: температуры и состава газовой фазы, поэтому при разработке датчиков следует предусмотреть различные варианты. В настоящей работе исследована возможность использования металлических (Pt, Pd, Ag, Ni) и перовскитоподобных оксидных материалов для изготовления электродов в контакте с твердым электролитом $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, найдены оптимальные варианты для различных условий эксплуатации.

Синтезирован и исследован ряд составов силикатных стеклогерметиков для соединения твердых растворов на основе оксида гафния с корундовой керамикой. Выбраны составы с оптимальными характеристиками для различных вариантов использования. Температуры склейки стеклогерметиков составляют 950°C и 1200°C , значения ТКЛР – порядка $7,9 \cdot 10^{-6}$, град $^{-1}$.

Проведенные материаловедческие исследования являются необходимым заделом для создания опытного образца датчика активности кислорода с твердым электролитом на основе HfO_2 для применения в сильноагрессивных средах.

Экспериментальные результаты получены при частичной поддержке программы «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (№ 9486ГУ/2015).

Список литературы

1. Каттралл Р.В. Химические сенсоры. М.: Научный мир, 2000.
2. Иванов-Шиц А.К., Мурун И.В. Ионика твердого тела. В 2-х т. СПб: Изд – во С. – Петерб. ун – та, 2010, Т. II.
3. Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Naumovich E.N., Marques F.M.B. // Journal of Solid State Electrochemistry. 2000. V. 4. P. 243-266.
4. Кузьмин А.В., Мецкерских А.Н., Горелов В.П., Плаксин С.В. // ЖПХ. 2015. Т. 88. Вып. 5. С. 708-713.

УДК 544.654

ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНО-КАРБОНАТНЫЙ РАСПЛАВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛОШНЫХ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА

Ф.Ю. Мирзоева*, Х.Б., Кушхов, М.Н. Адамокова, Д.М. Цагова
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.Б. Бербекова, Нальчик, Россия
*e-mail: fatima.kuchmezova.86@mail.ru

В современной технике большинство деталей машин, работающих в жестких эксплуатационных условиях (давление, высокие температуры, агрессивные среды и т.д.), выходят из строя из-за износа поверхностного слоя. На сегодняшний день практически ни одна металлическая конструкция не вводится в эксплуатацию без нанесения защитных покрытий. Поэтому, нанесение износостойких, коррозионностойких, жаростойких покрытий на различные детали из металлов и сталей, является важным аспектом в машиностроении, энергетике, химической промышленности.

В настоящее время существует много разных методов и способов нанесения покрытий [1, 2] - химическое осаждение из газовой фазы, физическое осаждение паров металла-покрытия на защищаемую деталь, высокотемпературное осаждение из расплавленных солей. У каждого метода есть свои достоинства и недостатки. Покрытия, получаемые из расплавленных солей, являются высокотемпературными и обладают таким ценнейшим свойством как беспористость при больших толщинах. И это их главное конкурентное преимущество перед покрытиями, полученными другими методами [3]. Поэтому данная работа посвящена разработке процессов электрохимического нанесения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках из расплавленных солей.

В работе оптимизирован состав расплава для электрохимического осаждения покрытий двойных карбидов молибдена и вольфрама.

Процесс нанесения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена включает в себя соосаждение молибдена, вольфрама и углерода при одновременном восстановлении молибдат-, вольфрамат-, карбонат-ионов и взаимодействии элементов с образованием $\text{Mo}_2\text{C} \cdot \text{W}_2\text{C}$ с последующей электрокристаллизацией в виде сплошного осадка.

Для отработки процесса получения покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена были исследованы расплавы составы, которых приведены в таблице 1.

В расплавах №1 и 2 стальные подложки из Ст-3 окисляются вследствие того, что скорость коррозии подложки выше скорости осаждения покрытий карбидов. В расплавах №3 - 9 преимущественно осаждается карбид молибдена с примесями карбида вольфрама. Из расплава 10 покрытия осаждаются только при высоких плотностях тока ($0,2\text{-}0,3 \text{ А/см}^2$). В расплаве №11 состава Na_2WO_4 (80,0 мол.%) – Na_2MoO_4 (7,5 мол.%) – Li_2WO_4 (7,5 мол.%) – Li_2CO_3 (5,0 мол.%) образуются порошки двойных карбидов вольфрама и молибдена. Это, по-

видимому, связано с высокой концентрацией оксида лития в приэлектродном слое, нарушающий фронт роста сплошного осадка и препятствующего осаждению двойных карбидов вольфрама и молибдена в виде покрытий.

Таблица 1. Составы исследованных расплавов.

Состав расплава, моль%					
№	Na ₂ WO ₄	Na ₂ MoO ₄	Li ₂ WO ₄	Li ₂ MoO ₄	Li ₂ CO ₃
1	97,0	-	1,5	1,0	5,0
2	92,0	1,5	1,5	-	5,0
3	46,25	46,25	1,5	1,0	5,0
4	46,5	46,5	1,5	0,5	5,0
5	46,75	46,75	1,5	-	5,0
6	46,5	46,5	2,0	-	5,0
7	46,5	43,5	5,0	-	5,0
8	60,0	30,0	5,0	-	5,0
9	75,0	15,0	5,0	-	5,0
10	85,0	5,0	5,0	-	5,0
11	80,0	7,5	7,5	-	5,0
12	82,5	7,5	5,0	-	5,0
13	85,0	7,5	5,0	-	2,5
14	86,0	7,5	5,0	-	1,5
15	86,5	7,5	5,0	-	1,0

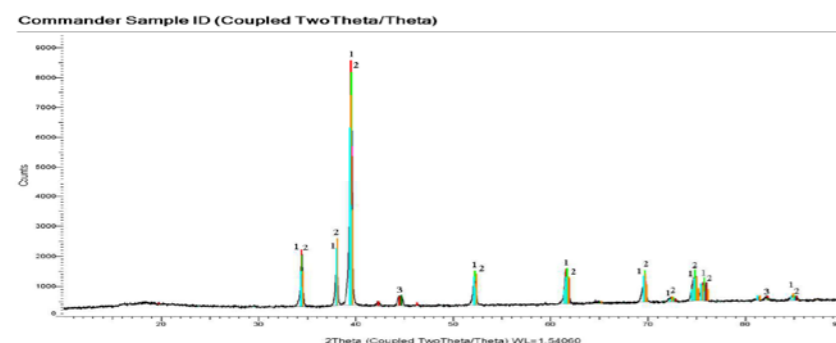


Рисунок 1. Рентгенограмма подложки Ст-3 покрытой двойным карбидом вольфрама и молибдена осажденного из расплава состава (мол.%): Na₂WO₄ (82,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (5,0) при катодной плотности тока 0,15 А/см² и Т=900⁰С: 1 – стандартные линии W₂С, 2 - стандартные линии Мо₂С, 3- стандартные линии Fe.

Из расплавов № 12-15 состава (мол.%): Na₂WO₄ (82,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (5,0); Na₂WO₄ (85,0) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (2,5); Na₂WO₄ (86,0) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (1,5); Na₂WO₄ (86,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (1,0) осаждаются сплошные плотно сцепленные покрытия двойных карбидов вольфрама и молибдена на различных подложках (медь, Ст-3, никель, СУ-2000). На рисунках 1-3 приведены рентгенофазовый, рентгенофлуоресцентный анализы и

микроснимок покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена, осажденного из расплава состава (мол. %) Na₂WO₄ (82,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (5,0) при катодной плотности тока 0,15 А/см² при Т=900⁰С на Ст-3.

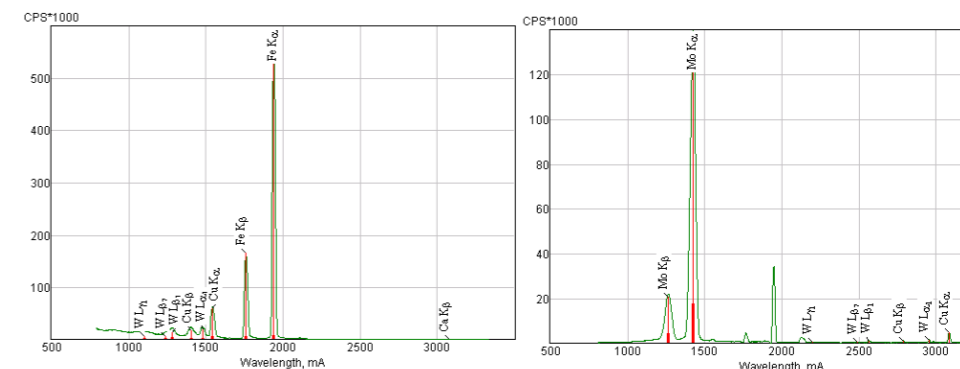


Рисунок 2. Рентгенофлуоресцентный анализ покрытий на Ст-3 осажденного из расплава состава (мол.%): Na₂WO₄ (82,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (5,0) при катодной плотности тока 0,15 А/см² и Т=900⁰С.

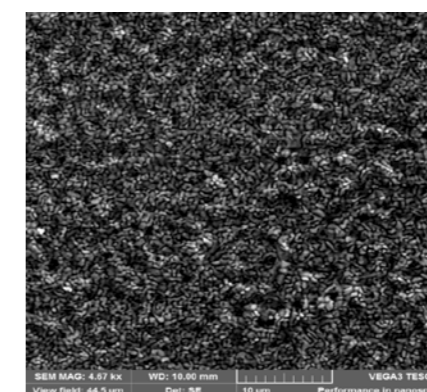


Рисунок 3. Микроснимок поверхности покрытий двойных карбидов вольфрама и молибдена на Ст-3 (увеличение в 4670 раз) осажденного из расплава состава (мол.%): Na₂WO₄ (82,5) – Na₂MoO₄ (7,5) – Li₂WO₄ (5,0) – Li₂CO₃ (5,0) при катодной плотности тока 0,15 А/см² и Т=900⁰С.

Список литературы

1. Симон Г., Тома М. // Прикладная техника обработки поверхности металлических материалов. Справочник. Пер. с нем. /Под ред. Пименова А.Ф. – Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение. 1991. – 368 с.
2. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. // Химико-термическая обработка металлов. Учебное пособие для вузов. М.: Metallurgy, 1985.
3. Кушхов Х.Б. Шуруп Н.И., Виндижева М.К. // Функциональные покрытия из расплавленных солей. Учебное пособие. Нальчик, 2016 г.

ДИНАМИКА РОСТА ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

А.Г. Михайлова^{1*}, А.А. Чернышев^{1,2}, А.Б. Даринцева¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anzhelichkag@mail.ru

Металлические порошки используются при создании изделий прессованием и формованием. Электролитические порошки обладают высокой удельной поверхностью, хорошей прессуемостью и чистотой. В промышленности порошки металлов электролизом получают в основном в гальваностатических условиях при плотностях тока в К раз выше предельной плотности тока восстановления металла [1]. Свойства готового порошка определяются величиной токовой нагрузки. После электролиза дендритный осадок подвергают размолу и рассеву, в ходе этих операций порошок приобретает свои технические характеристики, но основные свойства формируются именно на стадии электролиза.

В работе проводится исследование динамики роста дендритного осадка меди из сульфатных растворов на стержневом электроде. Электролиз проводили в стеклянном электролизере (рисунок 1), по краям которого

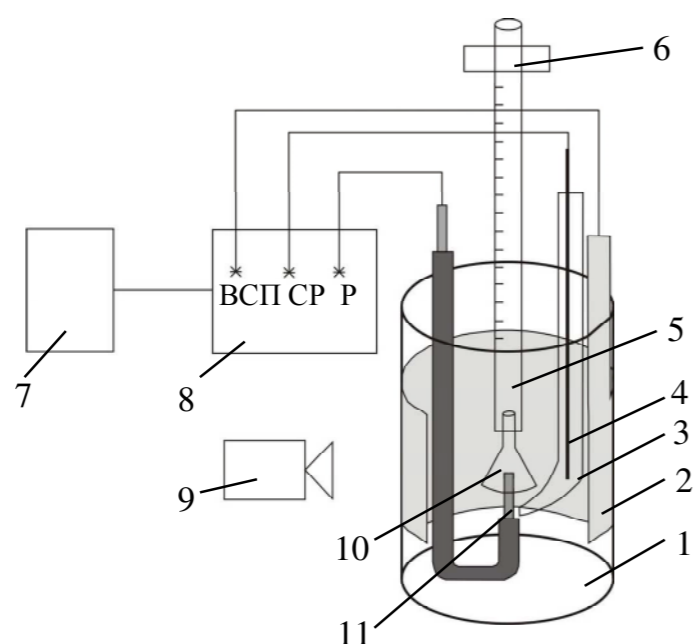


Рисунок 1. Схема исследования динамики роста осадка: 1 – стеклянный стакан; 2 – медный кольцевой анод, 3 – стеклянный электролитический ключ; 4 – медный электрод сравнения; 5 – бюретка; 6 – зажим; 7 – компьютер; 8 – потенциостат; 9 – видеокамера; 10 – воронка; 11 – медный катодный стержень.

располагали кольцевой медный анод, катодом служил медный стержень диаметром 2,6 мм высотой 7 мм, в качестве электрода сравнения использовали медный электрод. Ток в ячейке поддерживали с помощью потенциостата AutoLAB. Электролиз проводили при температуре 50 °С, которую поддерживали с помощью магнитной мешалки с подогревом. На видеокамеру фиксировали рост дендритного осадка в ходе электролиза. Процесс восстановления меди сопровождался выделением газообразного водорода, который собирали в бюретку, фиксируя через определенные промежутки времени, объем газа. Рост дендритного осадка меди исследовали в растворах следующего состава: 1) 0,216 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- ; 2) 0,146 моль/л Cu^{2+} и 5,5 мг/л Cl^- ; 3) 0,244 моль/л Cu^{2+} и 1 мг/л Cl^- на фоне 1,63 моль/л серной кислоты во всех растворах. При электролизе задавали рабочую плотность тока, которая соответствовала промышленной, и составляла 3200 А/м². Предельную стационарную плотность тока во всех растворах определяли методом хроновольтамперометрии при линейном изменении потенциала электрода, (рисунок 2) [2]. Предельная стационарная плотность тока в растворе 1 составила 333 А/м².

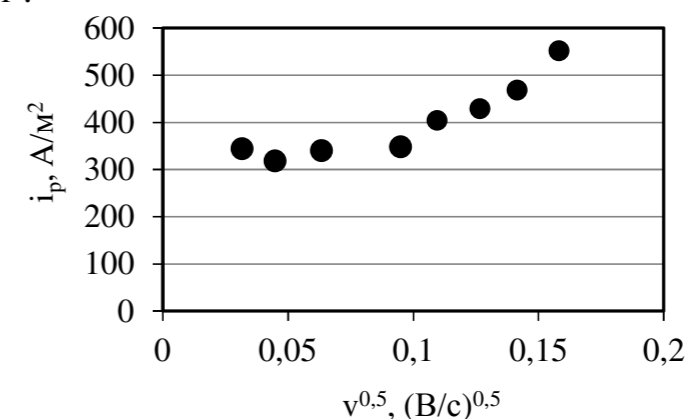


Рисунок 2. Зависимость плотности тока пика восстановления меди (i_p) от скорости развертки потенциала (v) в растворе состава 1.

В ходе электролиза на поверхности цилиндрического электрода происходит осаждение дендритного осадка меди, которое сопровождается выделением газообразного водорода (рисунок 3).

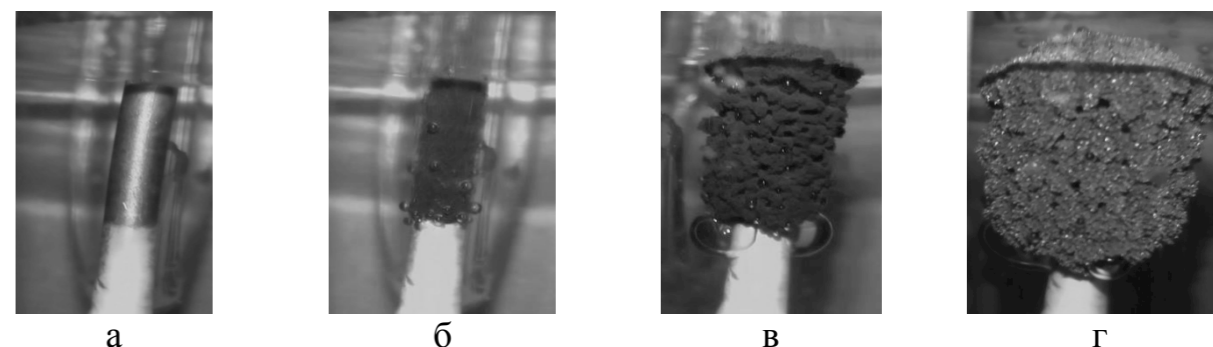


Рисунок 3. Отдельные кадры из видеозаписи роста дендритного осадка меди, время от начала опыта: а – 0; б – 9 с; в – 12 мин; г – 41 мин.

С помощью экранной линейки JRuller определяли скорость роста дендритного осадка, высоту осадка y рассчитывали как половину прироста диаметра электрода с осадком от первоначального диаметра электрода d_0 . В первые минуты процесса скорость удлинения дендритного осадка максимальна, затем по мере развития слоя катодного осадка она снижается, к моменту остановки активного роста осадка в высоту практически прекращается, зависимость $y(t)$ выходит на площадку или стремится к ней (рисунок 4).

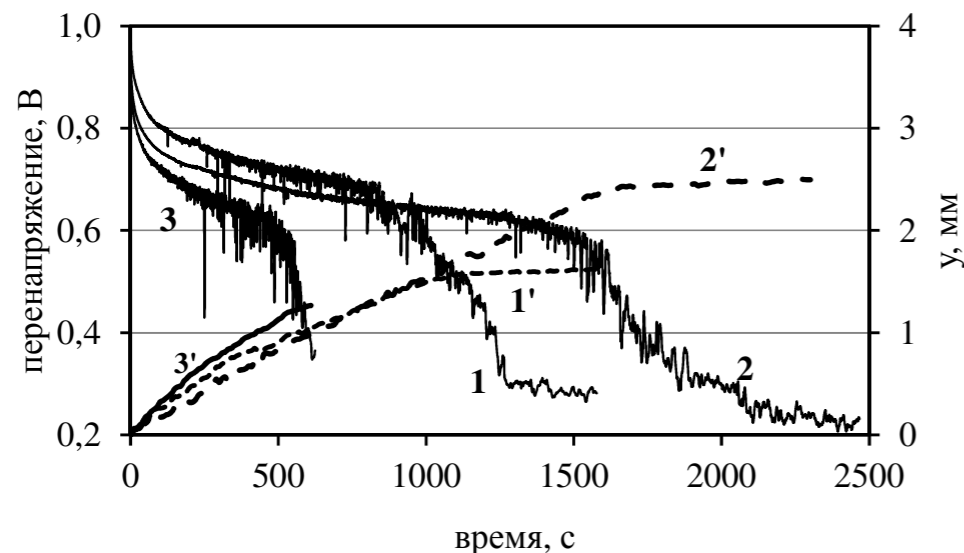


Рисунок 4. Опытные данные по изменению катодного перенапряжения электрода с осадком (1, 2, 3) и высоты дендритного осадка y (1', 2', 3').

В момент включения тока перенапряжение скачком смещается в область более отрицательных значений, на поверхности выделяется газообразный водород, который с одной стороны перемешивает приэлектродное пространство, ускоряя тем самым доставку ионов металла к границе раздела фаз, с другой стороны он блокирует поверхность катода для восстановления меди. По мере разрастания дендритов меди, пузырькам газа все сложнее свободно удаляться с поверхности катода, они задерживаются в осадке, пока не приобретут достаточного объема для удаления, этот период электролиза на хронопотенциограммах сопровождается колебаниями перенапряжения. Период небольших колебаний перенапряжения сопровождается быстрым удалением большого количества маленьких пузырьков газа с поверхности электрода, увеличение амплитуды колебаний перенапряжения, говорит об образовании достаточно больших трудноудаляемых пузырьков водорода. Момент окончания активного роста дендритного осадка можно установить по полному прекращению выделения газообразного водорода, на хронопотенциограмме перенапряжение снижается (рисунок 5).

Полученный в ходе опытов осадок на электроде отмывали от электролита, сушили, затем заливали эпоксидной смолой. С помощью шлифовальной станка готовили шлиф поперечного среза электрода с осадком. С помощью цифрового микроскопа OLYMPUS BX-51M проводили металлографические исследования.

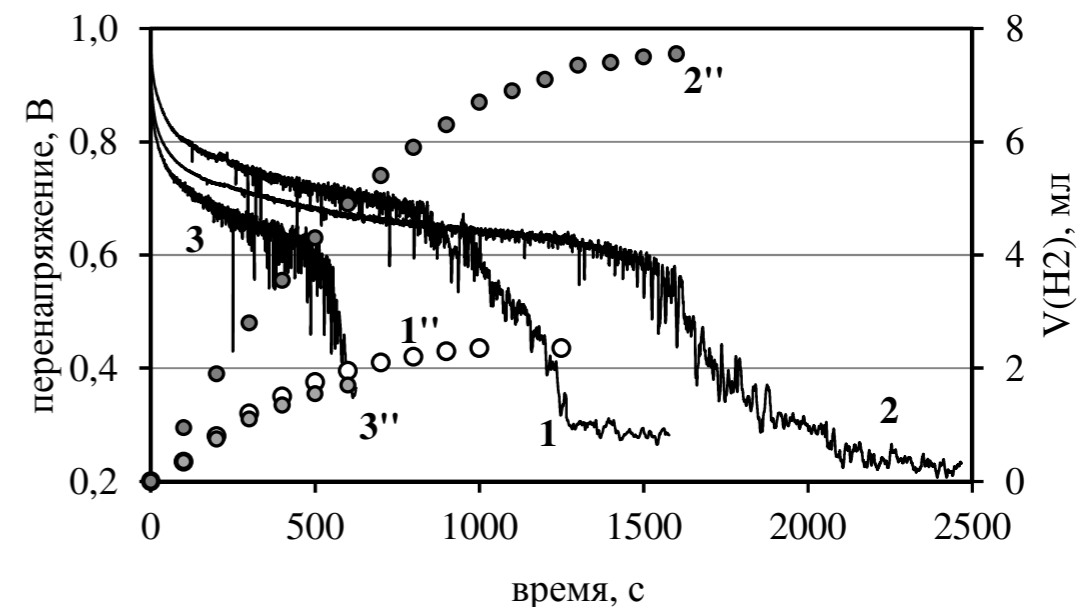


Рисунок 5. Экспериментальные данные по изменению катодного перенапряжения электрода с осадком (1, 2, 3) и объема выделяющегося водорода $V(H_2)$ (1'', 2'', 3'').

На рисунке 6 представлены фотографии дендритных осадков меди при увеличении $\times 20$.

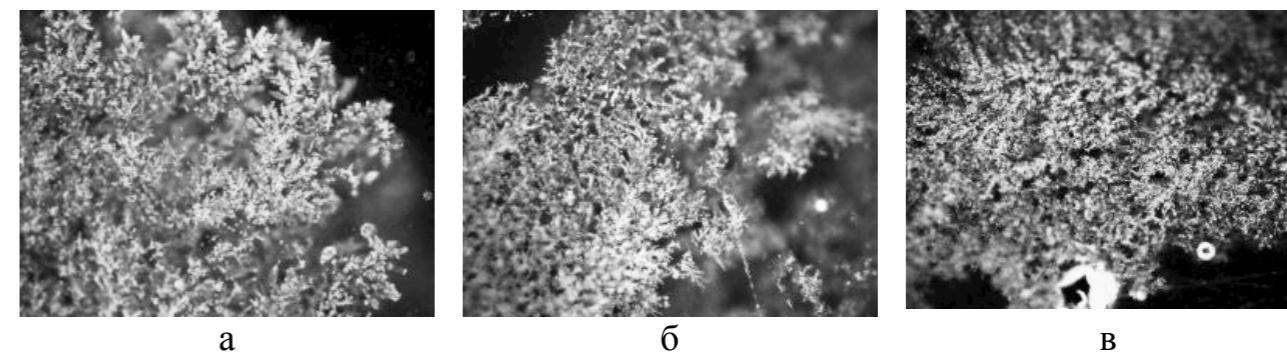


Рисунок 6. Микрофотографии дендритных осадков меди при увеличении $\times 20$, полученные в растворах: а – 1; б – 2; в – 3.

В растворе состава 1 процесс активного роста дендритного осадка заканчивается через 15 минут от начала электролиза, высота слоя дендритного осадка составляет 1,5 мм, в растворе 2 период роста до снижения перенапряжения длится более 40 минут, высота осадка к моменту остановки достигает 2,5 мм, в растворе 3 рост осадка составляет 10 минут, дендриты имеют высоту 1,2 мм.

Список литературы

1. Мурашова И.Б., Помосов А.В. // Итоги науки. Электрохимия. 1989. Т. 30. С. 55–145.
2. Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ 2D-НАНОМАТЕРИАЛЫ СОСТАВОВ $x\text{ZrO}_2 - (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.С. Мокрушин*, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко,
В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов

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

*e-mail: artyom.nano@gmail.com

Использование в качестве объёмных твердых электролитов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, для детектирования кислорода берёт свое начало ещё с 70-х годов 20 века [1]. Сенсоры на кислород применяются во многих областях науки и техники, главной же нишей, в которой с большим успехом применяется диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, является автомобильная промышленность, где этот материал выступает в качестве объемного твердого электролита при детектировании кислорода при высоких температурах 600-800 °С в выхлопных газах для эффективного использования топлива в двигателе. Высокие температуры детектирования, которые достигаются помимо разогрева горячими выхлопными газами путем подачи напряжения на нагревательный элемент газового сенсора, не только энергетически невыгодны, но и значительно ограничивают область применения таких датчиков. Использование тонких наноструктурированных плёнок диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, позволяет снизить рабочие температуры детектирования [2-3], а также решить проблему миниатюризации датчиков на кислород. Таким образом, целью данной работы было получение тонких наноструктурированных плёнок $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ с разным содержанием оксида иттрия в системе золь-гель методом и изучение их газочувствительных свойств.

Тонкие плёнки заданного состава формировались на керамических подложках сенсорных элементов из оксида алюминия с нанесенными платиновыми встречно-штыревыми электродами и микронагревателем. Растворы алкоксоацетилацетонатов циркония и иттрия наносили методом dip-coating (скорость извлечения подложки 1 мм/сек). Кристаллизация всех оксидных плёнок осуществлялась при 750 °С в течение 1 ч на воздухе. После термообработки на сенсорный элемент наносились и кристаллизовались еще 2 слоя (общее количество нанесенных слоев равно 3). Составы полученных плёнок представлены в таблице 1.

По данным РФА (рентгеновский дифрактометр D8 Advance, Bruker) на фоне рефлексов оксида алюминия и платины (подложка) для плёнок с содержанием Y_2O_3 5-20 % наблюдается рефлекс при $2\theta \sim 30,4^\circ$, характеризующий тетрагональную фазу диоксида циркония. При увеличении содержания оксида иттрия в системе рефлексы, характеризующие Zr- либо Y-содержащие фазы, не удалось зафиксировать, что может быть связано с

образованием уширенных рефлексов высокодисперсной фазы (что подтверждается данными СЭМ, см. таблицу 1), и малой толщиной пленок.

Таблица 1. Свойства электролитных 2D-наноматериалов.

Состав плёнки	$D_{\text{ср.}}$, нм, СЭМ	$R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$, 3 слоя		R плёнок при 450 °С, МΩ		
		400 °С	450 °С	1 слой	2 слоя	3 слоя
$0.05\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.95\text{ZrO}_2$	19.4 ± 2.9	1,03	1,03	65	48	12
$0.1\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.9\text{ZrO}_2$	18.8 ± 1.9	1	1,07	160	37	5
$0.15\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.85\text{ZrO}_2$	17.1 ± 2.3	1,04	1,04	230	100	34
$0.2\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.8\text{ZrO}_2$	16.9 ± 1.8	1,04	1,04	200	90	25
$0.33\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.67\text{ZrO}_2$	13.9 ± 1.6	1,04	1,04	120	90	65
$0.4\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.6\text{ZrO}_2$	15.7 ± 2.1	1,04	1,04	220	250	200
$0.5\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.5\text{ZrO}_2$	13.2 ± 1.4	1,08	1,08	115	110	22

Микроструктура и дисперсность полученных электролитных 2D-наноматериалов изучались на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40. При увеличении содержания оксида иттрия в системе наблюдается уменьшение среднего размера частиц (за исключением состава $0,33\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,64\text{ZrO}_2$) с $19,4 \pm 2,9$ до $13,2 \pm 1,4$ нм (таблица 1).

Электрическое сопротивление оксидных плёнок измеряли с помощью цифрового мультиметра Fluke 8846A (6.5 Digit Precision Multimeter). Газочувствительные свойства оксидных плёнок изучались на специальной установке. Газовую среду создавали в специальной кварцевой ячейке с помощью двух газовых контроллеров Bronkhorst с максимальной пропускной способностью 200 и 100 мл/мин. Отклик $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ на кислород (где R_{O_2} – сопротивление оксидной плёнки в токе кислорода при заданной концентрации, R_{Ar} – в токе аргона) записывался при рабочих температурах 25-450 °С, в качестве базовой линии использовалось сопротивление в среде высокочистого аргона (99,99995%). Нагрев сенсорного элемента осуществлялся с помощью платинового микронагревателя на оборотной стороне подложки, датчики предварительно откалиброваны.

После нанесения 1 слоя плёнки $x\text{ZrO}_2 - (1-x)\text{Y}_2\text{O}_3$ сенсорные элементы всех составов показали отсутствие откликов на кислород, а также другие газы-аналиты (1% H_2 , 1% CH_4 , 1% CO_2 , 200 ppm CO, 100 ppm NO_2) в диапазоне рабочих температур 25-450 °С. После нанесения и кристаллизации 2 слоя оксидных плёнок наблюдается незначительное снижение сопротивления по сравнению с однослойными образцами. Тем не менее, в результате измерения газочувствительных свойств удалось зафиксировать отклик на 20% кислород: $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}$ для образцов всех составов при рабочих температурах 350-450 °С равен 1,04 (за исключением самых электропроводящих составов $0,1\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,9\text{ZrO}_2$ и $0,5\text{Y}_2\text{O}_3 - 0,5\text{ZrO}_2$, для них $R_{\text{O}_2}/R_{\text{Ar}}=1,07$). После нанесения 3 слоя наблюдается значительное снижение R оксидных плёнок по сравнению с однослойными датчиками (табл. 1). Наиболее электропроводящими оказались плёнки составов

0,1Y₂O₃ — 0,9ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ — 0,5ZrO₂. Зависимость R от содержания оксида иттрия в системе при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С представлена на рисунке 2.

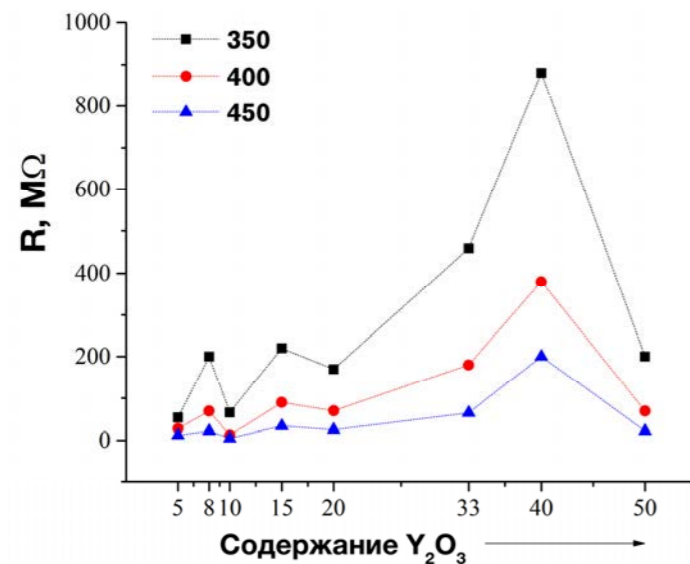


Рисунок 2. Зависимость сопротивления оксидных плёнок xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃ от содержания Y₂O₃ в системе при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С.

После нанесения и кристаллизации 3 слоя отклик R_{O₂}/R_{Ar} на 20% O₂ не увеличился и остался равным 1,04 (для составов 0,1Y₂O₃ — 0,9ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ — 0,5ZrO₂ R_{O₂}/R_{Ar}=1,07). Отклики на 20%O₂ плёнок составов 0,2Y₂O₃ — 0,8ZrO₂ и 0,33Y₂O₃ — 0,64ZrO₂ при рабочих температурах 450 и 350 °С соответственно представлены на рисунке 3(а-б). При увеличении количества оксида иттрия в системе (начиная с 33% Y₂O₃), как и для двухслойных покрытий, удалось зафиксировать отклик на 1% водород при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С. Несмотря на то, что в экспериментах концентрация водорода меньше, чем концентрация кислорода, значение отклика R_B/R_{H₂} (где R_B – сопротивление оксидной плёнки в токе воздуха, R_{H₂} – в токе 1% H₂) оказалось выше (1.1, 1.07 и 1.14 для плёнок состава 0,5Y₂O₃ – 0,5ZrO₂, 0,4Y₂O₃ – 0,6ZrO₂ и 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂, соответственно). Отклики на 1%H₂ плёнок составов 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂ и 0,5Y₂O₃ – 0,5ZrO₂ при рабочих температурах 350 и 450°С представлены на рисунке 3(с-d).

Таким образом, золь-гель методом получены тонкие наноструктурированные плёнки составов xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃, которые имеют отклик на 20% кислород при рабочих температурах 350-450 °С (что ниже аналогов описанных в литературе). Впервые обнаружено, что составы xZrO₂ – (1-x)Y₂O₃ с высоким содержанием Y₂O₃ (≥33 % Y₂O₃) имеют отклик на 1% водород, причем в литературе отсутствуют данные о чувствительности исследуемых оксидных систем на водород. Исследована температурная зависимость сопротивления оксидных плёнок разного состава. Изучено также влияние содержания оксида иттрия в системе на электрическое сопротивление.

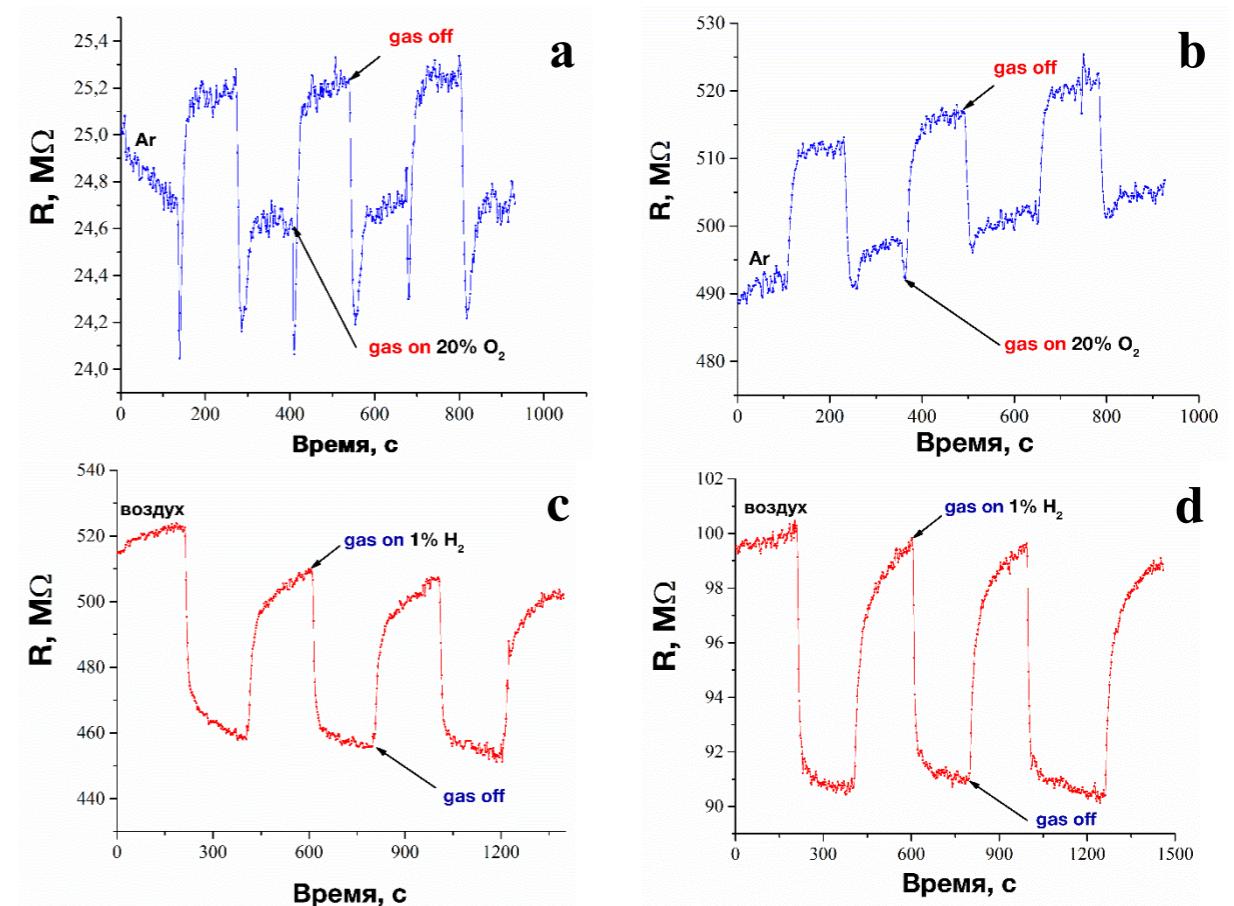


Рисунок 3. Отклики на 20% O₂ плёнок состава 0,2Y₂O₃ – 0,8ZrO₂ при рабочей T=450°С (а) и состава 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂ при рабочей T=350°С (b), а также отклики на 1% H₂ плёнок состава 0,33Y₂O₃ – 0,64ZrO₂ при рабочей T=350°С (с) и состава 0,5Y₂O₃ – 0,5ZrO₂ при рабочей T=450°С (d).

Разработанный подход показал свою применимость в получении тонких наноструктурированных электропроводящих оксидных покрытий заданного состава, способных детектировать кислород и водород при относительно низких рабочих температурах.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 15-29-01213 офи_м).

Список литературы

1. Ramamoorthy R., Dutta P.K., Akbar S.A. // J. Mater. Sci., 2003, 38, 4271-4282.
2. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem., 2015, 60(7), 795–803.
3. Simonenko N.P., Simonenko E.P., Mokrushin A.S., Popov V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem., 2017, 62(6), 695–701.

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОвого И АЛЮМИНИЙ-ГРАФИТОВОГО МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ В 3% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

Р.В. Мурадымов¹, Л.А. Елшина^{1,2*}

¹Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН

²Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

*e-mail: yolshina06@rambler.ru

Одной из наиболее важных практических задач, стоящих сегодня перед металлургией и химической наукой, является необходимость создания принципиально нового класса металломатричных материалов на основе алюминия. Особенно большим потенциалом для фундаментальных и практических исследований обладают углеродсодержащие алюминиевые сплавы и композиты. В зависимости от типа аллотропной модификации углерода, присутствующей в объеме алюминиевой матрицы, её качества, размеров углеродных частиц, равномерности их распределения и иных факторов данные материалы способны обладать широким спектром уникальных физических и химических свойств, обуславливающих высокую актуальность исследований в данной области научного и практического познания.

Алюминий-графеновый и алюминий-графитовый металлические композиты (ММК), обладающие низкой плотностью и улучшенными механическими и коррозионными свойствами, были сформированы в процессе химического взаимодействия карбидов с жидким алюминием под слоем расплавленных галогенидов. В качестве углеродсодержащей добавки-агента были применены различные карбиды, как металлов, так и неметаллов. Полученные композиты беспористые, обладают характерным металлическим блеском. При механической и температурной обработке склонности к образованию значительных макродефектов металлической структуры, таких как растрескивание и расслаивание, у данных ММК выявлено не было.

Было изучено коррозионно-электрохимическое поведение алюминий-графенового и алюминий-графитового металлических композитов в 3% растворе NaCl методами линейной потенциодинамической поляризации, хроноамперометрии, электронной импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии, длительных коррозионных тестов. Микроструктура полученных композитов, морфология и фазовый состав углеродных включений в них, а также продукты коррозии после длительных коррозионных и электрохимических измерений были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM), фотоэлектронной спектроскопии (XPS), спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР, Raman spectroscopy) и рентгеновской дифракции (X-ray diffraction).

Присутствие углерода в объеме металлической матрицы алюминия, как в виде графита, так и в виде графена подтверждается совокупностью данных сканирующей электронной микроскопии, электродисперсионного анализа (EDs analysis), фотоэлектронной и Рамановской спектроскопии (рисунки 1,2).

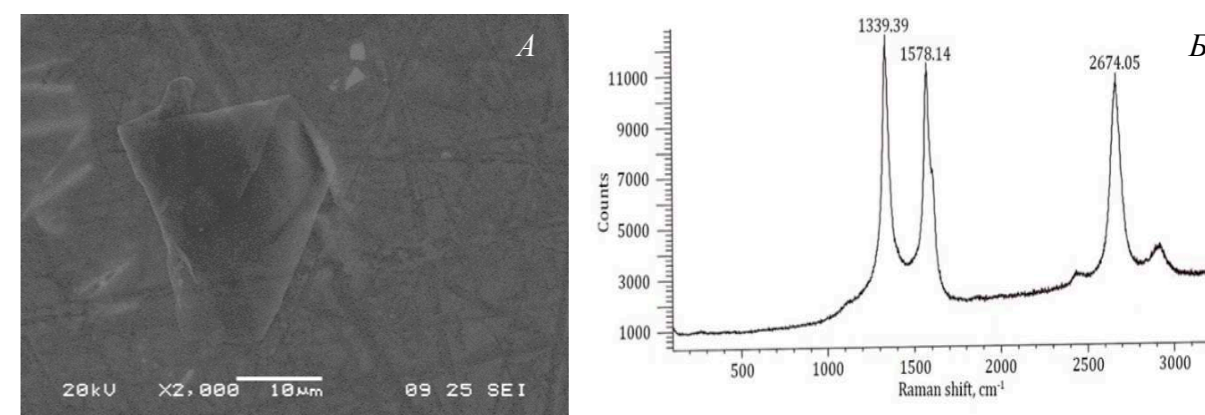


Рисунок 1. SEM изображение графенового включения в поперечном сечении алюминий-графенового ММК (×2000) (А) и его КРС спектр (Б).

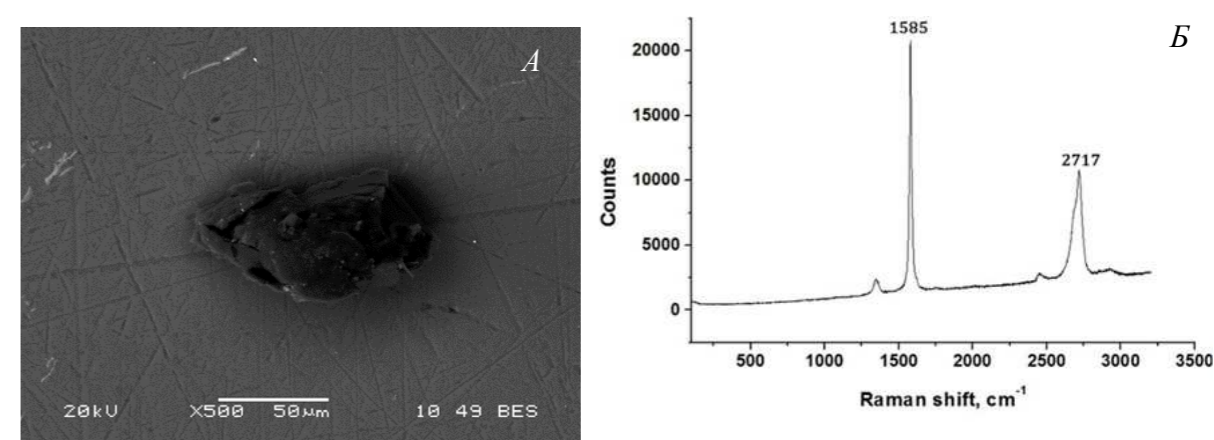


Рисунок 2. SEM изображение графитового включения в поперечном сечении алюминий-графитового ММК (×500) (А) и его КРС спектр (Б).

Длительные коррозионные испытания алюминий-углеродных композитов проводили в 3% растворе NaCl в условиях естественной аэрации в течение 3 мес. Электрохимические измерения проводились в стандартной трехэлектродной ячейке для электрохимических исследований ЯСЭ-2 с разделенными анодным и катодным пространствами при помощи потенциостата-гальваностата «Autolab 302N».

Показано, что скорость коррозионно-электрохимического взаимодействия как алюминий-графеновых, так и алюминий-графитовых металлических композитов возрастает по мере увеличения содержания как графена, так и графита в объеме алюминиевой матрицы относительно исходного алюминия.

В условиях свободной коррозии в течение 3 мес алюминий-графеновые металлические композиты растворяются равномерно, на полностью покрытой слоем оксидов поверхности остаются графеновые пленки, а у алюминий-

графитовых металлических композитов ярко выражено питтингообразование вплоть до выкрашивания отдельных графитовых кристаллов (рисунок 3).

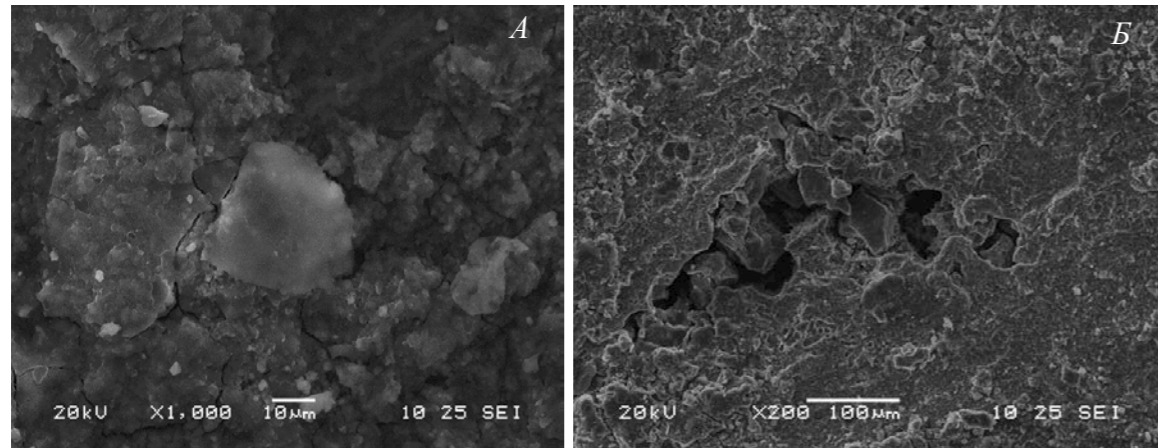


Рисунок 3. SEM изображение поверхности алюминий-графенового ММК (А) и алюминий-графитового ММК (Б) после бестоковой выдержки в 3% р-ре NaCl в течение месяца.

Алюминий-графеновый металлический композит был успешно проциклирован в 3% водном растворе NaCl в течение 100 циклов при падении плотностей тока анодного растворения на 100-м цикле не более чем на 8% от начальных значений (рисунок 4).

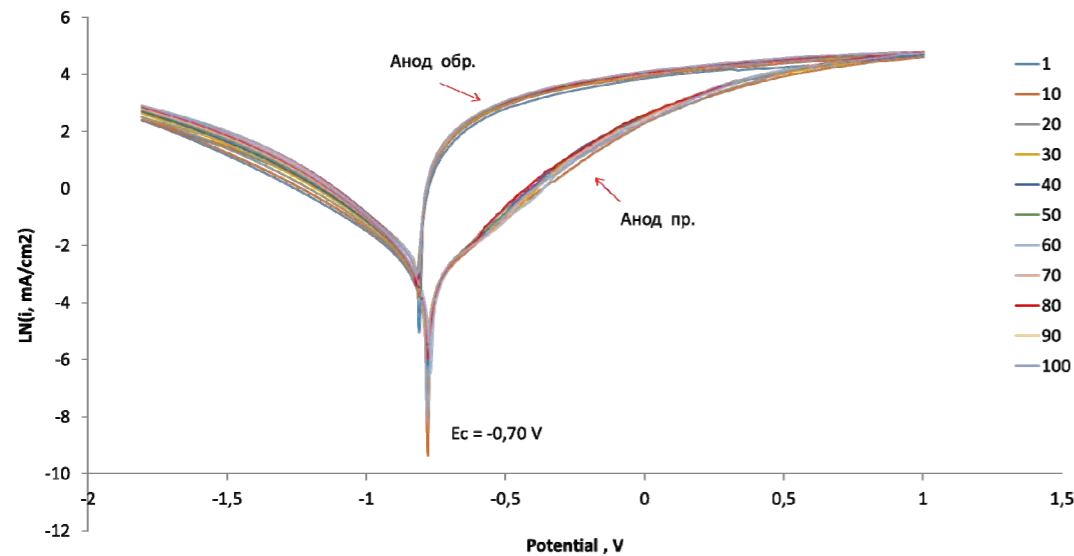


Рисунок 4. Циклическая вольт-амперная характеристика алюминий-графенового металлматричного композита.

Были проведены длительные хроноамперометрические измерения в области анодного растворения алюминиевой матрицы. Плотность тока анодного растворения увеличивается в первые несколько минут до величин порядка 15-25 mA/cm^2 при поляризации на 50 мВ и остается затем постоянной на протяжении 24 часов.

После проведения хроноамперометрических измерений в 3% водном растворе NaCl подвергнутая коррозионному воздействию поверхность полученных образцов также была проанализирована (рисунок 5). Каких либо следов оксидной плёнки, состоящей из Al_2O_3 , выявлено не было. Присутствующий в незначительных количествах на поверхности металла кислород (до 1.5 ат.%) не соответствует стехиометрии оксида алюминия и является адсорбированным из естественной атмосферы.

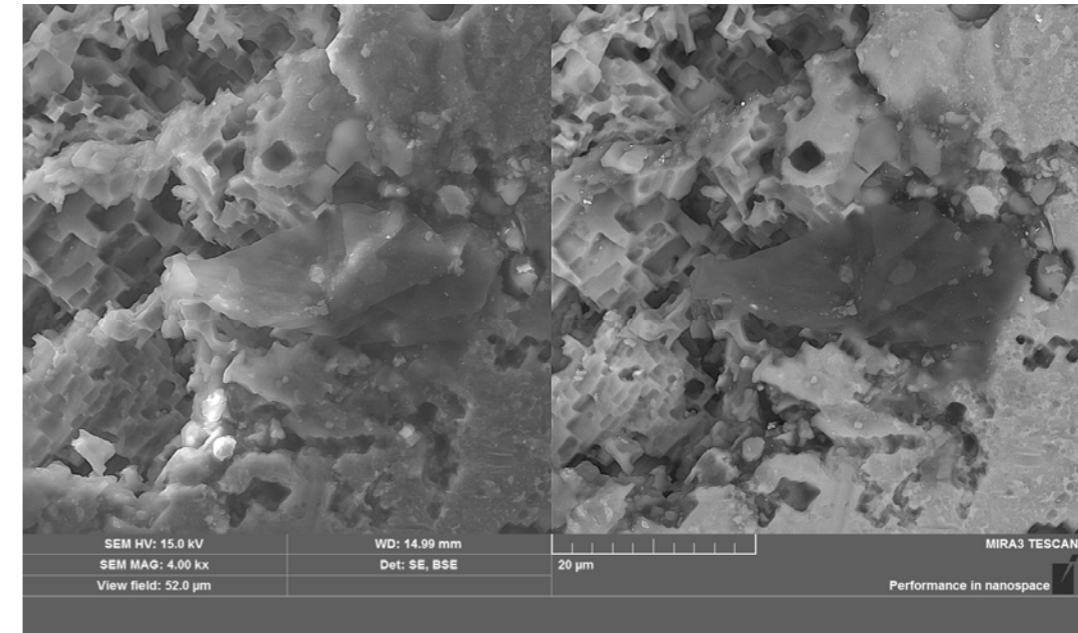


Рисунок 5. SEM изображение поверхности алюминий-графенового ММК ($\times 500$) после суточной выдержки в 3% р-ре NaCl при потенциале +50мВ от ОСР.

Отсутствие образования плотной защитной непроводящей оксидной плёнки на поверхности алюминий-графенового композита в водном растворе хлорида натрия делает этот материал потенциально перспективным кандидатом для создания алюминий-графен-воздушных источников тока с водным или содержащим воду электролитом.

Можно утверждать, что алюминий-графеновые металлматричные композиты являются одними из самых многообещающих кандидатов для создания в ближайшем будущем алюминий-ионных и алюминий-воздушных батарей нового поколения.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СТЕКЛА НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

И.А. Мустаева, И.Ф. Закиров, А.Д. Никулин, Н.В. Обабков

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г.

Екатеринбург, Россия

*e-mail: irina.mustaeva@gmail.com

В настоящее время, высокопористые керамические материалы (пенокерамические материалы) получили широкое применение в различных отраслях промышленности благодаря химической инертности, приемлемой прочности и технологичности изготовления. Такие материалы используются в качестве носителей катализаторов, фильтров для очистки газов в химической промышленности, теплоизоляционных материалов, биоинертных и биорезорбируемых костных имплантатов. Большое распространение получила керамика на основе оксида алюминия и оксида циркония вследствие сочетания высокой химической стойкости и возможности эксплуатации при температурах до 1800–1900°C [1,2].

Исследования по получению высокопористых керамических материалов, основанных на пропитке шликерными суспензиями пенополиуретановых (ППУ) губок-каркасов с последующим обжигом при температурах порядка 1400–1800°C [1] установили, что в производстве высокопористых материалов важно равномерное распределение шликера в пенополиуретане. При этом шликерные суспензии должны обладать достаточно низкой вязкостью для хорошей пропитки ППУ-губок и содержать минимальное количество воды для предотвращения образования трещин в керамическом материале в процессе сушки.

С целью упрочнения получаемых материалов мы дополнительно вводили в шликер порошок термостойкого стекла ТХС-1. Было проведено исследование влияния процентного содержания стекла в суспензии шликера на основе Al_2O_3 на величину прочности и пористости получаемых материалов.

Для приготовления шликера использовался порошок оксида алюминия, гидроксид кальция и раствор поливинилового спирта с добавкой порошка стекла ТХС-1, с различным процентным содержанием от 10% до 25%. Для понижения вязкости шликера вводили соляную кислоту до 7%.

Для изготовления керамических пеноматериалов использовались каркас ППУ-губки размером 35×35×15 мм (размер пор 0,2–1 мм). Заготовки ППУ-губок были пропитаны в избытке шликера под вакуумом. Сушку образцов проводили при 50°C в течение 50 ч до постоянного веса. Обжиг заготовок осуществляли в муфельной печи при 1300°C в течение 4,5 ч (рисунок 1).

В результате проведенной работы были получены образцы с пористостью от 79 до 84% и прочностью на сжатие 7–13,5 МПа. Установлено, что с увеличением процентного содержания стекла в материале происходит повышение его прочности и некоторое снижение пористости (рисунок 2).

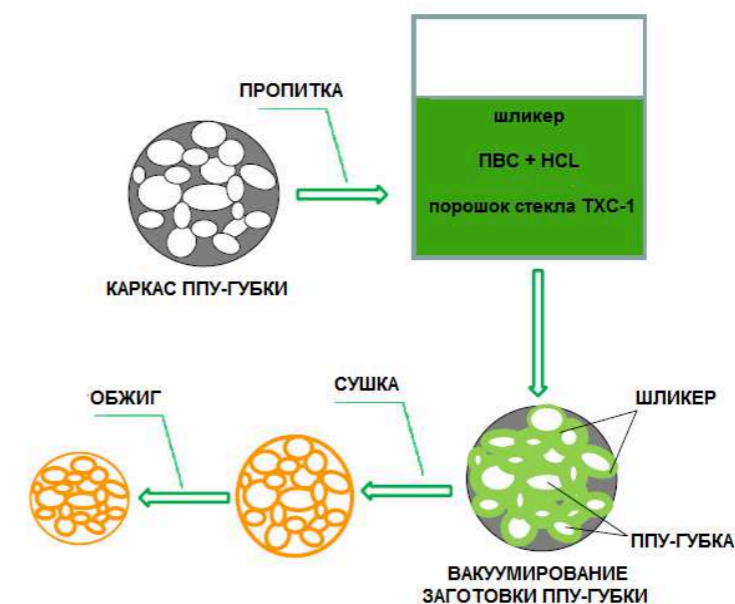


Рисунок 1. Технологическая схема получения образцов высокопористых керамических материалов.

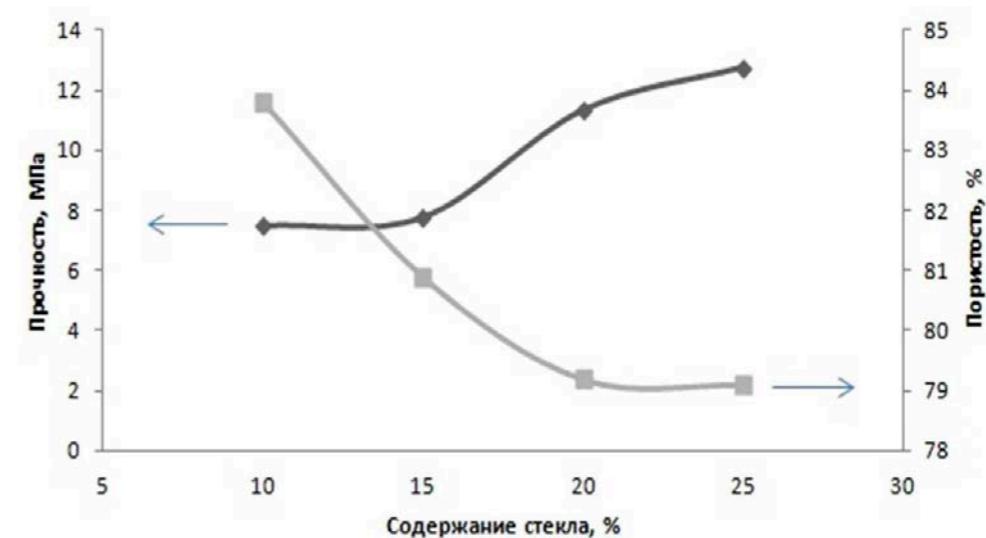


Рисунок 2. Зависимость прочности на сжатие и пористости материала от содержания стекла.

В настоящее время для упрочнения получаемого высокопористого материала проводятся работы по введению в ППУ армирующих дискретных волокон. Для этого керамические и стеклянные волокна длиной менее 1 мм вводят в шликер, которым в дальнейшем насыщают пористую заготовку.

Список литературы

1. Бучилин Н.В., Прагер Е.П., Ивахненко Ю.А. // Труды ВИАМ 8, 42–51 (2016)
2. Балкевич В. Л. Техническая керамика. Стройиздат, М.: 1984.

ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ УРАНА

П.Н. Мушников^{1,2*}, А.С. Суродин², Е.В. Яковлева²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.mushnikov@ihte.uran.ru

Пироэлектрохимическая переработка облученного ядерного топлива (ОЯТ) является одним из наиболее перспективных методов разделения делящегося материала и продуктов деления. Основными ценными компонентами ОЯТ является уран и плутоний, а большую часть продуктов деления составляют РЗМ. В настоящее время рассматриваются различные материалы для катода как активного, так и инертного. В частности проектное направление «Прорыв» предполагает использование жидкого кадмиевого катода.

Для исследования кинетики электроосаждения урана нами были выбраны два жидкометаллических активных катода: кадмий и сплав кадмия с галлием. Электролиз проводили в расплаве (LiCl-KCl)эвт + 4 мас. % UCl_3 + 4 мас. % $CeCl_3$ + 4 мас. % $NdCl_3$ при температуре 520 °С. Хлориды лития и калия марки хч предварительно переплавлялись и очищались методом направленной перекристаллизации, хлорид урана получали хлорированием металла в расплаве (LiCl-KCl)эвт хлором, а хлориды РЗМ готовили из оксидов хлорированием в токе четыреххлористого углерода. Кадмий и его сплав плавил в пробирках из кварцевого стекла и, непосредственно перед экспериментом, механически очищались от поверхностных окислов. Все операции проводили в герметичном перчаточном боксе с аргоновой атмосферой. Содержание влаги и кислорода поддерживалось на уровне 0.1 и 1 ppm соответственно.

Электролиз проводили в тиглях из оксида бериллия. Катодный сплав массой около 100 г помещался на дно тигля. Площадь катода варьировалась в пределах 11-13 cm^2 . Токоподводом служила молибденовая проволока диаметром 1 мм, ктотрая экранировалась от расплава алундовой соломкой. Анодом служил металлический уран, ктотрый подвешивался на молибденовой проволоке. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, которая опускалась в солевой расплав в кварцевом чехле.

Все измерения выполняли на потенциостате-гальваностате Biologic SP-240.

После эксперимента катодный материал и проба солевого плава растворяли и поределяли концентрацию урана и лантаноидов с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой «Optima 4300 DV».

На рисунке 1 представлены зависимости потенциала катода от плотности тока для различных катодных материалов. Для кадмиевого катода приведены

две зависимости: с перемешиванием и без перемешивания жидкого электрода. При использовании сплава кадмия с галлием перемешивание не влияло на процесс электролиза.

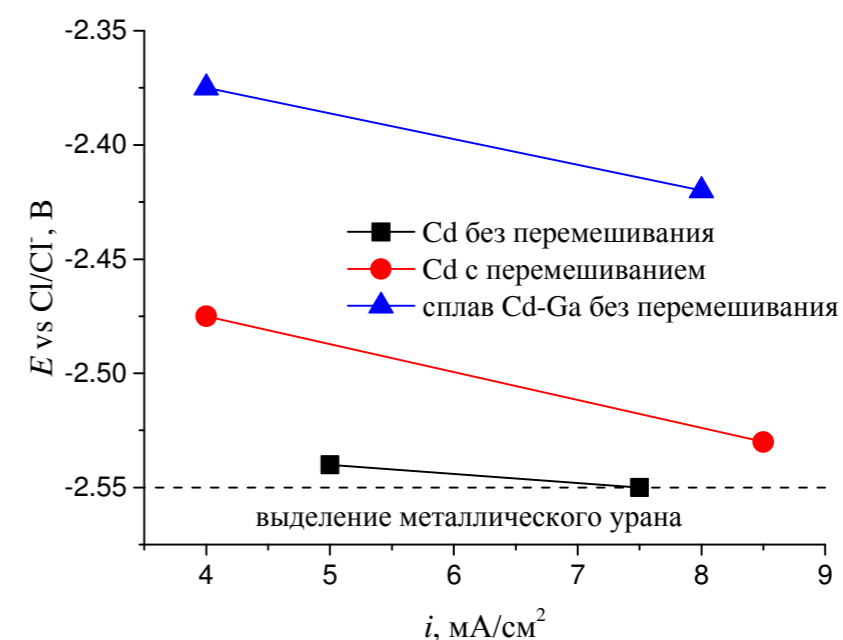


Рисунок 1. Зависимость потенциала катода от плотности тока.

Предельный ток электролиза урана на жидком кадмии ограничен скоростью растворения осажденного урана в жидком электроде. Без внешнего перемешивания напряжение на электролизере уже при плотности тока 5 mA/cm^2 составляет менее 10 мВ. При последующем повышении плотности тока происходит образование твердой корки урана на поверхности жидкого катода. Очевидно, что без перемешивания катодного кадмия невозможно реализовать приемлемые плотности тока без образования твердой корки урана на поверхности электрода. Кроме того, с накоплением урана в кадмии снижается предельный ток электролиза. Перемешивание позволяет повысить предельный ток электролиза в 25 раз.

Добавка галлия в кадмий позволяет вести процесс электроосаждения со значительно более высокими плотностями тока. На рисунке 2 представлена зависимость потенциала катода под током (плотность тока 5 mA/cm^2) и без тока в зависимости концентрации выделившегося урана. Как видно из рисунка, процесс электроосаждения идет при более положительных потенциалах вплоть до образования сплава с составом UGa_3 . Когда весь галлий связан с ураном потенциал катода резко снижается. Далее электрод ведет себя аналогично чистому кадмию. Последующее добавление галлия в расплав позволяет продолжить выделение урана на жидком катоде с высокими плотностями тока без образования твердой корки урана.

ХИМИЯ ТОРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВА БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ТОРИЯ

В.С. Наумов*

Всероссийский НИИ радиологии и агроэкологии, Обнинск, Россия,

*e-mail: naumov.rirae@gmail.com

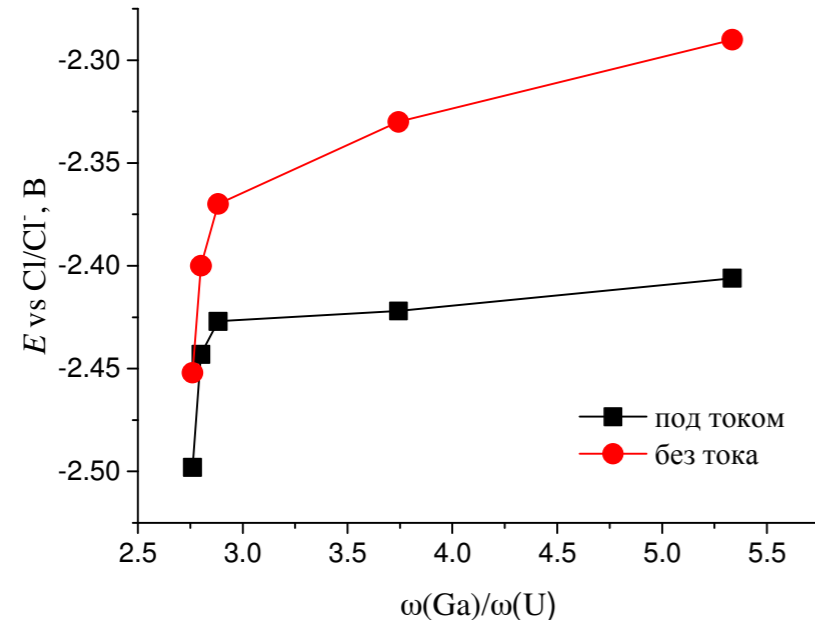


Рисунок 2. Зависимость потенциала катода от соотношения мольных долей галлия и урана.

Выбор катодного материала влияет и на коэффициенты разделения делящегося материала и продуктов деления, т.е. относительное изменение отношения концентраций компонентов в исходном продукте – солевом расплаве, и в конечном продукте, который можно рассчитать по формуле:

$$K = \frac{\nu_{\text{Ln(III)}} \nu_{\text{U}}}{\nu_{\text{U(III)}} \nu_{\text{Ln}}}$$

где $\nu_{\text{U}}, \nu_{\text{Ln}}$ – мольные доли урана и лантаноида в сплаве;

$\nu_{\text{U(III)}}, \nu_{\text{Ln(III)}}$ – мольные доли урана и лантаноида в электролите.

Полученные коэффициенты разделения для данных условий электролиза приведены в таблице.

Таблица. Коэффициенты разделения.

Пары	Cd	Cd-Ga
U/Ce	43	72
U/Nd	44	55

Добавка в кадмий галлия, за счет снижения активности урана в сплаве, позволяет добиться не только увеличения производительности электролизера, но и повысить коэффициенты разделения делящегося материала и продуктов деления.

При оценке перспективности применения тория в ядерной энергетике целесообразно рассматривать следующие варианты топливных циклов:

- уран-урановый (топливо $^{235}\text{UO}_2 - ^{233}\text{UO}_2$);
- уран-торивый (топливо $^{235}\text{UO}_2 - \text{ThO}_2$);
- уран-торивый (сплав U - Th).

Так как все эти композиции обладают высокими температурами плавления, вполне логично проанализировать возможности их получения пирохимическими способами, например, в расплавленных солевых системах.

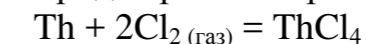
Сведения о химических свойствах тория в расплавах хлоридов щелочных металлов, опубликованы в 60-70 гг. прошлого века, когда вовлечение тория в ядерный топливный цикл не представляло практического интереса. Нынешний интерес к ториевому топливному циклу обусловлен вопросами трансмутации минор-актинидов (МА), как наиболее опасных продуктов в отработавшем ядерном топливе..

Свойства тория и его соединений во многом сходны с редкоземельными элементами, но физико-химические свойства оксидов урана и тория различны.

Исследования физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов во многом базируются на работах выполненных в пятидесятых-шестидесятых годах [2-4]. При этом имеются лишь краткие сведения об электролитическом получении катодных осадков металлического тория или его оксида.

В литературе имеется ряд работ, по исследованию физико-химического и электрохимического поведения тория в расплавах галогенидов щелочных металлов [5,6]. На основании экспериментальных данных [7,8] установлен целый ряд количественных закономерностей в изменении валентного состояния тория и его электрохимического поведения. При этом химия тория в расплавах хлоридов щелочных металлов близка к химии циркония.

При образовании тетрахлорида протекает реакция [9]:

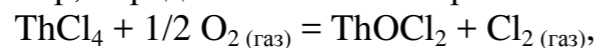


со следующими термодинамическими данными

$$E^*_{\text{Th}^{4+}/\text{Th}} = -3,70 + \frac{0,70}{r_{R^+}} + \left(8,97 - \frac{3,00}{r_{R^+}} \right) * 10 T^{-4} \pm 0,01 \text{ в,}$$

$$\Delta G^*_{\text{ThCl}_4} = -341\,300 + \frac{64600}{r_{R^+}} + \left(35,2 - \frac{7,7}{r_{R^+}} \right) * T \pm 500 \text{ кал/моль.}$$

Вместе с тем, известно о существовании кислородсодержащих соединений хлорида тория. Например, определена константа равновесия реакции



которая в интервале температур 470 - 622° С выражается уравнением [10]

$$\lg K_{(\text{равн.})} = -636/T + 0,98.$$

Реакция хлорирования наиболее эффективно протекает в присутствии углерода.

Летучесть тетраоксида тория из его смесей с расплавами хлоридов щелочных металлов возрастает при увеличении температуры и содержания его в расплаве. При 1100 К она меняется от ~ 0,1 (Па) в расплаве CsCl + ThCl₄, содержащем 3,1 мол. % ThCl₄, до ~ 5,9 · 10³ (Па) в смеси LiCl - KCl эквимолярного состава [10]. За счет образования комплексов типа ThCl₆²⁻, а в расплаве KCl - ThCl₅⁻, ThCl₇³⁻, тетраоксид тория легко образует двойные соли с различными хлоридами одно- и двухзарядных катионов [11].

Электрохимические свойства тория в расплавах солей изучены достаточно подробно [2, 5, 6, 13]. Известно, что потенциал выделения металлического тория из хлоридных расплавов отрицательнее (на ~0,1 В) потенциала выделения металлического урана. В смешанных хлоридно-фторидных расплавах разница между потенциалами выделения урана и тория достигает 0,3В, вследствие меньшей склонности к образованию комплексов у урана (III), чем у тория (IV). Поэтому, в смешанных хлоридно-фторидных расплавах коэффициент очистки тория от урана достигать величины 10⁴.

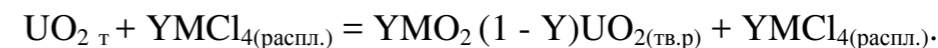
Электрохимическое поведение тория в расплавах ГЦМ показало, что эдс Th_(тв.) | N ThCl_{4(распл.)} + (1 - N) MCl | MCl | Cl_{2 (газ)} такой ячейки при содержании хлорида тория (в расплавах ГЦМ индивидуального состава) 10⁻³ - 10⁻² мол. долей имеют значения 2,35 - 2,75 В, а в эквимолярных смесях хлоридов 2,45 - 2,65 В [5].

При осаждении тория или его анодном растворении в расплавах солей сложного состава необходимо знать напряжение разложения торийсодержащих хлоридных расплавов в зависимости от температуры.

Равновесные электродные потенциалы тория в расплавленном электролите, содержащем 11,2 мол. % тория, в интервале температур 653 - 800 К описываются относительно хлорного электрода сравнения эмпирическим уравнением $E = -3,092 + 6,5 \cdot 10^{-4} T \pm 0,01$ В. Эти результаты хорошо согласуются с наблюдениями и закономерностями, сформулированными в работах [13-15] по электроосаждению катодных продуктов (металлов и диоксида урана).

При разработке технологических процессов получения оксидного топлива важно строго соотнести условия осаждения и электроосаждения кислородсодержащих форм рассмотренных элементов с условиями кристаллизации и выделения диоксидов урана и тория.

В работе [16] при электролитическом получении катодных осадков UO₂ - ThO₂ из расплавленного электролита LiCl - KCl предполагали, что улучшение физико-химические свойства топлива, в частности, повышение его плотности, может происходить за счет протекания в расплаве обменной реакции типа



Однако достигаемая в этом случае концентрация ThO₂ в оксидной фазе не превышала 52 мол.%, в то время как в ядерном топливе она должна составлять 80 - 90 мол.% [15]. Замена расплава LiCl - KCl на NaCl - KCl при одновременном повышении температуры с 450°С до 700°С не позволило получить твердые растворы с более высокой концентрацией ThO₂ в объеме расплавов LiCl - KCl и NaCl - MgCl₂ [12,16], содержащих ThCl₄. Вероятно, ограниченная растворимость ThO₂ в UO₂ (~ 50 мол.%) обусловлена термодинамикой реакции образования твердых растворов, условная константа равновесия которой близка к единице в пределах точности исходных термодинамических данных [17]:

- различия в устойчивости оксидных катионов U, Th и Pu и удельной электропроводности обуславливает возможность их избирательного электрохимического извлечения из расплавов, содержащего одновременно U, Th и Pu;

- электроосаждение UO₂, ThO₂ и PuO₂ происходит при потенциале до -1 В, в то время, как большинство продуктов деления (ПД) восстанавливаются на катоде при более отрицательных значениях потенциала. Поэтому, при электрохимическом получении ThO₂ или смеси nThO₂·mPuO₂, nThO₂·mUO₂ происходит их очистка от многих ПД.

Оксид тория растворим в хлоридах щелочных металлов и в расплаве 60% KCl - 40% MgCl₂ наблюдается уже достаточно высокая его растворимость. Показано [18], что взаимодействие расплавленного хлорида тория с его оксидом сопровождается образованием оксихлорида. Такая реакция протекает при температурах 600°С и выше при содержании тетраоксида тория в расплаве не менее 10 масс. %. Вместе с тем в нагретом состоянии ThO₂ реагирует с хлором. Максимум скорости реакции хлорирования в присутствии окиси углерода наблюдается при 450 - 520°С. Отмеченные свойства наиболее важны при разработке пироэлектрохимических технологий переработки ядерного топлива на основе оксида тория.

Таким образом, приведенный перечень изученных физико-химических свойств тория и его соединений в высокотемпературных хлоридах щелочных металлов позволяет уже сейчас, в общих чертах, представить возможные подходы к выбору пироэлектрохимической технологии получения и регенерации ториевого топлива с использованием солевых расплавов и получением компактного продукта в виде оксида.

Список литературы

1. Химия актинидов. / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морса. М.: Мир, 1991.
2. Смирнов М.В., Юдина Л.Д. // Изв. АН СССР, Отд. хим. наук. 1959. № 2. С. 251-258.
3. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. // Атомная энергия. 1956. Т. 1. № 4. С. 107-112.
4. Емельянов В.С., Евстюхин А.И. // Атомная энергия. 1956. Т. 1. № 5. С. 80-85.

5. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., и др. // Атомная энергия. 1970. Т. 27. № 4. С. 419-423 .
6. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Посохин Ю.В., Шишкин В.Ю. // Радиохимия. 1976. Т. 18. № 4. С. 639-647.
7. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Чукреев Н.Я., Посохин Ю.В. // Атомная энергия. 1968. Т. 24. № 4. С. 448-452.
8. Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Посохин Ю.В., Краснов Ю.Н. // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1972. Вып. № 18. С. 27-32.
9. Вохмяков А.Н., Десятник В.Н., Курбатов Н.Н. // Атомная энергия. 1973. Т. 35. № 6. С. 424.
10. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б. // Химия урана.: Тезисы докладов II-ой Всесоюзной Конф. М.: Наука. 1978. С. 93-94.
11. Кудяков В.Я. // Физическая химия и электрохимия ионных расплавов и твердых электролитов.: Тезисы докладов VIII-ой Всесоюзная Конф.: в 2-х т. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение, 1983, Т. 1. С. 187-188.
12. Chiotti P., Jha M.C., Tschetter M.J. // J. Less-Common Metals. 1975. V. 42. P. 141-161.
13. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
14. Барабошкин А.Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
15. Барабошкин А.Н., Пузаков В.В., Мартемьянова З.С. // Труды института электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1971. Вып. № 17. С. 108-117.
16. Zimmer E., Naefe P., Ringel H. // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1975. V. 20, P. 591-593.
17. Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Каштанов А.И., Меньшикова Т.С. Высокотемпературное ядерное топливо. М.: Атомиздат, 1978.
18. Смирнов М.В., Ивановский Л.Е. // Журнал неорганической химии. 1956. Т. 1. № 8. С. 1843-1849.

УДК 541.13

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ МЕДИ В РАСПЛАВАХ КАРБОНАТОВ

Е.В. Никитина^{1,2}, Н.А. Казаковцева*, Е.С. Филатов^{1,2}, М.А. Майков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nat_art@inbox.ru

Нами исследованы процессы зарождения и развития локальных коррозионных повреждений (питтинговая, язвенная, межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание) на электродах из сплава монель (70% никеля, 28% меди) в расплавленной эвтектике карбонатов лития, натрия и калия.

Изучена коррозионная стойкость монеля в расплаве карбонатов щелочных металлов под атмосферой воздуха при 500–700°C.

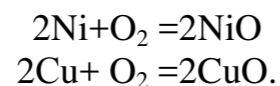
Объекты исследования - медная фольга толщиной 0,5 мм, с площадью поверхности 6 см², компактный никель (размер образца 20x0,5x0,5 мм), и компактный образец сплава монель размером 10x10x10 мм. Эксперимент проводился в высокотемпературной электрохимической ячейке при 773 К в расплаве карбонатов лития, натрия, калия (40:30:30 мол.%) в атмосфере воздуха. Перед экспериментом все образцы обрабатывали наждачной бумагой, обезжиривали спиртово-ацетоновой смесью. В тигель загружали карбонатную эвтектику, нагревали до заданной температуры и затем в расплав помещали образец. По достижению равновесного потенциала в расплав добавляли сульфат натрия, в качестве активирующей добавки, предотвращающей пассивацию электрода. Вспомогательным электродом служила платиновая проволока, электродом сравнения – карбонатный (кислородный) электрод.

После эксперимента образцы отмывали от карбонатных солей раствором соляной кислоты.

Поверхность образцов после оксидирования исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV».

Исследовано влияние режимов анодного растворения в карбонатном расплаве на коррозионные характеристики монеля. Убыль массы образца увеличивается с повышением содержания в расплаве сульфата натрия в интервале концентраций от 0,50 до 5,7 мол. %. Потенциал коррозии практически не смещается при введении добавок солей. Исследована анодная поляризация в потенциостатическом режиме со ступенчатой разверткой потенциала и выдержкой 200 с при каждом значении потенциала. Рассчитаны коррозионные потери. Составлен материальный баланс процесса коррозии и ускоренных коррозионных испытаний на основании анализа образцов солевого плава и гравиметрических испытаний сплава. Лимитирующей стадией коррозионного процесса является диффузия окислителей к поверхности электрода. В отсутствие внешней поляризации окисление монеля в расплаве

происходит как коррозионный процесс с кислородной деполяризацией по уравнениям:



Поскольку никель в карбонатном расплаве всегда покрыт оксидной пленкой, а медь образует достаточно рыхлую смесь оксидов, компромиссный потенциал электрода отличается от никелевого более, чем на 0,2 В. Характер зависимостей потенциала от времени слабо зависит от малых количеств искусственных добавок в солевую фазу. На первом этапе поляризации от -0.8 до -0.6 В происходит переход окисленных форм металлов в расплав, а электрод ведет себя как электрод I рода. Потенциал электрода определяется активностью ионов металлов. Увеличение скорости развертки приводит к увеличению плотности тока. Наблюдается локализация коррозионного процесса. Образующийся оксид никеля наноструктурирован, что обнаруживается после удаления солевого пассивационного слоя при промывке. Микрофотографии образцов после эксперимента и отмытки приведены на рисунке.

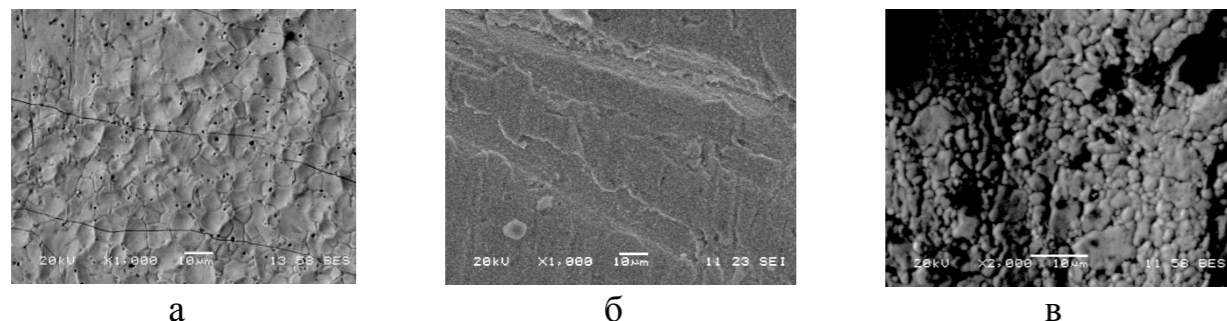


Рисунок. Электронные микрофотографии а) медного, б) никелевого, в) монелевого электрода после анодной поляризации в карбонатном расплаве (скорость развертки потенциала 5мВ/с).

УДК 541.13

КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИХЛОРИДЫ НЕОДИМА, ЦЕРИЯ, УРАНА

Е.В. Никитина^{1,2}, Н.А. Казаковцева*, Е.С. Филатов^{1,2}, М.А. Майков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nat_art@inbox.ru

Выполнены гравиметрические испытания коррозионной устойчивости стали 12Х18Н10Т в расплавах LiCl-KCl, LiCl-KCl-CeCl₃, LiCl-KCl-NdCl₃, LiCl-KCl-CeCl₃-NdCl₃-UCl₃ при рабочей температуре 500 °С. В качестве объекта исследования выбрана коррозионная аустенитная сталь на основе железа 12Х18Н10Т.

Изучено влияние ионов редкоземельных металлов и урана на коррозию стали 12Х18Н10Т в расплавленных солях на основе LiCl-KCl. Показано, что максимальные коррозионные потери вызывает уран, причем с увеличением времени выдержки коррозия ускоряется, интенсифицируются процессы выхода в расплав электроотрицательных компонентов сплава.

Установлено, что характер разрушения поверхности аустенитных коррозионностойких сталей в ходе выдержки в смеси LiCl-KCl, содержащей добавки трихлорида неодима и трихлорида церия, при 500 °С межкристаллитный. Движущей силой коррозии в данных условиях являются процессы растворения анодных зон образующихся микрогальванопар «сталь|карбид», и взаимодействия компонентов сталей с катионами редкоземельных металлов. На рисунках 1 и 2 представлены микрофотографии образцов после эксперимента, отмытых дистиллированной водой. Процессы коррозии лимитируются диффузией компонентов сталей из объема зерен к их границе и отводом продуктов коррозии из расплава, находящегося в микротрещинах межкристаллитной «сетки».

На рисунках 1 и 2 представлены микрофотографии образцов после эксперимента, отмытых дистиллированной водой. Поверхности образцов покрыты солями редкоземельных металлов, что подтверждено так же рентгенофазовым анализом.

Показано, что при выдержке аустенитной коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т в комбинированных солевых урансодержащих композициях при 500 °С характер разрушения поверхности стали является смешанным. На образцах исследуемых сталей присутствуют глубокие «борозды» и следы выкрашивания зерен. Скорость коррозии, определенная химико-аналитическим и гравиметрическим методом, удовлетворительно совпадает.

Определены скорости коррозионного разрушения исследуемых конструкционных материалов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия. Основными корродирующими компонентами стали независимо

от состава расплава являются соединения железа, хрома, марганца, что свидетельствует об электрохимической природе процессов коррозии.

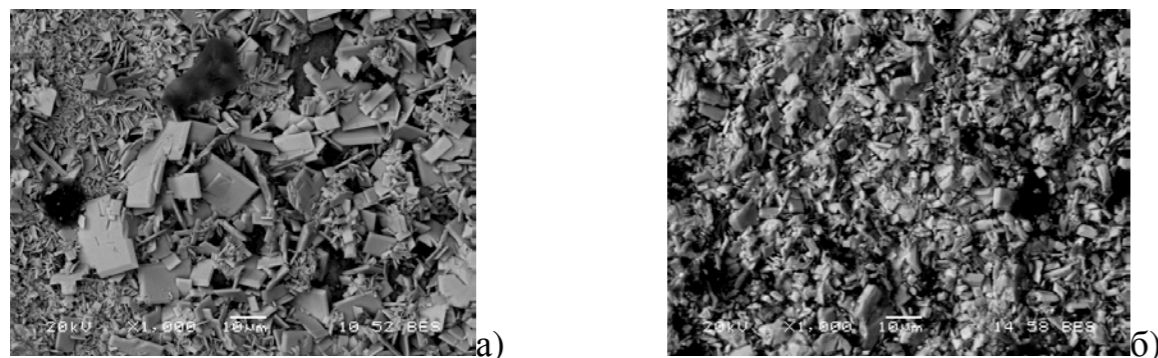


Рисунок 1. Микрофотография поверхности стального электрода выдержанного 4 часа в контакте со смесью хлоридов лития и калия содержащий а) 1 мол.% трихлорида неодима, б) 1 мол.% трихлорида церия при 500 °С.

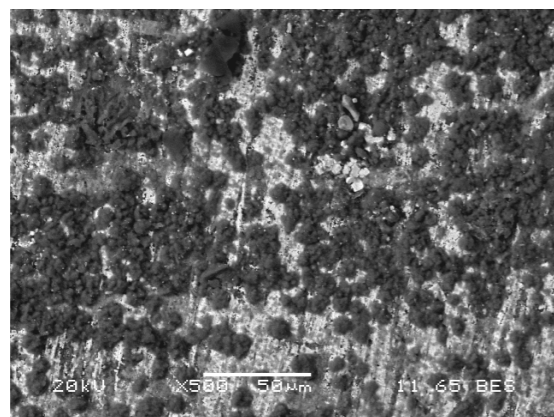


Рисунок 2. Микрофотография поверхности стального электрода выдержанного 4 часа в контакте со смесью хлоридов лития и калия содержащий 1 мол.% трихлорида урана, при 500 °С (отмывка этиловым спиртом).

Список литературы

1. Génération IV nuclear energy systems: Road map and concepts // Trans. Am. Nucl. Soc. 2001. V. 84. P. 115-118.
2. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Химия, 1989. - 456 с.
3. Mohanty B. P. // Corrosion Science. 2004. V. 46 (12). P. 2909-2924.
4. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. // J. Electrochem. Soc. (2005) 152 № 4, P.203-212.

УДК 544.6.076.343, 661.862.22

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ И СУСПЕНЗИЙ $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

А.Ю. Николаев^{1,2*}, А.В. Суздальцев¹, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

*e-mail: nau_81@mail.ru

Введение. Электролитическое получение алюминия из легкоплавких расплавов [1-3] и суспензий [4, 5] $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ является одним из альтернативных способов традиционному процессу Холла-Эру. Снижение температуры на 150-250 °С позволит использовать новые электродные и конструкционные материалы [1, 2], снизить энергетические затраты и увеличить срок службы электролизеров, а использование суспензий позволит поддерживать в процессе электролиза высокую концентрацию электроактивных частиц в прикатодном слое. Известно [6], что содержание Al_2O_3 в расплаве действующего электролизера для получения алюминия составляет 2-4 мас. % Al_2O_3 , в то время как растворимость Al_2O_3 превышает 8 мас. % [6] при этом скорость растворения Al_2O_3 значительно падает с увеличением его концентрации в электролите. Кроме всего прочего это вызвано тем, что при температуре выше 850 °С фаза $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ переходит в плохо растворимую в электролите фазу $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7], что отрицательно влияет на скорость его растворения. Снижение температуры позволяет уменьшить константу фазового перехода и использовать для электролиза расплавы и суспензии $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Данная работа была посвящена исследованию кинетики стационарного катодного процесса на вольфраме в расплавах и суспензиях $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с целью определения параметров электролитического получения алюминия в суспензии $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Эксперимент. Для проведения электрохимических измерений выбрана солевая система KF-AlF_3 , обладающая наибольшей растворимостью и скоростью растворения Al_2O_3 в области исследуемых температур при прочих равных условиях [8]. В настоящее время данные по кинетике электровыделения алюминия из расплавов и суспензий $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ограничены [9-10].

Расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей: KF , AlF_3 (марки ХЧ) по ранее описанной методике [3]. Оксид Al_2O_3 (ОК «РУСАЛ») добавляли в готовые расплавы.

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной алундовой ячейке в атмосфере воздуха при температуре 670-800 °С. Вспомогательным электродом служил графитовый цилиндр. В качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода [11]. Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Температуру электролита измеряли платина-платинородиевой

термопарой и поддерживали постоянной (± 2 °C) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электролизные испытания проводили в алуновом тигле при 715 °C с вертикально расположенными электродами. Катод (вольфрамовая пластина) размещали посередине тигля с расплавом KF-AlF₃-Al₂O₃, насыщенным по Al₂O₃, а два анода (пластины из графита МПГ-8) - по краям тигля на расстоянии 2 см от катода. После погружения электродов в расплав добавляли заданное количество твердой фазы Al₂O₃.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены стационарные поляризационные кривые, полученные на вольфраме в расплавах KF-AlF₃-Al₂O_{3(нас)} с соотношением [KF]/[AlF₃] равным 1.3 и 1.5 мол/мол при разных температурах. При сдвиге потенциала в отрицательную сторону появляется волна катодного выделения алюминия и при достижении потенциала -0.2 В наблюдается выход на предельную плотность тока, которая варьируется в интервале 0.35-1.20 А/см² в зависимости от температуры и соотношения [KF]/[AlF₃]. Резкое повышение плотности тока в области потенциалов -(0.73-0.83) В для расплава с [KF]/[AlF₃] = 1.5 мол/мол свидетельствует о начале выделения калия. В расплаве с [KF]/[AlF₃] = 1.3 мол/мол до волны выделения калия не доходили. Видно, что повышение температуры расплава и понижение доли KF (уменьшение [KF]/[AlF₃]) приводят к увеличению предельной плотности тока выделения алюминия.

Появление взвеси 30 и 45 мас. % Al₂O₃ в расплавах с [KF]/[AlF₃] = 1.3 и 1.5 мол/мол приводит к снижению предельных плотностей тока выделения алюминия при всех исследуемых температурах. Подобные зависимости могут быть обусловлены как снижением влияния конвективных потоков на массоперенос в суспензиях и, как следствие, увеличением толщины диффузионного слоя, так и повышением вязкости расплава.

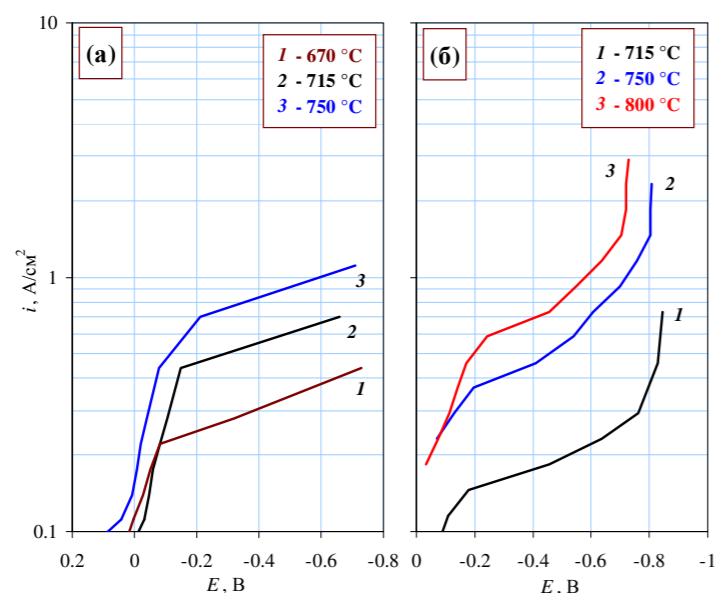


Рисунок 1. Гальваностатические поляризационные кривые на вольфраме в расплавах KF-AlF₃-Al₂O_{3(нас)} с [KF]/[AlF₃] = 1.3 (а) и 1.5 (б) мол/мол.

Состав суспензии KF-AlF₃-Al₂O₃ и параметры электролиза выбраны на основании поляризационных измерений, из которых следует:

1. Соотношение [KF]/[AlF₃] выбираем равным 1.3 мол/мол, поскольку предельные токи восстановления алюминия в данной суспензии выше в сравнении с суспензией с [KF]/[AlF₃] = 1.5 мол/мол при прочих равных условиях, при этом температура ликвидуса расплава ниже [8]. Следовательно, появляется возможность вести электролиз при более низких температурах (700-720 °C). Дальнейшее понижение [KF]/[AlF₃] и температуры не представляется целесообразным, поскольку оно приведет к снижению растворимости Al₂O₃ [8], увеличению вязкости расплава и дополнительным затруднениям при разряде электроактивных ионов с образованием новой фазы.

2. Оптимальная температура электролиза при выбранном отношении [KF]/[AlF₃] составляет 700-720 °C. В данной области температур алюминий находится в жидком состоянии, а степень перегрева алюминия и расплава суспензии достаточна для обеспечения их оптимальной вязкости.

3. Оптимальное содержание Al₂O₃ в суспензии - 45 мас. % в твердой фазе, поскольку при переходе от 30 к 45 мас. % предельный ток выделения алюминия практически не меняется. При этом снижается склонность твердой фазы к седиментации и улучшается разделение катодного и анодного пространств.

Электролиз суспензии KF-AlF₃-Al₂O₃ с 45 мас. % Al₂O₃ в твердой фазе проводили при следующих параметрах:

Ток – 20 А;

Катодная плотность тока – 0.2 А/см²;

Анодная плотность тока – 0.4 А/см²;

Межэлектродное расстояние – 2 см;

Напряжение – 4.5-6.0 В;

Температура – 710-720 °C.

На рисунке 2 приведены фотографии электролизера в ходе испытаний, а также электродов, суспензии и катодного алюминия после электролиза. В ходе электролиза визуально наблюдали обильное газовыделение на анодах, в т.ч. на боковых поверхностях (рисунок 2,а). Катодный алюминий в электролизере формировался в виде капель размерами от 2 до 8 мм (рисунок 2,е) вблизи вольфрамового катода. Катод при этом оказался хорошо смоченным алюминием (рисунок 2,б). Выход алюминия по току при пропущенном количестве (48 А·ч) электричества составил выше 50 %, что сопоставимо со значениями катодных выходов по току для других типов лабораторных и крупно-лабораторных электролизеров [1, 2].

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность получения алюминия из суспензии KF-AlF₃-Al₂O₃ с относительно высоким выходом по току, при этом предполагается дальнейшее изучение электродных (в частности, анодных) процессов при электролизе, а также подбор состава расплава суспензии и параметров электролиза для поддержания твердых частиц Al₂O₃ во взвешенном состоянии.

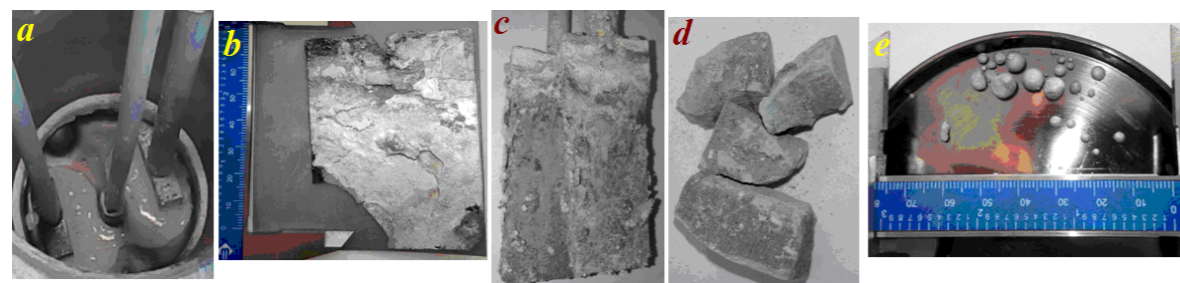


Рисунок 2. Фотографии работающего электролизера (а), катода (b), графитовых анодов (с), суспензии (d) и алюминия (e) после электролиза суспензии $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ мол/мол).

Выводы. Исследована кинетика электровыделения алюминия на вольфраме из расплавов и суспензий $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в стационарных условиях.

Показано, что при переходе от расплава $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ к суспензиям $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с 30 и 45 мас. % Al_2O_3 в твердой фазе катодное перенапряжение растет, а предельная плотность тока выделения алюминия снижается при всех исследованных значениях температуры и соотношениях $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$.

На основании поляризационных измерений выбраны условия и проведен электролиз суспензии $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащей 45 мас. % Al_2O_3 в твердой фазе. Показана принципиальная возможность получения алюминия электролизом суспензий $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Список литературы

1. Yang J., Hryn J.N., Davis B.R., Roy A., Krumdick G.K., Pomykala J.A. // Light Metals. 2004. P. 321.
2. Tkacheva O., Hryn J., Spangenberg J., Davis B., Alcorn T. // Light Metals. 2012. P. 675.
3. Nekrasov V.N., Suzdaltsev A.V., Limanovskaya O.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // Electrochimica Acta. 2012. V. 75. P. 296.
4. Polyakov P.V., Klyuchantsev A.B., Yasinskiy A.S., Popov Y.N. // Light Metals. 2016. P. 283.
5. Ясинский А.С., Власов А.А., Поляков П.В., Солопов И.В. // Цветные металлы. 2016. №12. С. 33.
6. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G.M., Hives J., Kvande H., Sterten A. // Aluminium Electrolysis. Fundamentals of the Hall-Heroult Process, 3rd ed., Aluminium-Verlag Marketing & Kommunikation GmbH, Dusseldorf. 2001.
7. Исаева Л.А., Поляков П.В. // Глинозем в производстве алюминия электролизом. - Краснотурьинск: Издательский дом ОАО «БАЗ». 2000.
8. Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tixhon E., Ostvold T., Gilbert B. // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P. 9447.
9. Liu D., Yang Zh., Li J. // J. Electrochem. Soc. 2010. V.157(7). D417.
10. Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // J. Electrochem. Soc. 2016. V.163(5). D.167.
11. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. // Электрохимия. 2012. Т.48. С.1264.

УДК 544.778.3

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Е.В. Николаева*, А.Л. Бове, И.Д. Закирьянова

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.nikolaeva@ihte.uran.ru

Исследование проводящих свойств суспензий оксидных материалов в карбонатных расплавах позволяет сделать выводы о влиянии мелкодисперсного непроводящего наполнителя на процессы переноса в высокотемпературных ионных жидкостях. Ранее [1] методами синхронного термического, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света было доказано, что $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в отличие от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не вступает в химическое взаимодействие с расплавом тройной карбонатной эвтектики и может быть рекомендован как загуститель или материал спеченной матрицы в карбонатном топливном элементе, эксплуатирующемся при температурах 400-500 °С. В данной работе исследована проводимость суспензии мелкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в расплаве карбонатной эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$.

Порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ синтезировали электрохимической обработкой металлического алюминия в карбонатсодержащем расплаве. Методами РФА и ИК спектроскопии была подтверждена однофазность полученного продукта. Гранулометрическим анализом показано, что средний размер частиц составлял 500 нм.

Сопrotивление электролита определяли по годографам импеданса, которые снимали с помощью импедансметра Z-1500J. Константа ячейки определялась по значениям электропроводности расплава KNO_3 .

Загущенная смесь при температурах выше температуры плавления эвтектики (397 °С) представляла собой дисперсную систему, в которой в жидкой дисперсионной среде (расплав эвтектики) распределена дисперсная фаза (порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Поскольку оксид алюминия является диэлектриком, эффективная проводимость расплава, в котором однородно распределены частицы глинозема, может быть рассмотрена как частный случай модели Максвелла и выражена следующим уравнением [2]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_L} = 1 - \frac{3}{\frac{2}{\varphi} + 1}$$

Здесь σ - это эффективная проводимость смеси, состоящей из непроводящих сфер, окруженных сплошной средой с проводимостью σ_L , φ - объемная доля твердой фазы.

Объемную долю дисперсного глинозема в электролите-суспензии определяли по данным [3] и [4].

Результаты определения удельной электропроводности суспензий $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в расплаве $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт}}$, с разным содержанием оксида алюминия – 20 мас. % и 40 мас.%, представлены на рисунке.

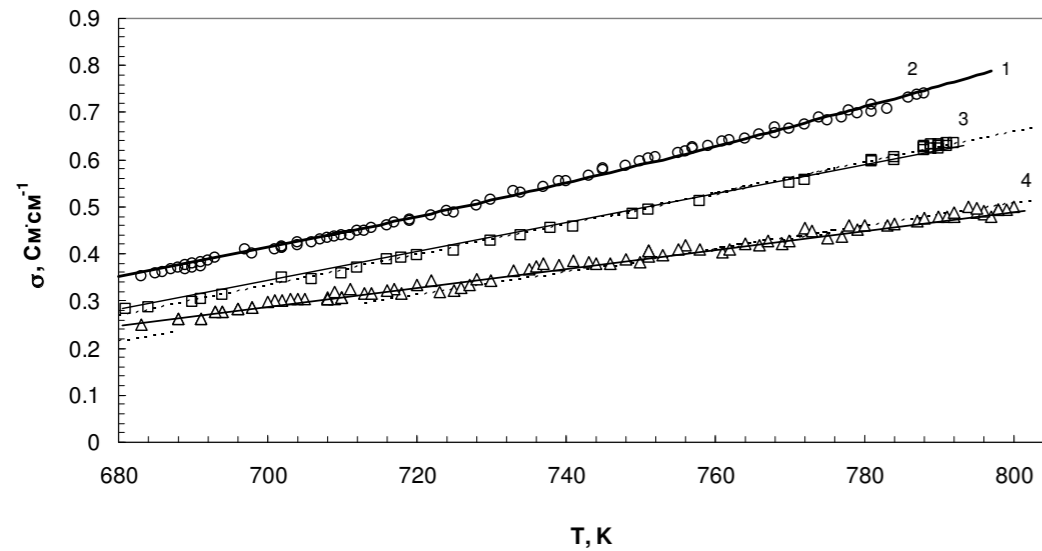


Рисунок. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава эвтектики $(\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт}}$: 1 – данные [3]; 2 – экспериментальные данные (кружки); 3 – загущенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (20 мас.%) (квадраты); 4 – загущенного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (40 мас.%) (треугольники); пунктирной линией показаны результаты расчетов.

Результаты расчетов электропроводности суспензий по уравнению приведены на рисунке пунктирными линиями. Отклонение значений σ , рассчитанных по уравнению, от экспериментальных данных не превышает 5 %. Это показывает, что уменьшение удельной электропроводности расплава карбонатной эвтектики при его загущении непроводящим порошкообразным $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит практически только за счет уменьшения носителей заряда в единице объема загущенного расплава.

Список литературы

1. Закирьянова И.Д., Корзун И.В., Хохлов В.А., Докотович В.Н., Николаева Е.В., Антонов Б.Д. // ЖПХ. 2016. Т. 89. Вып. 7. С. 35-41.
2. Fletcher D. Instrumental methods in electrochemistry. Horwood Publishing Ltd. Coll House, Westergate, Chichester, England: D. Fletcher, R. Greef, R. Peat et. al., 2001.
3. Janz G.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V.17. Suppl. 2. P. 213.
4. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1973.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{BaCl}_2\text{-MCl-BaO}$

Е.В. Николаева*, А.Л. Бове, И.В. Корзун

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: E.Nikolaeva@ihite.uran.ru

Расплавленные смеси хлорида бария с щелочными металлами используются как электролиты для получения бария и его сплавов или как реакционные среды для синтеза наноразмерных порошков сложных оксидов бария и редкоземельных металлов. Известно что, растворимость оксида бария в растворителях, содержащих хлорид бария значительно выше, чем в расплавах хлоридов щелочных металлов [1]. Спектральные данные [2] показывают существование в таких расплавах оксидно-хлоридных комплексов $[\text{Ba}_2\text{OCl}_6]$. В настоящей работе приведены результаты изучения температур ликвидуса систем $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-BaO}$, $\text{BaCl}_2\text{-KCl-BaO}$ и $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-KCl-BaO}$ с различным содержанием хлорида бария.

Для приготовления солевых смесей и BaO использовали химически чистые NaCl (99.9%), KCl (99.8 %), BaCl_2 (99.5%) и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.5%) производства компании «Вектон» (С.Петербург, РФ). Оксид бария готовили перед каждой серией экспериментов из нитрата бария по известной методике

Исследования калорических эффектов проводили на термоанализаторе STA 449C **Jupiter**® фирмы NETZSCH (Германия).

Результаты измерения температур ликвидуса оксидно-солевых композиций $\text{BaCl}_2\text{-NaCl-KCl-BaO}$, полученные методами термического анализа приведены на рисунке 1 в виде зависимостей температур ликвидуса от концентрации добавленного оксида. Экспериментальные зависимости для других изученных композиций имеют аналогичный вид. Видно, что добавки BaO в расплав $\text{BaCl}_2\text{-MCl}$ сначала уменьшают, а затем увеличивают температуру первичной кристаллизации.

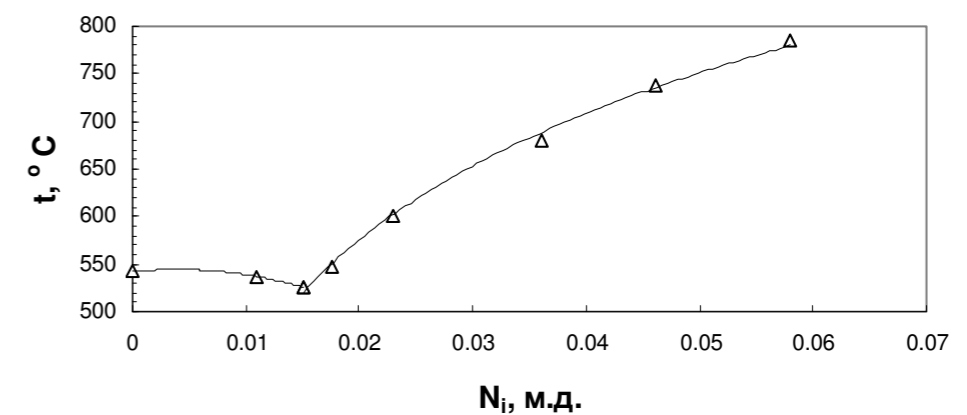


Рисунок 1. Температуры ликвидуса расплава $\text{BaO} - (\text{BaCl}_2\text{-KCl-NaCl})$.

Изменение хода зависимости связано со сменой кристаллизующейся твердой фазы, которая первой выделяется при охлаждении расплава. На нисходящем участке кривой первым кристаллизуется растворитель. На восходящем участке кривой выделяющаяся первая при затвердевании твердая фаза будет соответствовать либо оксиду бария, либо соединению, которое образует оксид бария при взаимодействии с растворителем.

Рентгенограммы застывших плагов после опытов показывают наличие в твердой фазе оксихлорида бария Ba_4OCl_6 , хлорида бария и соответствующих хлоридов щелочных металлов. Оксида бария не обнаружено.

На ДСК кривых хлоридной эвтектики $BaCl_2-NaCl-KCl$ с добавками оксида бария (рисунок 2) наблюдали эндотермический пик в области $544^\circ C$, отвечающий плавлению эвтектики, затем резкий пик экзотермического эффекта. Эти эффекты исчезают при повторном исследовании образца. Появление экзотермического пика свидетельствует о протекании химической реакции взаимодействия оксида бария с расплавом хлоридной эвтектики.

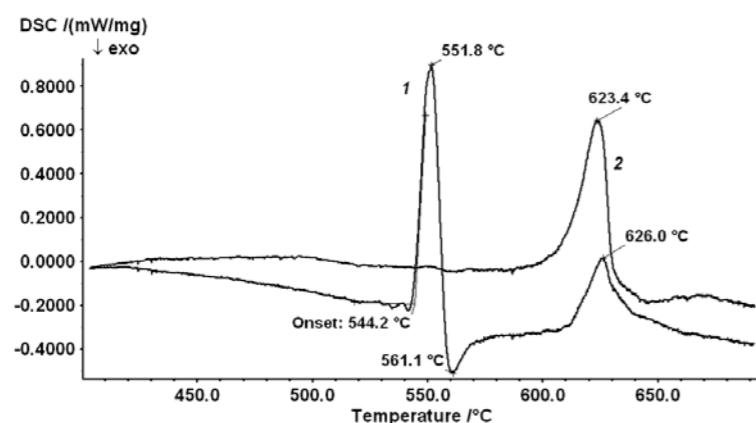
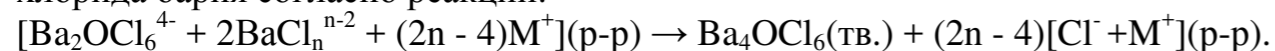


Рисунок 2. Кривые ДСК для хлоридной эвтектики $BaCl_2-NaCl-KCl$ содержащей добавку оксида бария: 1 и 2 – последовательные измерения.

Образование твердой фазы Ba_4OCl_6 приводит к уменьшению содержания хлорида бария согласно реакции:



Существенные изменения состава и строения барийсодержащих хлоридных расплавов при введении оксида бария вызывают значительные увеличения температур ликвидуса.

Список литературы

1. Барбин Н. М., Пекарь А. П., Некрасов В. Н., Ивановский Л. Е. // Расплавы. 1992. № 2. С. 41–48.
2. Zakir'yanova I.D., Nikolaeva E.V., Bove A.L. // J. Appl. Spectroscopy. 2015. V. 81. P. 919–923.

УДК 541.13

ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА-ЛИТИЯ

С.А. Новикова^{1*}, Д.Ю. Грызлов², Т.Л. Кулова², А.М. Скундин³, И.А. Стенина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской

Академии Наук, Москва, Россия

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Российской Академии

Наук, Москва, Россия

*e-mail: novikova@igic.ras.ru

Фосфат железа-лития со структурой оливина $LiFePO_4$ рассматривается в качестве перспективного катодного материала благодаря низкой стоимости, безопасности, стабильности, практически постоянному рабочему потенциалу ~ 3.4 В и относительно высокой теоретической емкости ($170 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$) [1]. Главным недостатком $LiFePO_4$ при использовании в качестве катодного материала является низкая электропроводность. Электронная проводимость этого материала при комнатной температуре имеет порядок $10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, а коэффициент диффузии ионов лития составляет $\sim 10^{-14}$ - $10^{-16} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$ [2,3]. Низкая электропроводность приводит к резкому падению зарядной и разрядной емкости с увеличением плотности тока и ограничивает возможность применения этого материала в устройствах, требующих высокой пиковой мощности [4].

Одним из перспективных подходов к увеличению электропроводности материалов на основе $LiFePO_4$ является нанесение углеродных покрытий. Преимуществом углеродных добавок является также низкая стоимость и доступность. Целью данной работы являлся поиск эффективных методов синтеза наноразмерных высокопроводящих углеродных покрытий для электродных материалов на основе фосфата железа-лития для литий-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными свойствами.

Разработаны методики получения углеродного покрытия катодного материала $LiFePO_4$ (LFP). Синтез LFP осуществляли двумя различными методами: золь-гель метод и низкотемпературное осаждение из ДМСО. Проведено исследование различных подходов к нанесению углеродного покрытия, таких как нанесение источника углерода на предварительно синтезированный с LFP или его прекурсор. Варьировались источник углеродного покрытия, температура конечного отжига материала. В качестве прекурсора углерода опробованы различные низкомолекулярные органические соединения, такие как сахароза (sucr), лимонная (CA) и фталиевая (phtal) кислоты, а также такие высокомолекулярные соединения, как поливиниловый спирт (PVA), поливинилпирролидон (PVP), поливинилиденфторид (PVDF), полистирол (PS). Полученные материалы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии с масс-спектрометрией

отводимых газов, сканирующей электронной микроскопии, КР-спектроскопии, импедансной спектроскопии, проведено их электрохимическое тестирование.

Показано, что введение прекурсора углерода перед проведением стадии финального отжига позволяет получать частицы LFP нанометрового размера. Определены оптимальное содержание углерода и температура конечного отжига (600°C), приводящие к получению материала с минимальным содержанием высокопроводящего углерода, при сохранении наноразмерности частиц электродного материала. Установлено, что увеличение температуры конечного отжига образцов до 800°C приводит к некоторому совершенствованию структуры графита, о котором можно судить по глубине «провала» между линиями D и G [5] КР спектра (рисунок 1.). Однако наряду с этим наблюдается значительное увеличение размера частиц первичных частиц материала и степени агломерированности первичных частиц. Углеродное покрытие, сформированное с использованием PVDF, характеризуется большой долей углерода в sp^2 -гибридизации и является более равномерным. При этом показано, что при его получении происходит также фторирование поверхности электродного материала [6].

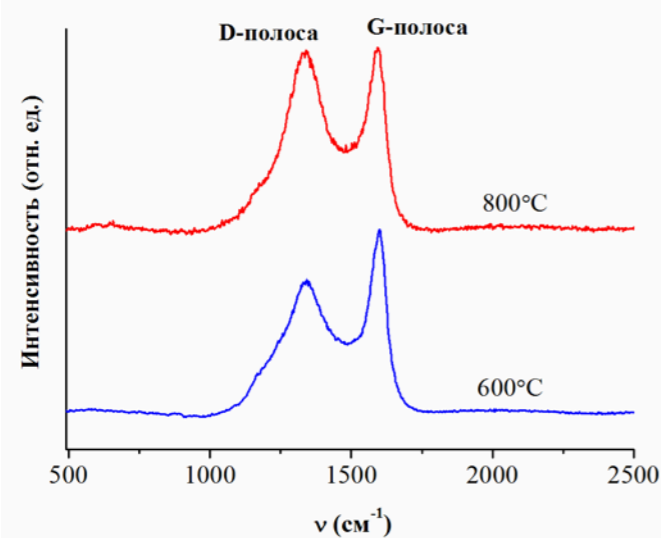


Рисунок 1. Спектры комбинационного рассеяния образцов LFP/C с углеродным покрытием, полученным при пиролизе PVDF при 600 и 800 °C.

Полученные значения удельных разрядных емкостей при использовании LFP/C в качестве катодов. Как в случае использования золь-гель метода синтеза LFP, так и при низкотемпературном осаждении с последующим углеродным покрытием более высокие значения емкости получены для материалов, синтезированных при 600°C, что связано с меньшим размером частиц этих материалов.

Для обоих методов синтеза лучшие результаты были получены при использовании в качестве углеродного покрытия PVDF, что наиболее вероятно связано с тем, что при использовании этого источника углерода, помимо формирования углеродного покрытия наблюдается частичное фторирование LFP. Увеличение электронной проводимости межзеренных контактов и LFP, допированного фтором, приводит к улучшенным зарядно-разрядным

характеристикам катодных материалов при медленном заряде/разряде (разрядная емкость LFP/C-PVDF, полученного золь-гель методом, составила 160 мАч/г при токе 20 мА/г). Высоких значений емкости при быстром заряде/разряде удалось добиться при нанесении углеродного покрытия с серебром на фосфат лития-железа допированный одновременно двух- и трехзарядными катионами (dLFP) [6]. Это, наиболее вероятно, свидетельствует о том, что внедрение фтора ограничивается лишь поверхностью частиц $LiFePO_4$. Разрядная емкость dLFP/C-PVDF/Ag- $\{I\}$ составила 161, 78 и 58 мАч/г при токах 20, 3000 и 5000 мА/г соответственно (Рисунок 2).

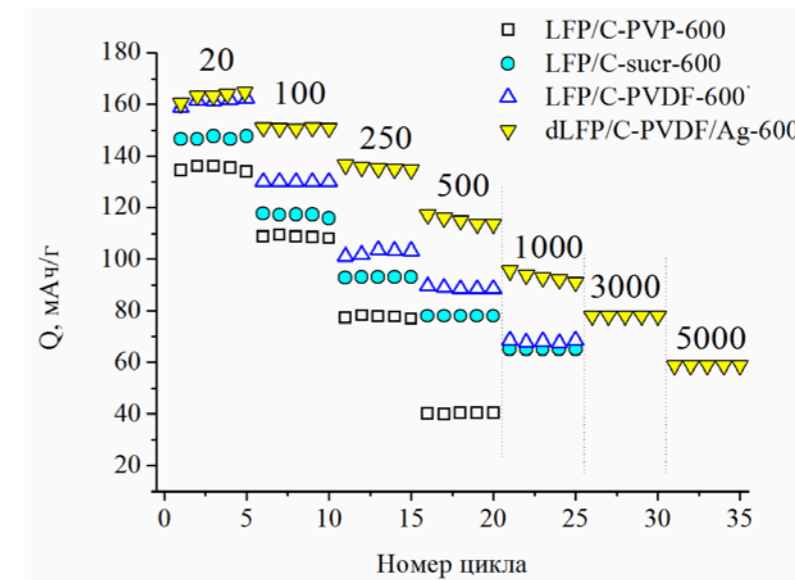


Рисунок 2. Изменение разрядной емкости образцов LFP/C и допированного LFP (dLFP) с углеродным покрытием из PVDF с внедренными наночастицами серебра. Плотности тока (мА/г) приведены на рисунке.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-05241).

Список литературы

1. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. // J. Electrochem. Soc. 1997. V.144. P. 1188-1194.
2. Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D., Lin C.// Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1683 -1687.
3. Zhang S., Zhang J., Xu S., Yuan X., He B.// Electrochim. Acta. 2013, V. 88, P. 287-293.
4. Сафронов Д.В., Новикова С.А., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. // Неорган. материалы. 2012. Т. 48, 63-68.
5. Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б.// Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. С. 25-31.
6. Gryzlov D., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. // Materials & Design. 2016. V.104. P. 95-101.

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАНЫ NAFION С ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ БЕЗВОДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМ

С.А. Новикова*, Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской

Академии Наук, Москва, Россия

*e-mail: novikova@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве источников энергии во многих электронных устройствах [1]. Наряду с этим, из-за ограниченности запасов, неравномерности распределения лития в земной коре и сложности его регенерации активно ведутся работы по разработке материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) [2].

Большинство ЛИА и НИА конструируется с использованием жидких электролитов, представляющих собой раствор соли лития или натрия, наиболее распространенными из которых являются перхлораты MSO_4 и гексафторфосфаты MPF_6 ($M=Li,Na$), в смесях различных полярных органических растворителей [3]. Значения ионной проводимости жидких электролитов составляют величину $\sim 10^{-2}$ См/см. Недостатками таких электролитов являются гигроскопичность и агрессивные продукты разложения используемых солей, параллельный перенос катиона и аниона в процессе заряда/разряда, низкая термостабильность, воспламеняемость, что делает аккумулятор небезопасным. Твердополимерные электролиты на основе мембран типа Nafion с интеркалированными апротонными растворителями в поры мембраны представляют собой перспективные твердые электролиты для ЛИА и НИА ввиду их гибкости, безопасности и долговечности по сравнению с жидкими электролитами [4].

Целью данной работы было исследование влияния предподготовки и состава внедряемых органических растворителей на сольватацию и ионную проводимость промышленной мембраны Нафион-117 в литиевой и натриевой формах. Для увеличения размера пор и каналов мембраны предварительно насыщали спиртами (метиловым и этиловым), а так же подвергали сольвоотермальной обработке в метиловом спирте с последующей сушкой под вакуумом. Далее мембраны обозначены: не подвергавшиеся обработке спиртами - Нафион-117; выдержанные в спиртах - Нафион-117-МеОН или Нафион-117-EtОН, соответственно; сольвоотермально-обработанные в метиловом спирте - Нафион-117- solv. Для получения твердых электролитов полученные образцы насыщали смесями органических растворителей: этиленкарбоната, диметилкарбоната и диэтилкарбоната (ЭК-ДМК-ДЭК, V:V:V=1:1:1); этиленкарбоната, диметилкарбоната и диэтилкарбоната (ЭК-ДМК-ДЭК, V:V:V=1:1:1); этиленкарбоната и пропиленкарбоната (ЭК-ПК, V:V=1:1); этиленкарбоната и диметоксиэтана (ЭК-ДМЭ, V:V=1:1).

Полученные образцы охарактеризованы с помощью термогравиметрического анализа, ИК-спектроскопии, импедансной

спектроскопии, ЯМР 7Li спектроскопии. На основе анализа ИК-спектров сухих мембран Нафион и мембран Нафион с интеркалированными в поры растворителями ЭК-ПК и ЭК-ДМЭ, а также жидких смесей органических растворителей ЭК-ДМЭ и ЭК-ПК (рисунок 1) с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера показано, что состав внедренных в поры растворителей отличается от исходного.

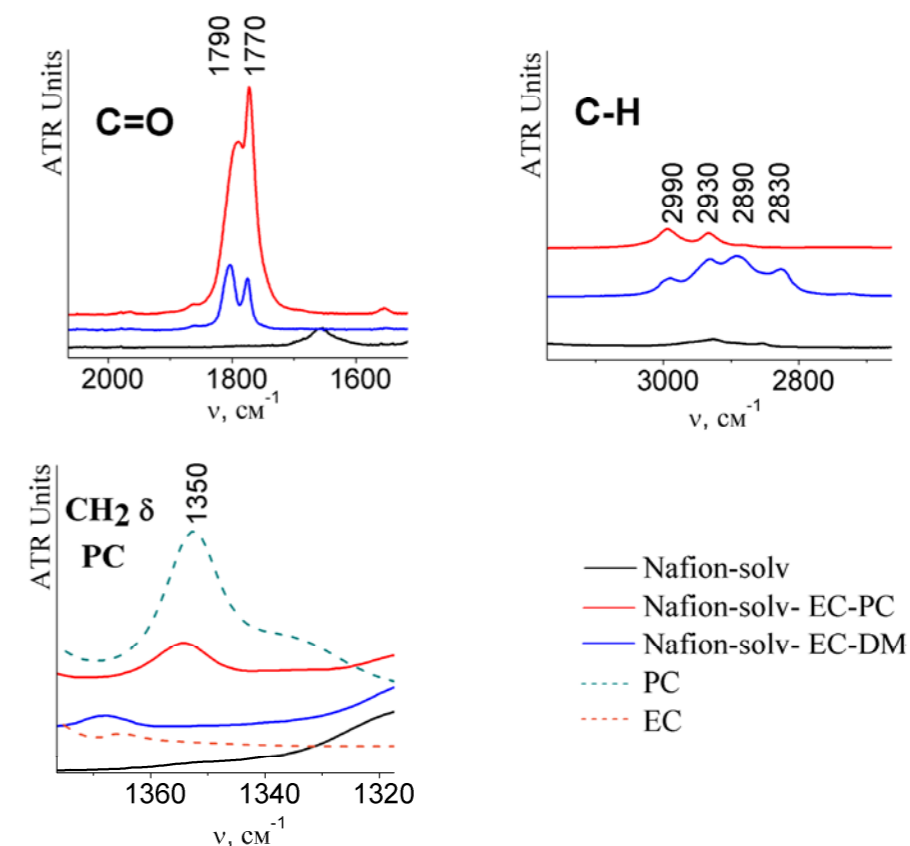


Рисунок 1. Контуры полос $\nu(C=O)$ (а), $\nu(C-H)$ (б) и $\square(CH_2)$ (в), мембран в литиевой форме Нафион-, Нафион-solv-ЭК-ПК, Нафион-solv-ЭК-ДМЭ, а также растворителей PC и EC.

Установлено, что степень сольватации зависит от предподготовки и увеличивается в следующем ряду: мембрана без обработки, после обработки этиловым спиртом, метиловым спиртом и после сольвоотермальной обработки метиловым спиртом. Более высокая температура при сольвоотермальной обработке приводит к тому, что давление паров спирта существенно возрастает, что способствует сорбции дополнительного количества метанола в мембрану и увеличению размера пор и каналов, что приводит к большей сольватации в органических растворителях. Наибольшая сольватация мембран наблюдается в смесях этиленкарбонат-пропиленкарбонат, этиленкарбонат-диметоксиэтан.

Показано, что ионная подвижность растет (рисунок 2), а энергия активации падает при увеличении содержания растворителя в порах мембраны. Концентрация носителей заряда в сольватированной мембране определяется концентрацией функциональных групп, которая в процессе сорбции

растворителя только понижается. Таким образом, наблюдаемый эффект можно объяснить увеличением размера пор и каналов мембраны, и, соответственно, подвижности носителей заряда с увеличением степени сольватации мембраны. Добавление в органические карбонаты LiPF_6 с целью увеличения концентрации носителей заряда во внутривязном пространстве приводит к существенному понижению степени набухания мембраны и уменьшению подвижности лития. Поэтому, несмотря на повышение концентрации носителей, проводимость понижается.

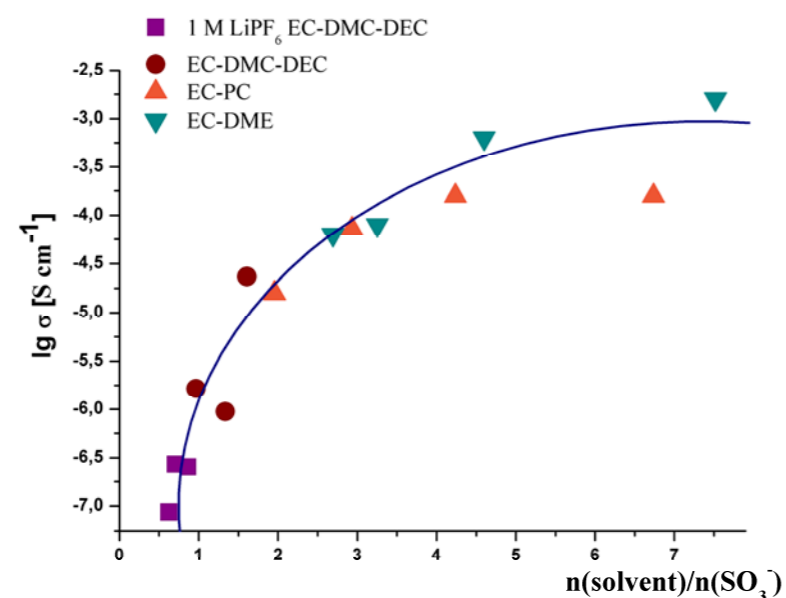


Рисунок 2. Зависимость проводимости (30 °С) мембран в литиевой форме от степени сольватации.

В результате получены твердополимерные электролиты на основе Nafion-117 для ЛИА и НИА с интеркалированными органическими растворителями с ионной проводимостью $\sim 1,6$ мСм/см и $\sim 1,5$ мСм/см для литиевой и натриевой форм, соответственно. Для образцов с наилучшей проводимостью было тестирование в качестве электролита в режиме работы аккумуляторной ячейки. Показана принципиальная возможность работы ЛИА и НИА, сконструированных с использованием исследуемых мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект 17-79-30054.

Список литературы

1. Scorati B., Carthe J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 2419.
2. Kundu D., Talaie E., Duffort V., Nazar L.F. // Angew. Chem. Int. Edit. 2015. V. 54. P. 3.
3. Xu K. // Chem. Rex. 2004. V. 104. P. 4303.
4. Fergus J. W. // Power Sources. 2010. V. 195. P. 4554.

УДК 544.6.018

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК YSZ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ОКУНАНИЯ ИЗ СУСПЕНЗИЙ

Ю.В. Новикова^{1,2*}, И.С. Пузырев^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: j.novikova@ihte.uran.ru

В современной энергетике стабилизированный оксид циркония является наиболее востребованным материалом среди множества оксидных систем, обладающих кислород-ионной проводимостью, что объясняется его высокой химической стойкостью и стабильностью физических свойств как в окислительных, так и в восстановительных атмосферах. Благодаря данным свойствам, оксид циркония используется при получении термобарьерных покрытий, компонентов мемристоров, а также перспективен в качестве электролита твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ). Для увеличения ионной проводимости оксид циркония легируют трёхвалентными оксидами редкоземельных элементов. В настоящее время наиболее часто используется система $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) с добавкой оксида иттрия до 10 мол. %. [1].

Впервые оксид циркония был использован в топливной ячейке в 1937 году, при этом до сих пор разработке способов приготовления пленочного электролита на основе YSZ уделяется значительное внимание в мировой литературе. К самым распространенным методам получения твердооксидных пленок относят электронно-лучевое и лазерное распыление, магнетронное распыление, газофазное осаждение, жидкофазное осаждение и золь-гель метод. Среди множества процессов изготовления проводящих покрытий технология окунания пористых анодов в суспензию частиц YSZ обладает важными преимуществами, являясь простым и экономичным процессом. В данном методе нет ограничений на форму и размер анодов и потенциально может быть масштабирован на объекты относительно больших размеров. Известно использование данного метода как для покрытия электролитом пористых анодных дисков NiO/YSZ [2], подложек $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [3], так и трубочек из углерода, который впоследствии выжигали [4]. Варьированием состава суспензии и количеством погружений можно добиться формирования покрытий требуемой толщины и микроструктуры.

Известно, что слой электролита должен быть газоплотным, чтобы предотвратить смешение топлива и окислителя, а также как можно более тонким, чтобы уменьшить электрическое сопротивление материала. В настоящей работе исследовали закономерности осаждения пленочного электролита YSZ на подложку NiO-YSZ методом окунания в суспензию (dip-coating), а также влияние состава и вязкости на толщину и микроструктуру образующегося покрытия.

Для проведения процесса осаждения готовили суспензии YSZ на водной основе с добавлением дисперсантов и плёнкообразователей органической природы. Основу суспензии составлял порошок YSZ, полученный при прокаливании гидроксидов циркония-иттрия и последующем помоле продукта в планетарной мельнице. Гранулометрический состав порошка YSZ приведен на рисунке 1.

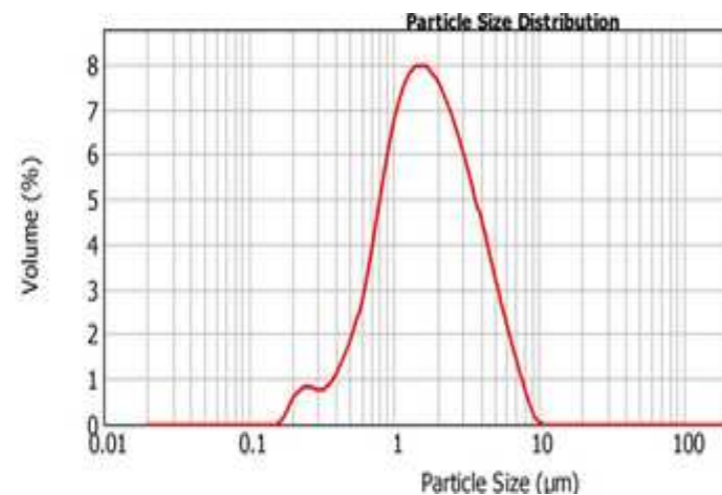


Рисунок 1. Распределение по размерам частиц YSZ.

Приготовление суспензий осуществляли по следующей методике. К порошку YSZ добавляли рассчитанное количество воды, диспергировали ультразвуком для разбиения агломератов, добавляли дисперсант, после чего перемешивали с циркониевыми шарами в течение 24 часов. В полученную суспензию погружали подложку NiO-YSZ, производили выдержку в течение 1-5 минут, после чего подложку с нанесенной пленкой вытягивали с различной скоростью, сушили и подвергали окончательному отжигу. В ходе исследования устанавливали влияние характеристик суспензий (содержание YSZ, дисперсанта, вязкости и значения pH), скорости вытягивания и режима спекания на свойства получаемых покрытий. Контроль производили с использованием сканирующей электронной микроскопии.

Образцы микрофотографий используемой подложки и подложки с нанесенной на неё пленкой YSZ приведены на рисунке 2.

В ходе проведения эксперимента установлено, что оптимальная концентрация наполнителя находится в диапазоне 20–30%, при этом в случае низкой вязкости (<20 мПа·с), обусловленной малым содержанием полимера, на поверхности подложки образуются отдельные частицы YSZ, а в случае высокой вязкости (>100 мПа·с) – толстое покрытие, растрескивающееся при термообработке. Таким образом, варьированием характеристик суспензии возможно формирование покрытия без трещин с толщиной после однократного окунания 5-10 мкм.

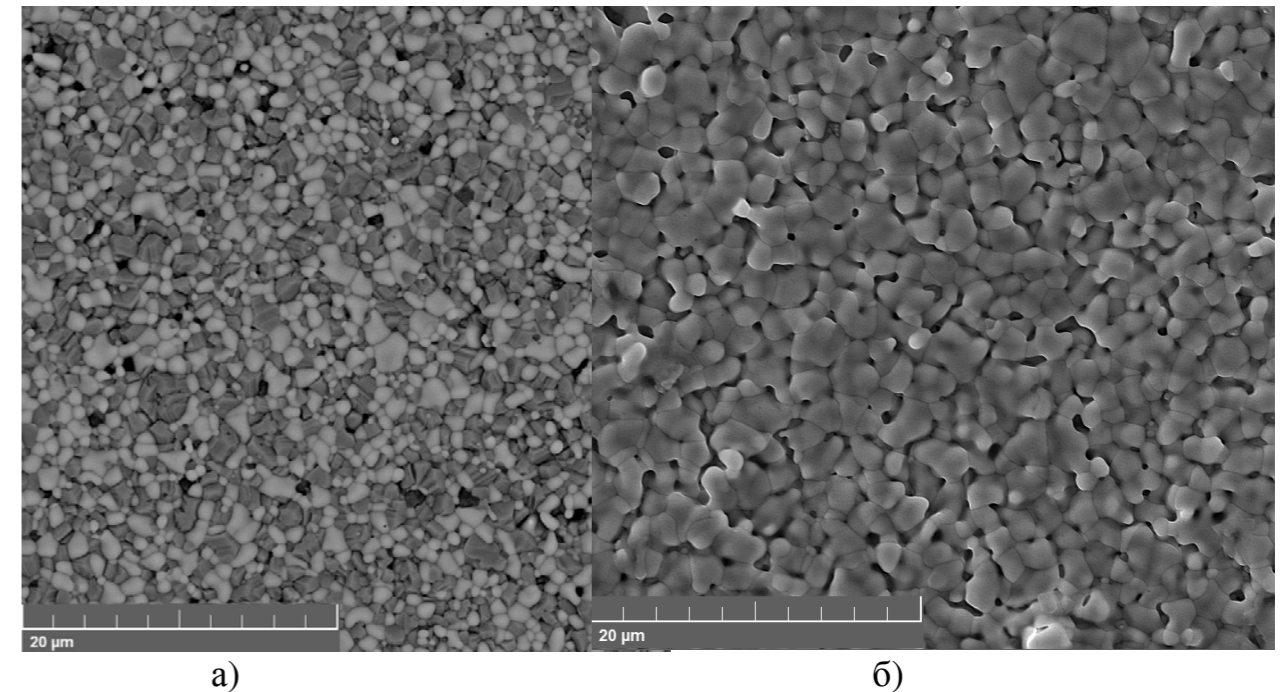


Рисунок 2. Микрофотографии подложки NiO-YSZ (а) и подложки с нанесённой пленкой YSZ (б).

Работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов», а также при частичной поддержке РФФИ, грант № 17-08-01227. При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Дунюшкина Л.А. // Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов. Екатеринбург.: УрО РАН, 2015.
2. Zhang Y., Gao J., Meng G., Liu X. // J. Appl. Electrochem. 2004. V. 34. P. 637–641.
3. Marrero J. C., Ribeiro N. F. P., Malfatti C. F., Souza M. M. V. M. // Journal of Advanced Ceramics. 2013. V. 2. N 1. P. 55–62.
4. Panthi D., Tsutsumi A. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. N 7. P. 1899–1905.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Dy(III) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ 3LiCl-2KCl

А.В. Новоселова^{1,2*}, В.В. Смоленский^{1,2}, А.Л. Бове^{1,2}, Т.А. Сорокина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина,

Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alena_novoselova@list.ru

Электрохимические процессы получения металлов (электролиз, электрорафинирование и гальванопластика) в солевых расплавах имеют ряд преимуществ по сравнению с водными средами. К ним можно отнести более низкое потребление энергии, высокую скорость осаждения и хорошее качество осадка. Кроме того, только четверть металлов из Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева может быть получена из водных растворов в виде металлов или их сплавов. Электроосаждение из расплавленных солей является специфическим способом получения тугоплавких металлов, актинидов и редкоземельных элементов. Имеющиеся знания в области высокотемпературной электрохимии позволяют подобрать солевые растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных задач.

Кроме того, солевые расплавы привлекают все большее внимание из-за возможности их использования при переработке высокооблученного ядерного топлива с малым временем выдержки. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива от продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами. Для решения данной задачи очень важно знать электрохимические и термодинамические свойства актинидов и лантаноидов.

Цель настоящих исследований состояла в изучении механизма реакции катодного восстановления ионов диспрозия (III) в расплавленной эвтектике 3LiCl-2KCl.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich >99,95%) и калия (квалификации ХЧ). Хлорид лития применяли без предварительной очистки. Хлорид калия длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Расчетные навески безводного хлорида диспрозия (Sigma-Aldrich >99,99%) вводили в расплав во время опыта.

Эксперименты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения.

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали атомно-эмиссионным методом на спектрометре с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV.

Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl₃, полученные на молибденовом инертном электроде при 733 К, представлены на рисунке 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируются один катодный и один анодный пики тока относительно хлорного электрода сравнения.

Установлено, что катодный потенциал пика тока смещается в область более электроотрицательных величин с увеличением скорости сканирования, а при этом ток пика – прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов.

Согласно теории линейной вольтамперометрии электродный процесс восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию, является необратимым и контролируется скоростью переноса заряда:

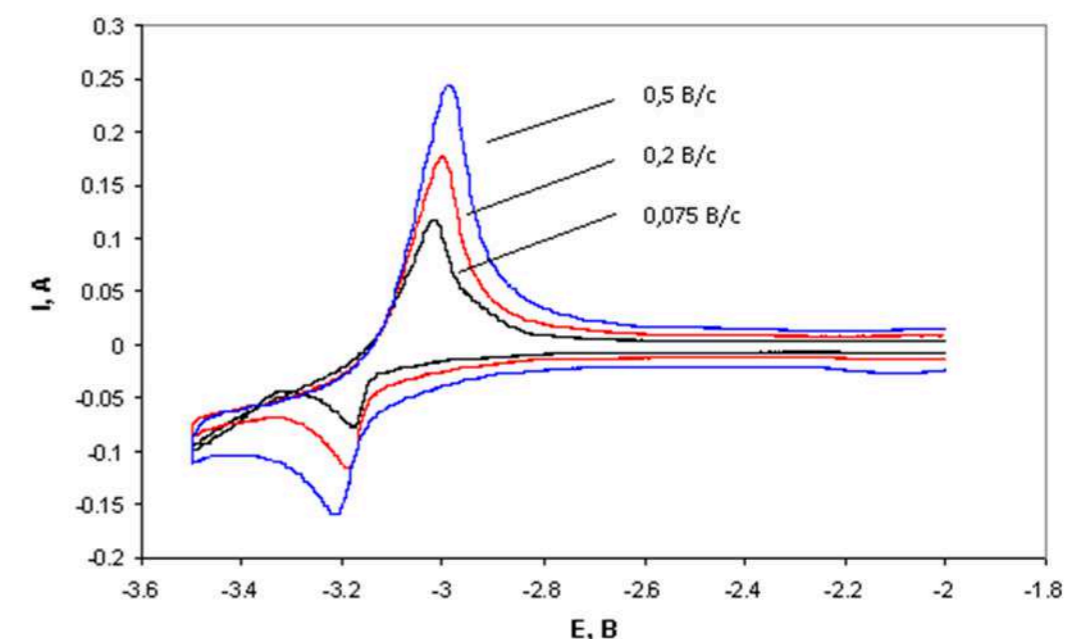


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в расплаве 3LiCl-2KCl-DyCl₃ при разных скоростях сканирования. T = 733 К. S(Mo) = 0,27 см². C(DyCl₃) = 4,1·10⁻² моль/кг.

Расчет коэффициентов диффузии ионов DyCl₃³⁻ осуществляли по уравнению (2), справедливому для случая необратимого процесса:

$$I_p = 0,496nFSC_0 \left(\frac{\alpha n F D v}{RT} \right)^{1/2} \quad (2)$$

где I_p – ток пика, А; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485,33 Кл/моль·К; S – площадь рабочего электрода, см²; C₀ – концентрация ионов диспрозия, моль/см³; α – число переноса; D – коэффициент диффузии, см²/с; v – скорость сканирования, В/с; R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – абсолютная температура, К.

Коэффициент диффузии ионов $DyCl_3^{3-}$ в эвтектическом расплаве $3LiCl-2KCl$ при температуре 733 К равен $1,54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Изменение условных стандартных электродных потенциалов (E^*) пары $Dy(III)/Dy$ в зависимости от температуры определяли, используя метод хронопотенциометрии при нулевом токе. Полученная хронопотенциограмма расплава $3LiCl-2KCl-DyCl_3$ представлена на рисунке 2. Температурная зависимость E^* аппроксимируется следующим выражением:

$$E_{Dy(III)/Dy}^* = -3,480 + 7,9 \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003, \text{ В} \quad (3)$$

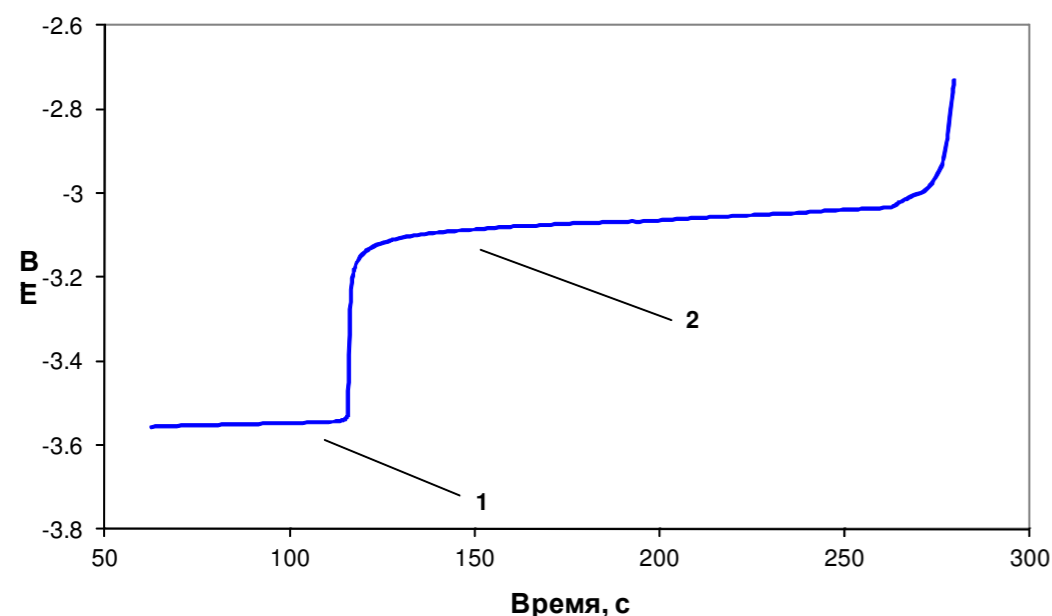


Рисунок 2. Зависимость потенциал – время, полученная после кратковременной поляризации молибденового катода в расплаве $3LiCl-2KCl-DyCl_3$ при температуре 733 К. $S(Mo) = 0,43 \text{ см}^2$. $C(DyCl_3) = 4,1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. Потенциал поляризации – -3,9 В. Время поляризации – 60 с. 1 – Потенциал пары Li^+/Li ; 2 – Потенциал пары Dy^{3+}/Dy .

Изменение условной стандартной энергии Гиббса реакции образования $DyCl_3$ из элементов в расплаве $3LiCl-2KCl$ рассчитывали по уравнению (4):

$$\Delta G_{DyCl_3}^* = nFE^*, \text{ В} \quad (4)$$

$$\Delta G_{DyCl_3}^* = \Delta H^* - T\Delta S^*, \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

$$\Delta G_{DyCl_3}^* = -1007,5 + 228,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \pm 2,7, \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Коэффициент активности трихлорида диспрозия в расплавленной эвтектике $3LiCl-2KCl$ определяли по выражению (7):

$$\lg \gamma_{DyCl_3} = \frac{\Delta G_{DyCl_3}^* - \Delta G_{DyCl_3}^0}{2,303RT} \quad (7)$$

$$\lg \gamma_{DyCl_3} = -0,87 - 1861/T \pm 0,02 \quad (8)$$

УДК 544.636/638

РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В ДЕГРАДАЦИИ НИКЕЛЬ-КЕРМЕТНЫХ АНОДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Д.А. Осинкин^{1,2*}

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия.

² Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: osinkinda@mail.ru

Современные тенденции развития промышленности и технологии требуют новых источников электроэнергии, в частности, для распределенной энергетики, когда условия организации линий электропередач не представляются возможными или не оправданы экономически. В данном направлении перспективными разработками являются исследования в области твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). ТОТЭ имеют как неоспоримые преимущества перед традиционными источниками электроэнергии, так и ряд недостатков, например, высокие эксплуатационные температуры ТОТЭ являются причиной деградации его компонентов: электролита, электродов, интерконнекторов и т.д.

Ранее [1–4] нами было показано, что никель-керметы, являющиеся традиционным анодным материалом для ТОТЭ, подвержены быстрой деградации электрохимической активности в газовых средах H_2+H_2O с повышенным содержанием воды. Для объяснения наблюдаемого явления было высказано предположение о блокировании реакционных центров на никеле отрицательно заряженными ионами, при потенциале электрода находящемся в положительной области относительно потенциала нулевого заряда. (Потенциал нулевого заряда ПНЗ – это некий потенциал металлического электрода, при котором на его поверхности отсутствуют заряженные частицы, т.е. заряд его поверхности равен нулю). Однако, все ранее проведенные эксперименты были выполнены при высоких температурах 800–900 °С, при которых влияние знака потенциала электрода относительно ПНЗ всегда сопряжено с процессами спекания, сегрегации, испарения и т.д. Чтобы избавиться от влияния сопутствующих факторов, необходимо изменить внешние условия, в частности, уменьшить температуру. Исследования деградационных процессов при низких температурах не лишены практической направленности, т.к. развитие тонкопленочных технологий и методов создания высокоактивных электродов для ТОТЭ позволяет эффективно эксплуатировать последние даже при 600 °С.

Долговременные испытания (1500 часов) электрохимических ячеек с симметричными никель-керметными электродами при 600 °С показали, что в газовых средах сухого и влажного (3% воды) водорода уменьшение электрохимической активности со временем практически отсутствует (рисунок 1). Необходимо отметить, что при указанной температуре, в газовых средах сухого и влажного водорода потенциал никель-кермета находится вблизи ПНЗ. При увеличении парциального давления воды до 70% наблюдается

колоссальный рост поляризационного сопротивления анодов, примерно в пять раз за 200 часов. После уменьшения содержания воды до 3% деградация анодов прекратилась, но значения активности не изменились. Равновесный потенциал никель-керметного анода в атмосфере 30%Н₂+70%Н₂О находится на существенном удалении от ПНЗ в область положительного знака. Принимая это во внимание, можно сказать, что адсорбция отрицательно заряженных частиц (ОН⁻) на поверхности положительно заряженного никеля блокирует его реакционные центры, препятствуя адсорбции водорода.

Для подтверждения обратимости процесса адсорбции ОН⁻, исследуемые аноды были нагреты до 900 °С и после 20 часовой выдержки охлаждены до рабочей температуры. В атмосфере влажного водорода при 900 °С поверхность никеля приобретает отрицательный заряд, сильно удаленный от ПНЗ, что должно способствовать десорбции ОН⁻ частиц. Как видно, поляризационное сопротивление после цикла нагрева-охлаждения заметно уменьшилось. Последующая выдержка в атмосфере влажного водорода не привела к заметной деградации. Повторный нагрев до 900 °С привел к небольшому росту поляризационного сопротивления. По всей видимости это связано со спеканием частиц анода при нагреве. Повторное увеличение содержания воды до 70% вновь привело к быстрой деградации анода, который прекратилась после перехода к влажному водороду. Нагрев до 900 °С опять привел к десорбции ОН⁻ с поверхности никеля и увеличению активности анода.

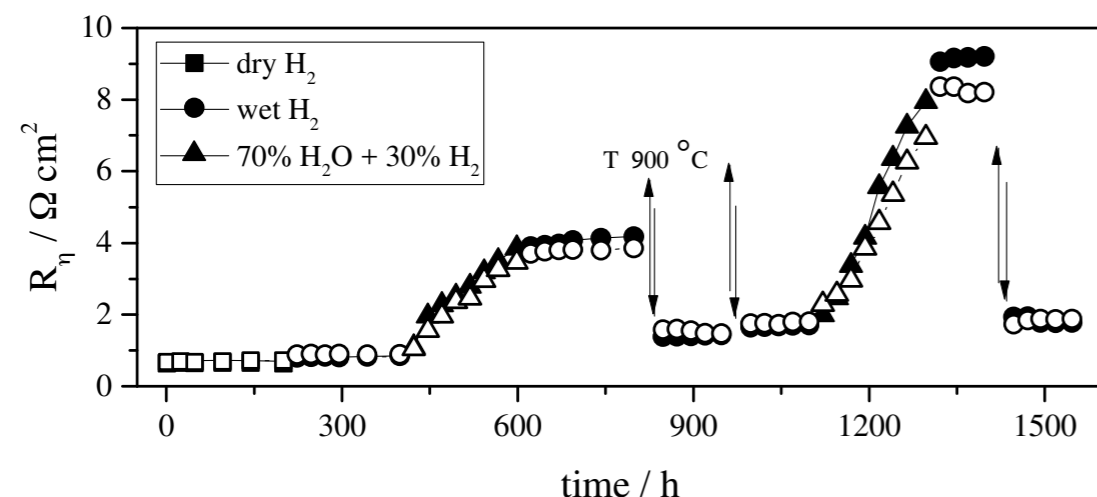


Рисунок 1. Зависимость поляризационного сопротивления (R_{η}) никель-керметного анода от времени выдержки при 600 °С в газовых средах Н₂+Н₂О с различным соотношением Н₂/Н₂О. Стрелками показан процесс нагрева и охлаждения до 900 °С. Данные приведены для двух образцов.

На рисунке 2 приведена микрофотография электрода после 1500 часов испытаний при 600 °С и в начальный момент времени (вставка на фото). Как видно, микроструктура анода за время эксперимента не изменилась, что позволяет нам объяснять наблюдаемые процессы деградации именно с точки

зрения адсорбции и десорбции ОН⁻ иона и знака потенциала электрода относительно ПНЗ.

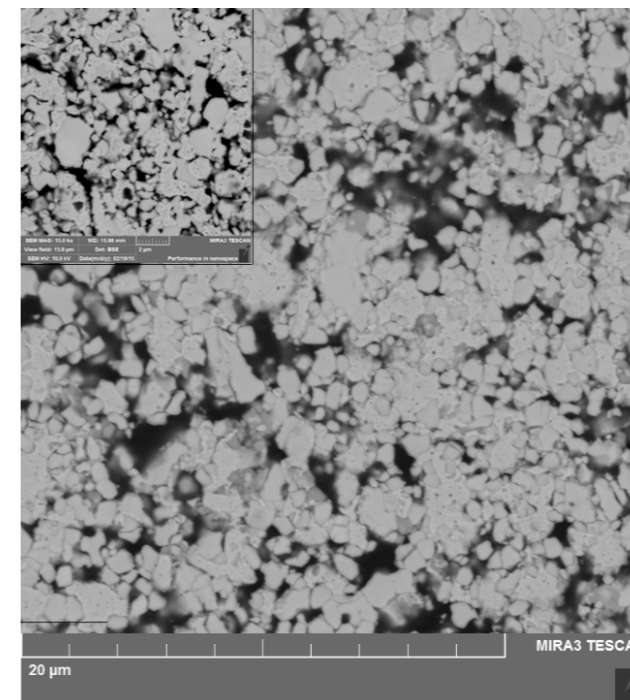


Рисунок 2. Микрофотография никель-керметного анода после 1500 часов испытаний при 600 °С и в исходном состоянии (вставка в фото).

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ, СП-1922.2015.1. При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Osinkin D.A., Kuzin B.L., Bogdanovich N.M. // Rus. J. Electrochem. 2010. V. 46. P. 41–48.
2. Osinkin D.A., Kuzin B.L., Bogdanovich N.M. // Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 66–69.
3. Osinkin D.A., Bogdanovich N.M. // Rus. J. Electrochem. 2016. V. 52. P. 606–612.
4. Osinkin D.A. // Int. J. Hydr. Energy. 2016. V. 41. P. 17577–17584.

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ СТРОНЦИЯ В $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТО-МОЛИБДАТА, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ТОТЭ

Д.А. Осинкин^{1,2*}, Н.И. Лобачевская³, Т.А. Демьяненко¹, А.В. Ходимчук^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: osinkinda@mail.ru

Твердоокисные топливные элементы (ТОТЭ) с катодом и анодом из одного и того же материала (т.е. симметричные ТОТЭ) являются перспективными источниками преобразования энергии. Использование идентичных по составу электродов существенно упрощает и удешевляет процедуру изготовления ТОТЭ. Однако, поиск электродных материалов, обладающих необходимыми свойствами в окислительной и в восстановительной газовых средах затруднителен, поскольку традиционные катодные материалы или частично восстанавливаются, или имеют низкую электропроводность в восстановительных средах, а традиционные анодные материалы (Ni-керметы) окисляются в катодных атмосферах.

Наиболее перспективным на сегодняшний день материалом для электродов симметричных ТОТЭ является феррит стронция, в котором ионы железа частично замещены молибденом. Наш предварительный опыт работы с феррито-молибдатом состава $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ и композитами на их основе показал неплохой уровень электропроводности и электрохимической активности в атмосферах воздуха и влажного водорода, а также хорошую устойчивость в среде форминг газа при 700 °С [1–4]. В данной работе были исследованы структурные и функциональные свойства феррито-молибдата стронция с частичным замещением стронция на La, Ca и Y при концентрациях допанта 0.07 и 0.15.

Исследуемые системы были полученные цитратно-нитратным методом в воздушной атмосфере с окончательной температурой синтеза 1100 °С. Не допированный и кальций-содержащий составы после синтеза являются однофазными, в то время как лантан- и иттрий-замещенные феррито-молибдаты имеют небольшое количество примесной фазы – SrMoO_4 (рисунок). После восстановительного обжига при 700 °С в среде форминг газа на рентгенограммах иттрий-допированного состава по-прежнему присутствуют рефлексы примесных фаз. Также после восстановления обнаружено небольшое количество железа. Наличие железа после восстановительных обжигов нами также было зафиксировано ранее [3] при проведении длительных термогравиметрических исследований. Оно образуется в начальный момент

восстановления и его количество практически не меняется в течении восстановления.

Также в докладе будут представлены результаты структурного анализа изучаемых соединений, их электрические и электрохимические свойства как в воздушной, так и в восстановительных средах.

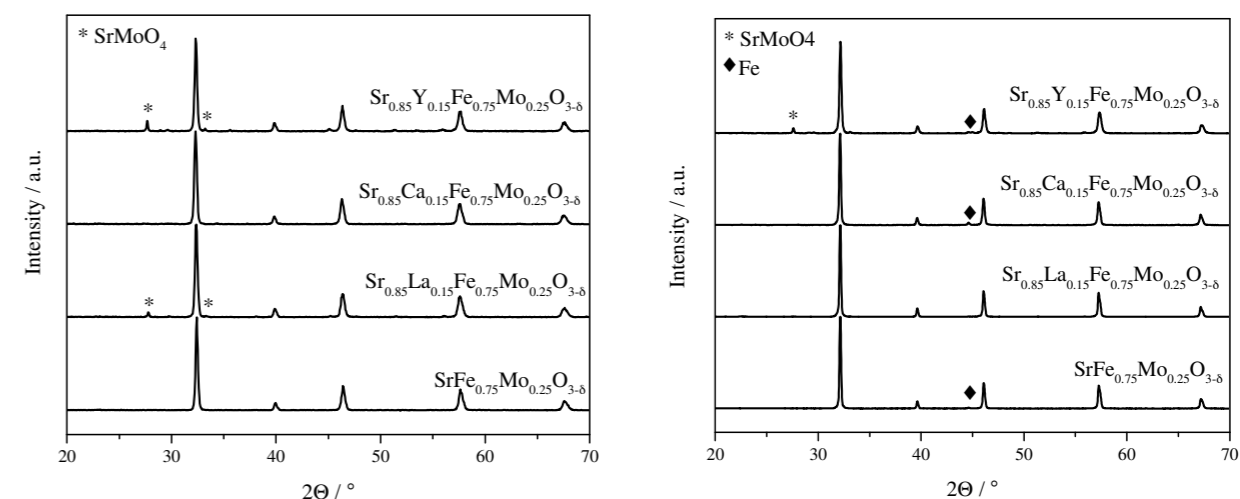


Рисунок. Рентгенограммы допированного $\text{SrFe}_{0.75}\text{Mo}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ после синтеза на воздухе при 1100 °С (слева) и после обжига при 700 °С в форминг газе (справа)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (17-08-00161). При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Osinkin D.A., Zhuravlev V.D., Dem`yanenko T.A., Beresnev S.M. 13th International Meeting “Fundamental problems of solid state ionics” Chernogolovka, 27 June – 1 July 2016 p. 446.
2. Osinkin D.A., Lobachevskaya N.I., Kuz`min A.V. Rus. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. P. 41–46.
3. Osinkin D.A., Lobachevskaya N.I., Suntsov A.Yu. J. Alloys and Compounds. 2017. V. 708. P. 451–455.
4. Осинкин Д.А., Береснев С.М., Лобачевская Н.И. Электрохимия. 2017. Т. 53. С. 746–750.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0,1\div 0,3$)

М.И. Пантюхина*, П.Ю. Шевелин, Е.А. Суслов, Н.Н. Баталов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: m_amarillis@bk.ru

Оксиды ванадия давно привлекают внимание исследователей как потенциальные материалы для химических источников тока. Теоретическая удельная ёмкость V_2O_5 при изменении валентности ванадия от 5+ до 2+ при внедрении лития составляет 883,5 мА*ч/г, что существенно превышает теоретическую удельную ёмкость оксидов переходных металлов, у которых валентность d-металла меняется только на единицу. Мощность литий-ионных аккумуляторов, как правило, ограничивается катодом. Поэтому одна из основных проблем по улучшению работы литий-ионного аккумулятора увеличение энергоемкости катода. К сожалению, катодные материалы на основе литий-ванадиевых бронз не достигли стадии широкого промышленного применения из-за низкой циклируемости аккумуляторов с катодами из них. Нами в настоящей работе проведено изучение электрохимических свойств литий-ванадиевых бронз состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0,1\div 0,3$), полученных разными методами.

Для получения катодных материалов на основе литий-ванадиевых бронз заданного состава $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0,1\div 0,3$) были использованы следующие две методики синтеза: 1. Исходные вещества – карбонат лития и пентаоксид ванадия с избытком 2 вес. % Li_2CO_3 по отношению к стехиометрическому составу двойных оксидов. Твердофазный синтез проводили при 350 °С под вакуумом в течение 3 – 4 часов, затем смесь отжигали при температуре 580°С в течение 6 часов. 2. Методами мягкой химии (предварительным соосаждением с этиленгликолем в азотнокислом растворе с последующим твердофазным синтезом) при 570°С в инертной атмосфере была получена фаза состава $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$. Методом РФА была установлена их однофазность.

Образцы для изучения электропроводности готовили по стандартной керамической технологии ($t = 585^\circ\text{C}$; $\tau = 5\text{ч}$). Готовые образцы диски имели плотность от 72 ÷ 85% и малую открытую пористость, порядка 1%.

Зависимость сопротивления от частоты тока для всех образцов исследована с помощью метода импедансной спектроскопии (импедансметр LCR-819; $10^5 - 12$ Гц). Для всех изученных индивидуальных соединений годографы импеданса имели вид подобный, описанному в работах [1, 2], который соответствует керамическим материалам. Зависимость $\ln\sigma T = f(1/T)$ для литий-ванадиевой бронзы состава $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ приведена на рисунке 1. Из рисунка видно, что проводимость носит аррениусовский характер, без выраженных резких изменений. Величины общей электропроводности и

энергии активации электропроводности для изученных бронз приведены в таблице 1.

Таблица 1. Величины электропроводности и энергии активации электропроводности для бронз состава $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$.

Соединение	σ (20 °С), См/см	σ (100 °С), См/см
$\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ (твердофаз. синтез: исх Li_2CO_3 и V_2O_5)	0,7	2,3
$\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ (м-д мягкой химии)	1,2	2,4

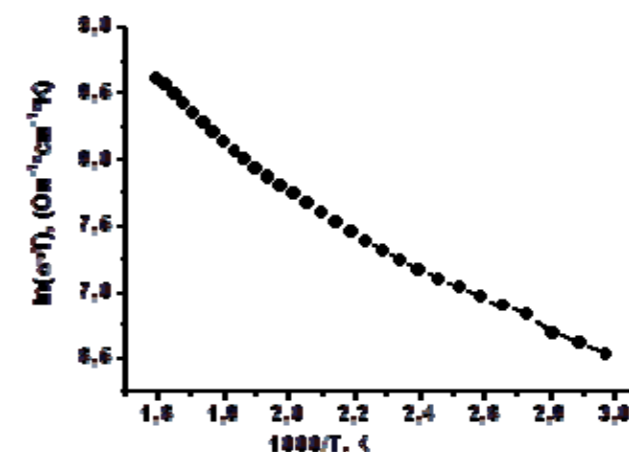


Рисунок 1. Зависимость электропроводности от обратной температуры для литий-ванадиевой бронзы состава $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$

Электронную составляющую проводимости для материалов находили поляризационным методом с блокирующими никелевыми электродами. Доля ионной составляющей проводимости для $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$ не превышала 10 % для всего исследуемого температурного интервала. Таким образом, можно сделать вывод, что соединения $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ ($x=0,1\div 0,3$) являются полупроводниками с долей ионной проводимости менее 10 %, что совпадает с литературными данными [3-5].

Методом импедансной спектроскопии (ИС) и гальваностатическим методом исследована электрохимическая ячейка $\text{Li} \mid 1 \text{ M LiClO}_4 (0,1 \text{ M}) \text{ в PC} \mid \text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ на потенциостате-гальваностате Autolab 302M. Все эксперименты были проведены в ячейках двухэлектродного типа в ламинате, которые были собраны в боксе с атмосферой сухого аргона. Зарядно-разрядные кривые (рисунок 2) получены в гальваностатическом режиме со скоростью 1С ($2 \text{ mA}/\text{cm}^2$). Степень заряда-разряда составляла 10 % от теоретической ёмкости, что соответствует составам $\text{Li}_{0,27}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0,09}\text{V}_2\text{O}_5$ для бронз $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_{0,1}\text{V}_2\text{O}_5$, соответственно.

Падение напряжения за счет внутреннего сопротивления ячейки определяли методом разрыва по току и ИС. Потенциал разомкнутой цепи для исследуемых ячеек с катодом из $\text{Li}_{0,3}\text{V}_2\text{O}_5$, полученным твердофазным методом и методом мягкой химии, составил 3,3÷3,5 В. Из полученных результатов видно, что после 20 циклов вольтамперные характеристики несколько

снижаются. Подобные зависимости были получены и для ячеек с литий-ванадиевой бронзой, синтезированной методом мягкой химии. Это может происходить по двум причинам. Первая связана с природой интеркаляционного соединения и самим процессом интеркаляции. Структура интеркаляционного соединения подвергается некоторой необратимой реакции при интеркаляции ионов лития и может измениться с увеличением количества циклов [6]. Это может быть следствием образования необратимых фаз, кроме того, с течением времени активный материал может растворяться в электролите. Второй причиной может быть так называемая «механическая» причина, которую обычно связывают с потерей электрического контакта в композитном электроде [6].

Предложенные катодные материалы перспективны для практического использования в низкотемпературных литиевых источниках тока. Предпочтение следует отдать литий-ванадиевой бронзе полученной методом мягкой химии.

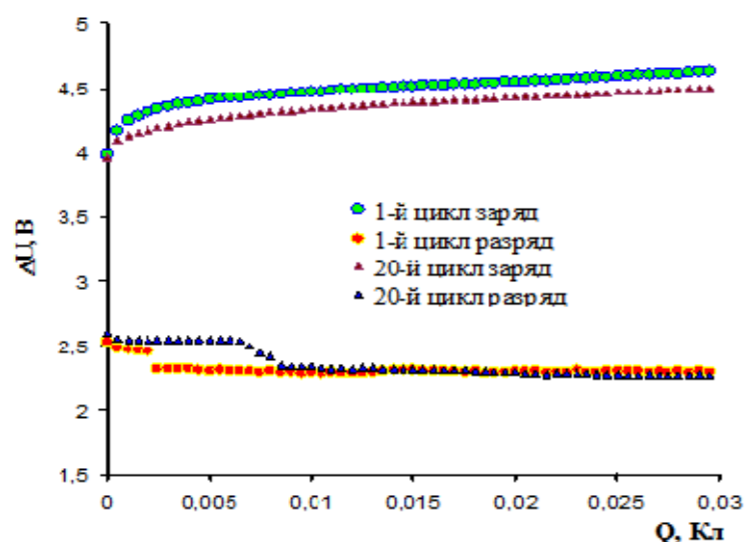


Рисунок 2. Зарядно-разрядные кривые лития $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ в РС | LiClO_4 в РС | $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, где литий-ванадиевая бронза, полученная твердофазным методом.

Список литературы

1. Иткус Д. М. Высокодисперсные материалы на основе оксидов ванадия и марганца для литий-ионных и литий-воздушных химических источников тока // Дис. ... кандидата хим. наук М., 2010. 150с.
2. Jamnik J., Maier J. // J. Electrochemical Society. 1999. V. 146. P. 4183-4188.
3. X. Ren, Sh. Hu, Ch. Shi, P. Zhang, Q. Yuan, J. // J Solid State Electrochem. 2012. V. 16. P. 2135–2141.
4. Fleutot B., Martinez H., Pecquenard B., Ledeuil J. B., Levasseur A., Gonbeau D. // J. Power Sources. 2008. V. 180. P. 836-842.
5. M. S. Whittingham // Chem. Rev. 2004, V. 104. P. 4271-4301.
6. D. McNulty D. N. Buckley, C. O'Dwyer // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 831-873.

УДК 544.6.018.462

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ LAMOX

Г.С. Партин*, Н.А. Кочетова, И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: grigory.partin@urfu.ru

$\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (далее *LM*) известен с начала XXI века как родоначальник семейства кислород-ионных проводников LAMOX, которые могут играть роль плотных газопроницаемых мембран, применяться в качестве кислородных сенсоров, либо твердых электролитов в среднетемпературных ТОНЭ. Значения проводимости LM при 800 °С достигают 10^{-2} См/см [1], то есть сопоставимы с величиной проводимости стабилизированного оксида циркония (YSZ). Незамещенный молибдат лантана обладает двумя полиморфными модификациями с обратимым фазовым переходом $\alpha\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1$) \leftrightarrow $\beta\text{-La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (кубическая сингония, пр. гр. $P2_13$), который происходит при температуре около 580 °С. Задача подавления структурного перехода и стабилизации при комнатной температуре высокосимметричной и высокопроводящей β -модификации успешно решается путем гомогенного допирования катионной подрешетки [2]. Так, в настоящей работе было проведено частичное замещение Mo^{6+} на W^{6+} и получена фаза состава $\text{La}_2\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (далее *LMW*). Кроме того, стратегия гетеровалентного замещения La^{3+} и Mo^{6+} на катионы Ba^{2+} и Nb^{5+} , соответственно, была применена для того, чтобы добиться увеличения величины проводимости за счет создания дополнительных вакансий кислорода $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}]$ в структуре и облегчения ионного переноса.

Все исследуемые фазы, включая матричную: LM, LMW, $\text{La}_{1,9}\text{Ba}_{0,1}\text{Mo}_{1,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (далее *LBMW*) и $\text{La}_2\text{Mo}_{1,4}\text{Nb}_{0,1}\text{W}_{0,5}\text{O}_9$ (далее *LMNW*) получены твердофазным методом. Фазовый состав полученных керамических образцов установлен методом РФА (Bruker D8 Advance, Германия, излучение CuK_α , $2\theta=10\text{-}80^\circ$), обработка рентгенограмм производилась методом полнопрофильного анализа с помощью программы FullProf.

Электропроводность была измерена методом импедансной спектроскопии (Elins Z1000, Черноголовка, Россия) на воздухе, а также во влажной ($P_{\text{H}_2\text{O}}=3\times 10^{-2}$ атм) и сухой ($P_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-4}$ атм) атмосфере в интервале частот 500 Гц – 3 МГц. Спектры импеданса записывались каждые 25 минут в температурном диапазоне 900-300 °С, скорость охлаждения 1 °С/мин. Вклады объема и границ зерен в общую проводимость оценивались при помощи метода эквивалентных схем в программе ZView. Образцы для измерения электропроводности представляли собой диски диаметром ~15 мм и толщиной ~3 мм, полученные одноосным прессованием при давлении 8 МПа с последующим отжигом при 950-1050 °С в течение суток. В качестве электродов была использована смесь порошка платины со спиртовым раствором канифоли, которую наносили на торцевые

поверхности спеченных образцов. Припекание электродов осуществлялось при температурах 850-950 °С в течение 6 ч.

Влажность атмосферы в герметичной системе с находящейся в ней измерительной ячейкой задавалась циркуляцией воздуха либо через U-образную трубку с оксидом фосфора P_2O_5 и склянку Тищенко с гранулированным аскаритом ($P_{H_2O}=10^{-4}$ атм), либо через две склянки Тищенко с насыщенным раствором KBr и 20%-ым раствором NaOH ($P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм). Для определения P_{H_2O} использован датчик относительной влажности HНН4000 (Honeywell, США).

Анализ рентгенограмм (рисунок 1) показал, что все рефлексы, интенсивность которых превышает уровень фона, принадлежат основной фазе. На рентгенограммах фаз LBMW, LMNW наблюдается сдвиг пиков в более малые углы. Это свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решетки за счет замещения La^{3+} ($r=1,03 \text{ \AA}$) и Mo^{6+} ($r=0,59 \text{ \AA}$) более крупными ионами, соответственно, Ba^{2+} ($r=1,35 \text{ \AA}$) и Nb^{5+} ($r=0,64 \text{ \AA}$).

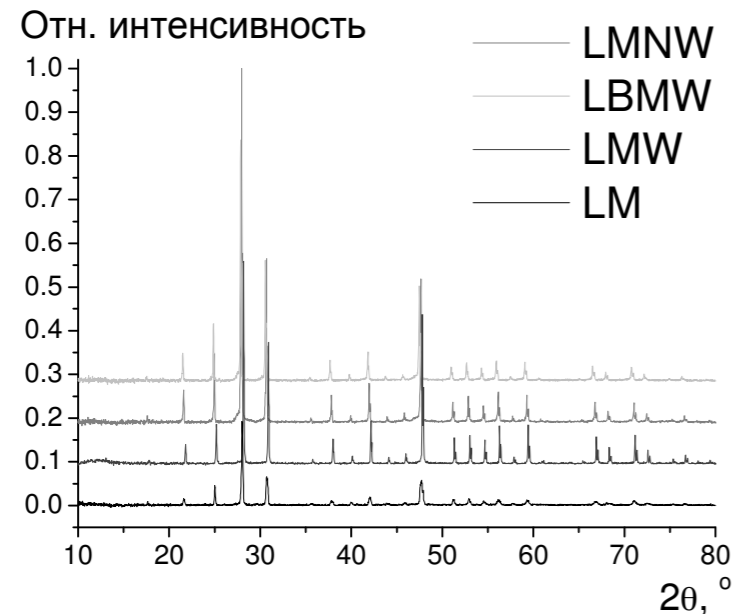


Рисунок 1. Рентгенограммы акцепторно-допированных фаз LAMOX.

Изменение влажности практически не оказывает влияния на проводимость как матричных (LM, LMW), так и акцепторно-допированных (LBMW) фаз, что говорит об отсутствии взаимодействия между молекулами воды из атмосферы и структурными вакансиями кислорода. Скачок проводимости на температурной зависимости (рисунок 2), связанный с фазовым переходом $\alpha-La_2Mo_2O_9 \leftrightarrow \beta-La_2Mo_2O_9$, сглаживается в случае допированных фаз. Объемная проводимость LBMW и LMNW одинакова и приблизительно на полпорядка выше величины проводимости LMW при $T > 600$ °С.

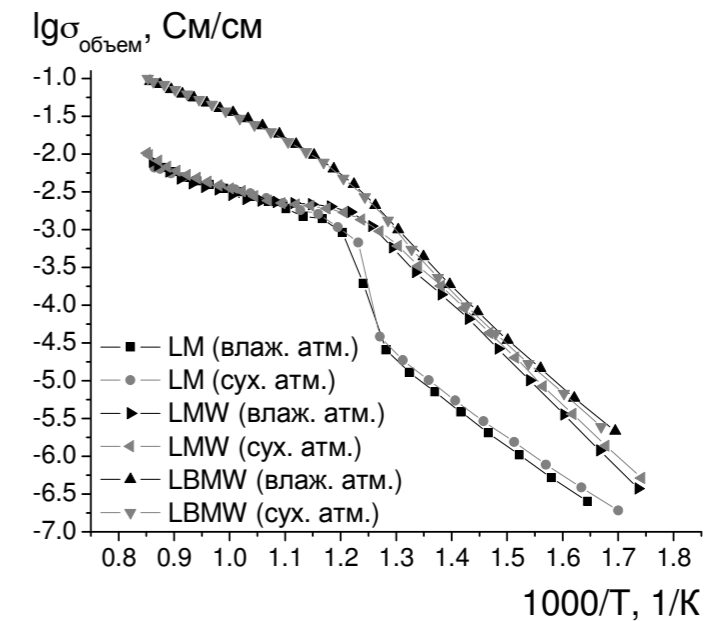


Рисунок 2. Температурные зависимости объемной проводимости фаз LAMOX при вариации влажности. «Влаж. атм.» - $P_{H_2O}=3 \times 10^{-2}$ атм; «Сух. атм.» - $P_{H_2O}=10^{-4}$ атм.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 4.2288.2017/4.6.

Список литературы

1. Goutenoire F., Isnard O., Retoux R., Lacorre P. // Chem. Mater. 2000. V. 12. P. 2575.
2. Marrero-Lopez D., Canales-Vazquez J., Zhou W., Irvine J.T.S., Nunez P. // J. Solid State Chem. 2006. V. 179. P. 278.

ПРОНИКНОВЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЁМНОГО РАСПЛАВА С УГЛЕРОДНЫМ КАТОДНЫМ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ГЛИНОЗЁМА В ЛАБОРАТОРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ

А.С.Першин*, Ю.П.Зайков, О.В.Чемезов, Н.И.Шуров, В.П.Батухтин, А.П.Храмов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: pershin_as@mail.ru

Известно, что углеродная подина испытывает разрушающее воздействие расплавов алюминия и электролита с первых часов работы электролизёра, наиболее ужесточён пусковой период работы, который и является практически предопределяющим срок его дальнейшей эксплуатации. В катодном узле проникновение расплава через угольную футеровку происходит наиболее интенсивно именно в начале эксплуатации электролизёров и продолжается в течение всего срока его службы.

Криолит-глинозёмный расплав интенсивно поступает в поверхностные слои огнеупорной кладки. Растворимость огнеупорных материалов и продуктов реакции с ними в расплаве определяет степень разрушения верхней части подины катода. Реакционные слои барьерных материалов в алюминиевых электролизёрах должны обеспечивать низкую скорость диффузии криолит-глинозёмного расплава, сохраняя форму и объём в пропитанном состоянии. Взаимодействие углеродной подины с расплавами электролита и алюминия, является основным разрушающим фактором в катодном устройстве электролизёра, приводящее к проникновению компонентов электролита в огнеупорную барьерную и изоляционную его части [1-3].

Электролит проникает в нижние слои катодного устройства по системе открытых пор. Деградация стекловидных прореагировавших слоёв идёт с образованием новых фаз, что приводит к поднятию подины и выходу электролизёра из строя. Таким образом, фильтрация электролита через поры углеродных подовых материалов является основным фактором, определяющим скорость деградации материалов катодного устройства и электролизёра в целом.

Исследование структуры и механизмов пропитки расплавом углеродных материалов с целью снижения проницаемости является важной технологической задачей в увеличении срока службы электролизёра, поэтому его эксплуатация в промышленных масштабах будет более продолжительной и продуктивной, если начать с укрупнённых, лабораторных полупромышленных испытаний, для более глубоких познаний и выявлений свойств и особенностей поведения катодных и футеровочных материалов на стойкость к воздействию расплава, для поэтапного изучения всех деструктивных явлений происходящих в высокотемпературной среде.

Таким образом, существует необходимость в создании лабораторного электролизёра с номинальной токовой нагрузкой до 100 А для испытаний новых электролитов, электродных материалов и защитных покрытий для них, поиска новых технических решений узлов и конструкций оснастки электролизёров [4].

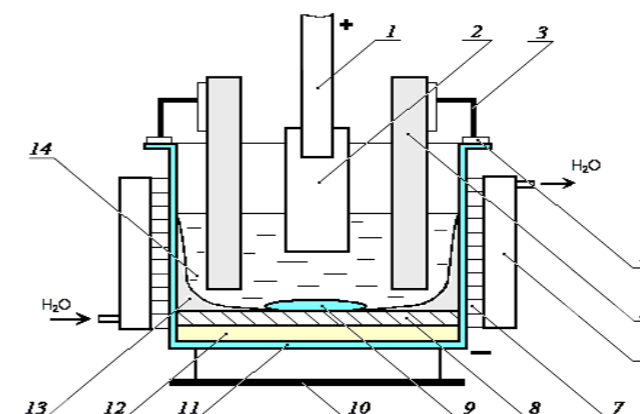


Рисунок 1. Схема электролизёра:

1 – стальной токоподвод к аноду; 2 – анод; 3 – крепление греющего электрода; 4 – изолятор; 5 – греющие электроды; 6 – "рубашка" охлаждения; 7 – рёбра "рубашки" охлаждения; 8 – подина из углеродного материала; 9 – алюминий; 10 – подставка электролизёра; 11 – корпус электролизёра; 12 – засыпка сухой барьерной смеси; 13 – гарниссаж; 14 – криолит-глинозёмный расплав.



Рисунок 2. Фотография лабораторного гарниссажного электролизёра

Список литературы

1. Шуров Н.И., Малков В.Б., Першин А.С., Вовкотруб Э.Г., Чемезов О.В., Храмов А.П., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2008. № 4. С. 29–43.
2. Першин А.С., Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Молчанова Н.Г., Плаксин С.В., Малков В.Б. // Расплавы. 2009. № 3. С. 36–44.
3. Шуров Н.И., Першин А.С., Плаксин С.В., Молчанова Н.Г., Москаленко Н.И., Зайков Ю.П. // Расплавы. 2011. № 2. С. 12–17.
4. Батухтин В.П., Зайков Ю.П., Першин А.С., Чемезов О.В., Шуров Н.И. // Расплавы. 2011. № 6. С. 3–10.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ЦИРКОНИЕМ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ KF-AlF₃ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

П.С. Першин^{1*}, А.А. Филатов^{1,2}, А.Ю. Николаев^{1,2}, А.В. Суздальцев¹, Ю.П. Зайков^{1,2}
¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г.Екатеринбург, Россия
²ФГАОУ ВПО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина», г.Екатеринбург, Россия
 *e-mail: paffka19@yandex.ru

Введение

Сплавы алюминия с цирконием (Al-Zr сплавы) представляются перспективными материалами для изготовления термостойких кабелей, использование которых позволит повысить надежность и экономическую эффективность работы электрических сетей. В частности, небольшая добавка циркония (0.2-0.4 масс. %) значительно повышает прочность, пластичность и температуру рекристаллизации алюминия, не снижая при этом его электропроводность [1-3].

Существующие способы получения Al-Zr сплавов [3] (механическое смешение, алюмотермическое восстановление) обладают рядом недостатков, среди которых использование дорогих реагентов (АВЧ, фтор-цирконаты), сложность в управлении свойствами получаемых сплавов, а также необходимость регенерации или частой замены солевого флюса. От этих недостатков можно избавиться, получая сплавы алюминия из соответствующих оксидов [4-6], в частности, путем электролитического разложения ZrO₂ и Al₂O₃ в оксидно-фторидных расплавах. Для определения параметров электролиза необходимы данные о кинетике разряда алюминия и циркония из этих расплавов.

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты исследования электрохимического поведения Zr методом циклической вольтамперометрии в расплаве KF-AlF₃, который был успешно использован для электролитического получения сплавов алюминия с кремнием и скандием.

Эксперимент

Электрохимические измерения провели в трехэлектродной ячейке на воздухе при температуре 750 °С. В качестве рабочего электрода был использован стеклоуглеродный стержень (СУ) площадью 0.934 см², а роль вспомогательного электрода выполнял графитовый тигель. В качестве электрода сравнения был выбран алюминиевый электрод [7]. Вольтамперограммы были получены при скоростях развертки от 0.01 до 0.5 В/с. Для измерений использовали PGSTAT AutoLab 302N с программным обеспечением NOVA 1.11 (Eco Chemie, Нидерланды). Исследуемый расплав был приготовлен из индивидуальных солей: фторид калия (KF) и фторид алюминия

(AlF₃) – марки «ХЧ», диоксид циркония ZrO₂ – марки «Ч» (все соли производства ОАО «Вектон»).

Результаты и обсуждение

Для установления механизма осаждения циркония сначала были получены вольтамперограммы в расплаве KF-AlF₃ с добавкой 1 мас. % Al₂O₃ (рисунок 1), на которых видно, что алюминий начинает разряжаться при потенциалах отрицательнее 0 В с появлением диффузионного пика в диапазоне потенциалов -0.1...-0.2 В. Дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия. При развертке потенциала в анодную сторону виден четкий пик растворения образовавшегося алюминия.

При введении ZrO₂ в расплав KF-AlF₃-Al₂O₃ на катодной ветви вольтамперограмм (рисунок 2) появляется дополнительный пик при потенциалах 0.13...0.17 В. Разряд циркония при более положительных потенциалах в сравнении с разрядом алюминия может быть вызван деполяризацией, связанной с образованием карбида циркония, поскольку напряжения разложения для ZrO₂ и Al₂O₃ сопоставимы (2.346 и 2.338 В при 750 °С [8]).

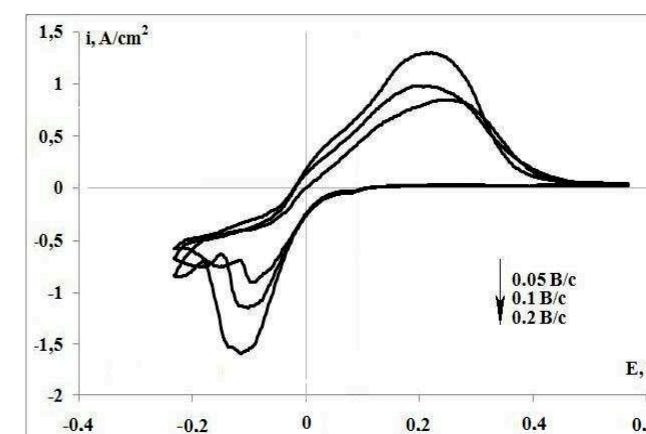


Рисунок 1. Вольтамперограммы на СУ в расплаве KF-AlF₃-Al₂O₃ при температуре 750 °С и скорости развертки потенциала 0.05-0.2 В/с.

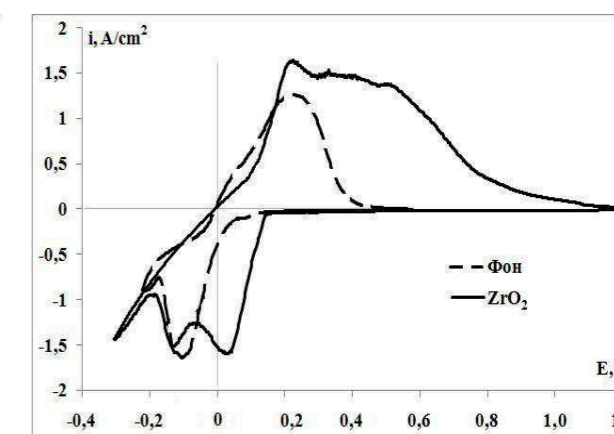


Рисунок 2. Вольтамперограммы на СУ в расплаве KF-AlF₃-ZrO₂ при температуре 750 °С и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

При развертке потенциала в анодную область наблюдаются несколько пиков, связанных с растворением алюминия, циркония и их соединений.

Для определения числа электронов при разряде цирконий-содержащих электроактивных ионов, а также для оценки коэффициента их диффузии были получены вольтамперограммы при разных скоростях развертки потенциала (Рисунок 3). Катодные плотности токов выделения циркония увеличиваются при увеличении скорости развертки потенциала. При этом потенциалы пиков смещаются незначительно. Это указывает на то, что процесс является квази-обратимым, и протекает преимущественно в условиях диффузии.

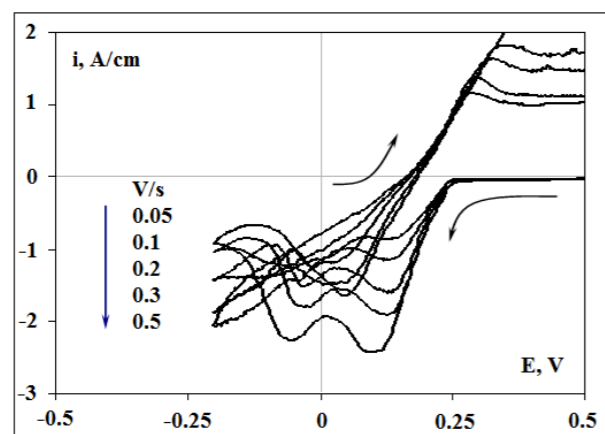


Рисунок 3. Вольтамперограммы на СУ в расплаве KF-AlF₃-ZrO₂ при скоростях развертки потенциала 0.05-0.5 В/с и температуре 750 °С.

Для численного подтверждения в таблице 1 сведены кинетические параметры исследуемого процесса в зависимости от скорости развертки потенциала. Там же приведены значения числа электронов, принимающих участие в электродном процессе.

Таблица 1. Кинетические параметры разряда циркония из расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ при температуре 750 °С.

V, В/с	$V^{1/2}$ (В/с) ^{1/2}	ln (V)	i_p , А/см ²	E_p , В	$E_{p/2}$, В	n
0.05	0.224	-3.00	-0.84	0.137	0.185	4.04
0.1	0.316	-2.30	-1.12	0.132	0.181	3.96
0.2	0.447	-1.61	-1.71	0.130	0.179	3.96
0.3	0.548	-1.20	-1.90	0.130	0.178	4.04
0.5	0.707	-0.69	-2.60	0.105	0.155	3.88

Расчет числа электронов (n), принимающих участие в катодном процессе, произвели по уравнению:

$$\frac{E_p}{z} - E_p = 2.2 \cdot \frac{RT}{nF} \quad (1)$$

где $E_{p/2}$ и E_p – потенциалы полу-пика и пика, В [9].

Как видно, число электронов для всех скоростей близко к 4, что подтверждает соответствие пика разряда циркония.

На рисунке 4 представлена зависимость $i_p - V^{1/2}$, ход которой подтверждает преимущественно диффузионную природу процесса выделения циркония. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях эксперимента процесс восстановления цирконийсодержащих ионов из расплава KF-AlF₃-ZrO₂ является квази-братимым и преимущественно контролируется диффузией в интервале исследованных скоростей развертки потенциала.

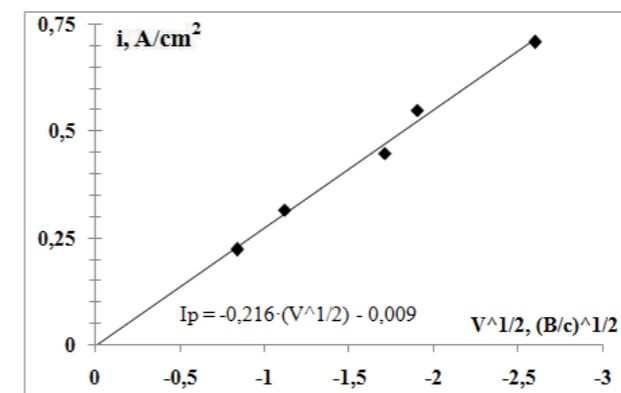


Рисунок 4. Зависимость тока пика выделения циркония от квадратного корня скорости развертки в расплаве KF-AlF₃-ZrO₂ при температуре 750° С.

Список литературы

1. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия, 1988.
2. Shtefanyuk Yu.M., Mann V.Kh., Pingin V.V., Vinogradov D.A., Zaikov Yu.P., Tkacheva O.Yu., Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V. // Light Metals. 2015. P.589–593.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М: МИСиС, 2002.
4. Першин П.С., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. // Бутлеровские сообщения. 2015. Т.43(9). С.116-120.
5. Ларионов А.В., Чумарев В.М., Удоева Л.Ю., Таранов Д.В., Вохменцев С.А. // Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49(1). С.43-49.
6. Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu. P. // Journal of Electrochemical Society. 2016. V.163(5). D167-D170.
7. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // Rus. Journal of Electrochem. 2012. Vol.48(12). P.1153-1159.
8. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High Temperature Technology. 1st ed. Academic Press NY, 1980.
9. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М: Мир, 1974.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ – LiPO_3

С.В. Першина*, Е.А. Ильина, Б.Д. Антонов, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: svpershina_86@mail.ru

Полностью твердофазные высокочастотные литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными ЛИА: отсутствием просачивания электролита и, как следствие, повышенной безопасностью, работоспособностью при высоких температурах и в широком интервале температур [1]. Одним из ключевых аспектов для работоспособности твердофазной ячейки является высокая ионная проводимость твердого электролита (ТЭ) порядка $10^{-4} - 10^{-3}$ См/см при 25 °С. Перспективным ТЭ является оксидный проводник $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), поскольку имеет сравнительно высокую ионную проводимость, электрохимическую стабильность и лучшую химическую совместимость с электродными материалами по сравнению с другими перспективными ТЭ – $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ и $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ [2]. Известно, что соединение LLZ имеет две модификации – тетрагональную (t-LLZ) и кубическую (c-LLZ). LLZ характеризуется плохой прессуемостью керамических порошков. Это приводит к низкой плотности керамического изделия, и, как следствие, высокому общему сопротивлению.

Повысить плотность, механическую прочность и электропроводность керамических проводников можно несколькими способами: во-первых, путем введения спекающих добавок, например, литиевой соли (Li_3PO_4 , LiVO_2 , Li_3VO_3) [3], во-вторых, благодаря получению стеклокерамики (закристаллизованное стекло) [4-5] и, в-третьих, с помощью получения стеклокерамических композитов (керамика + стекло) [6]. Последнее направление, где в качестве одного из компонентов используется стекло, менее исследовано, поэтому стеклокерамические композиты интересны как с научной, так и практической точек зрения. Цель настоящей работы заключается в установлении влияния стеклообразной добавки LiPO_3 на проводимость и пористость тетрагонального и кубического LLZ. Выбор метафосфатного стекла обусловлен его более низкой температурой стеклования по сравнению с кремнийсодержащими стеклами, что позволяет существенно снизить температуру получения композитов.

Керамические порошки t-LLZ и c-LLZ синтезировали цитрат-нитратным методом, стеклообразную добавку LiPO_3 – методом закаливания расплава между стальными пластинами. Композиционные электролиты t-LLZ / x LiPO_3 и c-LLZ / x LiPO_3 ($x = 0 - 7$ масс.%) получены прессованием с последующим отжигом при 1200 и 1150 °С, соответственно. При данных температурах спекания образцы были однофазными и имели наибольшую плотность и общую проводимость. На рисунке 1 представлены порошковые рентгенограммы синтезированных композиционных твердых электролитов.

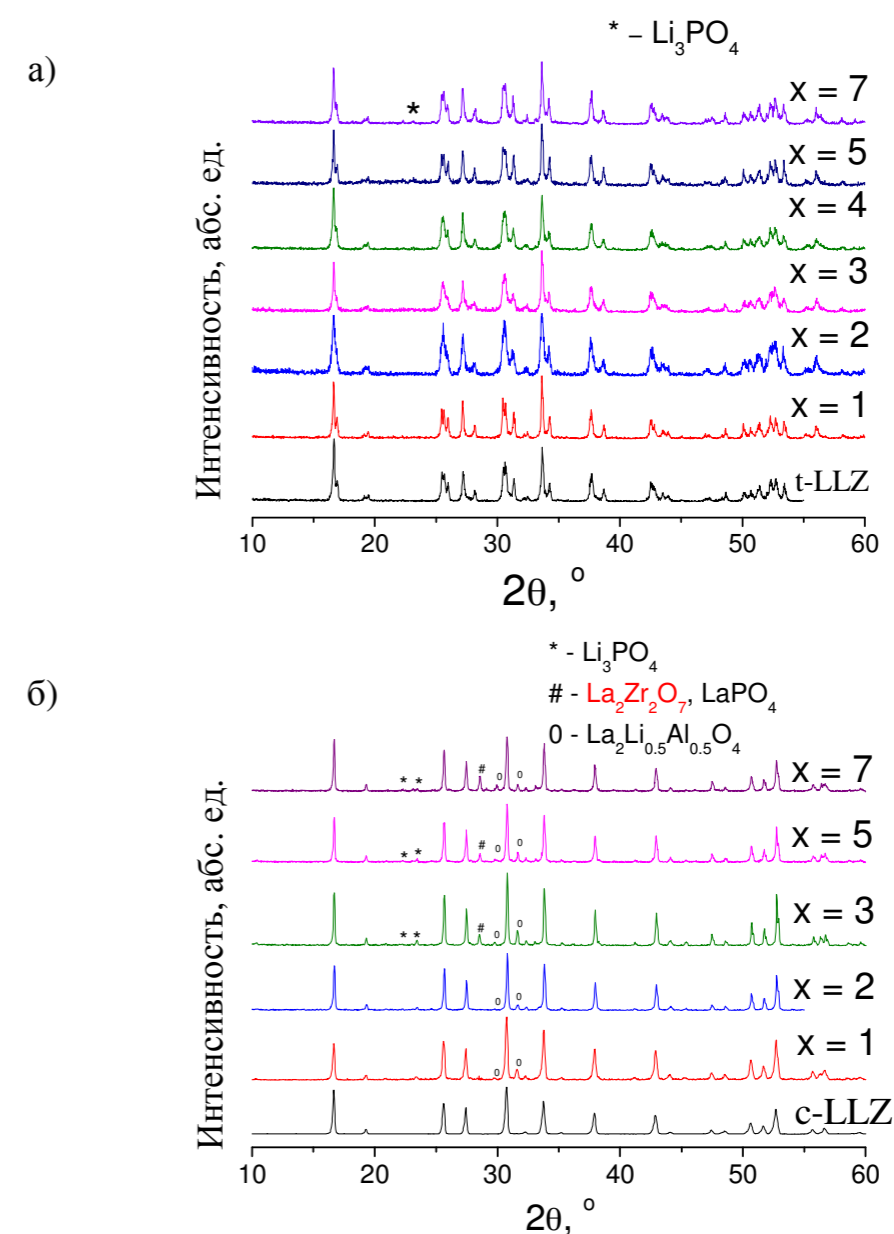


Рисунок 1. Дифрактограммы композиционных электролитов t-LLZ / x масс.% LiPO_3 , отожженных при 1200 °С (а) и композитов c-LLZ / x масс.% LiPO_3 , отожженных при 1150 °С (б).

Микроструктура композитов была изучена растровой электронной микроскопией; термические свойства – с привлечением дифференциальной сканирующей калориметрии. Было показано, что плотность композитов на основе t-LLZ увеличивается с ростом доли вводимой добавки в результате склеивания зерен стеклом во время термообработки.

Транспортные свойства электролитов исследованы с помощью импедансной спектроскопии. Установлено, что общая электропроводность композитов на основе t-LLZ повышается с $4,6 \cdot 10^{-7}$ ($x = 0$) до $2,5 \cdot 10^{-6}$ См/см ($x = 5$ %) при 25 °С, рисунок 2. Несмотря на максимальную плотность состава при $x = 7$, его проводимость меньше по сравнению с другими составами. Снижение проводимости вызвано уменьшением подвижности ионов Li^+ на границе зерен

из-за появления низкопроводящей фазы Li_3PO_4 , что установлено с помощью рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР). Ионная проводимость композитов на основе *c*-LLZ первоначально увеличивается, а затем уменьшается с ростом доли добавки LiPO_3 , достигая максимального значения $1,1 \cdot 10^{-4}$ См/см ($x = 1$ масс.%) при 25 °С, рисунок 2. Согласно данным КР, при $x = 1$ добавка находится в стеклообразном состоянии и облегчает ионный транспорт, а при $x > 1$ кристаллизуется низкопроводящая фаза метафосфата лития.

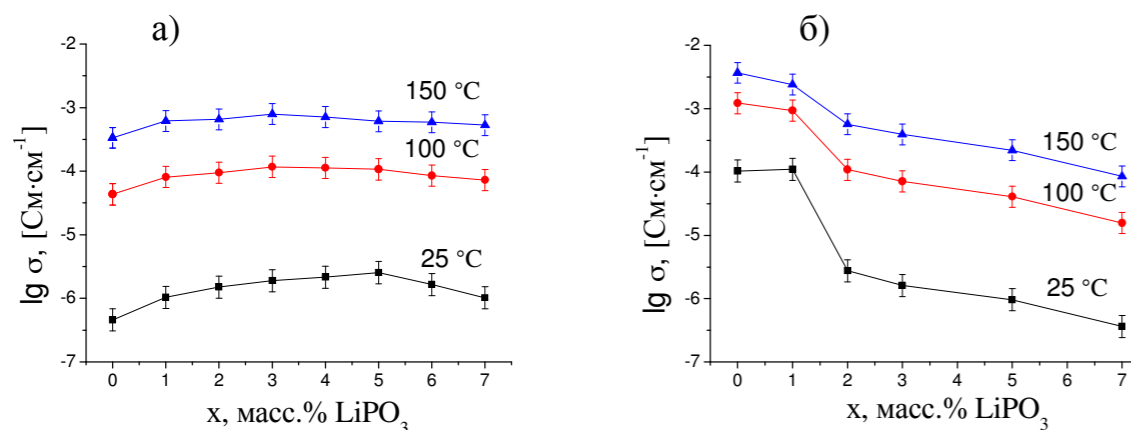


Рисунок 2. Концентрационные зависимости электропроводности композитов *t*-LLZ / x масс.% LiPO_3 (а) и *c*-LLZ / x масс.% LiPO_3 (б) при 25, 100 и 150 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-00354 мол_а.

Список литературы

1. Oudenhoven J.F.M., Baggetto L., Notten P.H.L. // *Adv. Energy Mater.* 2011. V. 1. P. 10–33.
2. Zhu Y., Hea X., Mo Y. // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. P. 3253–3266.
3. Takano R., Tadanaga K., Hayashi A., Tatsumisago M. // *Solid State Ionics.* 2014. V. 255, P. 104–107.
4. Fu J. // *Solid State Ionics.* 1997. V. 96. P. 195–200.
5. Thokchom J.S., Kumar B. // *Solid State Ionics.* 2006. V. 177. P. 727–732.
6. Tang Y., Zhang Q., Luo Z., Liu P., Lu A. // *Materials Letters.* 2017. V. 193. P. 251–254.

СТЕКЛООБРАЗНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

С.В. Першина*, А.А. Расковалов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: svpershina_86@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы находят повсеместное применение от портативной электроники до крупномасштабного приложения, в том числе и электротранспорта. Они обладают наибольшей удельной энергоемкостью по сравнению с другими типами источников тока, в частности никель-кадмиевыми, никель-металлогидридными аккумуляторами [1].

Коммерческие литий-ионные аккумуляторы выпускают с жидким электролитом и в процессе работы могут происходить процессы дендритообразования и газовыделения. В результате аккумулятор выходит из строя, а также возможен его взрыв, поэтому перспективны полностью твердофазные литий-ионные аккумуляторы (ASB) с твердым электролитом. Однако твердые электролиты с высокой ионной проводимостью термодинамически нестабильны по отношению к материалу анода – металлическому литию, поэтому предпринимаются попытки его замены на менее агрессивные материалы. В последнее время в качестве анодных материалов активно рассматриваются различные неуглеродные материалы от микро- до наносостояния с высокой емкостью, в частности системы на основе элементов IVA группы: Si (4200 мА·ч/г), Ge (1384 мА·ч/г) и Sn (994 мА·ч/г) [2]. Однако при внедрении лития в перечисленные аноды происходят значительные объемные изменения, приводящие к отслаиванию анода от токового коллектора и падению рабочих характеристик аккумулятора. Известно, что стеклообразное состояние характеризуется «свободным объемом» вследствие разупорядоченной структуры, и при внедрении лития в стеклообразный анод объемные изменения могут быть значительно менее выражены. Также аморфные электродные материалы в отличие от кристаллических аналогов обладают большей стабильностью во время заряд-разрядных циклов [3]. Анодные материалы должны обладать высокой электронной проводимостью, которую имеют стекла на основе оксидов переходных металлов. Наибольшая проводимость достигается в системах с высоким содержанием MoO_3 и WO_3 . Выбор стеклообразователей для таких стекол ограничен из-за несовместимости структурных единиц. Так, композиции на основе WO_3 образуют расплав с P_2O_5 и TeO_2 , а с SiO_2 , V_2O_5 , GeO_2 не плавятся на воздухе [4].

В данной работе исследована стеклообразующая способность, термические и транспортные свойства анодных стекол в системе $\text{WO}_3\text{--P}_2\text{O}_5$. Стекла $x\text{WO}_3\text{--}(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$ при $x = 75\text{...}82$ мол.% получали методом закаливания расплава на воздухе, используя исходные реагенты $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и WO_3 , которые смешивали в соответствующих пропорциях, затем шихту отжигали при 500 °С в течение 2 ч и плавил на воздухе в Pt тигле при 1200 – 1250 °С в течение 2 – 3 ч в

зависимости от состава. После этого расплав выливали на стальные пластины. В результате получали плоскопараллельные пластины, которые отжигали в течение 1 ч при температуре на 40 °С ниже температуры стеклования (T_g), определенной с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Критерием оценки аморфного состояния полученных образцов служили данные рентгенофазового анализа (РФА), выполненного на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V, Cu K α -излучение в интервале углов рассеяния 2θ от 15 до 60°. На рисунке 1 представлены некоторые порошковые рентгенограммы полученных образцов. Согласно РФА, разупорядоченную структуру имеют составы при $75 \leq x \leq 82$ мол.%. Установлено, что составы с более высоким содержанием оксида вольфрама не стеклуются.

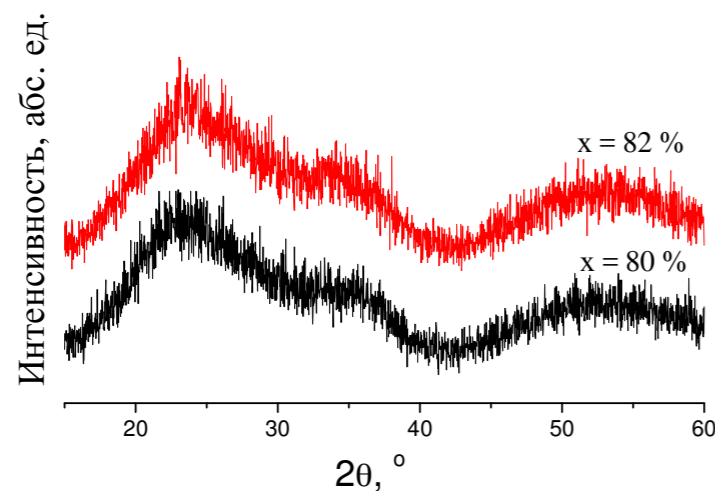


Рисунок 1. Дифрактограммы стекол $x\text{WO}_3-(100-x)\text{P}_2\text{O}_5$.

Термические свойства стекол изучены с помощью комплексного термического анализа (STA), объединяющего методы DSC и термогравиметрии (TG). Съемку осуществляли на термическом анализаторе STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия) в Pt тиглях со скоростью 10 °С/мин. в температурном диапазоне 35–1000 °С в атмосфере аргона. У стекла $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ T_g составляет 685 °С, температура кристаллизации (T_c) – 768 °С; термическая стабильность, вычисленная по разнице температур ($T_c - T_g$), равна 83 °С.

Транспортные свойства образцов изучены методом импедансной спектроскопии. Для измерения электропроводности на переменном токе в качестве электродов на торцевую поверхность образцов наносили Ga-Ag пасту (либо напыляли Pt). Измерения проводили в двухэлектродной ячейке с серебряными токоотводами в диапазоне частот 0.025 – 1000 кГц на измерителе иммитанса E7-25 (Беларусь) в температурном диапазоне 25 – 320 °С. На рисунке 2 представлены температурные зависимости электропроводности состава $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$. При температуре плавления 1200 °С часть WO_3 не

растворилась, при этом получился композит заданного номинального состава, у которого более низкие значения проводимости по сравнению с аналогичными по составу стеклами, полученными при 1250 °С. Установлено, что наибольшее значение электронной проводимости достигается у стекла состава $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$ и составляет $8,1 \cdot 10^{-7}$ См/см при 25 °С.

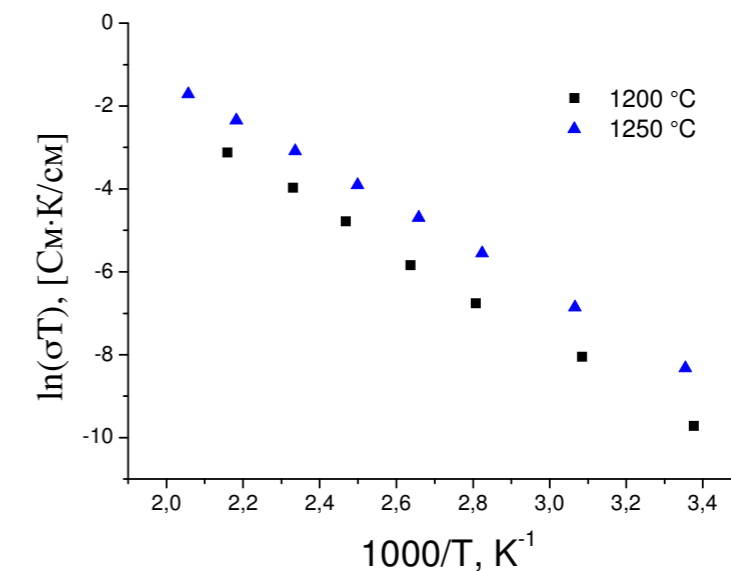


Рисунок 2. Температурные зависимости электропроводности композитов и стекла номинального состава $80\text{WO}_3-20\text{P}_2\text{O}_5$, полученных при различных температурах синтеза.

Список литературы

1. Iqbal M. Z., Wang F., Zhao H., Rafique M.Y., Wang J., Li Q. // Scripta Materialia. 2012. V. 67. P. 665–668.
2. Hu Z., Zhang S., Zhang C., Cui G. // Coordination Chemistry Reviews. 2016. V. 326. P. 34–85.
3. Levy M., Souquet J.L. // Materials Chemistry and Physics. 1989. V. 23. P. 171–188.
4. Caley R.H., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc. 1970. V. 53. P. 254–257.

СТАТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

К.Г. Пешкина*, Н.К. Ткачев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kspeshkina@mail.ru

Идея комплексообразования в солевых расплавах высказывалась более полувека назад [1-3]. Недавно исполнилось 50 лет со дня выхода в свет работы [4], в которой была предложена модель автокомплексного строения расплавленных галогенидов. Анализируя спектральные, термодинамические и транспортные свойства солевых расплавов, М.В. Смирнов и его последователи [5-7] пришли к заключению, что многие особенности в температурных и концентрационных зависимостях указанных свойств могут быть поняты, если предположить существование анионных комплексов $(MX_n)^{m-}$. Эти идеи сыграли большую роль в понимании строения расплавленных солей и обусловили значительный прогресс в изучении физико-химических свойств. За прошедшие полвека школой М.В. Смирнова был накоплен и интерпретирован огромный экспериментальный материал по физико-химическим свойствам расплавленных галогенидов щелочных щелочно-земельных и редко-земельных материалов, а также их разнообразных смесей. Аналогичные представления при анализе спектров ЭПР солевых расплавов высказывались в 70-е годы украинскими авторами [8]. Однако в теоретическом отношении автокомплексная модель (или в общем случае модель комплексообразования солевых расплавов) до сих пор разработана недостаточно. В основном обсуждалась и рассчитывалась внутренняя энергия автокомплексов, которая сопоставлялась затем со стандартной энтальпией расплава. Такой подход позволял качественно проследить изменения калорических свойств при переходе от одной соли к другой, в рядах галогенидов щелочных, щелочноземельных металлов и т.д. [9]. Важно подчеркнуть, что химическое равновесие по отношению к автокомплексам было сдвинуто вправо и, таким образом концентрация автокомплексов была максимально возможной. В результате Смирнов и его последователи не ставили вопрос о расчёте концентрации автокомплексов в солевом расплаве.

В циклах работ Akdeniz, Tosi et al. [10-12] проблема комплексообразования в бинарных жидких смесях солей многовалентных металлов с галогенидами щелочных металлов (ГЦМ) получила статистико-термодинамическое развитие. Например, для бинарных солевых систем хлорида кальция с ГЦМ [10] предполагалось существование тетраэдрического комплекса $(CaCl_4)^{2-}$, находящегося в химическом равновесии со свободными катионами кальция и анионами хлора. Комплекс в целом характеризовался радиусом описанной вокруг тетраэдра сферы, а статистико-механическая часть задачи была сведена к модели заряженных твердых сфер с различающимися диаметрами. Авторы получили закон действующих масс и рассчитали концентрацию комплекса в

расплаве. Такой расчет, правда, не включал оценки различных вкладов в свободную энергию автокомплекса, связанные с его внутренними степенями свободы (колебательный и вращательный), которыми пренебрегалось. Считалось, что основной вклад в величину константы равновесия вносит энергия диссоциации, определяемая кулоновским взаимодействием. Важно, что указанные авторы обратили внимание на необходимость учета электростатических взаимодействий всех ионов (простых и комплексных) в солевом расплаве для расчета химического равновесия.

Цель наших работ проанализировать термодинамику комплексообразования в галогенидных расплавах двухвалентных металлов на базе статистико-механической модели заряженных твердых сфер), которая берет во внимание эффекты изменения объема при сдвиге химического равновесия во время диссоциации сложных комплексных анионов. На качественном уровне рассмотрен также вопрос о влиянии перекрытия атомов внутри комплекса на положение химического равновесия.

Во-первых, в докладе будут представлены результаты теоретических расчетов диссоциационных равновесий в солевых расплавах с использованием приближения Дебая-Хюккеля с модификацией ван-дер-ваальсовского типа для эффектов исключенного объема $DH+VdW$ [13,14]. Эта упрощенная модель для учета электростатических взаимодействий и конечных размеров ионов является отправной точкой для данной проблемы и проливает свет на механизм самопроизвольного (в термодинамическом смысле) возникновения заряженных комплексных группировок [16]. Во-вторых, будут проанализированы следствия учета эффектов дискретного характера ионной атмосферы с помощью среднесферического (MSA) приближения статистической теории для диссоциационных равновесий анионных комплексов типа $(MX_n)^{m-}$ в галогенидных расплавах двух- и трехвалентных металлов. И в том и в другом случае ядром задачи является полная система уравнений равновесия: закона действующих масс и уравнения состояния, которая позволяет самосогласованно рассчитать и равновесную концентрацию автокомплексов и плотность расплава. В случае MSA описания необходимо добавить еще одно уравнение для нахождения Блюмовской длины. На примере простейшей аппроксимация диаметра комплекса как утроенного диаметра простых ионов показывает, что это приводит к существенному завышению эффектов изменения объема при рассмотрении диссоциации. Учет перекрытия атомов внутри автокомплекса позволяет описать более плавное изменение объема с температурой.

Если провести расчет концентрации и плотности, подставляя новый диаметр для автокомплексов типа $(MX_4)^{2-}$, то можно увидеть, что характерная область существования комплексов смещается в сторону более высоких температур (рисунок а) Это легко объяснить тем, что энергия диссоциации, вычисленная в модели кристаллического поля с новым межцентровым расстоянием возросла. Это привело к смещению температурного интервала стабильности комплекса в область более высоких температур.

Из рисунок б видно, что при более точном учете геометрии рассматриваемых комплексов аномалия на кривой плотности исчезает. Максимум на кривой 1 (рисунок б) трансформируется в монотонное уменьшение плотности с ростом температуры. Видно, что уменьшение радиуса комплекса закономерно приводит к росту значения плотности при равной температуре. Более точный учет размера автокомплексов приводит к уплотнению системы. Действительно, размер автокомплексных частиц уменьшился, а значит они занимают меньший объем.

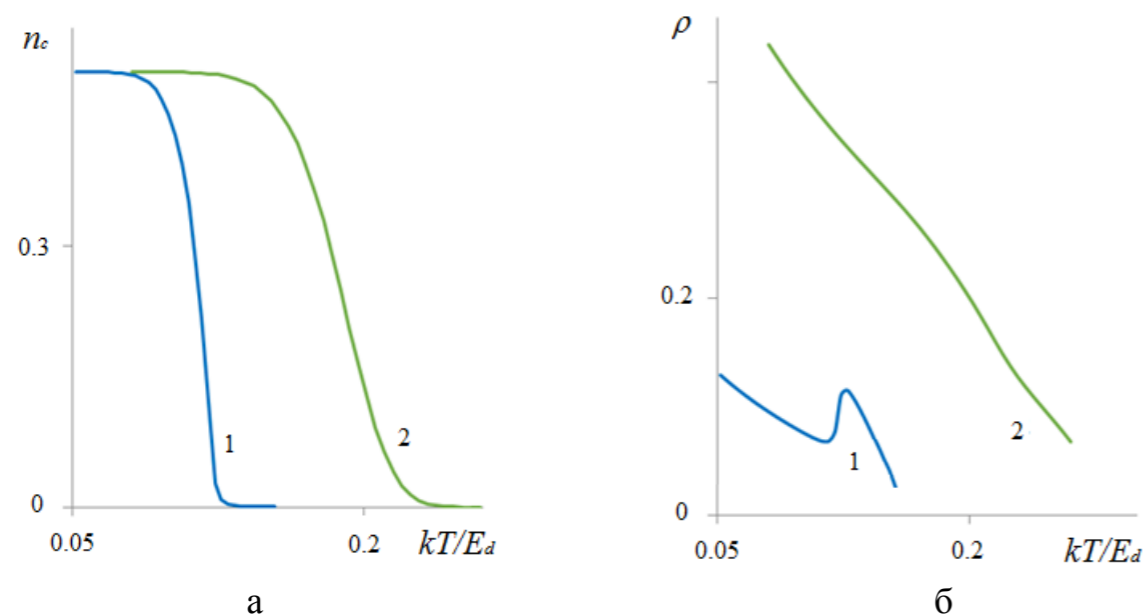


Рисунок. Рассчитанные температурные зависимости концентрации комплексов типа $(MX_4)^{2-}$ (а) и рассчитанные температурные зависимости плотности расплава типа MX_2 (б) в приближении ближайших соседей: 1 - без учета и 2 – с учетом перекрытия сферических атомов внутри комплекса.

Вторая часть доклада посвящена обобщению развитой модели на случай бинарных расплавов галогенидов многовалентных металлов с галогенидами щелочных металлов. Приводятся примеры кривых концентраций комплексов от состава указанных бинарных расплавов, термодинамические характеристики.

В заключение обсуждаются проблемы и перспективы описания реальных солевых расплавов, содержащие двух- и трех- валентные катионы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-03-01588).

Список литературы

1. Inman D., Bockris J.O'M. // Trans. Faraday Soc. 1961. V.57. P. 2308-2313.
2. Inman D., Regan I., Girling B. // J. Chem. Soc. 1964. P. 348-352.
3. Barton J. L., Bloom H. // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 1792-1798.
4. Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П. // Электрохимия. 1966. Т.2. № 11. С. 1240-1248.
5. Шабанов О.М. // Расплавы. 2006. №2. С. 30-38.

6. Кириллов С.А. // Электрохимия. 2007. Т.43. № 8. С. 949-956.
7. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. // Расплавы. 1987. Т.1. №1. С.64-74.
8. Волков С.В., Наумов В.С., Буряк Н.И. // Укр.хим. журнал. 1979. Т. 45. № 10. С. 923-926.
9. Минченко В.И., Степанов В.П. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
10. Akdeniz Z., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1987. V. 17. P. 91-96.
11. Akdeniz Z., Dalgıç S., Erbölükbas A., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1989. V. 19. P. 107-111.
12. Akdeniz Z., Tosi M.P. // Phys. Chem. Liq. 1990. V. 21. P. 127-136.
13. Ткачев Н. К., Фишман А. Я. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т.32. №13. С. 60-67.
14. Пешкина К.Г., Ткачев Н. К., Фишман А. Я. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.36. №11. С.67-72.
15. Пешкина К.Г., Ткачев Н.К. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 9. С. 1291-1299.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.М. Пикалов^{1*}, Е.Ю. Пикалова^{2,3}, Е.А. Филонова³

¹Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: s.pikalov@mail.ru

Объектом исследования в данной работе являются слоистые никелаты лантаноидов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La},$), которые в последние годы находятся под пристальным вниманием научного сообщества в связи с возможностью их потенциального применения в качестве кислородного электрода в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Высокая электрохимическая активность данных материалов связана с высокими значениями ионной проводимости материалов наряду с электронной и значениями коэффициентов диффузии кислорода и поверхностного обмена одного порядка с кобальтитами лантана, что обусловлено присутствием подвижного сверх-стехиометрического кислорода δ в их структуре [1, 2].

Согласно [1] содержание сверх-стехиометрического кислорода δ в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ определяется природой катиона Ln и уменьшается с увеличением его радиуса в ряду $\text{Nd}(0.22) > \text{Pr}(0.21) > \text{La}(0.13)$. С другой стороны, основываясь на анализе литературных данных, нужно отметить, что получить никелат неодима с высоким содержанием кислорода довольно затруднительно. По данным работ [3-5] при отжиге образца $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ в атмосфере с высоким парциальным давлением кислорода ($P_{\text{O}_2} = 1$ атм) достигается $\delta = 0.20$, тогда как для никелита празеодима $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ может быть достигнуто значение $\delta = 0.22$. Более высокое значение δ для $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ чем для $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ можно отнести к изменению валентности не только никеля, но также празеодима [6].

Анализируя изменения параметров элементарной ячейки сложного оксида, можно качественно оценить изменение содержания кислорода, входящего в структуру никелита и определяемого условиями синтеза, а также изменяющегося при нагревании материала. Так, согласно [3, 4], в $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ по мере уменьшения содержания кислорода имеет место уменьшение параметра c : для $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.16}$ с параметрами решетки $a = 5.3775(6)$, $b = 5.441(1)$, $c = 12.355(1)$ Å ($Fmmm$) и для $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.12}$ с параметрами решетки $a = 5.6417(3)$, $b = 5.4283(2)$, $c = 12.2106(4)$ Å ($Bmab$). При этом фазовые переходы при уменьшении δ происходят постепенно, через промежуточные области сосуществования фаз [7].

С другой стороны, согласно нашим экспериментальным данным, анизотропное увеличение параметра решетки для $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) в области средних температур нагрева (300 – 400°C) зависит скорее не только от δ , но и условия получения исходного материала, наличия дефектов и остаточных фаз. Так, например, для $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ чаще всего наблюдается либо

орторомбическая $Bmab$, реже $Fmmm$, либо тетрагональная I пространственная группа.

Для получения однофазных материалов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) для исследований в данной работе была применена разработанная полухимическая технология. Исследования $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ проводили методом высокотемпературного РФА на воздухе (аппарат ДРОН-2.0 с высокотемпературной камерой с платиновым нагревателем), скорость сканирования 1°/мин, с шагом 0.02, тип анода Cu (30kV, 30mA, $\lambda=1.54059$ Å).

При комнатной температуре структура $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ описывается в рамках орторомбической сингонии с пространственной группой $Fmmm$ (таблица). С повышением температуры наблюдается рост параметров элементарной ячейки и ее объема. В области 560°C имеет место структурный переход от орторомбической к тетрагональной сингонии с ярко выраженным переходом дуплетов (020) и (200) в синглет (рисунок 1). Такой переход $Fmmm \rightarrow I4/mmm$ в $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдали в ряде работ [4, 8] при $\delta \leq 0.08$.

Так же можно заметить появление дуплета на рефлексе, соответствующем углу 66° в области температур 300 – 500°C (пики, соответствующие плоскостям с индексами Миллера (315) и (226)). Его появление может быть обусловлено как возникновением напряжения в слое каменной соли за счет увеличения длины связи Nd-O, так и из-за повышения валентности Ni^{2+} до Ni^{3+} за счет постепенного выхода избыточного δ кислорода из структуры никелата при нагревании. Возможно, что данная переходная область соответствует существованию двух фаз [8].

При нагревании $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ структурный переход из орторомбической ($Fmmm$) в тетрагональную структуру ($P42/nm$) был обнаружен при температуре 460°C. На рентгенограмме после перехода наблюдается слияние пиков, соответствующих плоскостям с индексами Миллера (020) и (200). Такое слияние пиков наблюдается и на более высоких углах – плоскости с индексами Миллера (204) и (024) при $2\theta = 44^\circ$, (206) и (026) при $2\theta = 55^\circ$ и (135) и (315) при $2\theta = 66^\circ$.

Таблица. Изменение параметров решетки Nd_2NiO_4 от температуры.

T, °C	a, Å	b, Å	c, Å	c/a	V, Å ³	$\Delta 2\theta$	
20	5.3753	5.4625	12.363	2.3	363.008	0.033	$Fmmm$
150	5.3914	5.4618	12.396	2.2992	365.023	0.069	$Fmmm$
270	5.3963	5.4682	12.4133	2.3004	365.958	0.047	$Fmmm$
350	5.3985	5.4773	12.4346	2.3034	367.68	0.039	$Fmmm$
430	5.4141	5.4723	12.4526	2.3	368.941	0.04	$Fmmm$
490	5.4183	5.475	12.472	2.3018	369.979	0.025	$Fmmm$
560	5.4531	5.4531	12.4804	2.2887	371.128	0.047	
560	3.8558		12.4796	3.2366	185.538	0.037	$I4/mmm$
650	3.8598		12.4975	3.2375	186.192	0.031	$I4/mmm$
700	3.861		12.5111	3.2404	186.503	0.046	$I4/mmm$

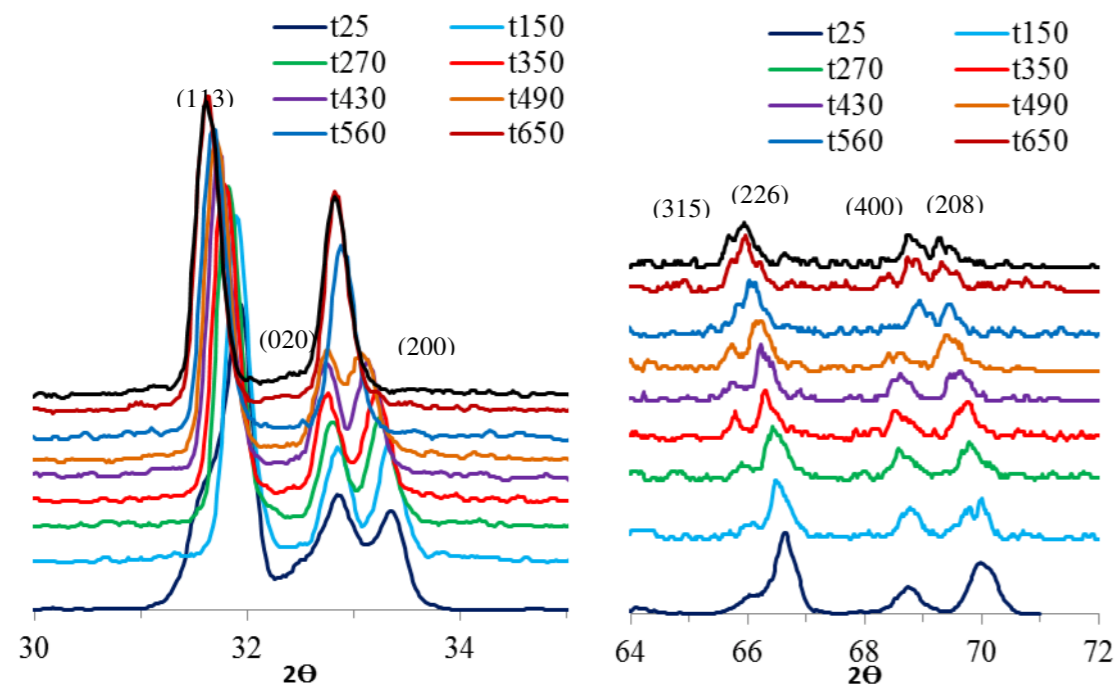


Рисунок 1. Дифрактограммы $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, полученные в интервале температур 25-700 °С.

В [9] также было отмечено увеличение симметрии структуры $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ при нагревании и переход из орторомбической ($Fmmm$) в тетрагональную структуру ($I4/mmm$) был зафиксирован при температуре 450 °С, далее при нагревании выше 600 °С авторы описывают структурный переход с понижением симметрии – в орторомбическую структуру с пространственной группой $Bmab$. Как упоминалось ранее, структурные переходы в слоистых никелатах коррелируют с содержанием сверх-стехиометрического кислорода. В [6] показано, что $Fmmm(2)$ симметрия присуща материалу с высокой степенью нестехиометрии ($\delta = 0.21 - 0.22$). В области до $\delta = 0.16$ наблюдается сосуществование двух близких симметрий $Fmmm(1)$ с параметрами решетки $a = 5.4830 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $b = 5.3891 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $c = 12.4202 \pm 0.0007 \text{ \AA}$ и $Fmmm(2)$ с параметрами решетки $a = 5.4587 \pm 0.0005 \text{ \AA}$, $b = 5.4008 \pm 0.0004 \text{ \AA}$, $c = 12.4387 \pm 0.0007 \text{ \AA}$, разделение которых и оценку соотношения возможно произвести только при анализе (200)-типа рефлексов высокоразрешающими РФА-методами. Следующая область с сосуществованием фаз $Fmmm(1)$ и $P42/nct$ наблюдается до $\delta = 0.060$. Третья область сосуществования фаз тетрагональной $P42/nct$ и орторомбической $Bmab$ ($Pccn$) до 0.020, причем при более высоких значениях дельта количество тетрагональной фазы превалирует. Фаза $Fmmm(2)$ наиболее нестехиометрическая и сосуществует на границе окислительной области с $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ и $\text{PrO}_{1.83}$.

При нагревании $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ переход $Fmmm \rightarrow I4/mmm$ наблюдается в интервале температур 400 – 420 °С и характеризуется незначительным сдвигом пиков рентгенограммы. При этом раздвоения пика, соответствующего плоскости с индексами Миллера (200), не наблюдается.

Таким образом, при увеличении радиуса допанта в $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ от неодима к лантану происходит снижение температуры высокотемпературного фазового перехода 500 → 460 → 420 °С. Интересно отметить, что положение перегиба на температурных зависимостях электропроводности $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (рисунок 2) коррелирует с температурой фазового перехода, что подтверждает взаимосвязь содержания междузельного кислорода и соотношения $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$, что, в конечном счете, определяет электрическое поведение данных систем.

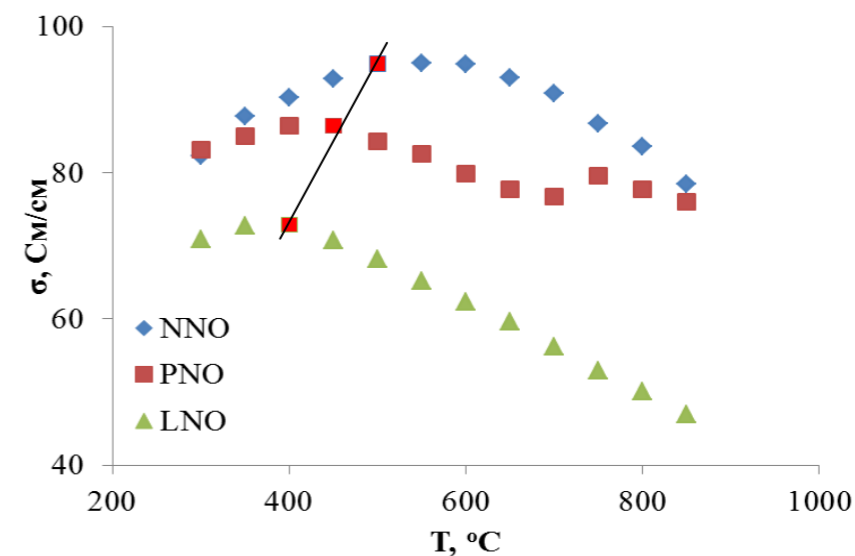


Рисунок 2. Электропроводность компактных образцов $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO), $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (PNO), $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO).

Список литературы

1. Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.C., Stevens Ph. // Solid State Ionics, 2005. V. 176. P. 2717–2725.
2. Skinner S.J., Kilner J.A. // Solid State Ionics 2000. V. 135. P. 709–712.
3. Liu G., Chen T.T., Wang J., Liu X.Q., Chen X.M. // J. Alloys. Compounds 2013. V.579. P. 502–506.
4. Bhavataju S., DiCarlo J.F., Scarfe D.P., Yazdi I., Jacobson A.J. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P.2172–2176.
5. Niwa E., Wakai K., Hori T., Nakamura T., Yashiro K., Mizusaki J., Hashimoto T. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 724–727.
6. Sullivan J.D., Buttrey D.J., Cox D.E., Hriljac J. // J. Solid State Chem. 1991. V. 94. P. 337–351.
7. Ishikawa K., Metoki K., Miyamoto H. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2096–2103.
8. Zaghrioui M., Giovannelli F., Poirot N., Brouri D., Laffez I. // J. Solid State Chem. 2004. V. 177. P. 3351–3358.
9. Sadykov V., Okhlupin Yu., Yermeev N., Vinokurov Z., Shmakov A., Belyaev V., Uvarov N., Mertens J. // Solid State Ionics 2014. V. 262. P. 914–922.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕФИЦИТНОГО СЛОИСТОГО НИКЕЛАТА НЕОДИМА, ДОПИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ

Е.Ю. Пикалова^{1,2*}, Н.М. Богданович¹, С.В. Плаксин¹

¹Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.pikalova@list.ru

Основным направлением современных исследований в технологии твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является оптимизация функционирования электродов в средне- и низкотемпературном интервале (600-700°C). В связи с этим привлекают внимание слоистые структуры Раддлесдена-Поппера первого порядка $A_{n+1}M_nO_{3n+1}$ ($n = 1$), в которых, за счет подвижного междоузельного кислорода, достигаются высокие значения ионной проводимости наряду с приемлемой электронной проводимостью и высокие значения коэффициентов диффузии кислорода D^* и поверхностного обмена k , что обеспечивает высокую электрохимическую активность электродов на их основе, в том числе и при низких температурах. Основной проблемой данных материалов является их довольно активное взаимодействие практически со всеми известными электролитами. В работах по $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($Ln = La, Pr$) нами было показано, что интенсивность взаимодействия с рядом электролитов удается снизить за счет допирования Ca^{2+} в позицию Ln^{3+} [1, 2]. Кроме того, известным методом снижения взаимодействия электродного материала с электролитом является создание дефицита в позиции редкоземельного элемента. В настоящей работе оба метода были применены для модификации $Nd_2NiO_{4+\delta}$. Выбор материала для исследования был обусловлен рядом его преимуществ, таких как наиболее низкое значение температурного коэффициента линейного расширения в ряду $Ln_2NiO_{4+\delta}$ ($\alpha = 12.7 \times 10^{-6} K^{-1}$), самое высокое значение кислородной сверхстехиометрии ($\delta = 0.17$ при 700°C) и высокие значения кинетических коэффициентов ($D^* = 4.6 \times 10^{-8} cm^2 s^{-1}$, $k = 3 \times 10^{-7} cm s^{-1}$ при 700°C) [3]. Исследования электрохимических свойств дефицитного слоистого никелата неодима допированного кальцием ($Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ проводили на двухслойных электродах с коллектором $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}NiO_{3-\delta}$ в контакте с $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$. Дизайн электродов был разработан нами ранее для слоистого никелата лантана, допированного кальцием [1, 4].

Для синтеза $Nd_2NiO_{4+\delta}$ и $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ ($x = 0 - 0.3$) была разработана лабораторная полухимическая технология. В качестве основного материала использовали высокодисперсный оксид неодима марки «НО-М» (предприятие «Вектрон», г. Санкт-Петербург) с высокой удельной поверхностью $19.6 m^2/g$ и азотнокислые соли никеля и кальция квалификации «чда» $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Оксид и азотнокислые соли перемешивали в этиловом спирте в барабанах планетарной мельницы «Санд» стальными шарами. Затем полученную однородную суспензию перегружали в термостойкий стеклянный

стакан, куда при непрерывном перемешивании добавляли избыточное количество водного раствора аммиака. При этом происходило осаждение гидроксида никеля и кальция на высокодисперсные частицы оксида неодима. После упаривания продукта и последующей окончательной сушки в сушильном шкафу предварительный синтез проводили при температуре 600°C с 2-х часовой изотермической выдержкой, а окончательный синтез в одну или две стадии с промежуточной активацией порошков в барабанах планетарной мельницы «Санд» при 1100°C (10 ч) и 1150°C (6 ч).

Фазовый состав синтезированных материалов исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием диффрактометра D/MAX-2200 RIGAKU Co Ltd. в интервале углов $20 \leq 2\theta \leq 90$ в $Cu/K\alpha$ -излучении при комнатной температуре. Для дефицитного состава характерно небольшое увеличение параметров решетки и объема ячейки по сравнению со стехиометрическим составом (таблица 1). Уменьшение параметров и объема элементарных ячеек с увеличением содержания кальция x может быть объяснено замещением ионов Ni^{2+}_{VI} ($r=0.69 \text{ \AA}$) на ионы Ni^{3+}_{VI} ($r=0.56_{LS}; 0.60_{HS} \text{ \AA}$, по Шеннону), указанная тенденция превалирует над тенденцией по возрастанию параметров и объема элементарных ячеек при замещении ионов неодима ($r Nd^{3+}_{XII}=1.27 \text{ \AA}$) на ионы кальция ($r Ca^{2+}_{XII}=1.34 \text{ \AA}$). Переход от орторомбической сингонии (O) к тетрагональной (T) наблюдается при $x=0.2$, что связано с уменьшением содержания сверхстехиометрического кислорода (таблица) [5].

Таблица. Параметры кристаллической решетки $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ ($x=0-0.3$) и $Nd_2NiO_{4+\delta}$.

Материал	$(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$				$Nd_2NiO_{4+\delta}$
	0.0	0.1	0.2	0.3	
Структура	O	O	T	T	O
Простр группа	<i>Fmmm</i>	<i>Fmmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fmmm</i>
<i>a</i> , Å	5.3770(6)	5.375(1)	3.8072(3)	3.8012(5)	5.3759(1)
<i>b</i> , Å	5.4596(9)	5.4311(2)	3.8072(3)	3.8012(5)	5.4596(1)
<i>c</i> , Å	12.378(2)	12.350(2)	12.333(1)	12.314(1)	12.3652(3)
<i>V</i> , Å ³	181.70(2)	180.27(2)	178.77(5)	177.93(2)	181.46(2)

Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии с помощью потенциостата SI 1260 и электрохимического интерфейса SI 1287 (Solartron Industries Inc.) в частотном диапазоне 0.01 Гц – 300 кГц при амплитуде возмущающего переменного напряжения 20 мВ. Регистрация каждого импедансного спектра завершалась измерением полного сопротивления электрохимической ячейки постоянному току. Поляризационное сопротивление рассчитывали по следующей формуле:

$$R_{\eta} = \frac{(R_{dc} - R_{hf})S}{2},$$

где R_{dc} – сопротивление ячейки, измеренное на постоянном токе; R_{hf} – высокочастотное сопротивление; S – площадь электрода. Погрешность определения удельного поляризационного сопротивления зависит, в основном, от точности определения сопротивления электролита из импедансных спектров и составляла примерно $\pm 3\%$.

На рисунке 1 представлена поляризационная проводимость двухслойных электродов с функциональным слоем $N_{1.95}NiO_{4+\delta}$ (NNOd), припеченным при различных температурах. В качестве коллектора во всех случаях использовался $LaNi_{0.6}Fe_{0.4}NiO_{3-\delta}+2\%CuO$, припеченный при $1050^\circ C$. Толщины функционального и коллекторного слоев после припекания составили 25 мкм и 55 мкм, соответственно. Оптимальная температура формирования функционального слоя электрода $1200^\circ C$. Для такого электрода наблюдается самая высокая поляризационная проводимость и низкая энергия активации, при этом контактная проводимость и ее энергия активации практически совпадают с таковыми для электролита. Следует отметить, что поляризационное сопротивление дефицитного состава ниже, чем у стехиометрического состава полученного при той же температуре припекания (0.45 и 0.61 Ом см² при $700^\circ C$). При этом электрод $Nd_2NiO_{4+\delta}$ (NNO), разработанный в данной работе, показывает более низкие значения поляризационного сопротивления, чем, например, электрод NNO в [6] (1.26 Ом см² при $700^\circ C$).

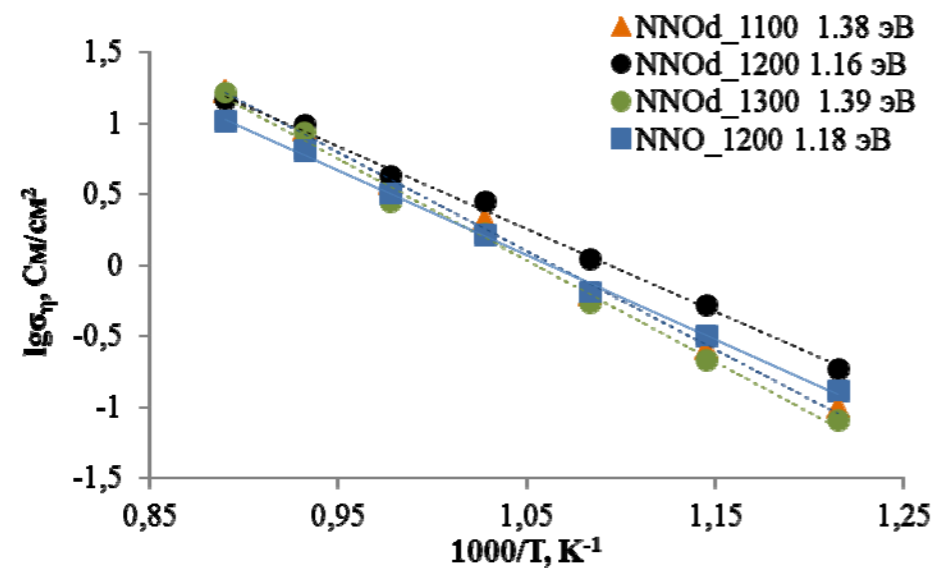


Рисунок 1. Влияние температуры припекания функционального слоя ($1100\text{--}1300^\circ C$) на поляризационные характеристики электродов.

Зависимость электрохимической активности от кальция электродов с функциональными слоями $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$ в данном интервале замещающего элемента носит экстремальный характер с минимумом поляризационной проводимости и максимумом энергии активации при $x = 0.1$ (рисунок 2), что весьма отличается от поведения электродов на основе никелита лантана, допированного кальцием, для которого наблюдалось заметное

уменьшение активности с ростом содержания кальция [1, 4]. В случае никелита неодима с повышением содержания кальция происходит улучшение активности электрода, и в результате, при $x = 0.3$, поляризационное сопротивление электрода достигает уровня недопированных образцов, а значение энергии активации снижается даже до более низкого значения ($R_\eta = 0.55$ Ом см², $E_{an} = 1.12$ эВ). Интересно отметить, что такая же тенденция наблюдается и для стехиометрических составов.

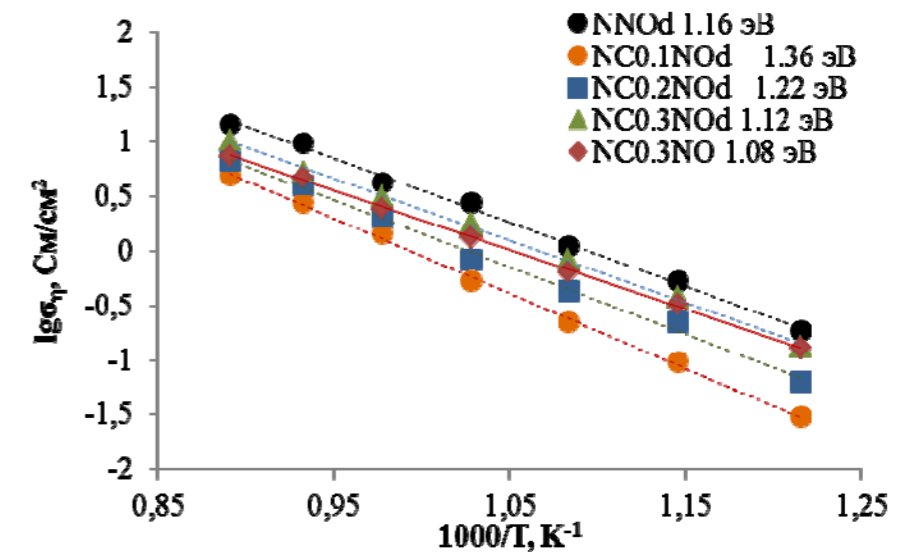


Рисунок 2. Влияние кальция на поляризационную проводимость электродов с функциональными слоями $(Nd_{2-x}Ca_x)_{0.975}NiO_{4+\delta}$, припеченными при $1200^\circ C$.

В качестве заключения хотелось бы отметить, что, согласно анализа структурных данных, допирование кальцием в интервале до $x=0.3$ позволяет перейти к более стабильной тетрагональной сингонии с пространственной группой $I4/mmm$, что способствует увеличению термической стабильности электрода и снижению его взаимодействия с электролитом. При этом электрохимическая активность электродов $(Nd_{1.7}Ca_{0.3})_{0.975}NiO_{4+\delta}$ и $Nd_{1.7}Ca_{0.3}NiO_{4+\delta}$ достигает уровня недопированных составов.

Список литературы

1. Pikalova E.Yu., Kolchugin A.A., Bogdanovich N.M., Bronin D.I. // Adv. Sci. Tech. 2014. V. 93. P. 25–30.
2. Pikalova E. Yu., Medvedev D. A., Khasanov A. F. // Phys. Solid State 2017. V. 59. P. 694–702.
3. Lalanne C., Prosperi G., Bassat J.-M., Mauvy F., Fourcade S., Stevens P., Zahid M., Diethelm S., Van herle J., Grenier J.-C. // J. Power Sources 2008. V. 185. P. 1218–1224.
4. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics 2016. V. 288. P. 48–53.
5. Takeda Y., Nishijima M., Imanishi N., Kanno R., Yamamoto O. // J. Solid State Chem. 1992. V. 96. P. 72–83.

СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ

Е.Ю. Пикалова^{1,2*}, Н.М. Богданович¹, В.А. Садыков^{3,4}, Е.М. Садовская^{3,4},

А.А. Кольчугин^{1,2}, С.М. Пикалов⁵, Е.А. Филонова², Н.Ф. Еремеев³

¹Институт Высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

⁴Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

⁵Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.pikalova@list.ru

Основной вклад в поляризационные потери при работе твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ), особенно при понижении рабочих температур устройства, вносит активационная катодная поляризация, связанная с восстановлением кислорода на катоде. В недавнем обзоре по известным на настоящее время перспективным катодным материалам было показано, что из никель- и медьсодержащих сложных оксидов наиболее перспективны для применения при средних температурах слоистые перовскитоподобные фазы, относящиеся к гомологическому ряду Раддлсдена-Поппера $\text{Ln}_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_4$ (Ln-катион РЗЭ) [1]. За счет внедрения блока LnO^+ со структурой каменной соли степень окисления переходного металла в данных соединениях меньше +3, что приводит к повышению устойчивости данных фаз по сравнению с перовскитами LnNiO_3 . Кроме того, данные материалы обладают высокими значениями коэффициентов диффузии кислорода и поверхностного обмена, сравнимыми с таковыми для лучших представителей МIEС (материалов со смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью), что обусловлено присутствием подвижного сверх-стехиометрического кислорода в их структуре [2].

Несмотря на имеющиеся преимущества, уровень электронной проводимости слоистых никелатов (при 700°C 60-80 См/см) недостаточен для эффективной работы электрода. Увеличение электронной составляющей их проводимости до требуемого значения возможно путем замещения редкоземельного элемента щелочноземельными металлами. Влияние допирования на электрохимические свойства неоднозначно. Для La-содержащих слоистых никелатов в большинстве случаев допирование приводит к снижению электрохимической активности электродов на их основе, как было показано в нашей работе [3], хотя некоторые авторы показывают совершенно противоположный эффект [4]; для Pr, Nd-содержащих электродов – к некоторому ее увеличению при определенных концентрациях допанта. Однако, допирование практически во всех случаях, а особенно в случае $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, позволяет решить проблему термической стабильности материалов и их взаимодействия с электролитом [5].

В данной работе рассматривается взаимосвязь структурных, транспортных и электрохимических свойств $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). Для синтеза была разработана лабораторная полухимическая технология с использованием в качестве исходных компонентов нитратов металлов или высокодисперсных оксидов. Методом РФА (Shimadzu XRD-7000 диффрактометр) с последующей обработкой по методу Ритвельда определены параметры решетки полученных твердых растворов. Содержание сверхстехиометрического кислорода проведено путем разложения материалов в смеси аргон-водород. Обнаружено, что с уменьшением радиуса РЗЭ, количество междоузельного кислорода, δ , увеличивается (таблица 1). Допирование кальцием значительно снижает δ , при этом, как и в случае недопированных составов, минимум наблюдается для La^{3+} . Полученные данные согласуются со структурными параметрами, где очевидно просматривается тенденция к увеличению коэффициента заселения позиций Осс. (Ln/Ca) при уменьшении радиуса допанта, и его уменьшению при допировании Ca^{2+} .

Таблица 1. Структурные параметры $\text{Ln}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$.

x	LNO	LCNO	PNO	PCNO	NNO	NCNO
a , [Å]	5.4581(2)	3.8288(1)	5.3923(2)	3.8057(1)	5.3759(1)	3.7992(1)
b , [Å]	5.4656(2)	3.8288(1)	5.4610(2)	3.8057(1)	5.4596(1)	3.7992(1)
c , [Å]	12.6755(4)	12.5984(2)	12.4441(5)	12.3947(3)	12.3652(3)	12.2927(2)
V , [Å ³]	378.13(3)	184.69(1)	366.45(2)	179.52(1)	362.92(1)	177.44(1)
Осс. (R/Ca)	2.08(1)	1.74(1)/ 0.34(1)	2.15(2)	1.78(1)/ 0.38(1)	2.18(1)	1.75(1)/ 0.35(1)
B_{overall} , [Å ²]	0.33(4)	0.42(4)	0.41(7)	1.10(4)	0.52(5)	0.68(1)
R_{Br}	4.13	2.91	3.41	3.45	2.92	2.59
R_f	2.42	2.41	2.09	2.63	1.79	2.01
δ	0.17(1)	0.01(1)	0.21(1)	0.04(1)	0.22(1)	0.05(1)

Подвижность кислорода в объеме и его реакционная способность на поверхности оксидов были изучены с помощью термопрограммированного изотопного обмена (ТПИО) с C^{18}O_2 в проточном реакторе. Для анализа состава газовой фазы использовался масс-спектрометр UGA-200 (Stanford Research Systems, США). Были проведены оценки коэффициентов самодиффузии кислорода D_O и его констант поверхностного обмена k_{ex} согласно процедуре, описанной в [6, 7].

Для недопированных образцов $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ изотопный гетерообмен кислорода начинается при ~ 200 °С. Допирование Ca^{2+} увеличивает эту температуру на $\sim 100 - 200$ °С. Для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ наблюдались два пика ТПИО, соответствующих двум типам кислорода. Значения коэффициента самодиффузии кислорода (D_O) и константы поверхностного обмена (k_{ex}) при 430 °С и эффективные энергии активации ($E_{a,D}$ and $E_{a,k}$), рассчитанные исходя из данных ТПИО, приведены для исследуемых образцов в таблице 2. При 700 °С, характерной рабочей температуре среднетемпературного ТОТЭ,

значения k_{ex} составляют $\sim 10^{-4}$ см/с для недопированных образцов и $\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\sim 10^{-5}$ см/с для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$, а $D_O - \sim 10^{-8}$ см²/с при 700 °С. Для $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ было обнаружено появление дополнительного канала медленной диффузии кислорода (до 40% от общего переноса кислорода). Наблюдаемая тенденция понижения подвижности кислорода при допировании Ca^{2+} вызвана уменьшением количества высокоподвижного кислорода и нарушением кооперативного механизма переноса кислорода [8]. Канал быстрой диффузии, вероятнее всего, соответствует переносу остаточного «быстрого» междоузельного кислорода, а медленного – затрудненному переносу в слоях со структурой перовскита и междоузельных позициях вблизи катионов допанта. Медленная диффузия в составах с празеодимом и неодимом при данном содержании кальция не наблюдается.

Таблица 2. Значения коэффициента самодиффузии кислорода D_O и константы поверхностного обмена k_{ex} при 427°С и соответствующие эффективные энергии активации $E_{a,D}$ and $E_{a,k}$, рассчитанные исходя из данных ТПИО.

Образец	$D_O _{427^\circ\text{C}}$, [см ² /с]	$E_{a,D}$, [эВ]	$k_{ex} _{427^\circ\text{C}}$, [см/с]	$E_{a,k}$, [эВ]
$\text{La}_2\text{NiO}_{4.17}$ (LNO)	$4.5 \cdot 10^{-12}$	1.04	$6.2 \cdot 10^{-7}$	1.04
$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.01}$ (LCNO3)	$1.2 \cdot 10^{-11}$ $1.6 \cdot 10^{-13}$ *	1.04 (60%)	$1.8 \cdot 10^{-8}$	1.24
$\text{Pr}_2\text{NiO}_{4.21}$ (PNO)	$1.5 \cdot 10^{-9}$	0.82	$3.7 \cdot 10^{-7}$	1.19
$\text{Pr}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.04}$ (PCNO3)	$9.9 \cdot 10^{-12}$	0.93	$4.5 \cdot 10^{-7}$	1.35
$\text{Nd}_2\text{NiO}_{4.22}$ (NNO)	$5.3 \cdot 10^{-11}$	1.45	нет**	нет**
$\text{Nd}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4.05}$ (NCNO3)	$4.0 \cdot 10^{-12}$	1.09	нет**	нет**

*Канал медленной диффузии кислорода.

**Лимитирует диффузия, поэтому невозможно оценить k_{ex} .

На рисунке представлена поляризационная проводимость электродов с функциональными слоями $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) и $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{NiO}_{3-\delta}+2\%\text{CuO}$ коллектором. Толщины функционального и коллекторного слоев после припекания – 25 мкм и 55 мкм, соответственно. Нужно отметить, что поляризационные характеристики весьма чувствительны к изменениям кинетических параметров систем. Так, с появлением канала медленной диффузии и соответствующем уменьшении суммарного коэффициента диффузии наблюдается резкое падение электрохимической активности ($\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$). Однако, допирование кальцием при данной концентрации практически не сказывается на характеристиках электродов с празеодимом и неодимом. Как мы отмечали ранее, допирование кальцием оказывает благоприятное воздействие на данные системы, снижая их взаимодействие с электролитами на основе CeO_2 , LaGaO_3 и BaCe/ZrO_3 . Кроме

того, допирование кальцием увеличивает термическую стабильность $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ [5]. Полученные данные позволяют рекомендовать $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) к использованию в составе функциональных слоев среднетемпературных ТОТЭ. Кроме того, мы рекомендуем к использованию $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, электроды на основе которого также обладают высокой электрохимической активностью.

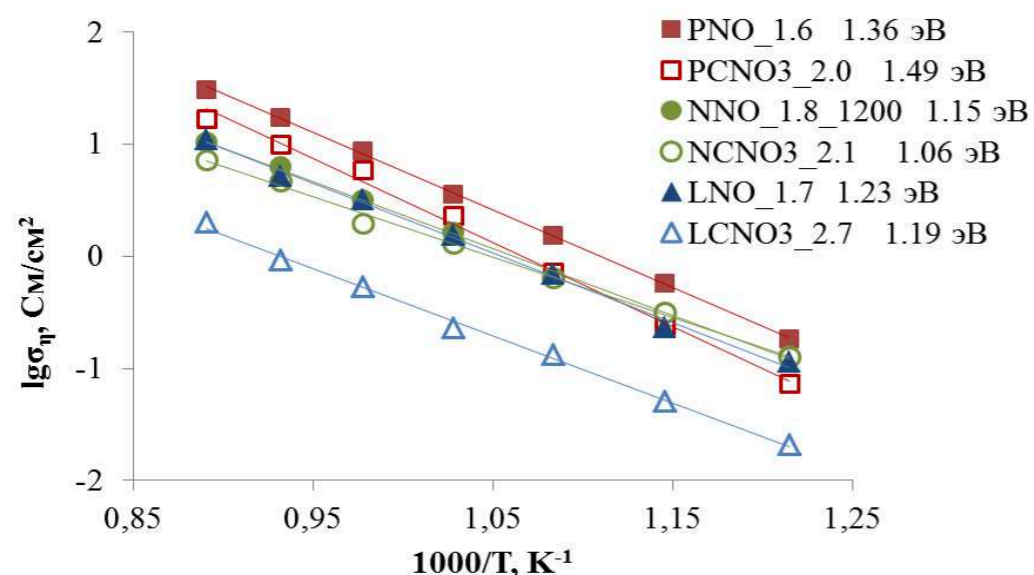


Рисунок. Поляризационная проводимость электродов с функциональными слоями $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{Ln}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), припеченными при 1200 °С.

Работа выполнена в поддержке РАН, проект № 15-20-3-15, исследования кислородной диффузии выполнены в рамках проекта РФФ № 16-13-00112.

Список литературы

1. Истомин С.Я., Антипов Е.В. // Успехи химии, 2013. Т. 82. С. 686–700.
2. Boehm E., Bassat J.-M., Dordor P., Mauvy F., Grenier J.C., Stevens Ph. // Solid State Ionics, 2005. V. 176. P. 2717–2725.
3. Kolchugin A.A., Pikalova E.Yu., Bogdanovich N.M., Bronin D.I., Pikalov S.M., Plaksin S.V., Ananyev M.V., Eremin V.A. // Solid State Ionics 2016. V. 288. P. 48–53.
4. Shen Y., Zhao H., Liu X., Xu N // Phys. Chem. Chemical Physics 2010. V.12. P. 15124–15131.
5. Pikalova E.Yu., Medvedev D.A., Khasanov A.F. // Physics of the Solid State 2017. V. 59. P.694–702.
6. Sadykov V.A., Sadovskaya E.M., Uvarov N.F. // Russ. J. Electrochem. 2015. V. 51. P. 458–467.
7. Sadykov V., Sadovskaya E., Bobin A., Kharlamova T., Uvarov N., Ulikhin A., Argirusis C., Sourkouni G., Stathopoulos V. // Solid State Ionics. 2015. V. 271. P. 69–72.
8. Sadykov V., Okhlupin Yu., Yermeev N., Vinokurov Z., Shmakov A., Belyaev V., Uvarov N., Mertens J. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 918–922.

УДК 541.13

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПЕРЕД СОЗДАНИЕМ ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

А.С. Письменская^{1,2*}, А.А. Черник¹, В.Д. Кошевар²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

²ИОНХ НАН Беларуси, Минск, Беларусь

*e-mail: as.pismenskaya@mail.ru

Под гидрофобными понимают материалы и покрытия, у которых угол смачивания водой и водными растворами превышает 90°. Для создания таких материалов и покрытий в первую очередь требуется анализ процессов, происходящих в наноразмерных системах, а это типичная задача нанотехнологии. Применение покрытий с высокой гидрофобностью на основе наноструктурированного алюминия позволит значительно повысить его стойкость в водных средах, к атакам микроорганизмов и химических веществ, в условиях воздействия влаги и колебаний температур для снижения налипания льда на электропроводах, нагруженности ответственных элементов, повышения надежности работы подвижных частей механизмов, повышения электропроводности и КПД передачи в подвижных электрических контактах. В связи, с чем создание покрытия с высокой гидрофобности на алюминии и его сплавах будет осуществляться методами электрохимического регулирования шероховатости поверхности с последующим нанесением наноструктур с полимодальным распределением частиц встроенных в гидрофобную матрицу. Для того что бы электрохимическими методами регулировать шероховатость поверхности для дальнейшего создания покрытия с высокой гидрофобностью, нам нужна первоначально ровная поверхность со значением Ra (среднеарифметическое отклонение профиля) менее 1 мкм. Из-за чего предварительная подготовка поверхности является важным этапом для создания гидрофобных покрытий.

В качестве обрабатываемого металла использован сплав алюминия АД1Н (масс. %: Mg 0,05; Mn 0,025; Si 0,03; Ti 0,15; Cu 0,05; Zn 0,1; Fe 0,3; Al min 99,3), толщиной 1 мм. Образцы, представляющие собой прямоугольные пластины размерами 12×15см.

Для подготовки образцов и создания нужного нам профиля выполнялись следующие этапы:

1. Обезжиривание поверхности ацетоном;
2. Травление Al в растворе NaOH, в течение 30 мин;
3. Механическая обработка поверхности проводилась путем шлифовки наждачной бумагой Н6 → Н5 → Н3 последовательно, после каждого этапа шлифовки образец промывался и высушивался; такая обработка позволила нам снизить шероховатость поверхности и улучшить ее текстуру (удалить глубокие царапины, углубления на образцах);
4. Химическая полировка.

После грубой шлифовки проводилась химическая полировка раствором содержащем глицерин, NaOH, время полировки составляло 1,5 ч при комнатной температуре. Основанием для использования этого раствора и такой продолжительности химической полировки послужили результаты проведенных поисковых исследований. При проведении данных исследований оценивали эффективность использования насыщенного и разбавленного растворов натриевых солей жирных кислот (стеариновой, пальмитиновой, миристиновой, лауриновой и олеиновой) и раствора содержащего глицерин и NaOH. Оценка поверхности проводилась с использованием методов оптической микроскопии. Анализ полученных результатов показал, что растворы натриевых солей жирных кислот не соответствуют, предъявляем требованиям, а именно на поверхности оставалось много царапин, углублений, так же полировка происходила не равномерно, а по визуальному осмотру было видно, что изменялась структура образца по направлению движению водорода (рисунок 1).

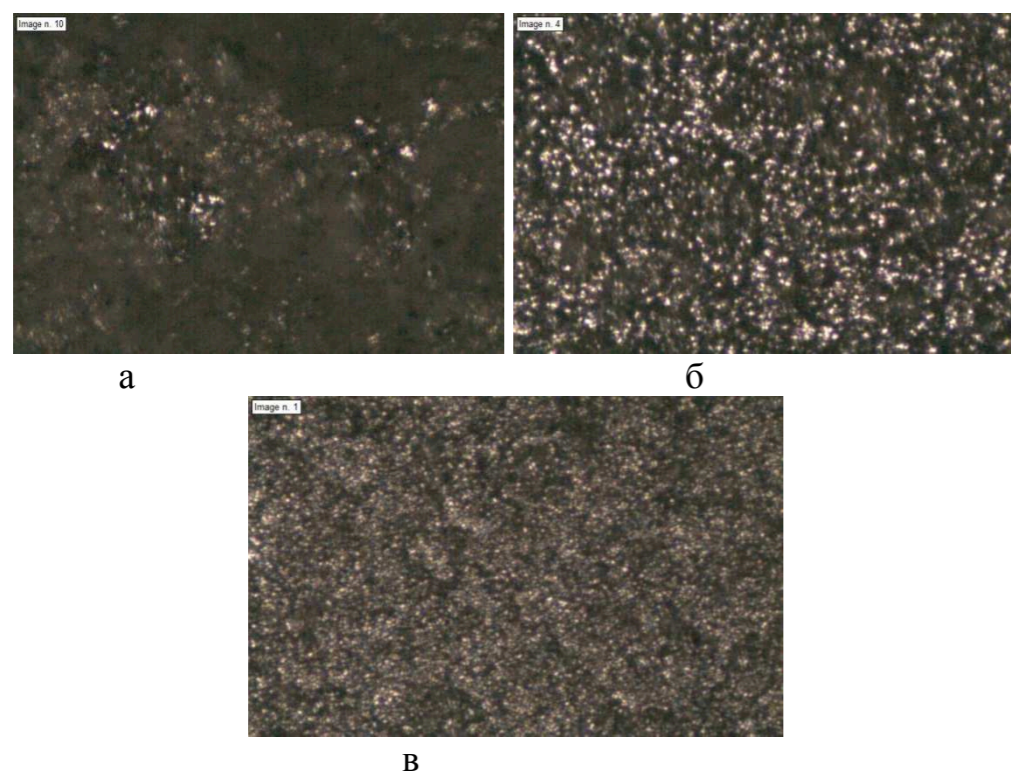


Рисунок 1. Микрофотографии образцов с увеличением 100х: а – Насыщенный р-р натриевых солей жирных кислот $\tau = 1,5$ ч; б – Разбавленный р-р натриевых солей жирных кислот $\tau = 1,5$ ч; в – р-р содержащий глицерина, NaOH $\tau = 1,5$ ч

В тоже время варьировали продолжительность процесса химической полировки, которая составляла 60–120 минут. На поверхности после 1-ого час полировки текстура поверхности была неудовлетворительной, это свидетельствовало о том, что времени полировки не достаточно. При увеличении продолжительности процесса до 1,5 и 2 часов соответственно поверхность приобрела однородную структуру, но она существенно не отличалась друг от друга,

поэтому было принято решение проводить химическую полировку образцов в течении 90 минут (1,5 часа);

5. После хим. полировки осуществлялась тонкая шлифовка наждачной бумагой P1000 и затем P2000 до зеркального блеска. При шлифовке происходит разогрев поверхности, который приводил к образованию наклепов. Для предотвращения этого явления образец смачивался водой с мылом, это позволяло понизить температуру и удалять продукты шлифовки из зоны контакта;

6. Что бы убрать с поверхности протяженные микрополосы, которые образовывались после последней стадии механической обработки образцы подвергались химической полировки в том же растворе, что и раньше, но в течении 20 мин.

Микрофотографии после каждой стадии предварительной обработки поверхности изображены на рисунке 2 с увеличение 100х.

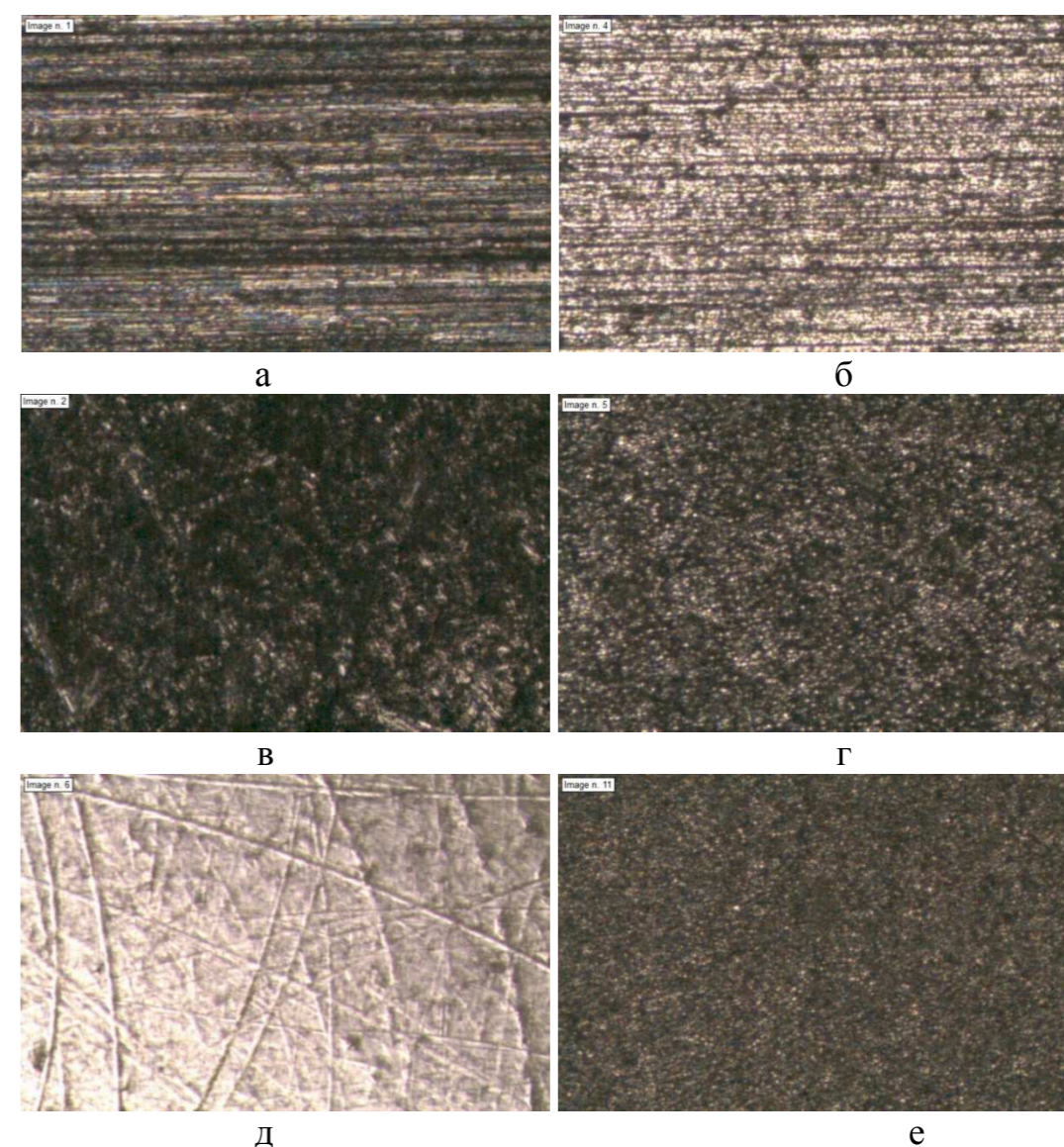


Рисунок 2. Микрофотографии образцов после каждой стадии обработки: а – исходный; б – травление в NaOH; в – грубая шлифовка Н6-Н5-Н3; г – хим. полировка $\tau = 1,5$ ч; д – тонкая шлифовка P1000-P2000; е – хим. полировка $\tau = 20$ мин.

На представленных микрофотографиях (рисунок 2) видна текстура поверхности исходного образца (наличие большого количества царапин и других дефектов), а также видно, как она менялась после каждой стадии.

Кроме этого проводились профилометрические исследования образцов, после каждой стадии подготовки поверхности на профилограф-профилометре Абрис МП-7 результаты которых представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры шероховатости после каждой стадии подготовки

Стадии	Параметры шероховатости			
	R_a , мкм	R_z , мкм	R_{max} , мкм	S_m , мкм
Исходный	2,1851	12,1133	15,5338	50,9331
Травление в NaOH (30 мин)	2,32625	13,20125	17,123	70,085
Н6-Н5-Н3	1,895	12,648	18,5265	63,488
Хим.полировка (1.5 ч)	1,7295	11,58817	15,21567	65,13683
Шлифовка P1000	1,12625	8,12275	11,48475	70,804
Шлифовка P2000	0,212667	1,048667	2,140667	48,0598
Хим.полировка(20мин)	0,7698	4,7112	7,693	49,9308

R_a – среднеарифметическое отклонение профиля,

R_z – среднемаксимальное отклонение профиля,

R_{max} – максимальное отклонение профиля.

Параметры шероховатости, представленные в таблице 2, показывают, что микропрофиль поверхности образцов выравнивался в процессе предварительной подготовки. Однако после последней химической полировки параметры шероховатости увеличиваются. Возможно, это связано с образованием оксида алюминия на поверхности с его пористыми структурами, а так же вследствие вытравливания пор, закупоренных продуктами предшествующей механической полировки. По итогу предварительной подготовки мы добились требуемой поверхности для проведения дальнейших исследований.

Таким образом, выбрали оптимальный режим предварительной механической подготовки, выбрали оптимальное время и состав раствора химической полировки. Образец проходил следующие стадии подготовки: обезжиривание (ацетон), травление (NaOH) в течении 30 мин, механическая обработка абразивным материалом (Н6-Н5-Н3), химическая полировка (глицерин, NaOH) в течении 1,5ч, механическая обработка абразивным материалом (P1000-P2000), хим. полировка (глицерин, NaOH) в течении 20 мин. В результате обработки параметр шероховатости R_a изменился с 2,1851 мкм на 0,7698 мкм.

УДК 541.13

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ СУБСТРАТАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ

М.С. Плеханов*, А.С. Конашук, Е.О. Филатова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: plexanovmax@mail.ru

В настоящее время актуальной научной проблемой является создание основ для разработки устройств хранения электроэнергии, которые будут способны быстро (за считанные секунды) полностью заряжаться, устойчивых к большому числу циклов зарядки-разрядки, в том числе при жестких внешних условиях (при низких температурах), будут позволять использовать гибкий диапазон рабочих напряжений и не иметь эффекта памяти. Описанным характеристикам соответствуют суперконденсаторы – конденсаторы с крайне малым расстоянием между обкладками и большой площадью границы обкладок и диэлектрика.

Слабым местом суперконденсаторов является низкая удельная емкость, которую можно увеличить, создав более развитую поверхность контакта обкладок с диэлектриком, тем самым увеличив площадь поверхности, на которой будет происходить заряджение двойного электрического слоя.

Таким образом научной проблемой в данной области является создание подложки с развитой поверхностью, которая сможет служить обкладкой конденсатора и нанесением на эту подложку тонкого слоя диэлектрика, который будет максимально равномерно покрывать обкладку, повторяя ее рельеф.

Популярной, в качестве несущих электродов, сейчас является область материалов на основе различных модификаций углерода, таких как активированный уголь, модифицированный графен, графит, углеродные нанотрубки и т.д. Например, в [1] авторы приводят данные о емкости конденсаторов, реализованных на электродах из восстановленного оксида графена в двух модификациях: чистого и допированного хлором. При допирование электродных материалов удельная емкость возрастает с 100.5 Ф/г до 178.4 Ф/г. Данный эффект, возникающий при введении атомов хлора, возникает в связи со снижением агломерации листов графена и увеличением подвижности электронов.

Перспективным материалом для электродов суперконденсатора являются углеродные нанотрубки (УНТ) поскольку они имеют высокую доступную площадь поверхности, низкое удельное сопротивление и хорошую термическую и химическую стабильность, а их электропроводность превосходит многие другие материалы [2]. Для обеспечения максимально развитой поверхности электрода, формируемого из УНТ, необходимо предотвратить агломерацию и стабилизировать их упорядоченными в одном направлении. Один из путей достижения такого эффекта является добавление к массе УНТ некоторого количества органических полимеров, например,

полистирол сульфоновой кислоты, которая оборачиваясь вокруг трубок, создает отрицательно заряженный защитный слой, стабилизирующий нанотрубки за счет электростатического отталкивания. [3]

Помимо выбора материала подложки и способа организации ее поверхности открытым остается вопрос о методе нанесения слоя диэлектрика, равномерно покрывающего субстрат. Известно множество методов получения наноматериалов в виде тонкослойных покрытий: плазменное напыление, пиролиз аэрозолей, термическое испарение, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), жидкофазная эпитаксия и т.д. В большинстве этих методов процессы конденсации, роста пленки, кристаллизации материала происходят самопроизвольно. Управление составом и структурой продукта осуществляется изменением температуры, давления паров или концентрации растворов, временем контакта, внешними электрическими и магнитными полями. Так, например, в [4] методом гидротермального синтеза были получены тонкие пленки V_2O_5 на подложках, сформированных из углеродных нанотрубок и супер активированного угля. Полученная таким методом пленка представляет собой сросшиеся плоские кристаллиты. Такой механизм роста покрытия неизбежно приводит к существенному разбросу толщин пленки и не точности повторения пленкой морфологии подложки.

В последние годы для создания качественных ультратонких слоев интенсивно изучаются процессы “ALD-технологии” (Atomic Layer Deposition), известная также как метод молекулярного наслаивания [5]. Для корректного протекания процесса ALD на поверхности твердого тела, как исходной, так и образующейся в ходе синтеза необходимо наличие достаточного количества функциональных групп с таким взаимным расположением, которое обеспечит возможность возникновения связей между присоединившимися атомами с образованием трёхмерной решётки синтезируемого твёрдого вещества. В связи с чем возникает закономерный вопрос о функционализации поверхности подложки.

Окисление является самым распространенным способом химической модификации углеродных нанотрубок, используемой для их функционализации. В результате такой обработки на поверхности углеродных нанотрубок формируются различные кислородсодержащие группы – гидроксильные, альдегидные, кетонные, эфирные, карбоксильные, ангидридные, лактонные. Наиболее часто на поверхности окисленных УНТ фиксируют карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и лактонные группы. Эффективность окисления часто связывают с количественным содержанием функциональных групп, которое оценивают либо в процентах от общей массы, либо посредством величины степени функционализации (число или количество в молях функциональных групп, приходящихся на единицу массы УНТ). [6]

Существует широкий ряд способов окисления УНТ. Возможно окисления смесями различных кислот или чистыми, концентрированными кислотами, при этом вероятно возникновение функциональных групп, содержащих

центральные атомы кислоты, например, при обработке нанотрубок концентрированной серной кислотой на поверхности могут возникать сульфатгруппы [7]. Эффективным является окисление УНТ плазмой при атмосферном давлении. Длительность процесса составляет несколько миллисекунд. Суммарное содержание кислорода в составе гидроксильных и карбоксильных групп на поверхности составляет 6,6 масс. % [8]. В [9] продемонстрирована успешная функционализация УНТ плазмой, которая обеспечила возрастание количества центров зарождения пленки платины, наносимой методом ALD.

Наличие любых из вышеперечисленных функциональных групп на поверхности подложки должно обеспечивать возможность нанесения оксидных пленок методом ALD.

В рамках данной работы ALD технология использовалась для нанесения тонких пленок Al_2O_3 и TiO_2 с точным контролем их толщины. В качестве субстрата использовались углеродные материалы, а именно стеклоуглерод и графит. В эксперименте было задействовано по две подложки каждой модификации углерода и предварительная функционализации поверхности проводилась двумя методами. Одна пара графита и стеклоуглерода обрабатывалась в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре в течении часа, другая пара образцов была подвергнута плазменному облучению на воздухе. Количество циклов обработки в реакторе ALD установки задавалось из расчета получить пленки толщиной 10 нм. Первичная оценка толщин полученных пленок проводилась методом эллипсометрии с подложкой свидетелем. Исходя из полученных результатов толщина пленки составила 7-9 нм. Атомная и электронная структура наносистем была исследована в центре синхротронного излучения BESSY II (Берлин) методом квантового выхода внешнего фотоэффекта (NEXAFS). Эти измерения подтвердили наличие тонких равномерных пленок оксидов, равномерно покрывающих поверхность подложек.

Данные исследования являются первым шагом к разработке технологии получения оксидных пленок на углеродных субстратах с развитой поверхностью, что в конечном итоге может стать серьезным шагом на пути к созданию суперконденсаторов с высокой удельной емкостью.

Список литературы

1. *Kakaei K., Hamidi M., Husseindoost S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 479. P. 121–126.
2. *Meng Q., Cai K., Chen Y., Chen L.* // Nano Energy. 2017. V. 36. P. 268–285.
3. *Sharma R.K., Zhai L.* // Electrochimica Acta. 2009. V. 54. P. 7148-7155.
4. *Wang Q., Zou Y., Xiang C., Chua H., Zhanga H., Xua F., Suna L., Tang C.* // Ceramics International 2016. V. 42. P. 12129–12135.
5. *Kakaei K., Hamidi M., Husseindoost S.* // Journal of Colloid and Interface Science. 2016. V. 479. P. 121–126.

6. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. М.: Издательский дом «Спектр», 2013.
7. Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. // Aust. J. Chem. 2003. V. 56. P. 635 – 651.
8. Martín O., Gutierrez H.R., Maroto-Valiente A. // Materials Chemistry and Physics. 2013. V. 140. P. 499 – 507.
9. Dameron A.A., Pylypenko S., Bult J.B., Neyerlin K.C., et al. // Applied Surface Science. 2012. V. 258. P. 5212–5221.

УДК 544.22

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНТАФТОРДИСТАННАТОВ $M\text{Sn}_2\text{F}_5$ (M = K, Cs)

А.Б. Подгорбунский*, Т.И. Усольцева, А.Б. Слободюк, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

*e-mail: pab@ich.dvo.ru

В настоящее время для развития высокотехнологичных областей науки, связанных с разработкой электрохимических устройств ключевую роль играют новые функциональные материалы с необходимыми контролируемыми электрофизическими параметрами. Соединения с высокой ионной и низкой электронной проводимостью при комнатных температурах или ниже температуры плавления материала (суперионники) позволяют создавать твердотельные устройства преобразователи энергии и информации, работающие на новых физических принципах. Так, использование фторидов в составе покрытий привело к значительному увеличению стабильности и улучшению морфологии электродных материалов работающих в неводных литиевых и литиево-ионных батареях [1–4]. Благодаря электроотрицательности фтора и высокой свободной энергии образования, фторидные соединения могут играть ключевую роль при разработке инновационных технологий создания батарей (в т.ч. литиевых) с высокой энергоемкостью [1, 4–8].

Синтез суперионных соединений осуществляется различными способами, в том числе механохимически [1, 7, 9–11]. Такой способ весьма удобен для синтеза фторидных соединений, поскольку позволяет свести к минимуму потери фтора во время подготовки, снижает вероятность окисления компонентов (при подборе соответствующих условий), и, что немаловажно, конечный продукт может быть получен в одну стадию. Ряд фторидов с высокой анионной проводимостью, в том числе KSn_2F_5 и $\text{KSn}_2\text{F}_5\text{--LiF}$ ранее был получен различными способами [10–16]. Использование традиционного «сухого» механохимического способа получения CsSn_2F_5 затруднительно, поскольку в процессе синтеза образуются соединения четырехвалентного олова. Механохимический синтез во влажной среде с использованием изопропилового спирта позволяет существенно снизить скорость измельчения исходных реагентов, избежать образования примесей и уменьшить конечный размер получаемых порошков фторидов. Полученные соединения в виде дисперсии в горючей среде могут быть использованы для напыления на подложку методом аэрозольного напыления (пиролиз диспергированных ультразвуком растворов).

Представленные в данной работе результаты показывают, что механохимический синтез во влажной среде позволяет получать ионопроводящие фторидные наноразмерные материалы в системе MF--SnF_2 (M = K, Cs). Идентифицированные методом рентгенофазового анализа суперионные соединения пентафтордистаннатов калия и цезия были исследованы для оценки транспортных характеристик методами ядерного

магнитного резонанса ^{19}F и импедансной спектроскопии. Проведено сравнение с полученными ранее данными для «сухого» механохимического синтеза.

Образцы KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 были синтезированы посредством высокоэнергичного помола соответствующих навесок исходных реагентов (KF , CsF_2 , SnF_2) в размольной чаше из диоксида циркония в среде изопропилового спирта. Для измельчения использовались шары диаметром 3 мм из ZrO_2 общим весом 60 г. Механическое измельчение смеси осуществлялось в планетарной мельнице (Pulverisette 7 premium line) при скорости вращения чаш 400 об/мин в течение 3 часов. Фазовый состав исходных соединений и полученных материалов был идентифицирован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8-Advance (Германия), CuK_α -излучение. Морфология поверхности и размер частиц были изучены с помощью сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi S5500 (Япония). Исследование проводящих свойств, фазовых переходов, расчет энергий активации переноса заряда осуществлялось методом комплексного импеданса на установке с анализатором частотного отклика Solartron Analytical 1260 (Англия) [10]. Спектры ЯМР были получены на спектрометре ЯМР Bruker Avance AV-300.

Из анализа экспериментальных результатов, полученных методом РФА, следует, что в составе образца присутствуют кристаллические структуры KSn_2F_5 (гексагональная) и CsSn_2F_5 (орторомбическая) для систем KF-SnF_2 и $\text{CsF}_2\text{-SnF}_2$, соответственно. Для пентафтордистанната цезия характерным является наличие примесной фазы при синтезе образцов посредством сухого механохимического синтеза (рисунок 1а) при указанных условиях.

При получении образца с фторидом цезия в среде изопропанола, согласно данным РФА примесные фазы отсутствуют. В случае пентафтордистанната калия при «сухом» синтезе посторонние фазы не идентифицируются. Тем не менее, дифрактограмма характеризуется наличием небольшого гало в области углов $5\text{-}10^\circ$ (рисунок 1б).

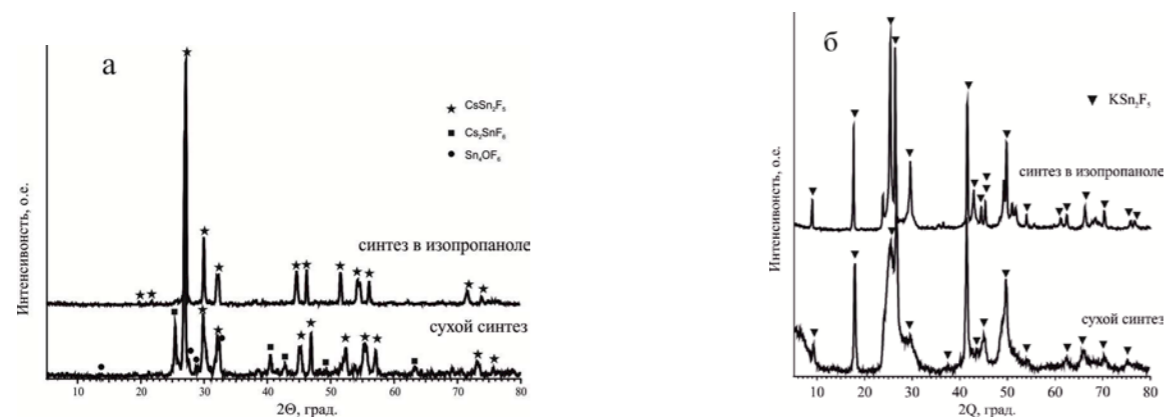


Рисунок 1. Рентгенограммы образцов CsSn_2F_5 (а) и KSn_2F_5 (б), приготовленных различными способами.

Данные, полученные методом СЭМ, указывают на то, что размеры кристаллитов синтезируемых соединений достигают 100-200 нм. Увеличение

доли частиц с размером не более 500 нм может быть легко достигнуто с помощью диспергирования.

Температурные зависимости проводимости исследованных пентафтордистаннатов, полученные из анализа импедансных спектров, приведены на рисунке 2. Удельная проводимость образца KSn_2F_5 соответствует полученным ранее данным [7, 11, 13]: 10^{-6} См/см при 300 К, как и значения энергии активации, рассчитанные из прямолинейных участков аррениусовских зависимостей $\lg\sigma - 10^3/T$.

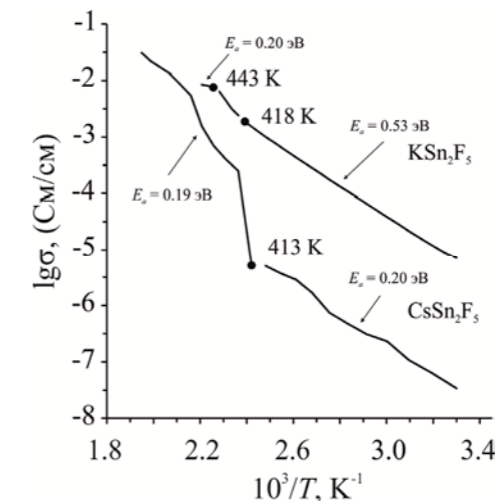


Рисунок 2. Аррениусовские зависимости проводимости образцов KSn_2F_5 (298-453 К) и CsSn_2F_5 (303-513 К).

Для фазы CsSn_2F_5 удельная проводимость при комнатной температуре оказалась очень низка: 10^{-8} См/см (таблица). По данным импедансной спектроскопии, можно предположить, что фазовый переход для образца CsSn_2F_5 наблюдается при 413 К. Для образца KSn_2F_5 переход в суперионное состояние наблюдается при 443 К. Начало фазового перехода сопровождается изменениями значений энергий активации переноса заряда в обоих случаях.

Таблица. Электрофизические характеристики образцов.

Образец	σ_{ion} , См/см	T , К	E_a , эВ (при ΔT , К)
KSn_2F_5	7.0×10^{-6}	303	0.53 ± 0.01 (303–418)
	2.8×10^{-4}	373	1.01 ± 0.02 (423–438)
	8.5×10^{-3}	453	0.20 ± 0.01 (443–453)
CsSn_2F_5	3.4×10^{-8}	303	
	1.7×10^{-6}	373	0.19 ± 0.01 (303–403)
	1.6×10^{-3}	453	0.19 ± 0.03 (423–513)
	3.1×10^{-2}	513	

Поскольку структурные данные для низкотемпературной модификации CsSn_2F_5 отсутствуют, нами было проведено исследование соединения методом ЯМР. Данные ЯМР ^{19}F (рисунок 3) указывают на наличие необратимого фазового перехода при температуре 420-450 К, что существенно отличается от

результатов [16] (510 K). Сравнение спектров MAS ЯМР ^{19}F KSn_2F_5 и CsSn_2F_5 позволяет утверждать, что при сохранении двух типов ионов фтора («координированного» и «внешнесферного»), их структуры имеют значительные отличия.

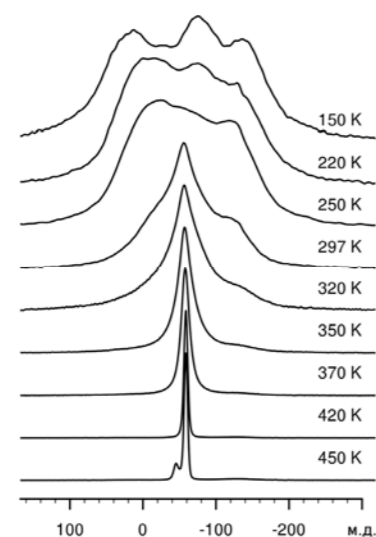


Рисунок 3. Спектры ЯМР ^{19}F CsSn_2F_5 при различных температурах.

Полученные нами результаты могут указывать на отсутствие структурной разупорядоченности в $\beta\text{-CsSn}_2\text{F}_5$, что объясняет низкие значения ионной проводимости. Хотя локальные движения ионов фтора в CsSn_2F_5 развиваются при более низких температурах, переход ионов к трансляционным движениям смещен в высокотемпературную область.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 14-33-00009).

Список литературы

1. Иванов-Шуц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2т., Т2. Изд-во С. Петерб. ун-та, 2010.
2. Гуревич Ю.Я. Твердые электролиты. М. Наука, 1986.
3. Zapata J., Toro M., Lopez D. // J. Mater. Proc. Tech. 2016. V. 229. P. 121–127.
4. M.A. Reddy, M. Fichtner // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059–17062.
5. Amatucci G.G. et al. // J. Fluorine Chem. 2007. V. 128. P. 243–262.
6. Tovar L.L.G., Connor P.A., Belliard F., Torres-Martinez L.M., Irvine J.T.S. // J. of Power Sources. 2001. V. 97-98. P. 258-261.
7. Сорокин Н.И. // Неорг. матер. 2004. Т. 40. № 9. С. 1128–1136.
8. Потанин А.А. // Рос. хим. ж. 2001. Т. XLV. № 5–6. С. 58–63.
9. Agrawal R.C., Gupta R.K. // J. Mater. Sci. Lett. 1999. V. 34. P. 1131-1162.
10. Podgorbunsky A.B., Usoltseva T.I., Merkulov E.B., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L. // Solid State Phenomena. 2016. V. 245. P. 166-171.
11. Podgorbunsky A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. // Solid State Phenomena. 2014. V. 213. P. 200.
12. Patro L.N., Hariharan K. Solid State Ionics. 2013. V. 239. P. 41–49.

13. Ahmad M.M., Hefni M.A., Moharram A.H., Shurit G.M., Yamada K., Okuda T. // J. Phys. Condens. Matter. 2003. V. 15. P. 5341-5352.
14. Patro L.N., Hariharan K. // J. Materials Science and Engineering B. 2009. V. 162. P. 173-178.
15. Kavun V.Ya., Ryabov A.I., Telin I.A., Podgorbunskii A.B., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., Goncharuk V.K. // J. Struct. Chem. 2012. V. 53. P. 305-309.
16. Berastegui P., Hull S., Eriksson S.G. // Journal of Solid State Chemistry. 2010. V. 183. P. 154-155.
17. Yamada K., Ahmad M.M., Ohkia H., Okuda T., Ehrenberg H., Fuess H. // Solid State Ionics. 2004. V. 167. P. 301-307.
18. Sorokin N.I., Sobolev B.P. // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. P. 842–863.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РЕДОКС ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В РАСПЛАВАХ NaCl-KCl-K₂NbF₇ И KCl-K₂NbF₇ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ

А.В. Попова*, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья

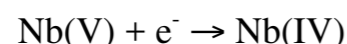
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: popova@chemy.kolasc.net.ru

Целью настоящего исследования являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавленных галогенидах щелочных металлов в интервале температур 973–1223 К при введении в них катионов кальция и бария. Были изучены следующие системы: NaCl-KCl-K₂NbF₇ и KCl-K₂NbF₇ с добавками CaCl₂ и BaCl₂.

Электрохимические исследования проводились с помощью динамической электрохимической лаборатории «VoltaLab 40» с пакетом прикладных программ «VoltaMaster 4» (версия 6). Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм), относительно квази-электрода сравнения из платины.

На основании диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии [1] было установлено, что до скорости поляризации 0.7 В с⁻¹ процессы перезаряда



являются обратимыми, а в диапазоне скорости изменения потенциала 0.7–2.0 В с⁻¹ становятся квазиобратимыми (рисунок 1). На квазиобратимость процесса указывает отклонение экспериментальных точек от прямой в координатах $I_p(K) \cdot v^{1/2}$ (рисунок 1, а) при скорости поляризации выше 0.7 В с⁻¹ и криволинейность зависимости $E_p(K)$ от $\lg v$ (рисунок 1, б).

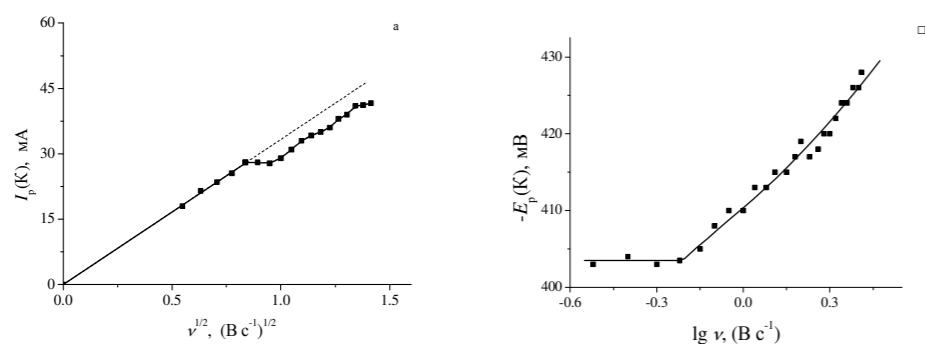


Рисунок 1. Зависимость силы тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Nb(V) до Nb(IV) от скорости поляризации в расплаве

NaCl-KCl-K₂NbF₇-BaCl₂. Температура – 973 К. Рабочий электрод – стеклоуглерод.

Для расчета k_s был использован метод Николсона [2], справедливый для квазиобратимых процессов.

Влияние состава второй координационной сферы на кинетику переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах галогенидов щелочных металлов было изучено ранее в работах [3-5].

В данном исследовании установлено, что константы скорости переноса заряда возрастают по сравнению с исходными расплавами при введении в них катионов Ca²⁺ и Ba²⁺. Ионный потенциал катионов кальция и бария значительно выше, чем у катионов щелочных металлов, поэтому происходит замена катионов щелочных металлов на катионы кальция (бария) во второй координационной сфере комплексов, что и приводит к возрастанию стандартных констант скорости переноса заряда. Влияние концентрации CaCl₂ на k_s редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплаве KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ представлено на рисунке 2. Уменьшение стандартных констант скорости переноса заряда при увеличении концентрации катионов Ca²⁺ обусловлено увеличением вязкости расплава. Подобные зависимости были получены и в других исследованных системах.

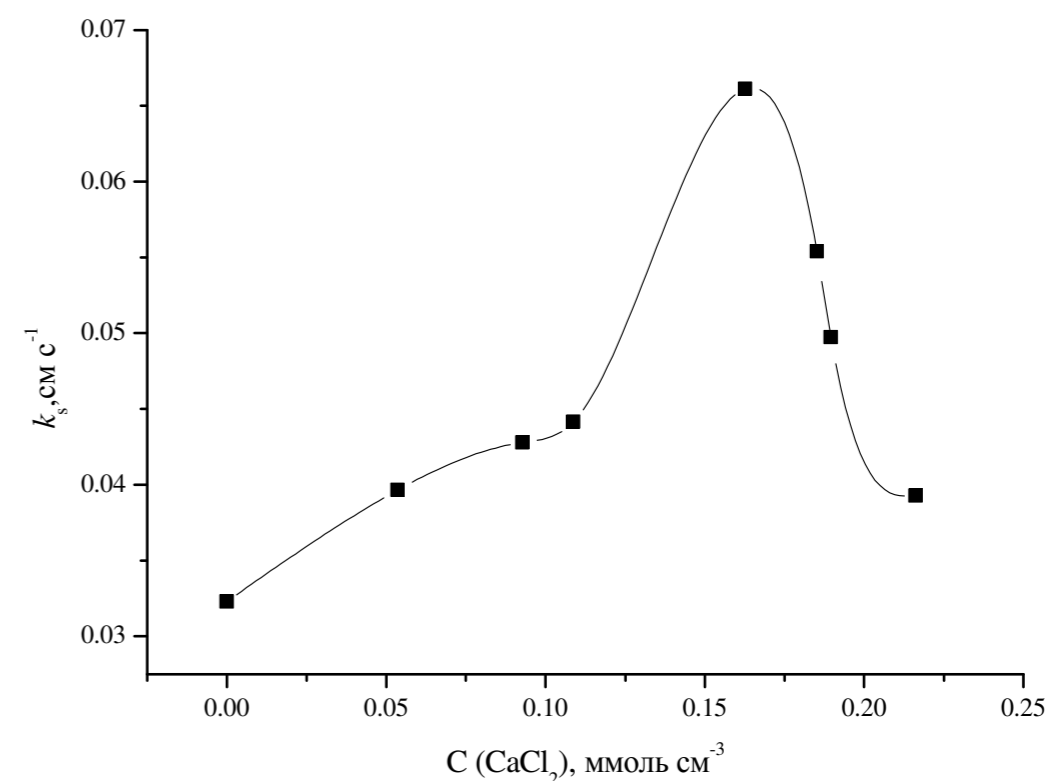


Рисунок 2. Зависимость k_s от концентрации CaCl₂ в расплаве KCl-K₂NbF₇-CaCl₂. Концентрация K₂NbF₇ – 0.097 ммоль см⁻³, температура – 1073 К, скорость поляризации – 1.5 В с⁻¹.

На рисунке 3 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от скорости поляризации в расплавах NaCl-KCl-K₂NbF₇ и KCl-K₂NbF₇ с добавками в расплав соли кальция. Константы скорости переноса заряда уменьшаются при переходе к расплаву KCl (рисунок 3), что связано с уменьшением контрполяризующего эффекта. Определено некоторое возрастание k_s с увеличением скорости поляризации, что может быть обусловлено протеканием побочного электрохимического процесса. Установленный экспериментальный факт требует дальнейших исследований.

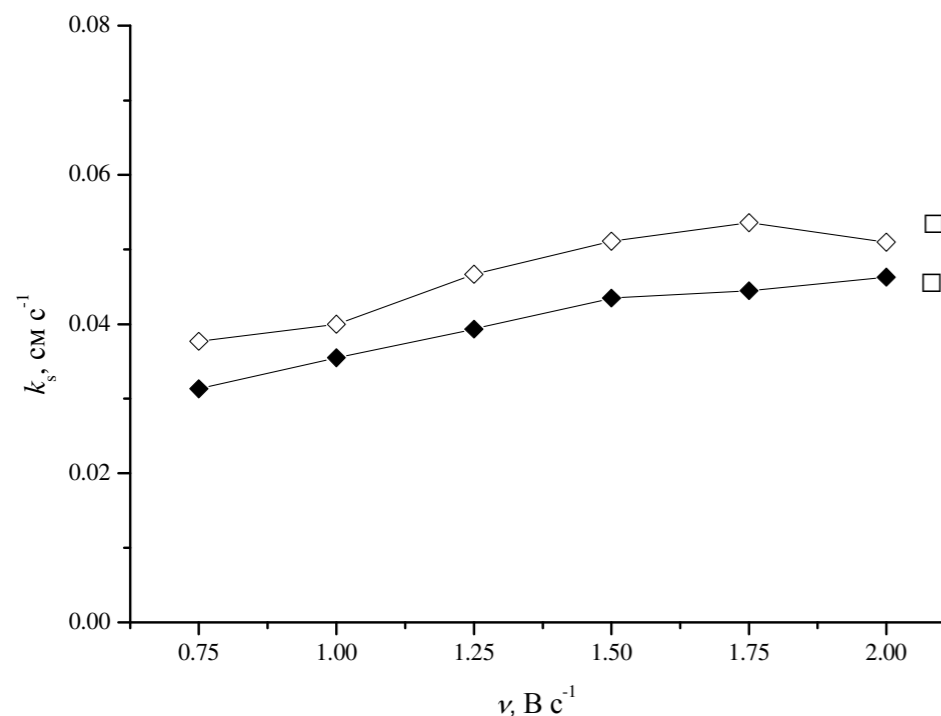


Рисунок 3. Зависимость k_s от скорости поляризации в расплавах NaCl-KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ (а) и KCl-K₂NbF₇-CaCl₂ (б). Температура – 1098 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02290_a).

Список литературы

1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
2. Nicholson R.S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. P.1351-1355.
3. Попова А.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2014. Т. 50. № 9. С.899-906.
4. Popova A.V., Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. Iss. 2. P. H53-H58.
5. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. Iss. 8. P. H1-H6.

УДК 544.4

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СО СЛОЖНЫМ ОКСИДОМ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТА ПРАЗЕОДИМА

Н.М. Поротникова^{1,2*}, М.В. Ананьев^{1,2}, А.В. Ходимчук^{1,2}, С. Сахер³, Е.С. Тропин^{1,2},
А.С. Фарленков^{1,2}, Х. Боумейстер³, Э.Х. Курумчин¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Университет Твенте, Эншеде, Нидерланды

*e-mail: porotnikova@ihte.uran.ru

В настоящее время в условиях постоянно нарастающего дефицита топлива и ухудшающейся экологической обстановки в большинстве регионов промышленно развитых стран применение энергетических установок на основе топливных элементов является одним из действенных путей снижения энергетической и экологической напряженности. Привлекательность использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) обусловлена прежде всего высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Создание стабильных кислородных электродов среднетемпературных топливных элементов является приоритетным направлением исследований в области ТОТЭ.

Сложные оксиды общей формулой Ln_{2-x}A_xNi_{1-y}Me_yO_{4±δ} (Ln – редкоземельные элементы, Me – 3d-переходные металлы) со структурой Радлсдена-Поппера являются перспективными материалами для использования их в качестве катодного материала электрохимических устройств. Эти оксиды обладают смешанной проводимостью: высокой электронной и кислород-ионной, а также высокой каталитической активностью по отношению к реакции восстановления кислорода в окислительной атмосфере. Процессы обмена кислорода между оксидом и газовой фазой оказывают определяющее влияние на работу электродов в электрохимических устройствах, поэтому настоящая работа направлена на исследование скорости межфазного обмена (r_H) и коэффициентов диффузии кислорода (D_O) двумя методами: импульсный изотопный обмен (PIE) и изотопный обмен с уравниванием изотопного состава газовой фазы (GPE). В настоящей работе объектом изучения является оксид Pr_{1.74}Sr_{0.26}Ni_{0.75}Co_{0.25}O_{4±δ} (PSNC).

Синтеза материала проводили цитрат-нитратным методом, окончательный синтез проведен при 1100 °С, 5 часов. После чего порошок изостатически прессовали в форме таблеток и обжигали при температуре 1450 °С с выдержкой пять часов для получения плотной керамики, более 98 %. Для исследования кинетики изотопного обмена методом GPE плотные образцы полировали алмазными пастами разной зернистости до получения зеркальной поверхности. Для метода PIE использовали порошок PSNC. Оба эксперимента по изучению кинетики обмена кислорода проведены на образцах из одной партии.

Определение фазового состава образца проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V в излучении Cu_{Kα} ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов

$15^\circ < 2\Theta < 75^\circ$. Оксид имеет тетрагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $I4/mmm$ и параметрами ячейки $a=b=3.8105(2)$ Å, $c=12.3906(9)$ Å, рисунок 1. Обнаружено незначительное содержание оксидов никеля и празеодима.

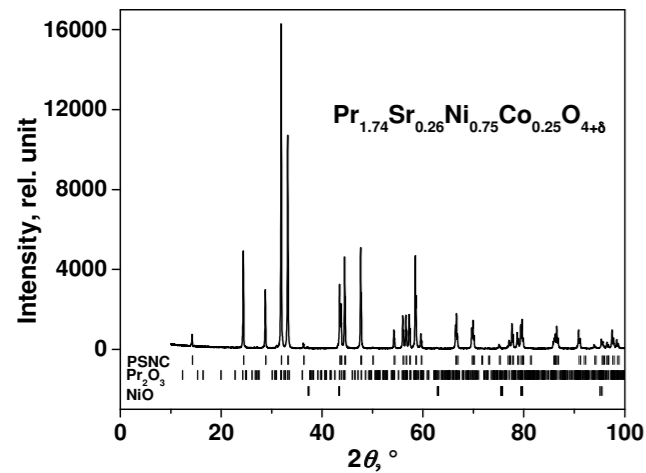


Рисунок 1. Рентгенограмма порошка оксида PSNC.

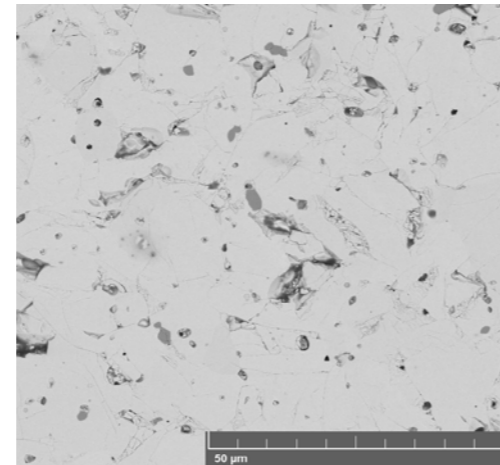


Рисунок 2. Микрофотографии сечения спеченного материала.

Результаты растровой электронной микроскопии (Tescan MIRA 3LMU) показали наличие небольшого содержания оксида никеля, рисунок 2. Распределение частиц по размерам порошка после синтеза измерено на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000, по результатам которого показано, средний размер частиц лежит в диапазоне 4–5 мкм.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом порошкообразного оксида PSNC исследовали методом импульсного изотопного обмена кислорода в интервале температур 500–700 °С при давлении кислорода 38–304 Торр. Температурные зависимости коэффициентов обмена кислорода приведены на рисунке 3. Обработку данных проводили по модели экспоненциальной кинетики, учитывающей только стадию обмена кислорода.

По двухступенчатой модели Ден Оттера с соавторами [1], включающей две последовательные стадии диссоциативной адсорбции (1) и инкорпорирования кислорода (2), рассчитаны скорости этих реакций r_a и r_i , соответственно, рисунок 4.



Из рисунка 4 следует, что при давлениях 38–159.6 Торр скоростьюопределяющей стадией процесса обмена является скорость диссоциативной адсорбции. При повышении давления кислорода в интервале температур 500–600 °С тенденция сохраняется, тогда как при возрастании температуры стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования становятся конкурирующими.

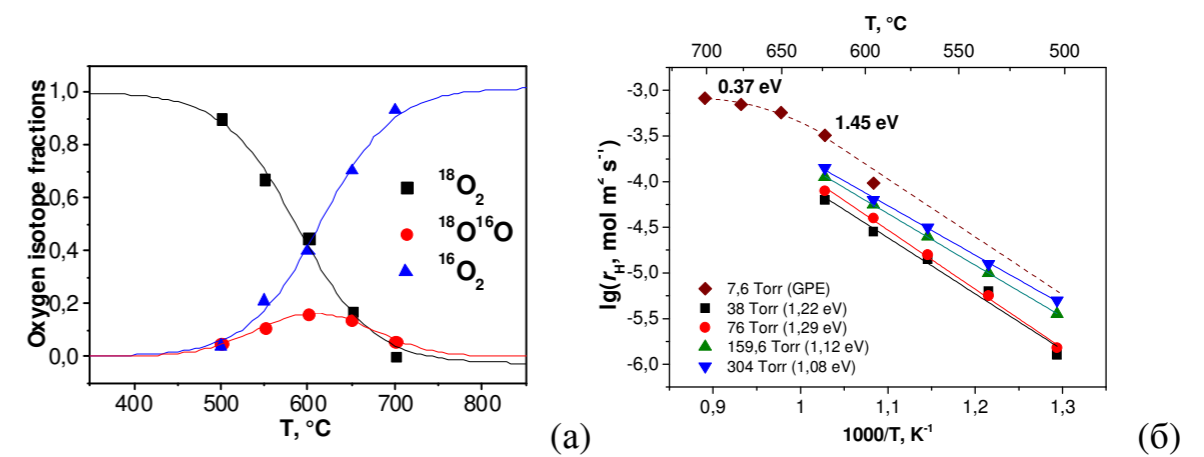


Рисунок 3. Температурные зависимости, полученные методом ПИЕ на порошке PSNC а) долей изотопов кислорода $^{18}O_2$, $^{18}O^{16}O$, $^{16}O_2$ при $P_{O_2}=38$ Торр б) коэффициентов обмена кислорода при $P_{O_2}=38$ –304 Торр.

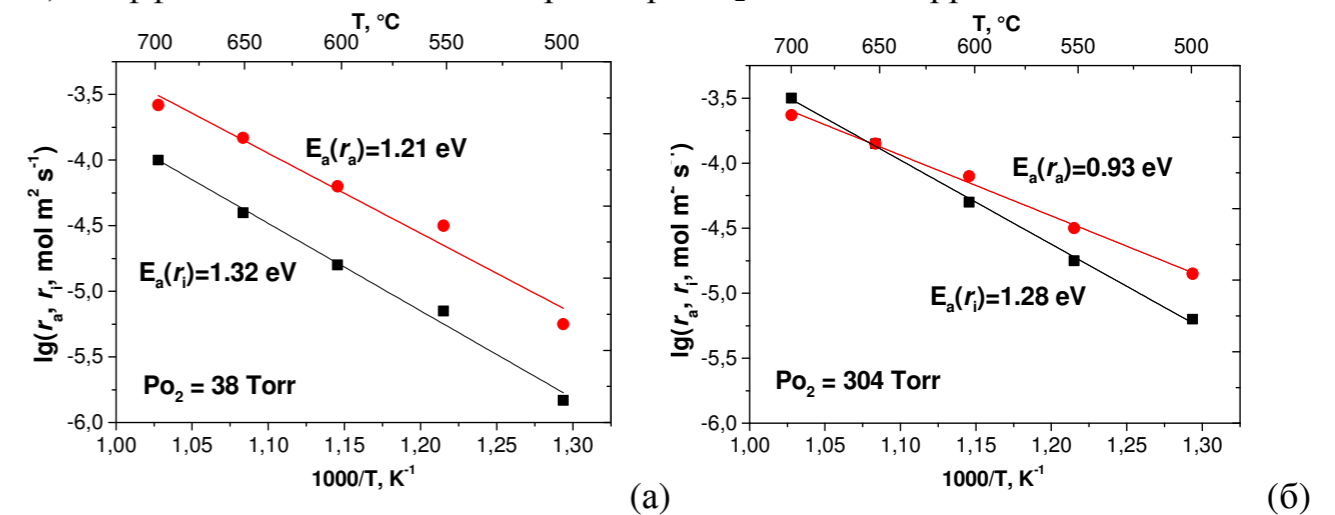


Рисунок 4. Температурные зависимости скорости диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода, полученные методом ПИЕ, при различных давлениях кислорода.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с кислородом оксида исследовали методом GPE в интервале температур 600–850 °С при $P_{O_2}=7.6$ –38 Торр для определения коэффициента диффузии кислорода в оксиде на спеченой керамике. На рисунке 5 представлена зависимость доли изотопа ^{18}O кислорода в газовой фазе от времени. Проведенные эксперименты показали сложный характер процесса, включающий стадию обмена и два релаксационных процесса диффузии кислорода. Для выяснения физической природы этих процессов проведены измерения этих величин при длительной выдержке. Для этого свежеприготовленный образец загружали в реактор, нагревали до условий проведения эксперимента, не выдерживали до состояния равновесия и проводили периодически измерения. Результаты эксперимента показали, что скорость межфазного обмена кислорода (r_H) и коэффициент "медленной" диффузии кислорода (D_2) изменяются при длительной выдержке и выходят на плато, рисунок 6. Коэффициент "быстрой" диффузии кислорода (D_1) во времени не изменяется. Мы полагаем, полученные два коэффициента

диффузии кислорода, рисунок 7, связаны с двумя различными маршрутами транспорта кислорода. В работе рассмотрены причины наблюдаемых двух диффузионных процессов.

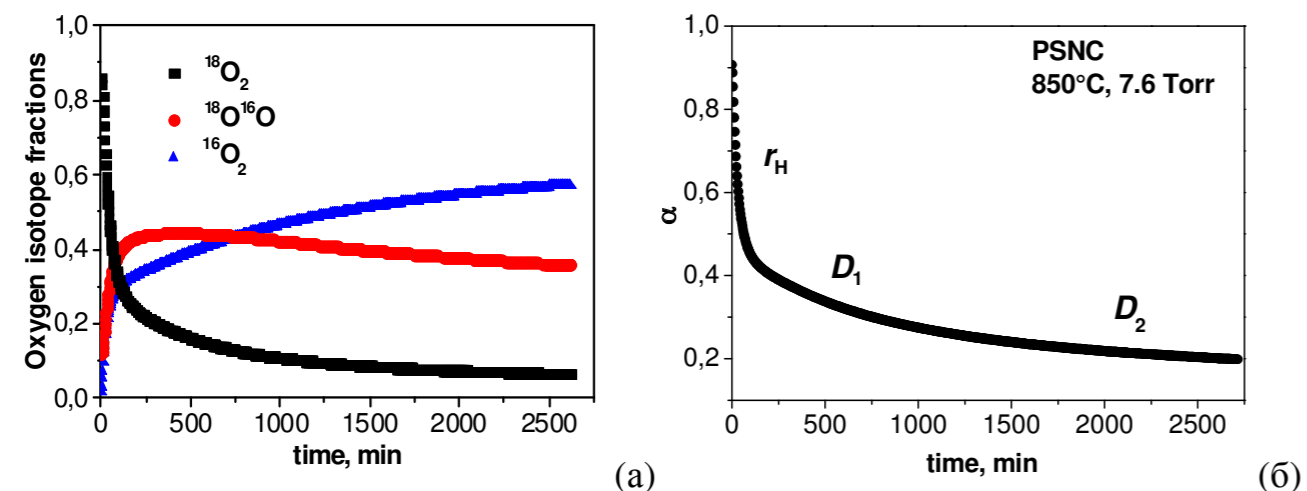


Рисунок 5. Временные зависимости а) долей изотопов кислорода $^{18}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{16}\text{O}_2$ при $T=850^\circ\text{C}$ $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр и б) метки изотопа ^{18}O кислорода в газовой фазе, полученные методом GPE на плотной керамике PSNC.

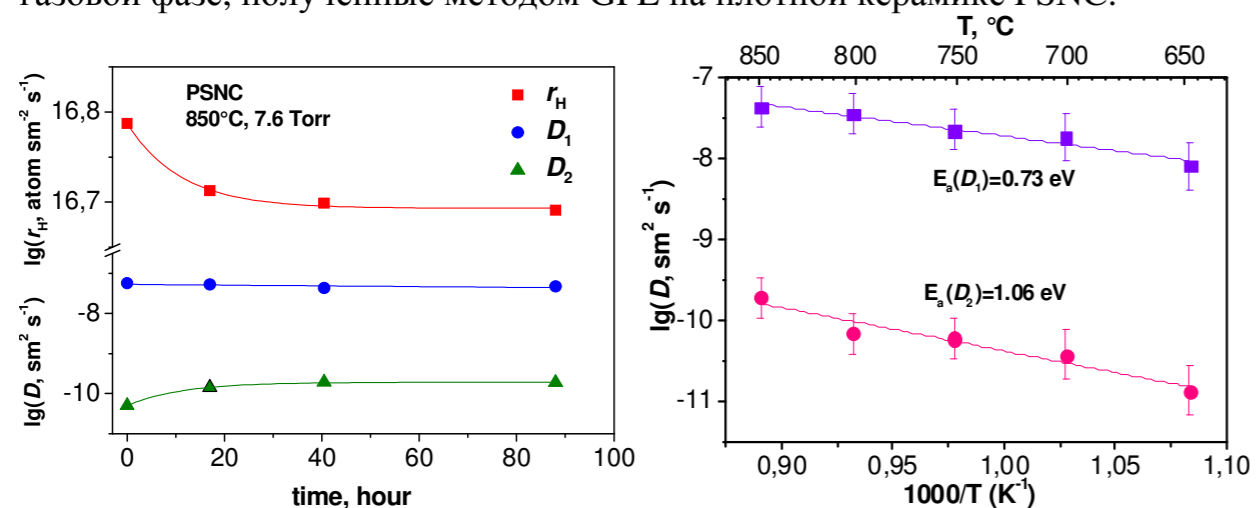


Рисунок 6. Зависимости коэффициентов обмена и диффузии кислорода от времени выдержки.

Рисунок 7. Температурные зависимости коэффициентов диффузии кислорода, $P_{\text{O}_2}=7.6$ Торр.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов № 02.G25.31.0198 от 27.04.2016 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 09.04.2010 N 218, РФФ №16-13-00053 и стипендий президента 2015-2017, с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Den Otter M. W., Boukamp B. A., Bouwmeester H. J. M. // Solid State Ionics, 2001. V. 139. P. 89–94.

УДК 546.05

ПРОИЗВОДНЫЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ В СИНТЕЗЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.С. Пузырев^{1,2,3*}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: igor.puzyrev@mail.ru

Элементы подгруппы титана имеют важное практическое значение для различных отраслей. Диоксид титана используется как фотокатализатор, элемент солнечных ячеек, литий-ионных аккумуляторов и т.д. Оксидные материалы на основе циркония и гафния применяются в различных электрохимических устройствах. При этом свойства оксидного (или композитного) материала тесно связаны с его морфологией. В последнее время появилось значительное количество работ, посвящённых методам получения оксидов металлов различной, зачастую причудливой, морфологии из органических производных соответствующих металлов. В настоящей работе приведены способы получения полиолатов титана, циркония и гафния стержневидной морфологии и соответствующих оксидов металлов.

В работе [1] при получении фотокаталитического композита в качестве промежуточного продукта были получены иглистые трубки анатазного диоксида титана. В качестве темплата и источника титана служил стержневидный сульфат титанила, из которого впоследствии, в процессе сольвотермального синтеза, реакций гидролиза и алкоголиза, протекающих в автоклаве в присутствии этанола и глицерина, был получен трубчатый и иглистый глицеролат титана. При его прокаливании морфология продукта сохранилась (рисунок 1).

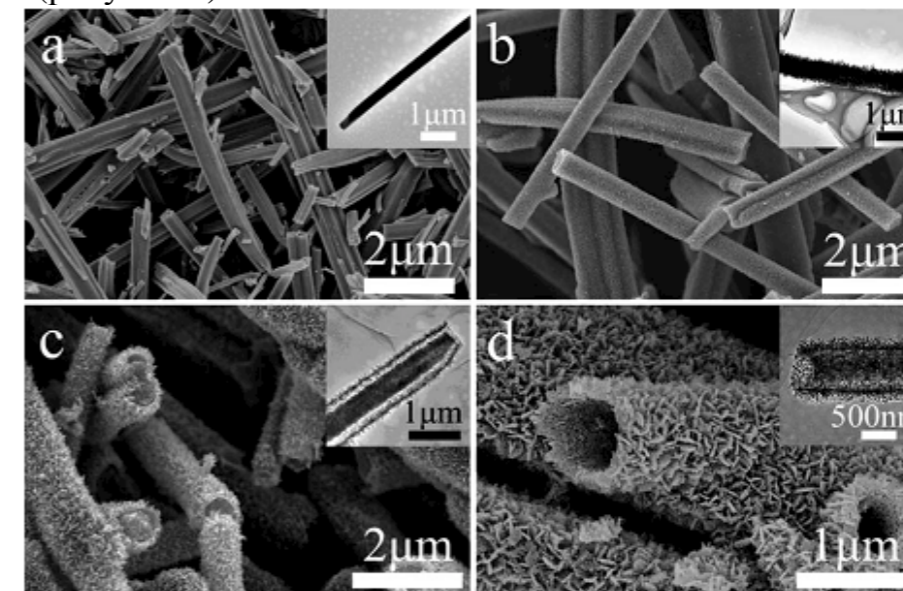


Рисунок 1. СЭМ и ПЭМ изображения прокаленных прекурсоров [1].

Микропористый гликолят титана и анатаз в виде наностержней могут быть получены в автоклаве [2]. При этом морфология не зависит от исходного алкоксида титана (этоксид, изопропоксид, бутоксид). Также при использовании различных алкоксидов титана в автоклаве были получены нанопроволоки [3] гликолята титана (рисунок 2).

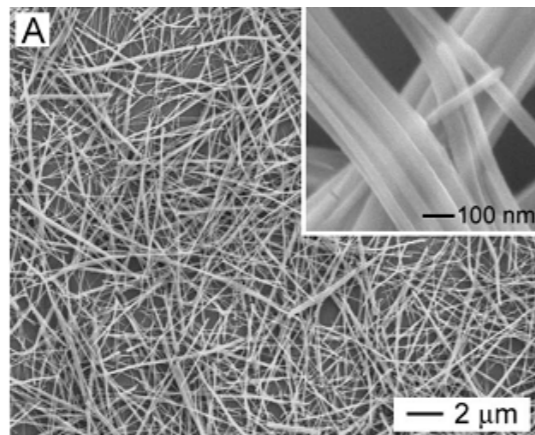


Рисунок 2. СЭМ гликолята титана в виде нанопроволок [3].

Глицеролаты титана и диоксид титана с морфологией, подобной цветку, получали из изопропоксида [4] и бутоксида [5] титана. Микрофотографии данных продуктов представлены на рисунке 3.

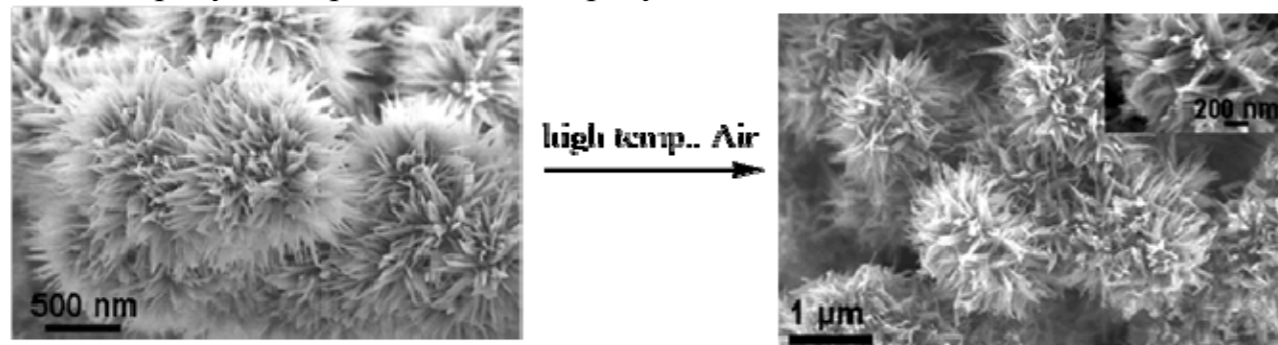


Рисунок 3. Глицеролат и оксид титана [4].

Глицеролат титана стержневидной морфологии может быть получен из бутоксида титана без использования автоклавных условий [6]. Нами показано, что получаемый из стержневидного глицеролата титана диоксид титана сохраняет морфологию предшественника [7,8].

Данные по получению глицеролатов циркония и гафния морфологии стержней отсутствуют. При этом использование алкоксидов данных металлов в синтезе полиолатных производных является экономически затратным ввиду их высокой стоимости. Нами разработаны методы получения протяжённых структур глицеролатов циркония и гафния, а также диоксидов металлов с использованием в качестве исходного сырья водорастворимых солей металлов [9]. Схема синтеза и морфология получаемых структур на примере соединений гафния представлена на рисунке 4. Ключевым этапом синтеза является азеотропная отгонка воды из осаждённых прекурсоров. При этом, в отличие от

сушки при нагревании на воздухе, при азеотропной отгонке прекурсор остаётся активным и реагирует с глицерином, образуя глицеролат в виде стержней.

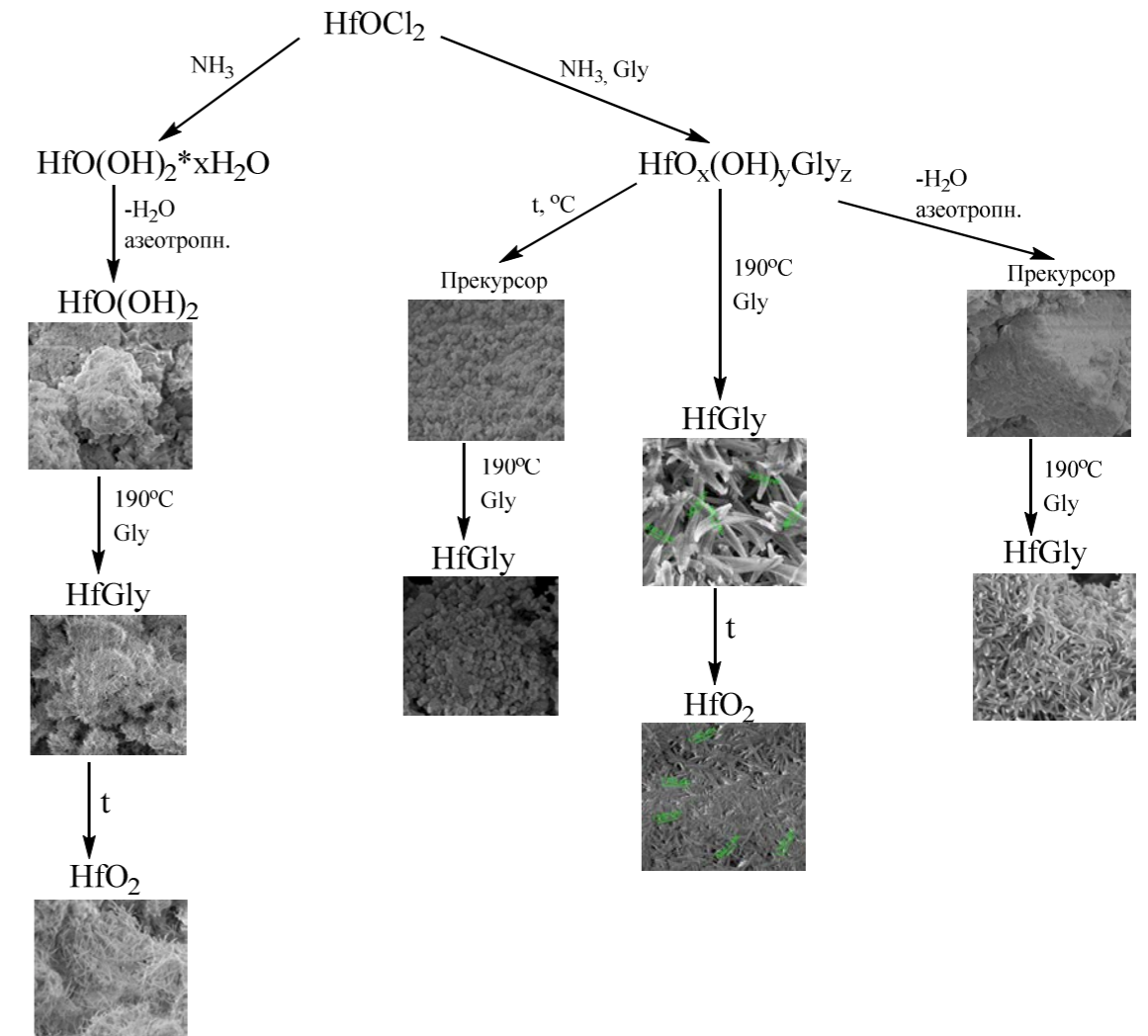


Рисунок 4. Схема синтеза глицеролата и оксида гафния с морфологией стержней.

Список литературы

1. Tian G., Chen Y., Bao H.-L., X. Meng, K. Pan, W. Zhou, C. Tian, J.-Q. Wang, H. Fu. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. P. 2081-2088.
2. Priya S., Robichau J., Méthot M.-C., Balaji S., Ehrman J. M., Su B.-L., Djaoued Y. // J. Mater. Sci. 2009. V. 44. P. 6470-6483.
3. Jiang X., Wang Y., Herricks T., Xia Y. // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 695-703.
4. Zhao J., Zou X.-X., Su J., Wang P.-P., Zhou L.-J., Li G.-D. // Dalton. Trans. 2013. V. 42. P. 4365-4368.
5. Tian G., Chen Y., Zhou W., Pan K., Tian C., Huang X., Fu H. // Cryst. Eng. Comm. 2011. V. 13. P. 2994-3000.
6. Das J., Freitas F.S., Evans I.R. Nogueira A.F., Khushalani D. // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 4425-4431.
7. Осипова В.А., Захарова Г.С., Андрейков Е.И., Ятлук Ю.Г., Пузырев И.С. // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 4. С. 577-583.

8. Захарова Г.С., Андрейков Е.И., Осипова В.А., Ятлук Ю.Г., Пузырев И.С. // Неорг. Матер. 2013. Т. 49. № 10. С. 1216–1221.

9. Захарова Г.С., Пузырев И.С., Андрейков Е.И. Пат. 2603788 (Россия). 2016.

УДК 544.2

РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ РОЛЬ В ГИДРАТАЦИИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОВ $AB_{1-x}R_xO_{3-\delta}$

Л.П. Путилов*, В.И. Цидильковский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lev.putilov@gmail.com

Акцепторно-допированные протонпроводящие перовскиты привлекают повышенное внимание как материалы, перспективные для приложений в водородной энергетике. Акцепторные примеси в подобных соединениях могут захватывать положительно заряженные дефекты, что влияет на различные свойства оксидов, в частности на их протонную проводимость [1,2]. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических исследований эффектов захвата (см., например, [1-3]) последовательное статистико-термодинамическое описание дефектообразования с учетом связанных состояний до сих пор отсутствует.

В докладе представлены результаты теоретического анализа влияния связанных состояний протонов и кислородных вакансий с ионами допанта на термодинамику дефектообразования и гидратации акцепторно-допированных протонпроводящих оксидов. Исследовано влияние на гидратацию как двухчастичных, так и энергетически устойчивых трехчастичных дефектных комплексов, содержащих ионы примеси. Результаты приводятся для оксидов $BaZr_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$, однако основные выводы справедливы и для других акцепторно-допированных перовскитов. Построенная теория основана на прямом решении уравнений равновесия оксид-газ и условия электронейтральности с использованием рассчитанных методами статистической физики хипотенциалов дефектов [4,5]. Получены зависимости энтальпии (ΔH_{hydr}) и энтропии (ΔS_{hydr}) гидратации, а также энергии Гиббса (ΔG_{hydr}), концентраций дефектов в различных состояниях от энергий связи, внешних условий и концентрации допанта.

Показано, что в зависимости от соотношения между энергиями связи протонов (ΔE_H) и вакансий (ΔE_V) более глубокие ловушки для дефектов могут приводить как к повышению, так и к снижению концентрации протонов (рисунок 1). Замена акцепторной примеси приводит к изменению значений энергий связи и, тем самым, оказывает влияние на процесс гидратации. Эффекты захвата обуславливают зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса гидратации от ΔE_H и ΔE_V , что приводит к немонотонной зависимости ΔH_{hydr} , ΔS_{hydr} и ΔG_{hydr} от содержания допанта (рисунок 2). Результаты расчетов в рамках предложенной теории с использованием значений энергий, найденных с помощью метода DFT [6], показывают, что допирование $BaZrO_3$ иттрием, индием и гадолинием приводит к повышению, а скандием – к понижению ΔH_{hydr} и ΔG_{hydr} (рисунок 2). Продемонстрировано, что растворимость водорода

уменьшается в ряду допантов $Sc > Y > Gd > In$ (рисунки 1, 2), что согласуется с экспериментальными данными [7].

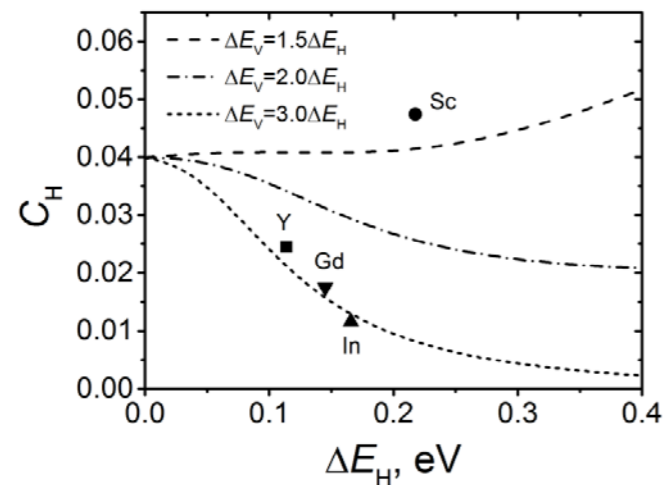


Рисунок 1. Зависимости концентрации протонов от энергии связи для различных соотношений между ΔE_H и ΔE_V в $BaZr_{0.9}R_{0.1}O_{3-\delta}$ во влажной атмосфере ($p_{H_2O}=2.3$ кПа, $T=1000$ К). Точки соответствуют значениям энергии связи протонов и вакансий, полученным методом DFT в работе [6].

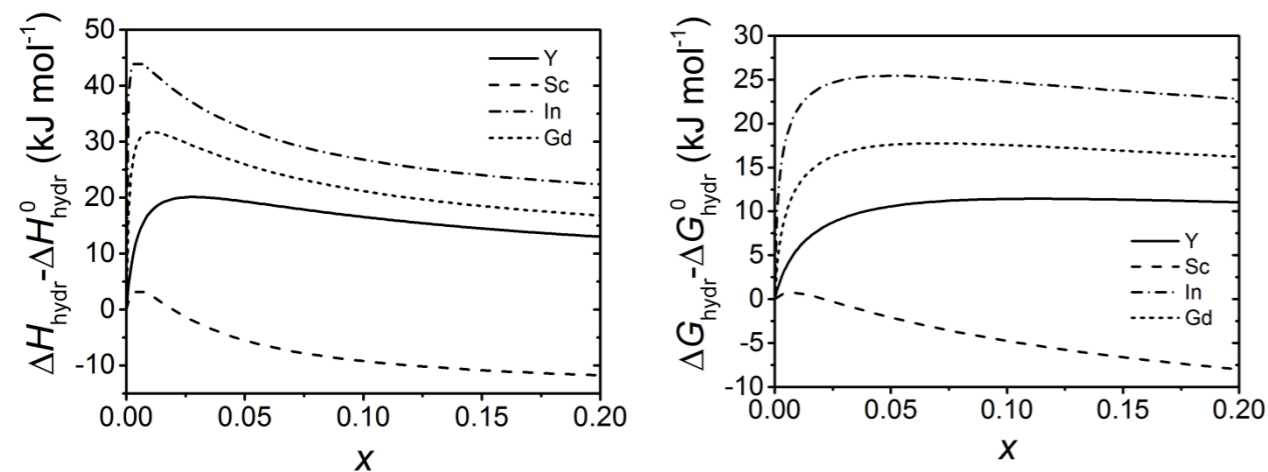


Рисунок 2. Зависимости $\Delta H_{hydr} - \Delta H_{hydr}^0$ и $\Delta G_{hydr} - \Delta G_{hydr}^0$ от концентрации допанта в $BaZr_{1-x}R_xO_{3-\delta}$ при значениях энергий связи, полученных в [6] с помощью расчетов из первых принципов ($R=Y, Sc, In, Gd, T=800$ К).

Работа частично поддерживалась исследовательской программой УрО РАН (проект 15-20-3-6) и Министерством образования и науки РФ (контракт № 14.Z50.31.0001).

Список литературы

1. Yamazaki Y., Blanc F., Okuyama Y., Buannic L., Lucio-Vega J.C., Grey C.P., Haile S.M. // *Nature Materials* 2013. V. 12. P. 647–651.
2. Uritsky M., Tsidilkovski V. // *Physics of the Solid State* 2014. V. 56. P. 2173–2180.

3. Takahashi H., Yashima I., Amezawa K., Eguchi K., Matsumoto H., Takamura H., Yamaguchi S. // *Chem. Mater.* 2017. V. 29. P. 1518–1526.
4. Tsidilkovski V.I., Putilov L.P. // *J. Solid State Electrochem.* 2016. V. 20. P. 629–643.
5. Putilov L.P., Tsidilkovski V.I. // *J. Solid State Chem.* 2017. V. 247. P. 147–155.
6. Bjoerheim T.S., Kotomin E., Maier J. // *J. Mater. Chem. A* 2015. V. 3. P. 7639–7648.
- Kreuer K.D., Adams S., Munch W., Fuchs A., Klock U., Maier J. // *Solid State Ionics* 2001. V. 145. P. 295.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОТЭ НА ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЕ: ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ РЕАГЕНТОВ

Л.П. Путилов^{1*}, В.И. Цидильковский¹, А.К. Демин¹, Р. Tsiakaras^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²University of Thessaly, Volos, Greece

*e-mail: lev.putilov@gmail.com

Разработка твердооксидных топливных элементов на основе протонпроводящих мембран является одной из приоритетных задач высокоэффективной и экологически чистой энергетики [1]. Моделирование топливного элемента (см., например, [2-4]) важно для проектирования устройств с оптимальными характеристиками и понимания того, каким образом различные параметры (например, состав газовой фазы, геометрические параметры ячейки, свойства протонпроводящих мембран) влияют на характеристики топливного элемента (например, КПД, напряжение разрыва цепи, расход топлива).

Целью настоящей работы является исследование влияние влажности в газовых каналах с топливом (водород) и окислителем (воздух) на выходные характеристики топливного элемента. В работе построена математическая модель топливного элемента на протонпроводящем оксиде со смешанной – дырочной и ионной – проводимостью для конструкции ячейки с меняющимся вдоль мембраны составом газовой фазы. Рассчитаны распределения концентраций ионных и электронных дефектов, их вклады в проводимость внутри мембраны и определены интегральные характеристики устройства с учетом изменения состава газовой фазы вдоль каналов. Найдены усредненные вклады различных типов носителей в проводимость мембраны при различных внешних условиях (рисунок 1).

Показано, что при пренебрежимо малом вкладе перенапряжений увлажнение топлива приводит к существенному росту протонной проводимости, плотности тока протонов и, соответственно, удельной мощности топливного элемента, в то время как повышение парциального давления в канале с воздухом оказывает слабое влияние на характеристики топливного элемента (рисунок 2).

Установлена связь между характеристиками протонпроводящей мембраны, параметрами газовых сред в каналах с топливом, окислителем и выходными характеристиками топливного элемента, что позволяет выбрать оптимальный состав газовых сред для повышения эффективности устройства.

Работа частично поддерживалась Министерством образования и науки РФ (контракт № 14.Z50.31.0001).

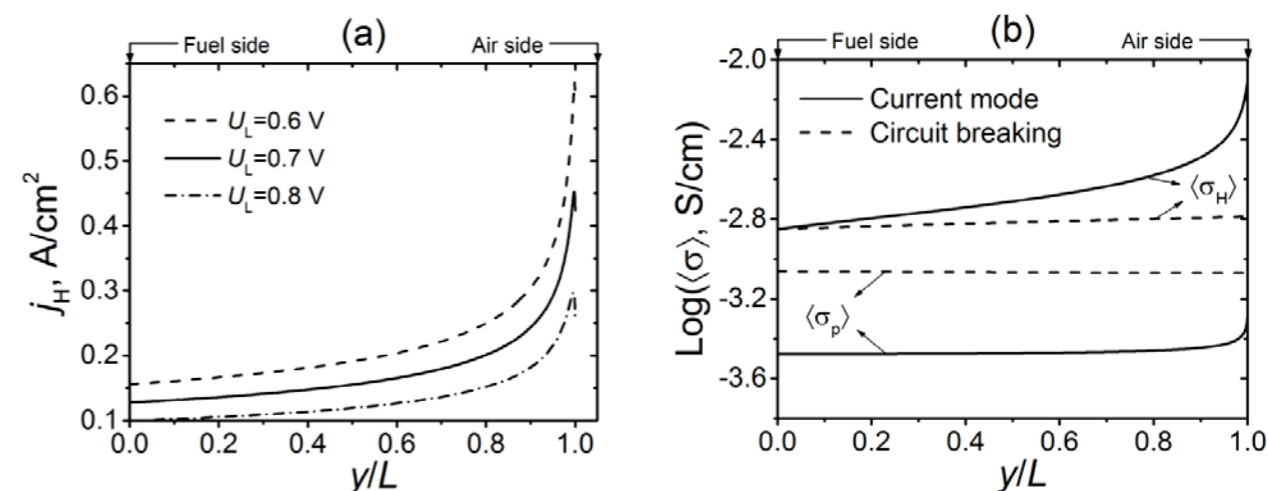


Рисунок 1. (а) Распределение плотности тока протонов внутри электролита вдоль длины топливного элемента при разных значениях напряжения нагрузки ($U_L=0.6, 0.7, 0.8$ В); (б) распределение средних значений протонной и дырочной проводимости в токовом режиме ($U_L=0.7$ В) и режиме разрыва цепи. (Здесь и ниже результаты приведены для $T=600^\circ\text{C}$ и входных парциальных давлений газов $p_{\text{H}_2}^{f,0}=0.98$ atm, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{f,0}=0.02$ atm, $p_{\text{O}_2}^{a,0}=0.21$ atm, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{a,0}=0.02$ atm.)

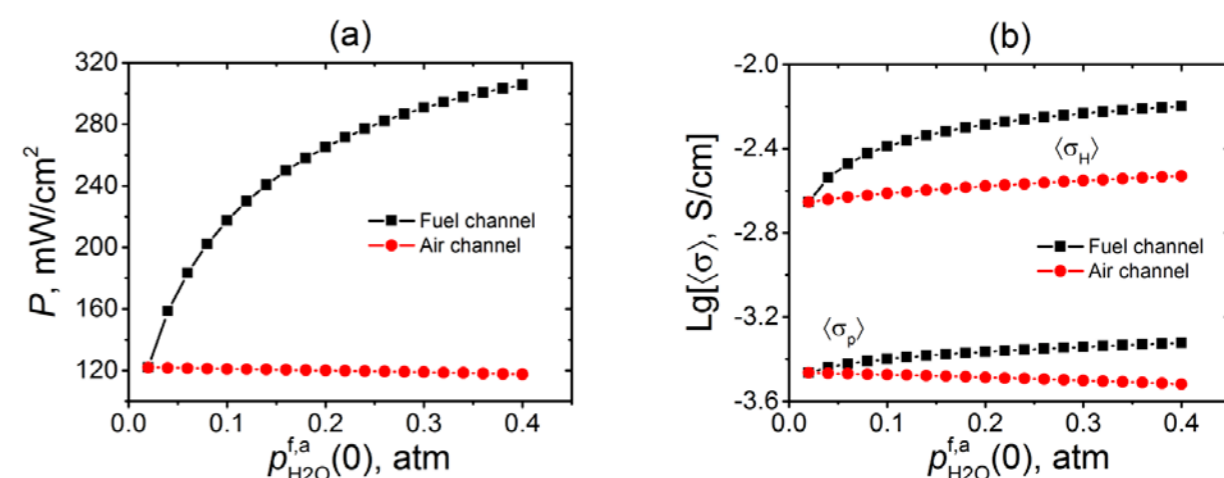


Рисунок 2. Зависимость (а) удельной мощности топливного элемента и (б) средних значений протонной и дырочной проводимости от парциального давления паров воды во входном потоке топлива и воздуха.

Список литературы

1. Fabbri E., Pergolesi D., Traversa E. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. P. 4355.
2. Demin A., Tsiakaras P., Gorbova E., Hramova S. // J. Power Sources 2004. V. 131. P. 231–236.
3. Andersson M., Yuan J., Sundén B. // Applied Energy 2010. V. 87. P. 1461.
Kakac S., Pramuanjaroenkij A., Zhou X.Y. // Int. J. Hydrogen Energy 2007. V. 32. P. 761.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СТЕКОЛ K,Ca/CH₃COO, Li,K,Cs/ CH₃COO

*К.Ш. Рабаданов., М.М. Гафуров, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев

Дагестанский научный центр, Аналитический центр коллективного пользования ул.,
Махачкала, Россия

*e-mail: rksh83@mail.ru

Явление увеличения электропроводности стеклющихся ионных расплавов при их наполнении мелкодисперсными инертными частицами было обнаружено достаточно давно. В частности, было показано [1], что при добавлении в гомогенный нитратный стеклющийся расплав мелкодисперсного порошка Al₂O₃ электропроводность гетерофазного стекла увеличивается на несколько порядков. Методы колебательной спектроскопии становятся в последние годы одним из инструментов, обеспечивающим выявление на атомно-молекулярном уровне причин, обуславливающих изменения структурно-динамических и транспортных свойств ионных конденсированных систем сложного состава – гетерофазных, композитных и т.д. [2]. Ацетаты, как и другие органические соли, образуют особую группу ионных жидкостей со специфическими физико-химическими свойствами. Как правило, они отличаются более крупными и сложными молекулярными ионами. От расплавов неорганических солей они отличаются большим разнообразием межчастичных взаимодействий и способов сегрегации ионов, что обуславливает в одних случаях выраженную склонность к стеклованию, а в других – их способность существовать в жидкокристаллическом состоянии [3].

Целью настоящей работы является исследование спектров КР и электропроводности стеклющихся ацетатных систем 0,5KCH₃COO – 0,5Ca(CH₃COO)₂ (температура плавления $T_{пл} = 277^\circ\text{C}$) и LiCH₃COO – KCH₃COO – CsCH₃COO (Li, K, Cs / CH₃COO) ($T_{пл} = 119^\circ\text{C}$), допированных оксидными наполнителями SiO₂, и на этой основе получение детальной информации о микроструктуре, характере межчастичных динамических взаимодействий и релаксационных процессах в них в широком температурном диапазоне. Измерения спектров комбинационного рассеяния света проводились на конфокальном КР микроскопе Senterra («Bruker», Германия) - лазер 532 нм (мощность – до 20 мВт) и спектральный диапазон – 50 ÷ 3400 см⁻¹. Температурные измерения проводились с использованием специальной нагревательной ячейки в диапазоне температур от комнатной до 300°С.

Ацетат ион в свободном состоянии CH₃COO⁻ имеет точечную группу симметрии C_{2v} и его неприводимое представление внутримолекулярных мод имеет следующий вид: $\Gamma(C_{2v}) = 5A_1 + A_2 + 5B_2 + 4B_2$, где колебания (5A₁ + 5B₂+4B₂) активны в ИК и КР спектрах, а мода A₂, отвечающая за крутильные колебания метильной группы, не активна в ИК спектре [4].

В настоящей работе мы детально проанализировали форму контура $\nu_4(A)$ в спектре КР исследуемых систем (рисунок 1). Выбор этой линии не случаен, она

соответствует полностью симметричному колебанию аниона (C–C связь) CH₃COO⁻, обладает наиболее узкой зоной среди остальных внутримолекулярных колебаний, и потому наиболее чувствительна к изменениям силовых полей, возмущающих ион в гомогенных и гетерофазных системах. Также эта колебательная мода не перекрывается контурами других колебательных мод, что упрощает интерпретацию изменений его формы при изменении температуры, концентрации наполнителя и т.д.

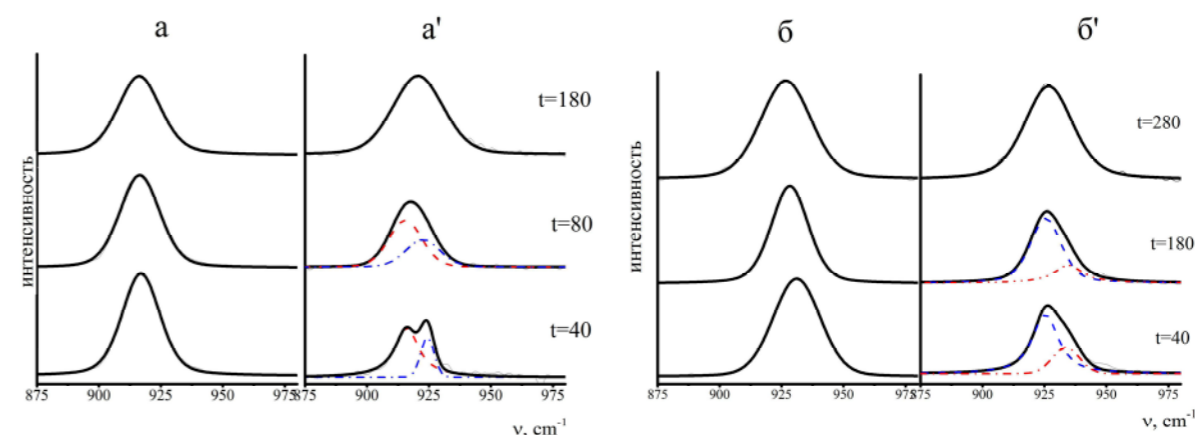


Рисунок 1. Спектры КР гомогенных (а,б) и гетерофазных (а', б') стекол в области колебания ν_4 ацетат- иона: а – Li,K,Cs/CH₃COO ; а' – Li,K,Cs/CH₃COO+SiO₂; б – K,Ca/CH₃COO; б' - K,Ca/CH₃COO +0.1SiO₂

Характер изменений спектра КР исследуемых систем при их наполнении наноразмерными частицами оксида кремния иллюстрирует рисунок 2. Добавка наполнителя заметно усложняет форму контура $\nu_4(A)$ в спектрах обеих систем при температурах, отвечающих стеклообразному состоянию. Наиболее ярко эти изменения проявляются в системе Li,K,Cs / Ac +0.1SiO₂ в области температур, соответствующих стеклообразному состоянию. Полностью симметричное колебание $\nu_4(A)$ ацетат-иона в спектре КР стекла Li,K,Cs /Ac +0.1SiO₂ регистрируется в виде дуплета. В других случаях фиксируется существенное изменение высокочастотного крыла полосы указанного колебания. Подобное явление наблюдалось и ранее, при исследовании гетерофазных нитратных стекол [1], и связывалось нами с наличием в гетерофазной системе нескольких наборов молекулярных анионов, отличающихся друг от друга характером локального окружения. С этих позиций и в исследуемой системе, очевидно, присутствуют объемные и локализованные в приповерхностной области частиц наполнителя ацетат-ионы. Судя по тому, что положение максимума и величина полуширины низкочастотной компоненты $\nu_4^a \sim 915 \text{ см}^{-1}$ близки соответствующим значениям в спектре КР гомогенного стекла, можно предположить, что эта компонента обусловлена колебаниями ацетат-иона, не подвергнутого влиянию силового поля частиц наполнителя, в то время как высокочастотная компонента $\nu_4^b \sim 925 \text{ см}^{-1}$ отвечает колебаниям ацетат-ионов, локализованных в межфазной области частиц оксида кремния. Следует отметить, что частота колебания ацетат-иона, локализованного вблизи частицы наполнителя увеличивается примерно на 10

cm^{-1} , а полуширина уменьшается более чем в два раза по сравнению с соответствующими значениями для объемных анионов (рисунок 2). Такое кратное уменьшение полуширины колебательной моды свидетельствует о существенном различии динамических и колебательно-релаксационных характеристик объемных и приповерхностных ацетат-ионов в гетерофазной системе. Причем эти различия характерны главным образом для стеклообразного состояния.

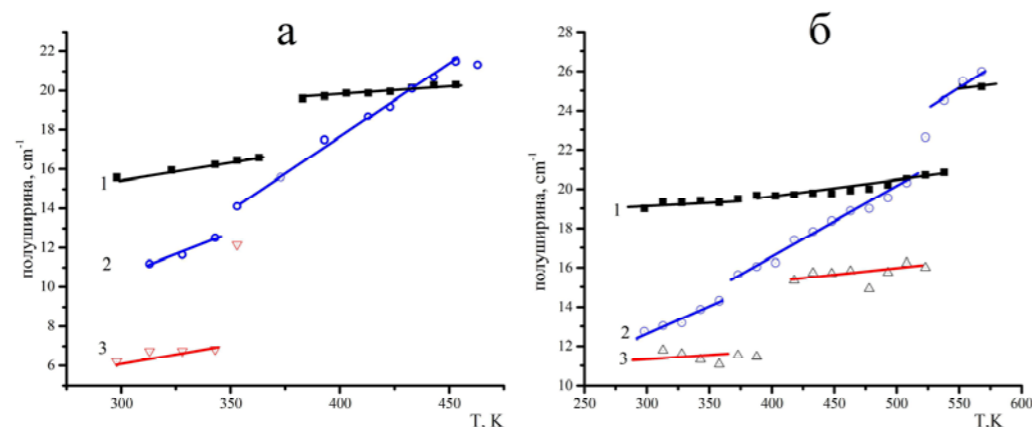


Рисунок 2. Температурно-фазовая зависимость полуширин линий ν_4^1 в КР спектрах систем а) Li,K,Cs/CH₃COO ; б) K,Ca/CH₃COO с добавками SiO₂: 1 – гомогенное стекло; 2 – ν_4^a - колебанию ацетат-иона в гетерофазном стекле в «объеме»; 3 - ν_4^b - колебанию ацетат-иона в гетерофазном стекле в «приповерхностном слое».

Из рисунка 2 видно, что температурные зависимости полуширин колебаний CH₃COO-иона в гомогенных и гетерофазных стеклах имеют особенности при температурах ~390 К для Li,K,Cs/CH₃COO и при ~ 550 К и 400 К для K,Ca/CH₃COO. Первая разделяет области существования нормальной и переохлажденной жидкости и соответствует температуре, при которой началась бы кристаллизация расплава ($T_{кр}$). Вторая отделяет области переохлажденного и стеклообразного состояния и называется температурой стеклования ($T_{ст}$). Для системы Li,K,Cs/CH₃COO эта точка соответствует температуре стеклования. При фазовых переходах «стекло – переохлажденное состояние» и «переохлажденное состояние – расплав» наблюдаются незначительные изломы для гомогенных стекол.

Для количественной оценки особенностей динамических и релаксационных характеристик различных типов ацетат-ионов в гетерофазной системе мы провели соответствующие расчеты динамических и релаксационных характеристик на основе анализа формы контуров компонент колебательной полосы $\nu_4(A)$ в спектрах КР по методу [6].

Качественным критерием, характеризующим степень изменения локальной структуры в зависимости от температуры и концентрации, может выступить неоднородное уширение, определяемое из выражений (2) – (3). Неоднородное

уширение отражает мгновенное распределение молекулярных колебательных частот [6].

В гетерофазных же системах для ацетат ионов, находящихся в «объеме» (кривые 2 рисунка 3), при температурах ниже температуры стеклования вклад неоднородного уширения уменьшается в 2 раза по сравнению с гомогенными системами. Это может говорить о том, что в гетерофазной системе уменьшается концентрация локальных кластеров, приводящих к коллективной молекулярной динамике.

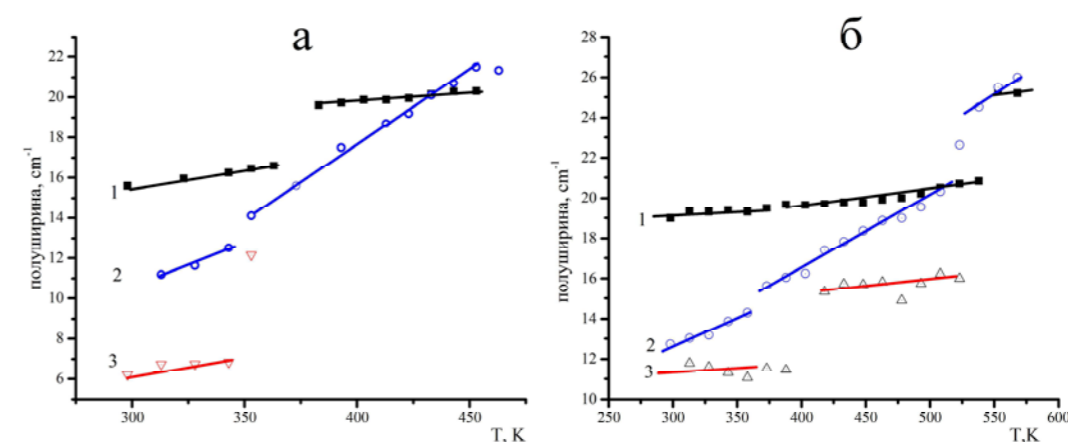


Рисунок 3. Температурная зависимость величины неоднородного уширения линии колебания ν_4 в ν_4^1 ацетат-иона в КР спектрах систем: а) Li,K,Cs/CH₃COO ; б) K,Ca/CH₃COO с добавками SiO₂ . 1 – гомогенное стекло; 2 – ν_4^a - колебанию ацетат-иона в гетерофазном стекле в «объеме»;

Таким образом, по результатам полученных данных можно предположить, что возможно увеличение электропроводности гетерофазных ацетатных систем (стекло – оксид) при добавлении твердого наполнителя вследствие локализации части ион-ассоциированных комплексов (ИАК) на поверхности этих частиц, препятствующей образованию более крупных комплексов, создающих стерические препятствия для подвижности ионов, участвующих в переносе заряда.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Список литературы

1. М.М.Гафуров, К.Ш. Рабаданов // Журн. струк. химии. 2009. 50. № 2. С. 262–266
2. М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев и др. // ФТТ. 2015. 57. №10. С. 2011–2017.
3. Т.А. Мирная, В.Д. Присяжный, В.А. Щербаков.//Успехи химии, 1989. 58. С. 1429–1450.
4. R.L. Frost, J.T. Klopogge //J. of Mol. Structure. 2000. V.526. P. 131–141.
5. T. Kato, T. Takenaka //Molec. Physics. 1982. V.46, P.257–263.

ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ВАНАДАТ-ВОЛЬФРАМАТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

А.А. Расковалов^{1*}, Е.А. Ильина¹, С.В. Першина¹, Н.С. Саева¹, Г.Б. Куншина²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

КНЦ РАН, Апатиты, Россия

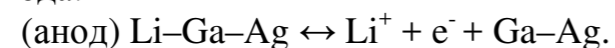
*e-mail: other@el.ru

В большинстве серийно выпускаемых традиционных химических источниках тока используются жидкости. Чаще всего в жидком состоянии находится электролит: в свинцовом аккумуляторе в качестве электролита используется раствор серной кислоты, в металлгидридных аккумуляторах и бытовых одноразовых батарейках – растворы щелочей, в литий-ионных аккумуляторах – растворы литиевых солей в органических растворителях. Существуют довольно редкие источники тока, работающие на твердых электролитах, но с жидкими электродными материалами. Это аккумуляторы, эксплуатирующие системы жидкий натрий – расплав серы или жидкий натрий – расплав дихлорида никеля, катодное и анодное пространство в таких источниках разделены твердым электролитом на основе натриевого бета-глинозёма. Очевидно, что наибольшие проблемы с безопасностью химических источников тока обусловлены использованием жидкостей. Большинство используемых жидкостей крайне агрессивны, а жидкие электролиты литий-ионных аккумуляторов являются пожаро- и взрывоопасными. По этой причине ряд авиакомпаний вводит ограничение на использование литий-ионников.

Ответом на проблему безопасности химических источников тока стала концепция полностью твердофазного источника тока (all-solid-state battery). Все компоненты (катод, анод и электролит) такого источника тока – твердые тела. Однако при переходе к полностью твердофазной конструкции источника тока мы сталкиваемся с рядом проблем. Во-первых, плотный контакт двух твердых тел очень сложно реализовать вследствие их шероховатости, а без хорошего контакта в источнике невозможно получить высоких плотностей тока. Вторая проблема заключается в низких коэффициентах диффузии ионов в твердых телах. Ионная проводимость жидких электролитов составляет величины порядка 10^{-2} См/см, тогда как электропроводность лучших твердых электролитов едва достигает величин 10^{-4} См/см при комнатной температуре. Высокое сопротивление электролита в химическом источнике тока также снижает мощность последнего.

В нашей предыдущей работе [1] нами было предложено использование стеклообразного электродного материала на основе V_2O_5 , для реализации плотного контакта между катодом и электролитом. При высоких температурах стекло заполняет поры твердого керамического электролита. В качестве анода была использована галлий-серебряная паста. Материалом твердого электролита служил композит на основе кубического $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, допированного

алюминием. Преимуществом данного электролита является его химическая устойчивость к металлическому литию [2]. Разработанный источник тока обладает высоким напряжением в заряженном состоянии (выше 3.3 В), однако показал довольно низкие кинетические характеристики. С помощью электрохимических исследований по трехэлектродной схеме было установлено, что основной вклад в перенапряжение разряда дает деинтеркаляция лития из галлий-серебряного анода:



Поскольку в системе Li-Ga существует ряд соединений, было предположено, что осложненная кинетика деинтеркаляции обусловлена разрывом прочных химических связей Li-Ga. По этой причине нами было решено использовать оксидный анодный материал с преимущественно ионными связями, а именно вольфраматное стекло, которое к тому же существенно дешевле галлий-серебряного сплава. Поскольку анодом в данной электрохимической системе уже не является металлический литий, стало возможным использовать целый спектр твердых электролитов, не обладающих химической устойчивостью к литию. В качестве твердых электролитов были использованы титанат лантана-лития, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$, а также соединения со структурой NaSiCon'a – $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$. Керамические электролиты были получены по золь-гель технологии, стекла $\text{WO}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ – традиционным методом закалки расплава. Подтверждение аморфного состояния стекла и идентификация кристаллических соединений осуществлены методом рентгенофазового анализа. Температуры стеклования и кристаллизации аморфных соединений определены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре NETSCH 204 F1 Phoenix (Германия). ДСК измерения проводили при скорости нагрева 10 °С/мин. Электропроводность фосфатно-вольфраматных стекол и твердых электролитов исследована методом электрохимического импеданса в интервале температур 25 – 300 °С с помощью импедансометра E7-25 (МНИПИ, Беларусь). Полуреакцию разряда/заряда анодного материала упрощенно можно представить следующим образом:



В результате перехода к вольфраматному аноду удалось существенно снизить поляризационное сопротивление и увеличить снимаемые плотности тока до нескольких мА/см².

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН «Состав вещества».

Список литературы

1. *Il'ina E.A., Saetova N.S., Raskovalov A.A.* // Russian J. Appl. Chem. 2016. V. 89(9). P. 1434–1439.

2. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781.

КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Расковалов^{1*}, А.В. Кузьмин^{1,2}, С.Т. Жаркинова^{1,2},

Н.И. Москаленко¹, Е.А. Шерстобитова¹, М.В. Ананьев^{1,2}, М.В. Дяденко³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

³Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, Минск
*e-mail: other@el.ru

Твердооксидный топливный элемент (ТОТЭ) — это химический источник тока, преобразующий энергию взаимодействия газообразного топлива с кислородом в электроэнергию, выполненный на основе керамического электролита. Преимуществами ТОТЭ являются высокие значения КПД, широкий диапазон применяемого топлива и др. Организация газоплотного соединения единичных элементов ТОТЭ является одной из наиболее сложных технологических задач. Высокая рабочая температура задает жесткие требования по совместимости температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) соединяемых материалов. Как правило, необходимо соединить твердый электролит и сплав-интерконнектор. Для этих целей используют специальные вещества, называемые высокотемпературными герметиками, их ТКЛР должен находиться между величинами ТКЛР соединяемых материалов, т.е. в диапазоне $8-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Наиболее перспективным классом таких герметиков являются оксидные стекла, т.к. они обладают лучшим сопротивлением к неблагоприятной рабочей атмосфере [1]. В данной работе продемонстрирована возможность управлять ТКЛР стекол с помощью варьирования катионного состава алюмосиликатной системы [2].

Таблица 1. Заданный химический состав стекол (массовые проценты).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
B1	53,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	2	0,61
B2	51,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	4	0,61
B3	49,29	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	6	0,61
D3	54,39	11,26	9,02	13,78	8,37	1,67	0,9	0,61
D4	54,39	11,26	5,02	13,78	12,37	1,67	0,9	0,61
D5	56,39	11,26	9,02	11,78	8,37	1,67	0,9	0,61

Стекла получены закалкой расплава. В качестве исходных реактивов использовали SiO₂ (х.ч.), Al₂O₃ (ос.ч.), CaCO₃ (х.ч.), Na₂CO₃ (х.ч.), MgO (ос.ч.), K₂CO₃ (ос.ч.), B₂O₃ (ос.ч.), Y₂O₃ (ос.ч.). Было приготовлено 6 различных составов: B1, B2, B3 и D1, D2, D3 (таблица 1). Стекла варили в корундовых тиглях ступенчато нагревая до 1050 1400, 1450 и 1480 °С. Подтверждение

аморфного состояния стекол проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Подтверждение состава проводили спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer, США). Измерения термического линейного расширения в работе выполнены на автоматизированной установке с кварцевым дилатометром и измерителем "Tesatronic TT-80" с собственным измерительным щупом TESA GT 21HP.

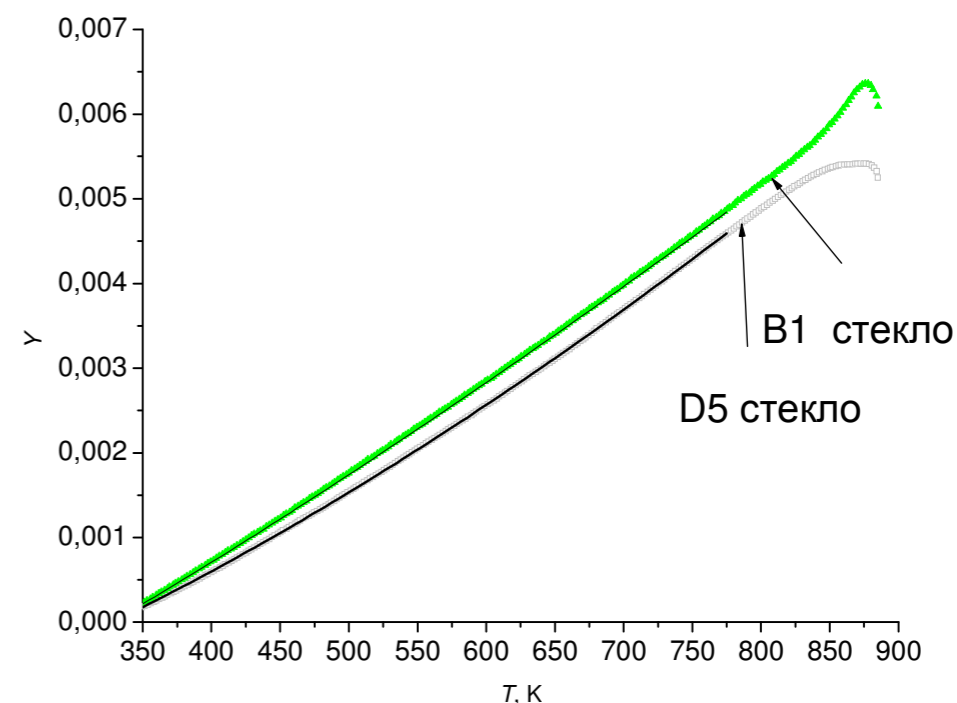


Рисунок 1. Дилатометрические кривые стекол системы Na₂O-K₂O-CaO-MgO-Y₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂

Примеры кривых термического расширения представлены на рисунке 1. Зависимости линейного расширения (Y) от температуры аппроксимированы полиномом

$$Y(T) = a + bT + cT^2 + d/T, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура; a , b , c и d – эмпирические коэффициенты. Полученные коэффициенты сведены в таблицу 2. Температурная зависимость ТКЛР (α) выражается производной уравнения (1) по температуре:

$$\alpha(T) = b + 2cT - d/T^2. \quad (2)$$

Среднее значение α для диапазона температур найдено интегрированием выражения (2). Полученные величины в сравнении с рассчитанными по Аппену [3] приведены в таблице 2. За исключением состава B3 выполняется правило: чем больше ТКЛР полученный по Аппену, тем больше экспериментально найденный ТКЛР.

Таблица 2. Эмпирические коэффициенты a , b , c и d , средний ТКЛР в интервале 298–673 К ($\alpha_{298-673}$) и ТКЛР, рассчитанный по Аппену (α_A).

состав	$a \times 10^3$	$b \times 10^6, K^{-1}$	$c \times 10^{10}, K^{-2}$	d, K	$\alpha_{298-673}, 10^{-7} K^{-1}$	$\alpha_A, 10^{-7} K^{-1}$
B1	$-3,57 \pm 0,08$	$9,3 \pm 0,2$	$17,7 \pm 1,0$	$0,11 \pm 0,01$	105	97
B2	$-5,65 \pm 0,08$	$13,7 \pm 0,2$	$-12,4 \pm 1,0$	$0,43 \pm 0,01$	104	96
B3	$-6,45 \pm 0,09$	$15,3 \pm 0,2$	$-19,4 \pm 1,1$	$0,55 \pm 0,01$	106	94
D3	$-3,75 \pm 0,09$	$9,7 \pm 0,2$	$21,2 \pm 1,0$	$0,16 \pm 0,01$	109	98
D4	$-2,91 \pm 0,07$	$7,1 \pm 0,1$	$31,6 \pm 0,8$	$0,08 \pm 0,01$	97	94
D5	$-2,92 \pm 0,12$	$6,4 \pm 0,2$	$39,7 \pm 1,5$	$0,13 \pm 0,02$	96	91

Результаты исследований использованы для разработки технологии склейки и герметизации трубчатых ТОТЭ. Исследования выполнены в рамках Постановления Правительства РФ № 218 по договору № 02.G25.31.0198 «Разработка и создание высокотехнологичного производства автономных источников тока широкого назначения на базе отечественных высокоэффективных твердооксидных топливных элементов» и совместного проекта РФФИ и БРФФИ, грант № 17-58-04116 Бел_мол_a (№ гранта с Белорусской стороны X17PM-033).

При проведении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. *Fergus J.W.* // J. Power Sources. 2005. V. 147. P. 46–57.
2. *Smeacetto F., De Miranda A., Chrysanthou A., et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. P. 3835–3842.
3. *Аппен А.А.* Химия стекла. П: Химия. 1970.

УДК 544.2

МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОГО РАСПЛАВА $CuCl-CuCl_2$

А.А. Расковалов*, П.Ю. Шевелин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: other@el.ru

Существуют расплавы, обладающие смешанной ионной и электронной проводимостью [1-3]. Такие системы были названы «ионно-электронными жидкостями» [4]. Применение ионно-электронных расплавов в качестве электроактивных электродных материалов химических источников тока позволяет существенно улучшить мощностные характеристики последних, поскольку весь объём расплава может быть зоной электрохимической реакции. Одним из примеров подобных катодных расплавов может служить система $CuCl-CuCl_2$. Наличие смешанной ионно-электронной проводимости в расплавленных солевых смесях, содержащих Cu^+ и Cu^{2+} , показано в ряде исследований [5-7]. С научной точки зрения, изучение жидкостей, содержащих разновалентные катионы переходных металлов, необходимо для понимания механизма электронного переноса в системах, не обладающих дальним порядком. Данная работа посвящена численному моделированию системы $CuCl-CuCl_2$ методом молекулярной динамики (МД).

В исследуемой нами системе возможен перенос электрона между ионами Cu^+ и Cu^{2+} , что и обеспечивает высокую электронную проводимость подобных расплавов [6]. К сожалению, классический метод МД не позволяет моделировать подобные процессы, поскольку рассматривает систему взаимодействующих частиц как чисто механическую, интегрируя уравнения движения Ньютона. Рассмотрение электронного переноса, как и других квантовых эффектов в данном приближении невозможно. Кар и Паринелло [8] разработали метод, позволяющий включить электронное взаимодействие в систему, с помощью решения уравнений неэмпирической квантовой механики. К сожалению, данный метод является чрезвычайно ресурсоёмким, так как даже единичный расчёт многоэлектронной системы квантовыми методами требует большого количества машинного времени. Для набора достаточной статистики методом МД необходимо повторять такие вычисления не менее десятков тысяч раз. Ранее нами было разработано новое расширение классического метода МД, позволяющее учесть перенос электронов между частицами системы, без привлечения трудоёмких квантово-химических вычислений. Расширение основано на принципе Фрэнка-Кондона [9, 10], согласно которому при безызлучательном переносе электронов энергии исходного и конечного состояния должны совпадать. Детальное описание алгоритма и его обоснование изложены в работе [11].

Численный эксперимент методом молекулярной динамики был выполнен в двух реализациях. Во-первых, была использована классическая молекулярная динамика с помощью компьютерной программы DL_POLY 2.18 [12]. Расчёты

велись в парном приближении с короткодействующими и Кулоновскими парными потенциалами. Для учета Кулоновского взаимодействия была использована схема Эвальда. Расчеты проводили в каноническом (NVT) и изобарно-изотермическом ансамблях (NPT). В качестве термостата использовали термостат Нозе-Гувера. В ходе данных вычислений были получены радиальные функции распределения и коэффициенты диффузии ионов, которые были сопоставлены с экспериментальными данными [13]. Мольные объёмы, полученные в ходе NPT моделирования, соотнесены с экспериментальными данными по определению плотности исследуемых расплавов методом максимального давления в пузырьке газа.

Вторая часть численных экспериментов была осуществлена с помощью расширенного метода и реализована на разработанном программном обеспечении. Предложенный метод позволил оценить величину электронной проводимости, которая полагалась пропорциональной числу электронных прыжков через единицу поверхности в единицу времени. Результаты численных экспериментов сопоставлены с измеренными величинами чисел переноса по электронам [7].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60095 мол_а_дк. При проведении работ был использован суперкомпьютер «Уран» ИММ УрО РАН.

Список литературы

1. Anfinogenov A.I., Martem'yanova Z.S. // J. Mining & Metallurgy. 2003. V. 39. P. 295–301.
2. Anfinogenov A.I., Chebykin V.V., Chernov Ya.B. // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. P. 968–976.
3. Danek V., Licko T., Panek Z. // Chem. Papers. 1986. V. 40(2). P. 215–223.
4. Bredig M.A. Molten Salt Chemistry, New York: Interscience, 1964.
5. Elshin A.N., Shevelin P.Yu., Molchanova N.G., Batalov N.N., Red'kin A.A. // Russ. J. Electrochem. 1997. V. 33. P. 1299–1305.
6. Shevelin P.Yu., Molchanova N.G., Yolshin A.N., Batalov N.N. // Electrochim. Acta. 2003. V. 48. P. 1385–1394.
7. Shevelin P.Y., Raskovalov A.A., Molchanova N.G. // Ionics. 2017. <http://dx.doi.org/10.1007/s11581-017-2120-z>
8. Car R., Parrinello M. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55. P. 2471–2474.
9. Franck J., Dymond E.G. // Trans. Faraday Soc. 1926. V. 21. P. 536–542.
10. Condon E. // Phys. Rev. 1926. V. 27. P. 640.
11. Raskovalov A.A. // J. Comp. Chem. 2017. V. 38. P. 926–932.
12. Smith W., Forester T. The DL_POLY Project. TCS Division, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England.
13. Елишин А.Н., Будимиров М.А., Захаров В.В., Баталов Н.Н. // Расплавы. 1989. № 3. С. 120–123.

УДК 539.216

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АЛЮМИНИЕВУЮ ПЛЕНКУ НА ЖЕЛЕЗЕ. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

О.Р. Рахманова*, А.Е. Галашев

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: rakhmanova@ihte.uran.ru

Алюминий, как и все другие металлы, может быть уязвим к коррозии по различным причинам: удерживание влаги конструкцией, плохая сварка или неправильный контакт с другими металлами. Сверхчистый алюминий (>99,9% Al) проявляет наилучшие антикоррозионные свойства. Эти показатели резко снижаются с введением примесей, особенно меди и железа. Защитные покрытия из алюминия наносят различными способами на сталь, чугунное литье, а также медь, титан и латунь. Например, при погружении стали в жидкий алюминий (алитировании) на ее поверхности в результате диффузионных процессов образуются твердые соединения железо–алюминий. Вблизи температуры ликвидуса сплавов Al–Fe с содержанием железа от 3.5 до 10 ат. % наблюдалась седиментация кристаллов Al₃Fe и их последующее плавление [1].

Интерметаллические соединения представляют значительный интерес из-за их высокотемпературной прочности, низкой плотности и высокого сопротивления ползучести. Однако применение интерметаллидов затруднено из-за их высокой хрупкости при комнатной температуре [2]. Дополнение интерметаллидов пластичной металлической фазой дает хорошее сочетание прочности и ударной вязкости. Свойства таких композитов являются функцией толщины интерметаллического слоя, структуры и порядка, с каким они располагаются в высокопрочной матрице. Интерметаллидный слой на границе раздела растет в результате отжига. Понимание кинетики процесса диффузии является ключом к оптимизации таких свойств как ударная вязкость и прочность. В настоящее время недостаточно данных по твердотельной диффузии в системе железо–алюминий.

Цель настоящей работы – изучить диффузионный процесс при контакте алюминия с железом, исследовать роль температуры в этом процессе, оценить способность алюминия выполнять защитную роль стальной конструкции.

Исходной для моделирования конфигурацией служили две, стоящие одна над другой, кубические ячейки Al (ГЦК упаковка) и Fe (ОЦК упаковка), соприкасающиеся по (100) грани. Расчеты выполнялись параллельно для 5 значений температуры в диапазоне 300–1173 К. Временной шаг интегрирования уравнений движения составлял 10⁻¹⁶ с. Приблизительно после 5 млн. временных шагов (в зависимости от T) при температурах T ≤ 873 К было обнаружено растрескивание кристалла Al, так что верхняя часть кристалла почти отделилась от тонкой пленки Al, остающейся на подложке Fe. Хрупкий кристалл Al раскалывался из-за притяжения атомов Al атомами Fe, несовпадения периодов решеток и асинхронизма колебаний атомов в разных подсистемах. При температуре 1173 К явного разделения кристалла Al на части

не наблюдалось. Во всех случаях периодические граничные условия действовали только в горизонтальных направлениях. Для описания взаимодействий Al-Al, Fe-Fe и Al-Fe в работе используется потенциал Финиса–Синклера [3] с параметрами из работ [4, 5].

Коэффициент диффузии D рассчитывается по соотношению

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t_0)]^2 \right\rangle,$$

где \mathbf{r}_i – радиус вектор атома i , угловые скобки обозначают усреднение по начальным моментам времени t_0 .

Пленка Al на Fe при 300 К имеет кристаллическую структуру (рисунок 1а). Иногда атомы Fe встраиваются в решетку алюминия в виде достаточно длинных непрямолинейных цепочек. В свою очередь атомы Al внедряются в решетку железа преимущественно на короткие расстояния. Но вдоль ребер и некоторых граней МД ячейки атомы Al проникают в железо на дистанцию до

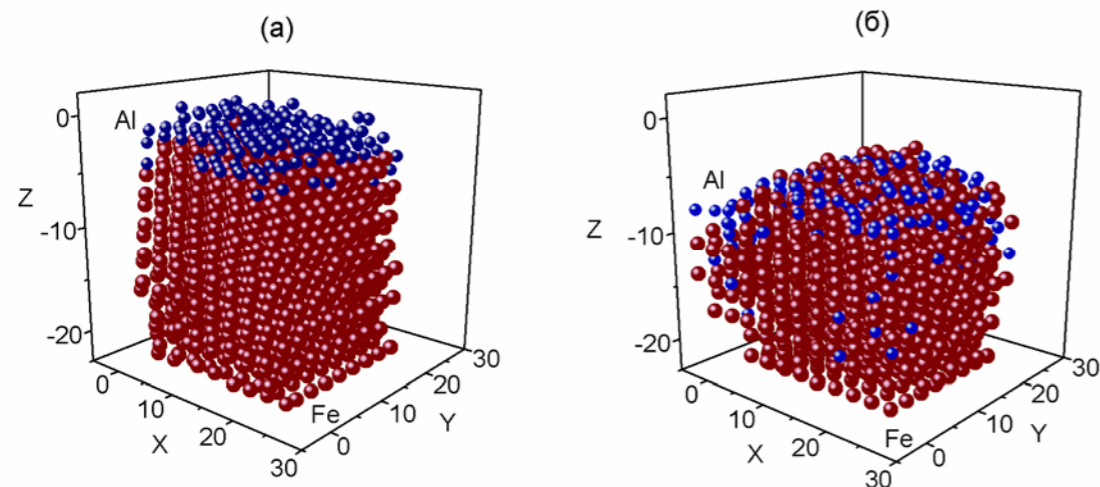


Рисунок 1. Конфигурации системы «пленка Al на подложке Fe», полученные к моменту времени 1 нс, при температурах: (а) – 300 К, (б) – 873 К. Координаты атомов даны в ангстремах.

двух межатомных расстояний. При температуре 873 К Al пленка имеет нерегулярную структуру (Рисунок 1б). Вид сверху дает представление о присутствии искривленных цепочек и циклических образований из атомов Al. Наблюдается плавление поверхности железа, где присутствуют как скопления атомов Fe, так и разреженные участки. Верхнее основание МД ячейки приобретает выпуклую форму. Отдельные атомы Al проходят вдоль граней МД ячейки на расстояния, сопоставимые с ее ребром.

Температурная зависимость $U_{tot}(T)$ потенциальной энергии атомов Al и Fe показана на рисунке 2. Монотонное увеличение энергии U_{tot} продолжается вплоть до $T = 873$ К. В интервале между 873 К и 1173 К энергия U_{tot} резко

возрастает. Это значит, что в системе происходит фазовый переход. Пунктиром на рисунке показано асимптотическое продолжение функции $U_{tot}(T)$ в область низких температур. Точка U_0 соответствует потенциальной энергии U_{tot} при абсолютном нуле температур. Разность энергий $U_{tot} - U_0$ определяет энергию активации образования дефектов в матрице Fe и кристаллической пленке Al. На вставке показано изменение во времени энергии U_{tot} при $T = 300$ К. Система достигает равновесия приблизительно к моменту времени 0.4 нс.

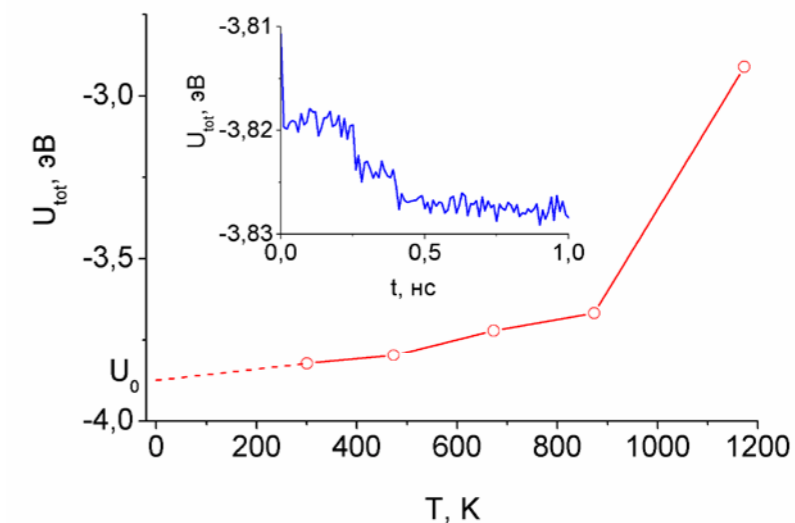


Рисунок 2. Температурная зависимость потенциальной энергии системы «пленка Al на подложке Fe». Пунктир – линейная аппроксимация функции $U_{tot}(T)$ к $T = 0$ К. На вставке – изменение потенциальной энергии системы во времени при $T = 300$ К.

Для кристаллов металлов, характеризующихся дальнедействующими взаимодействиями, реальную диффузию следует описывать с учетом энергии активации для диффузии. Для описания реальной диффузии мы используем экспериментальное значение E_a . Диффузия радиоактивного Fe была измерена как для монокристаллов, так и поликристаллических образцов алюминия в интервале температур от 793 до 933 К [6]. Полученная зависимость $\log[D](T)$ для Fe в кристаллах Al представлена кривой 3 на Рисунке 3. Линия 4 на этом рисунке отражает оценочные значения величины $\log[D]$ для Fe в Al фольге, установленные в интервале $773 \leq T \leq 873$ К [7]. Один из выполненных нами расчетов (при $T = 873$ К) попадает в температурный интервал, исследованный в работе [6]. В качестве энергии активации и коэффициента диффузии при этой температуре принимаем $E_a = 0.8787$ эВ и $D = 3.07 \times 10^{-14}$ м²/с, найденные из экспериментов [7] и [6] соответственно. В приближении постоянства величины E_f по результатам МД расчета находим температурные поправки к величине E_a : $\Delta E_a = \bar{U}_{tot}(T) - \bar{U}_{tot}(873\text{К})$. Найденная таким способом зависимость $\log[D](T)$ показана кривой 1 на рисунке 3. Кривой 2 представлена аналогичная зависимость, полученная при постоянном значении энергии активации E_a .

отвечающем температуре 873 К. Точкой 5 показано рассчитанное в МД модели значение $\log[D]$ для атомов Fe при $T = 1173$ К. Зависимость энергии активации E_a от температуры оказывает сильное влияние на величину $\log[D]$, особенно при $T = 300$ К, где разница в значениях, установленных по кривым 1 и 2, составляет 10 порядков. Диффузия атомов Al в матрице Fe характеризуется приблизительно вдвое большим значением коэффициента диффузии, чем диффузия атомов Fe в алюминиевой пленке в соответствии с соотношением масс $m_{Fe}/m_{Al} \approx 2$.

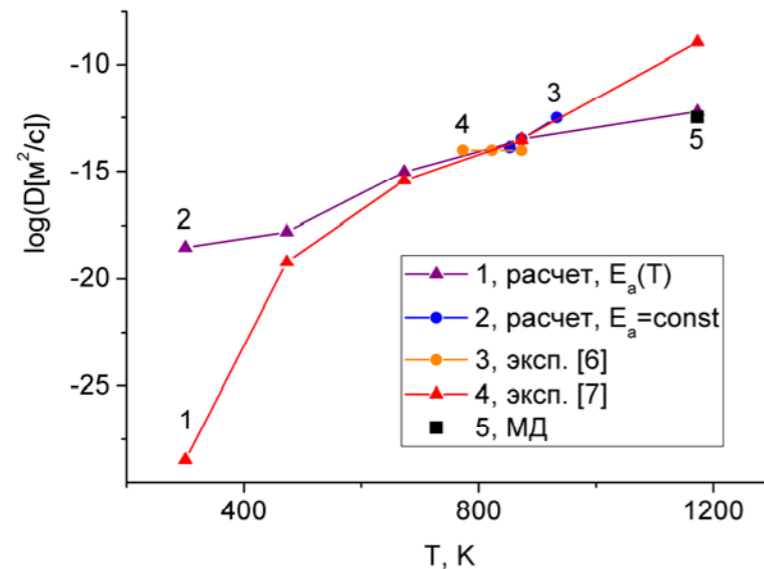


Рисунок 3. Представление диффузии атомов Fe в координатах $\log[D] - T$: 1 – расчет с учетом температурной зависимости энергии активации E_a , 2 – расчет с $E_a = \text{const}$, 3 – эксперимент [6], 4 – эксперимент [7], 5 – наш МД расчет.

Список литературы

1. Stoloff N.S., Liu C.T., Deevi S.C. // Intermetallics. 2000. V. 8. P. 1313–1319.
2. Hocker S., Gahler F., Brommer P. // Phil. Mag. 2006. V. 86. P. 1051–1059.
3. Finnis M.W., Sinclair J.E. // Phil. Mag. A. 1984. V. 50. P. 45–55.
4. Zhu C.-F., Zhang X.-R., Wei Y.-H., Yu P., Zhang X.-J., Zhang J.-L. // J. Aeronaut. Mater. 2003. V. 23. P. 25–34.
5. Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. // Phil. Mag. 2003. V. 83. P. 3977–3982.
6. Hold G.M. // Phil. Mag. 1970. V. 21. P. 305–311.
7. Jindal V., Srivastava V.C., Das A., Ghosh R.N. // Mater. Lett. 2006. V. 60. P. 1758–1763.

УДК 541.143+519.4

ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ КРИОЛИТОВ

А.А. Редькин¹, С.И. Кумков², Ю. П. Зайков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт математики и механики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.redkin@ihite.uran.ru

Расплавленные криолиты применяются в качестве электролита при промышленном производстве алюминия из-за высокой растворимости глинозема и высокой электропроводности. Однако серьезной проблемой является их относительно высокая коррозионная активность. Одним из способов решения этой проблемы является создание защитного слоя замороженного электролита (гарнисажа) на стенках электролизера. Однако гарнисаж неустойчив из-за высоких тепловых потоков в ванне. Для контроля толщины гарнисажа очень важны теплофизические свойства как жидкого, так и твердого электролита, а также самого процесса замораживания и плавления. Тепло, которое поглощается или выделяется в этом процессе, определяется энтальпией плавления. Основным компонентом алюминиевой ванны является натриевый криолит Na_3AlF_6 . Его энтальпия плавления определялась в ряде работ. Близкие результаты получены авторами статей [1–3].

Полученные данные по энтальпиям плавления натриевого и других криолитов пропорциональны температурам плавления данных соединений, что позволяет провести математический анализ этих результатов.

Обработываемые измерения величин температуры и энтальпии плавления приведены в Таблице.

Таблица. Данные по температурной зависимости энтальпии плавления.

Соль	Li_3AlF_6	Li_3AlF_6	Li_3AlF_6	K_3AlF_6	Na_3AlF_6	Na_3AlF_6	Na_3AlF_6
T, К	1058	1058	1058	1273	1284	1284	1300
H, кДж моль ⁻¹	22.5	21.1	21.9	30.6	29.3	28.4	28.9

Погрешность измерения температуры составляла ± 4 К, погрешность измерения энтальпии составляла ± 2 кДж моль⁻¹. Вероятностные характеристики погрешностей полностью отсутствуют, а выборка измерений весьма короткая.

В указанных условиях, стандартные методы математической статистики (например, метод наименьших квадратов, МНК) могут быть применены только формально. Поэтому приведенные данные по энтальпиям плавления были обработаны методами интервального анализа [4,5].

При обработке аппроксимирующая зависимость энтальпии от температуры полагалась линейной вида $H(T) = A + BT$, где A и B – неизвестные коэффициенты, область (множество) допустимых значений которых необходимо оценить.

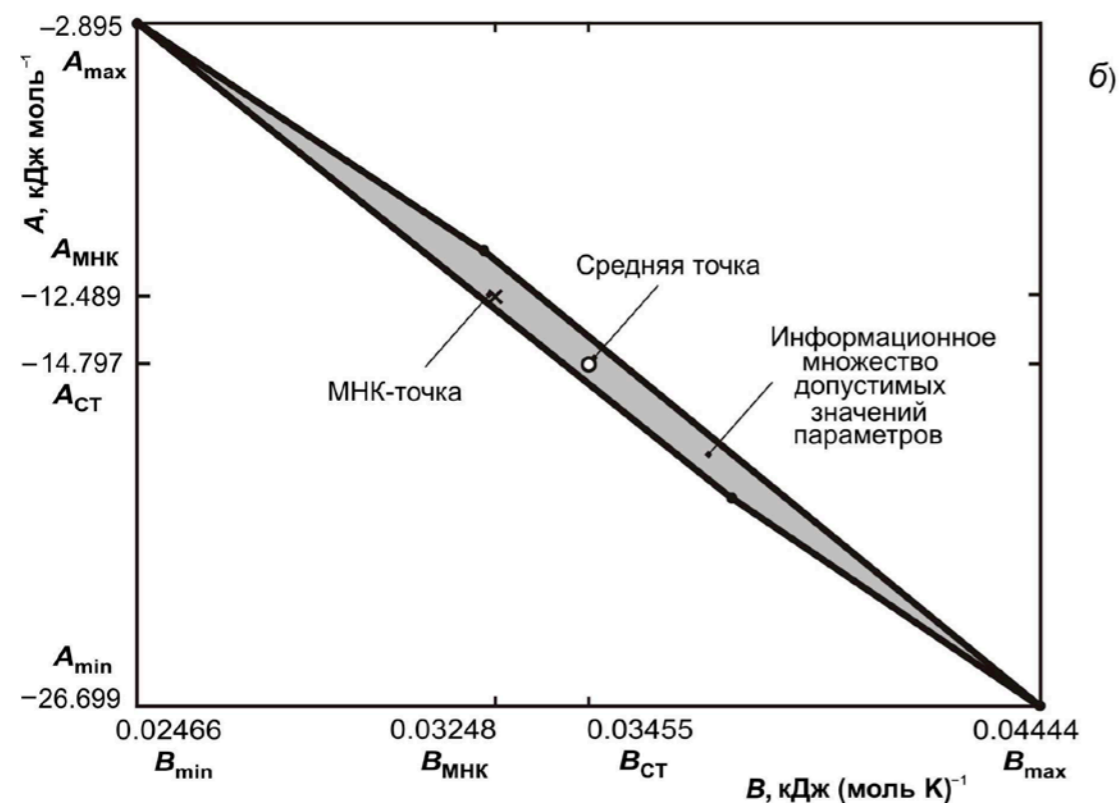
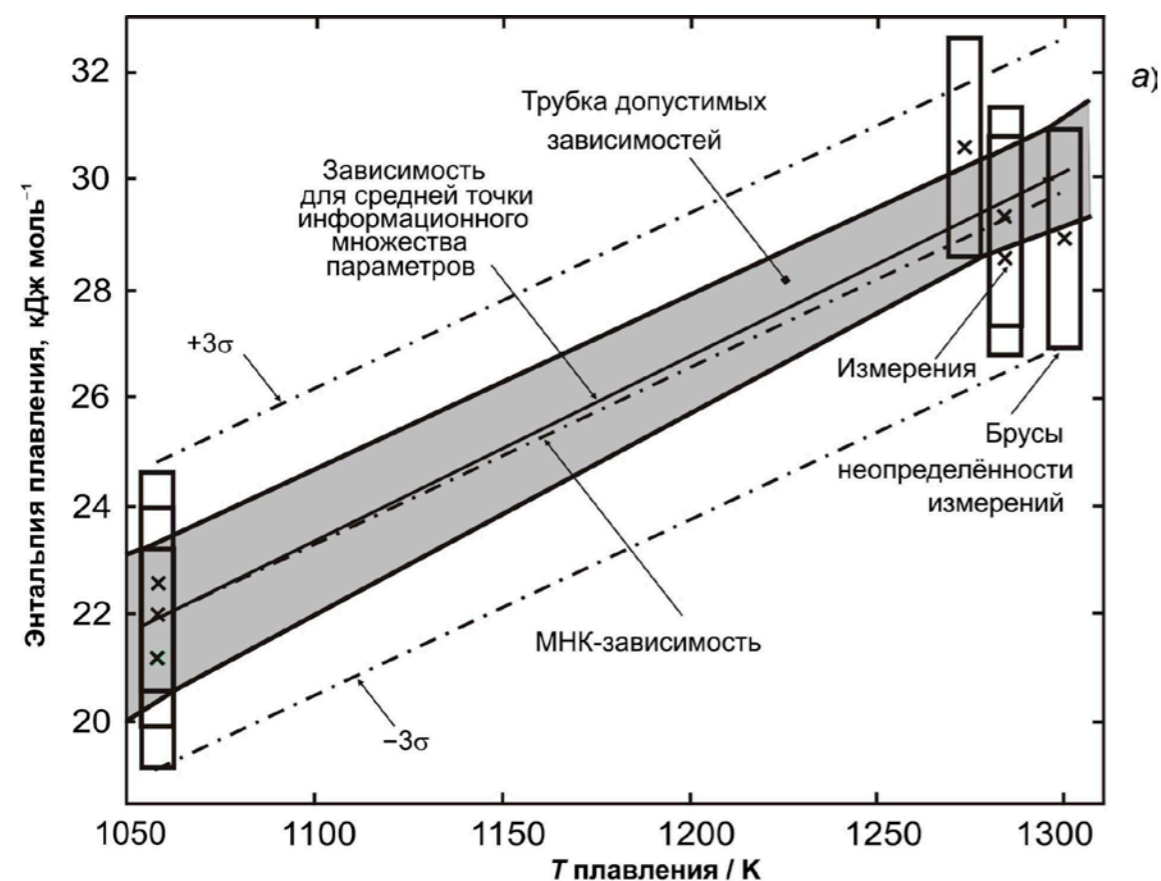


Рисунок. Обработка выборки измерений энтальпии плавления; а) уточненная трубка допустимых зависимостей (серая заливка); грубая трубка $\pm 3\sigma$ по МНК (штрих-пунктирные границы); б) информационное множество допустимых значений параметров аппроксимирующей зависимости.

Результаты обработки выборки длиной всего 7 измерений представлены на рисунке. Здесь (рисунок а) приведены: измерения (крестики) и брусы (прямоугольники) их множеств неопределённости; показана уточненная (на основе интервального оценивания) трубка допустимых зависимостей (серая заливка) и для сравнения грубая трубка $\pm 3\sigma$ зависимостей (штрих-пунктирные границы), рассчитанная формальным применением МНК, $\sigma=0.948$ кДж моль⁻¹.

Отмечены также: зависимость по МНК $H_{\text{МНК}}(T) = A_{\text{МНК}} + B_{\text{МНК}} T = -12.489 + 3.248 \times 10^{-2} T$ и рекомендуемая для использования зависимость $H_{\text{СТ}}(T) = A_{\text{СТ}} + B_{\text{СТ}} T = -14.797 + 3.455 \times 10^{-2} T$ по средней точке (рисунок б, белый кружок) информационного множества допустимых значений параметров процесса. Здесь информационное множество имеет вид неправильного многоугольника с четырьмя вершинами и линейными границами.

Минимальные внешние интервалы значений параметров по информационному множеству (рисунок 1б) составляют: для коэффициента B $[2.466 \times 10^{-2}, 4.444 \times 10^{-2}]$ кДж (моль К)⁻¹ и $[-26.699, -2.895]$ кДж моль⁻¹ для коэффициента A .

Для сравнения, грубые формальные оценки интервалов этих коэффициентов по МНК: для коэффициента B $[8.976 \times 10^{-3}, 5.599 \times 10^{-2}]$ кДж (моль К)⁻¹ и $[-40.208, 15.228]$ кДж моль⁻¹ для коэффициента A .

Таким образом, использование методов интервального анализа [4,5] при короткой выборке и отсутствии информации о вероятностных характеристиках погрешностей измерений дает возможность учитывать дополнительную информацию об интервальных ограничениях на погрешности измерений, как аргумента (температуры), так и значений процесса (энтальпии плавления). Это позволяет получить гарантированную оценку области допустимых значений параметров и более точную трубку допустимых зависимостей процесса.

Исследование выполнено при поддержке Министерства Науки и Образования Российской Федерации в рамках ФЦП, соглашение 14.607.21.0146, IN RFMEFI60716X0146 и РФФИ, проект № 15-01-07909.

Список литературы

1. Malinovsky M. // Chem. Zvesti. 1984. V. 38, 2. P. 165–172.
2. O'Brien C. J., Kelley K. K. // J. Am. Chem. Soc., 1957. V. 79 (21). P. 5616–5618.
3. Holm, J. L. and Grönvold, F. // Acta Chem. Scand. 1973. V. 27. P. 2043.
4. Kumkov S.I. // Reliable Computing. 2016. V. 22. P. 15–25.
5. Redkin A., Zaikov Yu., Tkacheva O., Kumkov S. // Ionics. 2016. V. 22. P. 143–149.

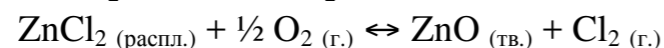
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Т.А. Роздяловская

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия
e-mail: rozdta@mail.ru

Исследования в фундаментальных и прикладных областях науки, связанные с получением микро и наноразмерных материалов уже достаточно давно и широко известны. Это связано, прежде всего, с развитием инструментальных и синтетических методов получения и исследования таких материалов, перспективой их использования во многих областях науки и техники. Мелкодисперсный оксид цинка является многофункциональным полупроводниковым материалом, для электронных, оптических и механических устройств, в том числе сенсоров, обладающих высокой чувствительностью к различным газам. Также, оксид цинка, используется для производства УФ-фильтров, солнечных батарей, и т.д. В последние годы получение мелкодисперсных порошков оксидов металлов в солевых расплавах становится целью многих работ. Путем окисления расплавленных хлоридов можно получать оксиды высокой степени чистоты, организовать непрерывный процесс их получения.

Исследована реакция окисления хлорид-ионов кислородом в расплавленных смесях $ZnCl_2/NaCl$ и $ZnCl_2/KCl$



в зависимости от концентрации $ZnCl_2$ в расплаве (рисунок 1) и температуры.

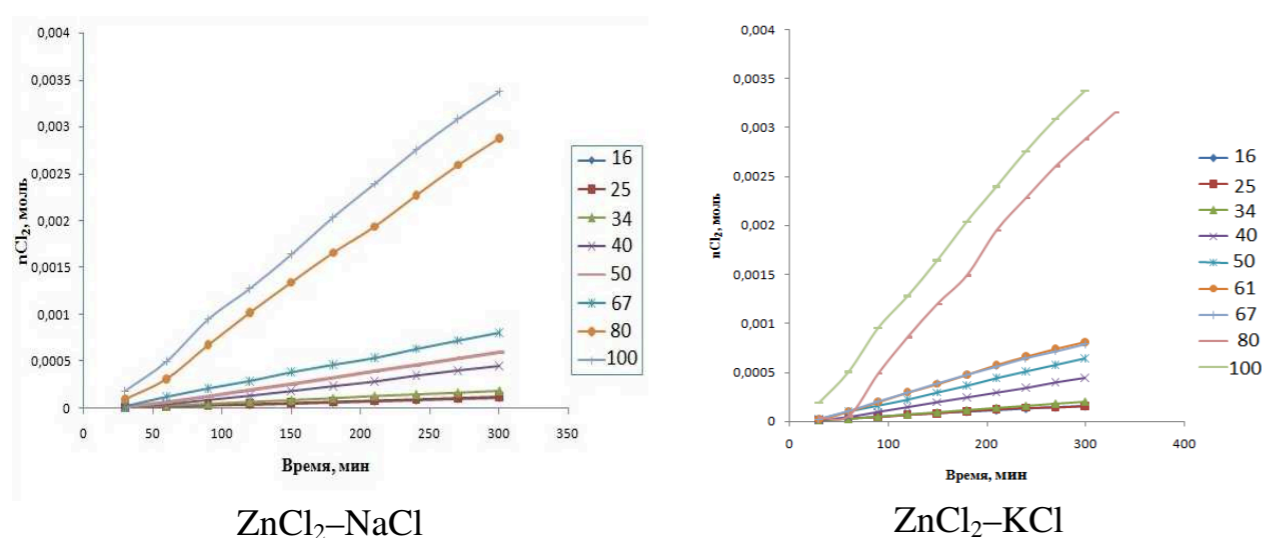


Рисунок 1. Динамика выделения хлора из расплавов $ZnCl_2-Na(K)Cl$ при барботаже кислорода (5 л/ч), температуре 600 °С, мол.% $ZnCl_2$.

Показано, что количества образующихся хлора и оксида цинка зависят от температуры и концентрации хлорида цинка в расплаве. В условиях эксперимента хлориды натрия и калия не проявляют активность.

Рассчитаны константы скорости реакции окисления хлорид-ионов по нулевому порядку по хлору (таблица 1).

Таблица 1. Константы скорости реакции окисления Cl^- в расплавах $ZnCl_2-NaCl$ и $ZnCl_2-KCl$ при 600 °С, барботажа кислорода (5л/ч).

№ п/п	Содержание $ZnCl_2$, мол.%	Расплав $ZnCl_2-NaCl$ $k_0 \cdot 10^8$, моль/с	Расплав $ZnCl_2-KCl$ $k_0 \cdot 10^8$, моль/с
1	16	$0,67 \pm 0,14$	$0,92 \pm 0,09$
2	25	$0,71 \pm 0,09$	$1,08 \pm 0,08$
3	34	$1,00 \pm 0,09$	$1,25 \pm 0,06$
4	40	$2,75 \pm 0,43$	$2,69 \pm 0,40$
5	50	$3,58 \pm 0,34$	$3,88 \pm 0,94$
6	61	-	$4,80 \pm 0,33$
7	67	$4,81 \pm 0,65$	$4,85 \pm 0,46$
8	80	$17,53 \pm 2,34$	$18,01 \pm 2,06$
9	100	$20,35 \pm 2,18$	$20,35 \pm 2,18$

Установлено, что в области концентраций $ZnCl_2$ менее 34 мол.% реакция окисления хлорид-ионов лимитируется скоростью диффузии кислорода на границе газ-расплав. При концентрации $ZnCl_2$ выше 34 мол.% влияние диффузии на окисление хлорид-ионов сказывается в меньшей степени. Скорость окисления хлорид-ионов в системе $ZnCl_2-KCl$ немного выше, чем в $ZnCl_2-NaCl$. При содержании 61 ($ZnCl_2-KCl$) и 67 мол.% $ZnCl_2-Na(K)Cl$ значения констант скорости реакции окисления в расплавах $ZnCl_2-KCl$ и $ZnCl_2-NaCl$ практически равны.

Окислению хлорид-ионов в расплаве $ZnCl_2$ протекает с более высокой скоростью, чем в смесях хлоридов. Разбавление хлорида цинка хлоридами щелочных металлов способствует замедлению скорости реакции окисления из-за увеличения вклада диффузии на границе контакта газ-расплав. Скорость окисления хлорид-ионов в системе $ZnCl_2-KCl$ выше, чем в $ZnCl_2-NaCl$.

Исследована зависимость скорости окисления хлорид-ионов от скорости барботажа кислорода в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (эвт) при температуре 600 °С. Показано, что изменение скорости подачи кислорода (2,5 и 7 л/ч, против 5л/ч) приводит к изменению гидродинамического состояния газ-расплав и резкому уменьшению скорости реакции окисления.

График зависимости $\ln k_0 - 1/T$ для системы $ZnCl_2-NaCl$ (эвт) имеет сложный характер (рисунок 2а). Наблюдается два участка в интервале температур 525–575°С и 575–650 °С. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации реакции равны соответственно 63 и 19 кДж·моль⁻¹. Зависимость натурального логарифма константы скорости окисления Cl^- от обратной температуры в расплаве $ZnCl_2-KCl$ (эвт) имеет два линейных участка

в интервале температур 400–500 °С и 500–650 °С (рисунок 2б). Рассчитанное значение кажущейся энергии активации реакции на первом участке равно 103 и 20 кДж·моль⁻¹ на втором. Наличие излома на зависимости $\ln k_0 - 1/T$ свидетельствует о смене лимитирующей стадии процесса окисления и переходе из кинетической области, где «медленной стадией» является сама реакция при низких температурах в диффузионную при высоких температурах, где низкие значения $E_{\text{акт}}$ реакции свидетельствуют о влиянии на процесс диффузии кислорода на границе газ–расплав.

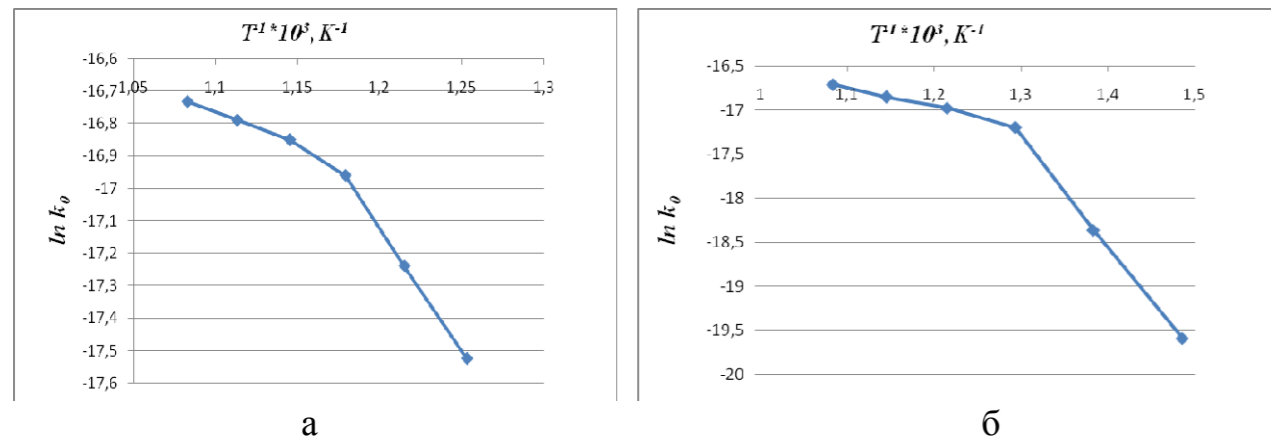
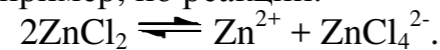


Рисунок 2. Зависимость логарифма константы скорости реакции окисления Cl^- в расплаве от обратной температуры: а) $ZnCl_2-NaCl$ (эвт), б) $ZnCl_2-KCl$ (эвт).

В расплаве $ZnCl_2$ возможно образование комплексных анионов состава $ZnCl_4^{2-}$ и катионов цинка, например, по реакции:



При этом ослабление поляризующей силы $ze/r^2_{Me^{z+}}$ щелочного металла (таблица 3) будет способствовать экранированию иона цинка ионами хлора и формированию анионных комплексов состава $ZnCl_4^{2-}$, которые далее реагируют с кислородом с образованием оксида цинка и хлора. Значение поляризующей силы катиона K^+ практически в 2 раза ниже, чем у катиона Na^+ , соответственно формирование комплексов $ZnCl_4^{2-}$ в расплавах $ZnCl_2-KCl$ должно протекать легче, что подтверждается большим количеством образующегося хлора.

Таблица 2. Поляризующая сила катионов щелочных металлов

Катион	$r_{Me^{z+}}, \text{ нм [1]}$	$ze/r^2_{Me^{z+}}, \text{ эл.ст.ед./см}^2$
Na^+	0.097	$0.5105 \cdot 10^7$
K^+	0.133	$0.2713 \cdot 10^7$

С другой стороны, образование комплексов приводит к резкому снижению количества образующегося хлора при концентрации хлоридов натрия (калия) более 40 мол. % за счет образования смешанных хлоридов состава Na_2ZnCl_4 или K_2ZnCl_4 .

Оксид цинка был выделен из отвержденных расплавов, определена его дисперсность, химический состав и удельная поверхность. Выделенный оксид цинка представляет собой порошок белого цвета, после прокаливания становится бледно-желтым. Дисперсность образцов, полученных из расплавленных смесей $ZnCl_2-Na(K)Cl$, слабо зависит от природы катиона щелочного металла и его концентрации. При помощи оптического микроскопа установлено, что полученный оксид цинка состоит в основном из крупных (в среднем 1–5 мкм) частиц гексагональной формы. Анализ образцов на атомно-силовом микроскопе показал, что частицы ZnO имеют размеры порядка 50–100 нм. В некоторых образцах установлено наличие частиц диаметром 100–300 нм. Широкий диапазон размеров частиц порошка зависит от времени проведения процесса и растворимости ZnO в хлоридных расплавах, поэтому при длительном эксперименте возможно укрупнение частиц в результате рекристаллизации.

По данным РФА в образце оксида цинка после прокаливания при 650°С содержится только оксид цинка. Средний размер кристаллитов в полученном оксиде цинка, рассчитанный по уравнению Селякова-Шеррера, равен 58 нм. Удельная поверхность порошка по БЭТ составляет 2,43 м²/г. Средний размер пор равен 10 нм, объем пор 0,006 см³/г.

На основании полученных кинетических характеристик процесса окисления, а также путем варьирования параметров процесса установлено, что оптимальным составом для получения оксида цинка являются смеси $ZnCl_2-KCl$ с содержанием 67–80 мол.% $ZnCl_2$, температура 550–650°С.

Таким образом, путем окисления кислородом расплавленных смесей хлоридов цинка и щелочных металлов можно получать тонкодисперсные, в том числе нанодисперсные, порошки оксида цинка.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-03-04139_а «Разработка физико-химических основ получения тонкодисперсных форм оксидов в солевых расплавах системы $Mg, Ca, Zn, Na, K \parallel Cl$ ».

Список литературы

1. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справ. Л.: Химия, 1983.
2. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие. М.: Академкнига, 2007.

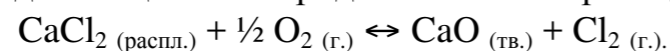
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В РАСПЛАВЕ CaCl_2 - KCl С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ CaO

Т.А. Роздяловская*, Е.Н. Решетова, М.А. Макарова, А.В. Харитонова
Институт технической химии УрО РАН - филиал ФГБУН Пермского федерального
исследовательского центра УрО РАН, Пермь, Россия
*e-mail: rozdta@mail.ru

В последние годы синтез и применение наноразмерных материалов привлекает все больший интерес исследователей. Оксиды щелочноземельных металлов – важные функциональные материалы, применяемые во многих областях науки и техники, катализе, микроэлектронике, материаловедении. Например, оксид кальция используется в качестве связующего при производстве муллитокорундовой керамики, в составе модифицирующих добавок в полимерные материалы для придания им соответствующих механических свойств и устойчивости к горению.

К методам получения тонкодисперсных оксидов относятся гидротермальный синтез, пиролиз аэрозолей, газофазное осаждение, плазмохимический синтез, химическое осаждение термически нестабильных соединений в растворах с дальнейшим их разложением. В то же время, имеется мало работ, в которых отмечается образование наночастиц оксидов в расплавленных средах. Солевые расплавы используются как реакционные среды для получения цеолитов, керамики и оксидов переходных металлов, в том числе и наноразмерных [1, 2]. В настоящее время число исследований, посвященных получению оксидов металлов путем окисления расплавленных хлоридов невелико [3].

Получение оксида кальция из хлорида основано на реакции:



Образующийся оксид кальция выделяется в отдельную фазу и выпадает в осадок, поскольку имеет более высокую температуру плавления по сравнению с хлоридом кальция. Растворимость оксидов в хлоридных расплавах, как правило, крайне низкая. Отделение оксида кальция от непрореагировавших хлоридов проводили путем растворения охлажденного плава в этаноле и последующем фильтровании или центрифугировании. Кинетику реакции изучали на основании скорости образования хлора в результате окисления хлорид-ионов. Контроль за протеканием реакции осуществляли йодометрически - по количеству выделившегося иода при барботировании хлора через водный раствор йодида калия.

Исследована реакция окисления хлорид-ионов кислородом в расплавленных хлоридных смесях CaCl_2 - KCl при различном содержании CaCl_2 в расплаве. Определены константы скорости реакции окисления хлорид-ионов по хлору, выделен и охарактеризован оксид Ca .

Показано, что количество образующихся хлора и оксида кальция зависит от концентрации CaCl_2 в расплаве хлоридов (рисунок), так как в условиях эксперимента хлорид калия инертен.

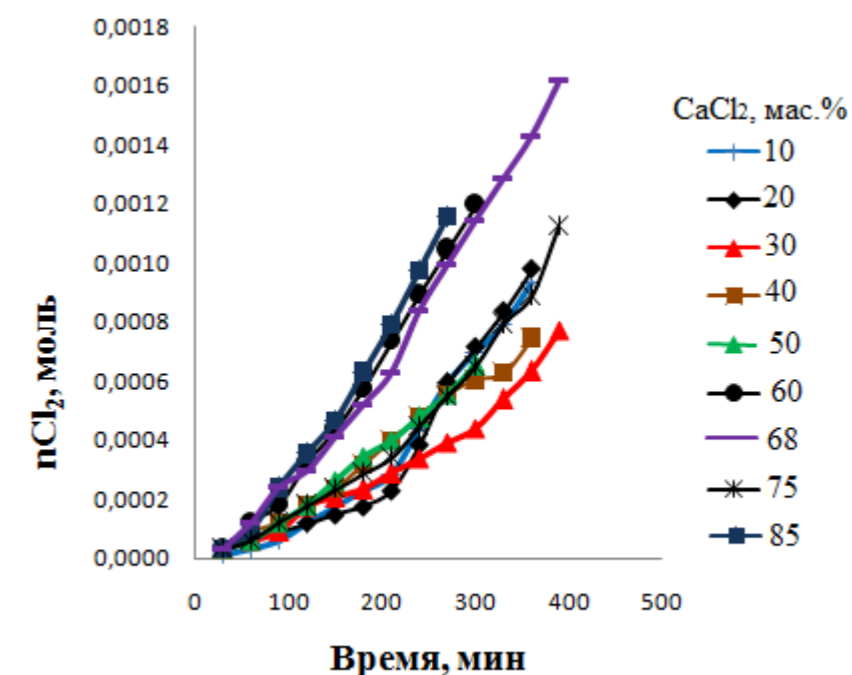


Рисунок. Динамика выделения хлора из расплавов CaCl_2 - KCl при барботаже кислорода (5 л/ч), температуре 825 °С.

Константы скорости реакции окисления хлорид-ионов рассчитывали по хлору по нулевому порядку (таблица). Реакция окисления CaCl_2 протекает с высокой скоростью ($k_0 = (24,45 \pm 3,09) \cdot 10^{-8}$, моль/с при 825 °С).

Таблица. Константы скорости реакции окисления Cl^- в расплаве CaCl_2 - KCl при 825 °С, барботаж кислорода (5 л/ч).

№ п/п	Содержание CaCl_2 , мас.%	$k_0 \cdot 10^8$, моль/с
1	20	3.92 ± 0.49
2	30	3.05 ± 0.40
3	40	3.92 ± 0.51
4	50	4.44 ± 0.62
5	60	7.20 ± 0.80
6	75	7.53 ± 0.96
7	85	8.15 ± 1.06
8	100	24.45 ± 3.09

При добавлении к хлориду кальция хлорида калия (содержание CaCl_2 в смеси менее 50 мас.%) реакция окисления хлорид-ионов в большей степени контролируется процессами диффузии кислорода на границе контакта газ-

расплав. В области концентраций $\text{CaCl}_2 > 50$ мас.% влияние скорости диффузии на окисление хлорид-ионов сказывается уже в меньшей степени.

График зависимости $\ln k_0 - 1/T$ для системы $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ (эвт) имеет линейный характер в интервале температур 750–850 °С. Рассчитанное значение кажущейся энергии активации реакции равно 112 кДж·моль⁻¹.

Выделен оксид кальция, определена его дисперсность, химический состав и удельная поверхность. Рассчитан средний размер кристаллического блока D (нм) синтезированного оксида кальция по уравнению Селякова-Шеррера [4]: $D_{\text{CaO}} = 57$ нм. По данным оптического микроскопа размер частиц лежит в интервале 0,37 до 7,19 мкм. Максимальное количество частиц (90%) имеет размер менее 1 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-03-04139_а «Разработка физико-химических основ получения тонкодисперсных форм оксидов в солевых расплавах системы Mg, Ca, Zn, Na, K || Cl».

Список литературы

1. Park M., Choi C.L., Lim W.T., Lim M.C., Choi J., Heo N.H. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2000. V. 37. № 1–2. P. 91–98.
2. Wang T.X., Liu S.Z., Chen J. // *Powder Technol.* 2011. V. 205. № 1. P. 289–291.
3. Pat. 6994636 US. 2004.
4. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие.* М.: Академкнига, 2007.

УДК 544.623

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД СКАНДИЯ

А.В. Руденко*, О.Ю. Ткачева, А.А. Катаев, Ю.П. Зайков,
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Целью настоящей работы является исследование физико-химических свойств криолитовых расплавов, содержащих оксид скандия, а именно, определение температуры ликвидуса, растворимости Sc_2O_3 , и электропроводности.

Были выбраны следующие составы электролитов:

1. Близкий по составу к промышленному $[\text{NaF-AlF}_3]$ с криолитовым отношением (КО) 2.3, $T_{\text{раб}} = 950\text{-}980$ °С;
2. Легкоплавкий $[\text{KF-AlF}_3]$ с КО=1.3, $T_{\text{раб}} = 700\text{-}750$ °С;
3. Легкоплавкий $[\text{KF-NaF-AlF}_3]$ с КО=1.3-1.5, $T_{\text{раб}} = 800\text{-}830$ °С.

Температура ликвидуса. Измерение температуры ликвидуса проводили методом термического анализа (ТА). Результаты представлены на рисунке 1. Для сравнения на этом же рисунке приведены температуры ликвидуса систем «криолит - Al_2O_3 ». Замена катиона натрия на катион калия в расплавленных смесях «криолит - Sc_2O_3 » с одинаковым КО приводит к изменению вида фазовой диаграммы.

Растворимость оксида скандия. Растворимость Sc_2O_3 определяли по фазовым диаграммам и методом изотермического насыщения. Из рис.1 видно, что растворимость Sc_2O_3 в расплавах NaF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 практически совпадает с растворимостью Al_2O_3 , однако в расплаве KF-AlF_3 – она в два раза меньше. Это можно объяснить тем, что взаимодействие Sc_2O_3 с криолитовыми расплавами с общей формулой M_3AlF_6 (М - щелочной металл) происходит с образованием гексафторскандиата M_3ScF_6 . Вероятно, в системе $\text{KF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ образуется гексафторскандиат калия K_3ScF_6 , имеющий более высокую температуру плавления (1170 °С), чем Na_3ScF_6 (894 °С), поэтому Sc_2O_3 имеет ограниченную растворимость в калиевом криолите.

Суммарная растворимость Sc_2O_3 и Al_2O_3 в системе NaF-AlF_3 несколько выше растворимости отдельно взятого Al_2O_3 или Sc_2O_3 , что следует из рисунка 2. В расплавленные соли $\text{NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с КО=2.3 с фиксированным количеством Al_2O_3 (1, 2, 3, 4 мол.%) добавляли Sc_2O_3 .

Электропроводность. Электропроводность (κ) криолитовых расплавов с добавками Sc_2O_3 изучали в ячейке с параллельными молибденовыми электродами методом импедансометрии. Электропроводность понижается пропорционально концентрации Sc_2O_3 , таким же образом как и в расплавленных солях, содержащих Al_2O_3 , вследствие появления громоздких комплексных ионов скандия при растворении Sc_2O_3 в расплавленных криолитах. Она повышается с увеличением температуры и КО. Для расчета электропроводности легкоплавких криолитовых расплавов, содержащих Sc_2O_3 ,

получено регрессионное уравнение, учитывающее состав расплавленной соли и температуру.

$$\ln \kappa = 0.85 - 1092/T - 0.048 \cdot N_{Sc_2O_3} + 0.005 \cdot C_{NaF} + 0.556 \cdot KO$$

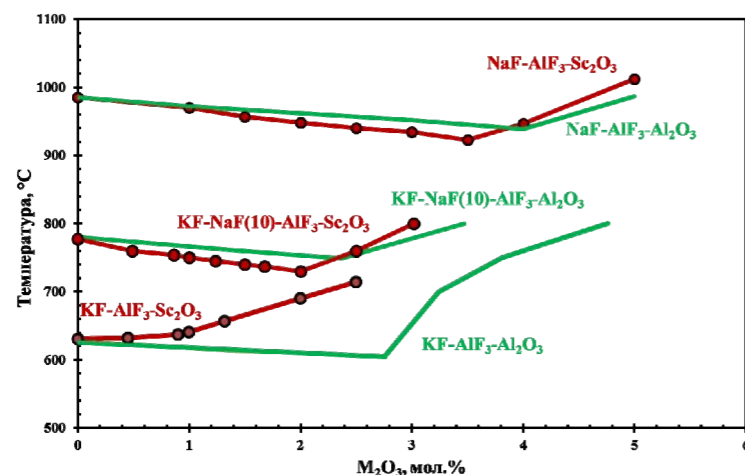


Рисунок 1. Температура ликвидуса криолитовых расплавов с добавками Sc_2O_3 и Al_2O_3 .

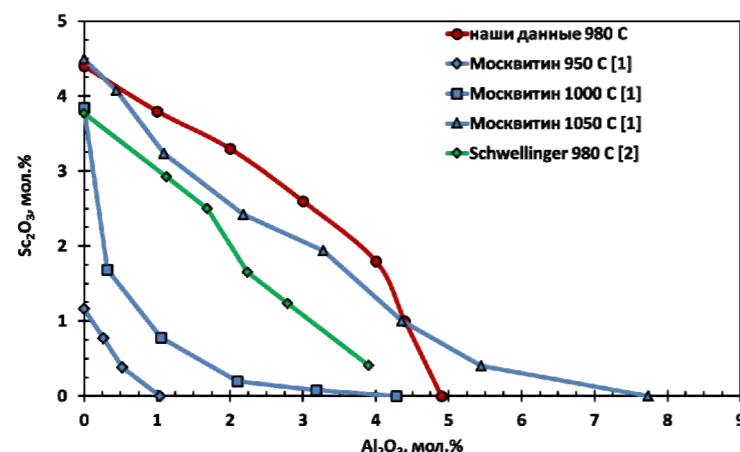


Рисунок 2. Суммарная растворимость Sc_2O_3 и Al_2O_3 в натриевом криолите с $KO=2.3$.

На основании полученных физико-химических характеристик исследованных криолитовых расплавов даны рекомендации по их использованию в производстве алюминиевых лигатур.

Список литературы

1. *Москвитин В.И.* Изучение взаимодействия оксида скандия с криолитовыми расплавами/ Москвитин В.И., Махов С.В., Напалков В.И.// Технология легких сплавов. – 1990.- N2.-С. 33-36.
2. *P. Schwellinger*, Method for the production of an aluminum-scandium master alloy, Alcan Technology & Managements Ltd., Germany. Int. Patent WO 2006/079353 A1. Publ. 25 Jan. 2005.

УДК 547.311

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А.В.Руденко¹, О.Ю.Ткачева^{1*}, М.Б. Ремизов², П.В. Козлов^{2,3},
Е.А. Беланова², Ю.П. Зайков^{1,4}

¹ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк», Озёрск, Россия

³Озёрский технологический институт НИЯУ МИФИ, Озёрск, Россия

⁴ФГАОУ ВПО Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: o.tkacheva@ihte.uran.ru

Процесс утилизации высокоактивных радиоактивных отходов (РАО) путем остекловывания дает возможность их длительного хранения без нанесения ущерба окружающей среде. Для реализации данного процесса необходимо знать ряд физико-химических свойств используемых стекол, в частности, электропроводность.

Для исследований были выбраны боросиликатные стекла, основу которых составляли оксиды SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , B_2O_3 , MgO , CaO , и фосфатные стекла, основу которых составляли оксиды Na_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO . В качестве компонентов имитаторов РАО использовали SrO , ZrO_2 , MoO_3 , Cs_2O , La_2O_3 , Ce_2O_3 , Nd_2O_3 , NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3 ; их общая концентрация не превышала 10 мас.%.

Перед каждым экспериментом образец, представляющий собой стеклообразный материал, получающийся при быстром охлаждении расплава, переплавляли в тигле из стеклоуглерода в течение 2 ч. В результате этого процесса образец стекла получали в виде королька заданного объема. Кроме того, при плавлении происходила дегазация образца.

Электропроводность боросиликатных и фосфатных стекол различного состава измерена методом импедансной спектроскопии в ячейках с параллельными платиновыми электродами в интервале температур 600-1100°C. Константу экспериментальной ячейки определяли по справочным данным значений электропроводности расплава B_2O_3 в температурном интервале, близком к температурному интервалу исследований образцов стекол. При расчёте электропроводности исследуемых стекол учитывали температурную зависимость константы ячейки.

Температурная зависимость электропроводности исследованных боросиликатных и фосфатных стекол представлена в графическом виде на рисунках 1 и 2, соответственно.

Электропроводность стекол значительно меняется с температурой. Значения электропроводности образцов F1 и F2 фосфатных стекол, состав которых отличался только концентрацией оксидов-имитаторов, практически совпадают в пределах погрешности измерений. Электропроводность

боросиликатных стекол определяется, главным образом, концентрацией оксида натрия.

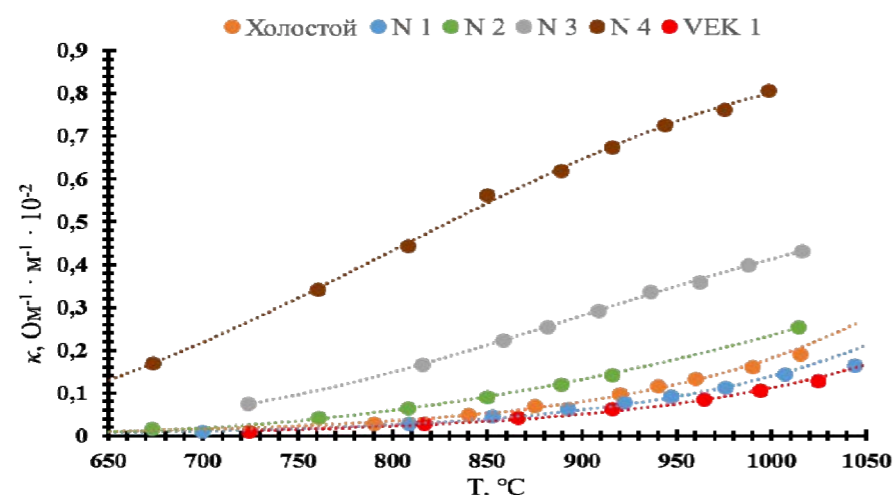


Рисунок 1. Электропроводность боросиликатных стёкол.

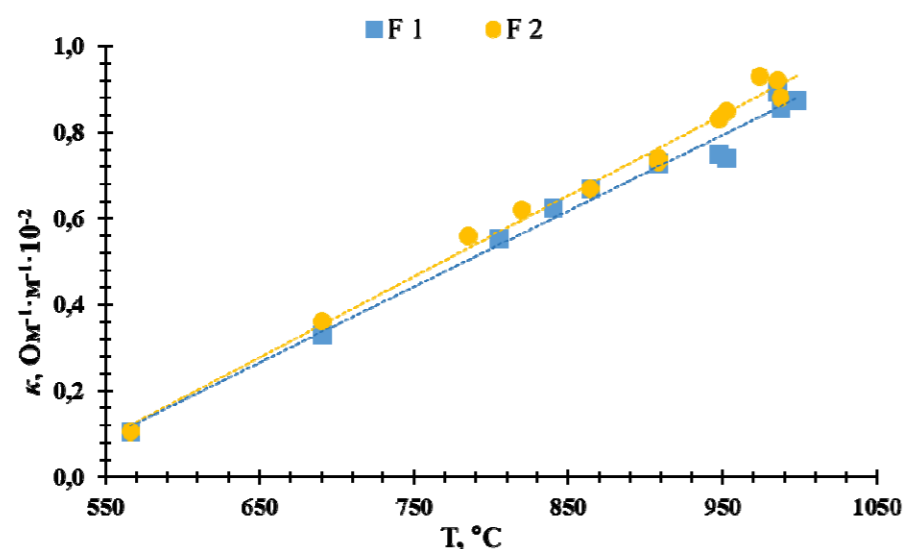


Рисунок 2. Электропроводность фосфатных стёкол.

Экспериментальные значения величин электропроводности боросиликатных стекол в исследуемых температурном и концентрационном интервалах обобщены регрессионным уравнением, включающим переменные (C_{Na_2O} и $1/T$):

$$\ln \kappa = 5.13 - 10352/T - 0.0646 \cdot C_{Na_2O} - (287 \cdot C_{Na_2O}/T)$$

Температура изменялась в интервале 600-1100 °С, концентрация Na_2O – в интервале 10 - 23 мас. %.

Таким образом, электропроводность образцов как боросиликатных, так и фосфатных стекол зависит от температуры и содержания оксида натрия, при этом влияние компонентов имитаторов РАО в изученном диапазоне концентраций незначительно.

УДК 541.13

ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАН $0.75Sr_{0.9}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.25Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ и $0.75Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.25Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$

В.В. Сальников, С.В. Плаксин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V.Salnikov@ihte.uran.ru

Материалы со смешанной ионной и электронной проводимостью (МИЕС) привлекают значительный интерес исследователей благодаря потенциальной возможности их применения в электрохимических устройствах различного назначения. Проведенные ранее исследования материалов $(1-x)SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - xCe_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ показали, что композиты с содержанием электролита 0.5 и 0.75 моль. % [1-3] обладают улучшенными механическими свойствами в сравнении с базовыми системами, показывая структурную стабильность на воздухе и в восстановительной атмосфере, а также демонстрируя стабильность электрических свойств при длительном испытании в условиях высоких температур и низких парциальных давлений кислорода. В настоящей работе продолжены исследования этой системы. Представляло интерес изучить влияние празеодима на свойства электропроводности.

$Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ (SPTF) и $Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ (SSDC) синтезировали методом твердофазного синтеза в две стадии из оксидов высокой степени чистоты. Для изготовления композитной мембраны полученные материалы SPTF SSDC взяты в мольном соотношении 0.75SPTF-0.25SSDC совместно помолоты в планетарной мельнице. Окончательное спекание образцов проводили при 1500 °С.

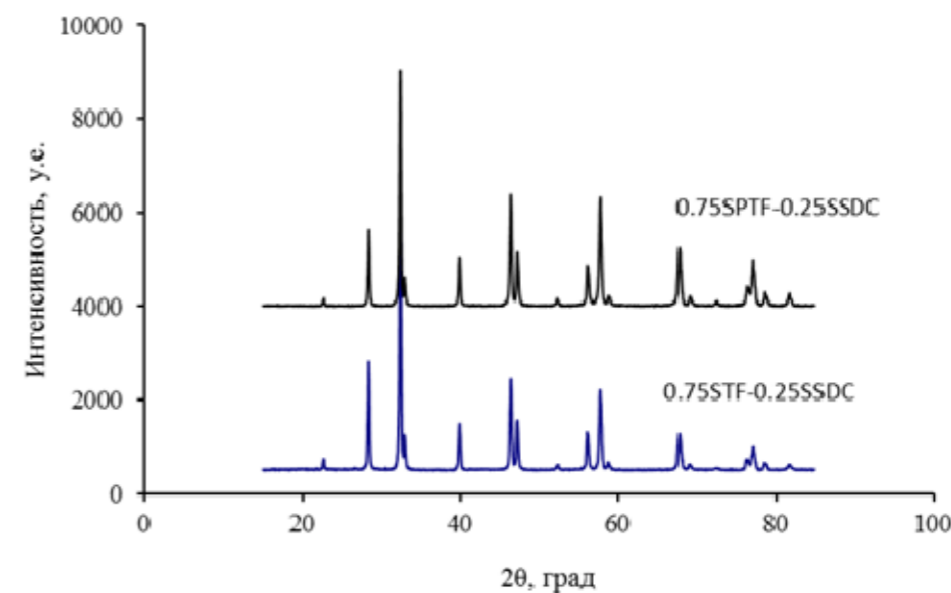


Рисунок 1. Рентгенограммы $0.75SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.25Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ (0.75STF-0.25SSDC) и $0.75Sr_{0.9}Pr_{0.1}Ti_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta} - 0.25Ce_{0.8}(Sm_{0.8}Sr_{0.2})_{0.2}O_{2-\delta}$ (0.75SPTF-0.25SSDC).

На рисунке 1 показаны рентгенограммы мембраны $0.75\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $0.25\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (0.75STF-0.25SSDC) и мембраны $0.75\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ - $0.25\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (0.75SPTF-0.25SSDC). По данным РФА базовые компоненты $\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SPTF) и $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SSDC) кристаллизуются в структуре перовскита (пространственная группа $\text{Rm}\bar{3}\text{m}$) и флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), соответственно.

Электрические свойства композитных материала изучены методом импедансной спектроскопии в интервале температур 120-700 °С. На рисунке 2 показана зависимость общей проводимости мембраны 0.75STF-0.0.25SSDC и мембраны, допированной 0.1 мол. % оксида Pr. Рассчитанные значения энергии активации для 0.75STF-0.25SSDC и 0.75SPTF-0.25SSDC составили 0.34 eV и 0.8 eV, соответственно. Из приведенных данных видно, что допирование празеодимом мембраны 0.75SPTF-0.25SSDC влияет на общую электропроводность. Авторами [4] показано, что в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ ($x=0.2, 0.3$), катионы празеодима $4+/3+$ (в соотношении 1:1) замещают стронций в подрешетке стронция и существенно не растворяются в подрешетке титана. РФА керамики $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ показывает перовскито-подобную структуру. Согласно имеющимся представлений [5] замещение церия празеодимом (Pr^{+4}) в $\text{Pr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ согласно реакции: $\text{Pr}_{\text{Ce}}^x + e' \leftrightarrow \text{Pr}'$ приводит к созданию примесных уровней в запрещенной зоне оксидного полупроводника. Последнее обстоятельство позволяет электронам либо дыркам осуществлять перескок между соседними ионами празеодима, создавая дополнительный вклад в общую электрическую проводимость.

Авторы благодарят Пикалову Е.Ю (ИБТЭ УрО РАН) за синтез образцов, использованных в данном исследовании. Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИБТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Murashkina A., Pikalova E., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // Int. J. Hydrog. Energy 2014. V. 39. P. 12472-12479.
2. Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А., Медведев Д.А., Демин А.К., Пат. 2510385 (Россия). 2014.
3. Pikalova E., Murashkina A., Medvedev D., Pikalov P., Plaksin S. // Solid State Ionics 2014. V.262. P.640-644.
4. Yaremchenko A., Patrício S., Frade J. // J. Power Sources 2014 V.245. P. 557-569.
5. Bishop S., Stefanik T., Tuller H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V.13. P. 10165-10173.

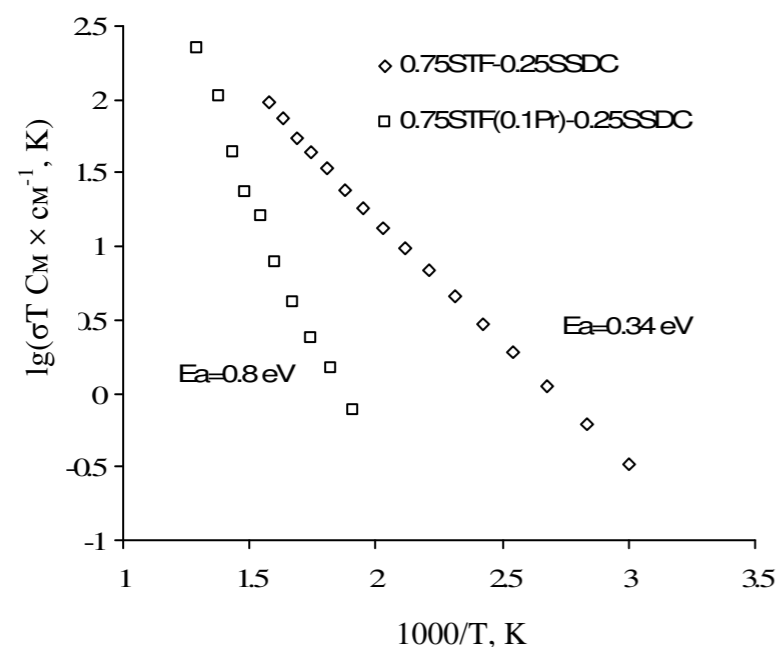


Рисунок 2. Температурная зависимость общей проводимости мембраны 0.75SPTF-0.25SSDC и 0.75STF-0.25SSDC.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН

$(1-x)\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} - x\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0.5, 0.75$)

В.В. Сальников, С.В. Плаксин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V.Salnikov@ihte.uran.ru

Проведенные нами ранее исследования материалов $(1-x)\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} - x\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ показали, что композиты с содержанием электролита 0.5 и 0.75 моль. % обладают улучшенными свойствами, показывая стабильность электрических свойств при длительном испытании в условиях высоких температур и низких парциальных давлений кислорода [1]. Мурашкина и др. установили, что величина потока кислорода через композитную мембрану лимитируется поверхностными процессами [2]. Представляло интерес изучить влияние введения в состав мембраны празеодима, который является известным активатором окислительно-восстановительных процессов. В работе Яремченко и др. [3] показано, что в $\text{Sr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_{3-\delta}$ катионы празеодима $4^{+}/3^{+}$ (в соотношении 1:1) замещают стронций в подрешетке стронция и существенно не растворяются в подрешетке титана. В то время как микроструктурные исследования показывают незначительную сегрегацию TiO_2 на границах зерен. При использовании данных составов в сочетании с твердым электролитом на основе диоксида церия, вероятно, частичное перераспределение элементов между компонентами композита и растворение празеодима в решетке флюорита. Бишоп и др. [4] показали, что частичное замещение церия празеодимом приводит к созданию электронных уровней внутри энергетической запрещенной зоны. При высоких $p\text{O}_2$ празеодим преимущественно находится в Pr^{4+} и уровни остаются не занятыми. При понижении $p\text{O}_2$ кислород начинает покидать решетку, а электроны в твердом теле начинают заселять пустые уровни празеодима, что сопровождается переходом Pr^{4+} в Pr^{3+} . Перекрытие волновых функций соседних ионов празеодима приводит к возникновению так называемых примесных уровней. Это позволяет электронам либо дыркам осуществлять перескок между соседними ионами Pr, создавая дополнительный вклад в общую электрическую проводимость.

$\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SPTF) и $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SSDC) синтезировали методом твердофазного синтеза в две стадии из оксидов высокой степени чистоты. По данным РФА $\text{Sr}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Ti}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (SPTF) и $\text{Ce}_{0.8}(\text{Sm}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (SSDC) кристаллизуются в структуре перовскита (пространственная группа $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$) и флюорита (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), соответственно. Для изготовления композитной мембраны полученные материалы SPTF и SSDC взяты в мольном соотношении 1:1 и 1:3 и совместно помолоты в планетарной мельнице. Смесь порошков прокаливали при 1300°C , 10 часов, с последующим размалыванием. Окончательное спекание образцов проводили при 1450 и 1500°C , соответственно. Электрические свойства материала изучены методом

импедансной спектроскопии в атмосфере воздуха. Измерения импеданса проведены в интервале температур $200-700^\circ\text{C}$.

На рисунке 1 показана зависимость общей проводимости от температуры мембран $0.25\text{SPTF}-0.75\text{SSDC}$, $0.5\text{SPTF}-0.5\text{SSDC}$ и мембраны $0.5\text{STF}-0.5\text{SSDC}$ без добавки Pr. Энергия активации, E_a для $0.5\text{STF}-0.5\text{SSDC}$ составила 0.33 eV . Проводимость мембраны $0.5\text{SPTF}-0.5\text{SSDC}$ в низкотемпературной части претерпевает излом. Величина E_a в низкотемпературной и высокотемпературной составляющих проводимости равна 0.32 eV и 0.59 eV , соответственно. Значение E_a мембраны $0.25\text{SPTF}-0.75\text{SSDC}$ равно 0.79 eV . Сравнение проводимостей композитных мембран показывает, что допирование празеодимом увеличивает общую электропроводность мембран, содержащих эквивалентные концентрации SPTF и SSDC.

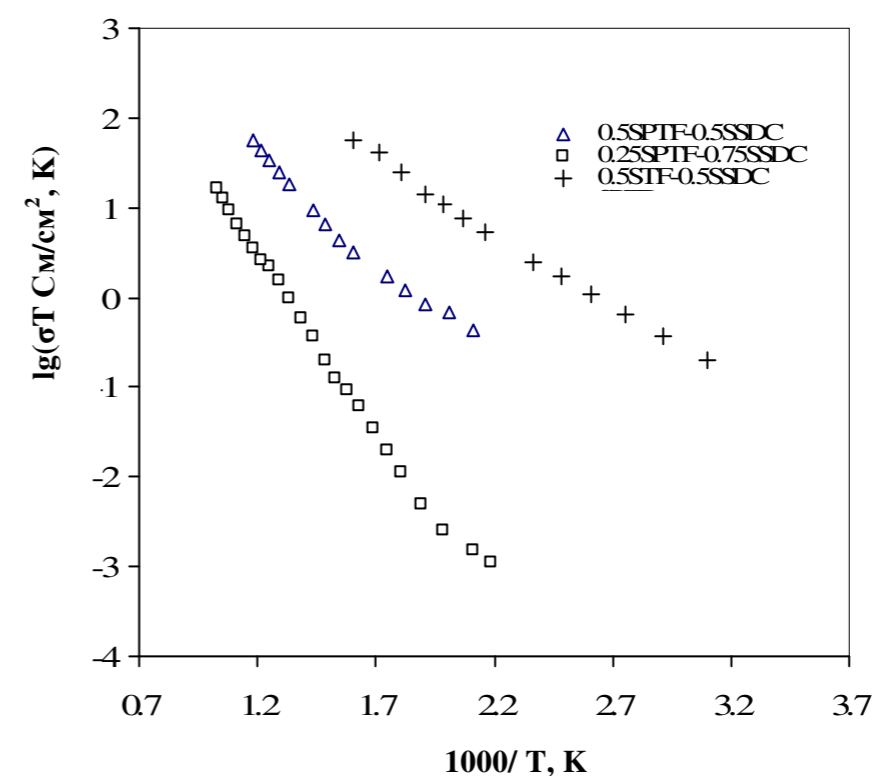


Рисунок 1. Температурная зависимость общей проводимости композитной мембраны $0.25\text{SPTF}-0.75\text{SSDC}$, $0.5\text{SPTF}-0.5\text{SSDC}$ и $0.5\text{STF}-0.5\text{SSDC}$

В спектрах импеданса мембраны $0.5\text{SPTF}-0.5\text{SSDC}$ можно видеть релаксационные процессы с характеристической емкостью 10^{-9} и 10^{-8} Ф, которые описывают процессы проводимости объема зерен, σ_{gr} и границ зерен σ_{gb} . В то время как в системе $0.25\text{SPTF}-0.75\text{SSDC}$ релаксационные процессы в объеме зерен σ_{gr} с характеристической емкостью 10^{-9} Ф мы наблюдали лишь при $T=200-230^\circ\text{C}$. На рисунке 2 показан спектр импеданса мембраны $0.25\text{SPTF}-0.75\text{SSDC}$, где на вставке показана высокочастотная часть спектра, описывающая релаксацию объема зерен.

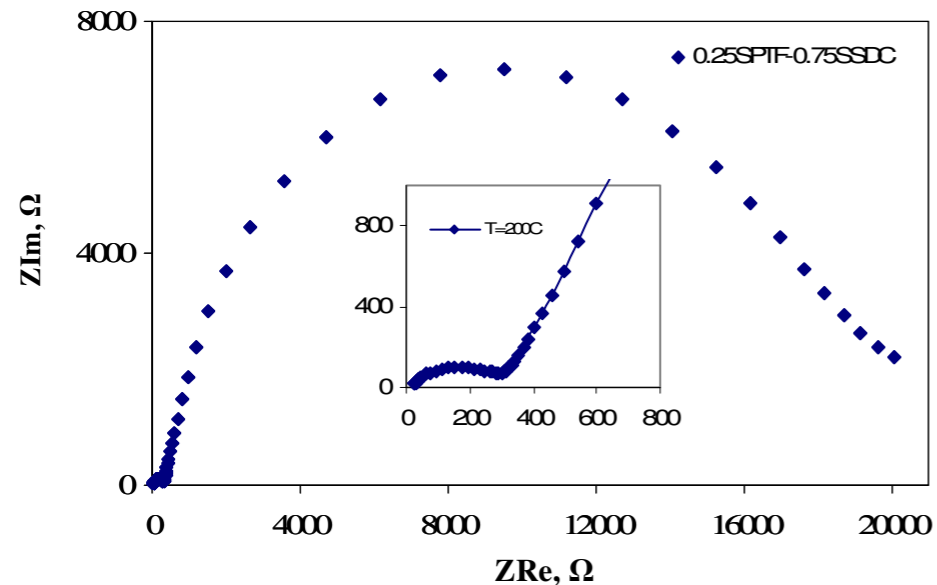


Рисунок 2. Спектр импеданса композитной мембраны 0.25SPTF-0.75SSDC, атмосфера воздух, $T=200$ °C. На вставке рисунка 2 показана высокочастотная часть спектра, описывающая поведение объема зерен.

Авторы благодарят Пикалову Е.Ю. (ИБТЭ УрО РАН) за синтез образцов, использованных в данном исследовании. Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИБТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Пикалова Е.Ю., Мурашкина А.А., Медведев Д.А., Демин А.К., Пат. 2510385 (Россия). 2014.
2. Murashkina A., Pikalova E., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // Int. J. Hydrog. Energy 2014. V. 39. P. 12472-12479.
3. Yaremchenko A., Patricio S., Frade J. // J. Power Soc. 2014. V. 245. P. 557-569.
4. Bishop S., Stefanik T., Tuller H. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 10165-10173.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ДИХЛОРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Б. Салюлев*, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

В процессах переработки минерального сырья и получения циркония и гафния методами хлорной металлургии тетрахлориды этих элементов присутствуют совместно с хлоридами щелочных, щелочноземельных и переходных элементов.

Растворение тетрахлоридов циркония и гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов сопровождается образованием комплексных хлоридных анионов MCl_6^{2-} , MCl_5^- , $M_2Cl_9^-$ ($M = Zr, Hf$) [1–3]. При охлаждении расплавов выкристаллизовываются комплексные соединения типа A_2MCl_6 и AM_2Cl_9 с $A = Cs-Li$ [1–5]. В случае хлоридов щелочноземельных металлов известны двойные соединения вида $MeMCl_6$ ($Me - Ba, Sr, Ca, Mg$) [4, 6]. Сведений о совместном поведении тетрахлоридов циркония и гафния с дихлоридами различных металлов, находящихся в различных агрегатных состояниях, имеется мало. Их изучение различными методами существенно осложняется тем, что расплавы $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ существуют только под высоким давлением паров (22–59 атм) в узких температурных интервалах (соответственно 437–505 и 432–450°C) [7], а почти все (кроме $ZnCl_2$) дихлориды 3d-металлов плавятся при более высоких температурах. Прямых экспериментальных данных по диаграммам плавкости таких систем не найдено.

Для уточнения взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с дихлоридами переходных металлов мы использовали современный структурочувствительный метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В работе использовали соли квалификации ХЧ, ОСЧ или ЧДА, тщательно осушенные при постепенном медленном нагревании под уменьшенным (порядка 1 Па) давлением до температуры, не превышающей точки плавления соли, или же синтезированные по реакции соответствующих высокочистых металлов с сухим хлором или хлороводородом [8]. Дихлориды $TiCl_2$, VCl_2 , $CrCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ загружали в ампулы, изготовленные из кварцевого стекла, в сухом боксе с P_2O_5 в атмосфере азота, а $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, синтезированные взаимодействием металлов (полученных иодидным способом) с сухим HCl , перегоняли в токе того же газа. После вакуумирования ампулы запаивали и нагревали в электропечах в двух сериях различных опытов [8]:

В первой серии опытов тонко измельченные порошки дихлоридов выдерживали в течение 4–5 часов в среде расплавленных $ZrCl_4$ или $HfCl_4$, взятых в большом избытке, при температурах на несколько градусов ниже критической для соответствующего тетрахлорида ($T_{кр} = 503$ °C при $P_{кр} = 59$ атм

для $ZrCl_4$ и $T_{кр} = 450^\circ C$ при $P_{кр} = 53.5$ атм для $HfCl_4$ [7]). Затем ампулы медленно в течение 4–5 ч охлаждали до полного затвердевания солевых расплавов, образовавшихся в ходе взаимодействия реагентов.

Во второй серии – расплавы $CdCl_2$ и $MnCl_2$ при температурах на 10–15°C выше точек их плавления насыщали в течение 30–45 мин парами соответствующего тетрахлорида под давлением ~30 атм, поддерживая температуру $ZrCl_4$ или $HfCl_4$, находящегося в другом отделении ампулы, при 455 или 425°C, соответственно. Затем быстро охлаждали в воде отделение ампулы с расплавом на основе дихлорида под высоким давлением паров, а через 1–2 мин всю ампулу.

Подробно методика подготовки исходных солей и проведения опытов описана в работах [2, 6, 8]. Поэтому отметим лишь, что их проводили при повышенных температурах нагрева расплавленного тетрахлорида ($ZrCl_4$ или $HfCl_4$) и давлениях его насыщенных паров, чтобы повысить концентрацию растворов более высокоплавкого твердого дихлорида 3d-элемента или кадмия в расплавленном MCl_4 или паров MCl_4 в расплавленном $MeCl_2$, соответственно. Под высоким давлением паров тетрахлорида циркония или гафния равновесия реакций взаимодействия MCl_4 с $MeCl_2$ должны сдвигаться в сторону образования хлорокомплексов.

Для анализа структурных составляющих застывших солевых плавов применён метод спектроскопии комбинационного рассеяния света по методике, описанной ранее [9]. Исследования солевых образцов проводили под микроскопами (объективы $\times 20$, $\times 50$) Раман-спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания) (Ar^+ –лазер с $\lambda = 514,5$ нм, мощность до 25 мВт) через стенки запаянных реакционных кварцевых ампул или стеклянных герметичных микрокувет. Перемещение частиц анализируемых веществ (плавов $MeCl_2$ – MCl_4) из вскрытых ампул в кюветы проводили в боксе в атмосфере сухого азота.

Типичные примеры экспериментальных спектров КРС солевых плавов, полученных в наших опытах при различных условиях, представлены на рисунках 1, 2.

В спектрах КРС исследуемых гетерогенных образцов на разных участках можно выявить (совместно или по отдельности, как на рисунках 1а, 1в) полосы избыточных, не вступивших во взаимодействие, исходных хлоридов $MeCl_2$ и MCl_4 , для которых положения максимумов колебательных полос и их относительные интенсивности хорошо соответствовали известным из литературы [1–3, 8, 10].

Однако, кроме упомянутых, в спектрах КРС плавов $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ со всеми исследованными дихлоридами (за исключением $CuCl_2$ и $ZnCl_2$) были зарегистрированы группы новых полос со специфическим набором колебательных частот вблизи 328–322, 305–299, 235–230, 206–199, 160–150, 145–130 и 115–110 cm^{-1} – для плавов с $ZrCl_4$ и 331–327, 294–284, 243–230, 204–195, 165–155, 140–133 и 122–114 cm^{-1} – для плавов с $HfCl_4$ (примеры даны на рисунках 1б и 2). Кардинальное изменение спектров КРС после сплавления

солей отражает существенные структурные преобразования, произошедшие в результате взаимодействия реагентов – исходных хлоридов при описанных выше условиях.

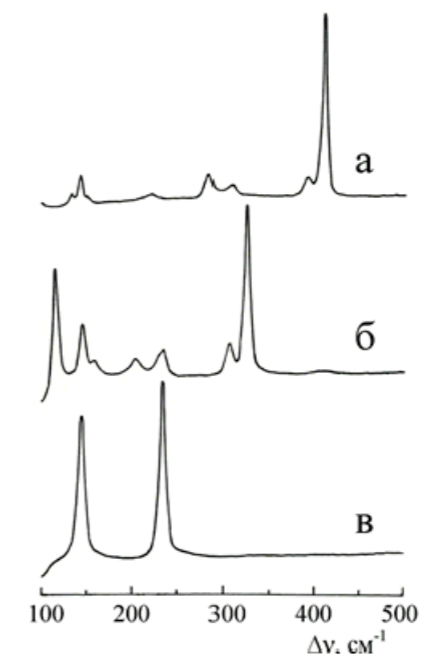


Рисунок 1. Спектры КРС кристаллических $ZrCl_4$ (а), $MnCl_2$ (в) и их плава (б), полученного после насыщения расплава $MnCl_2$ парами $ZrCl_4$.

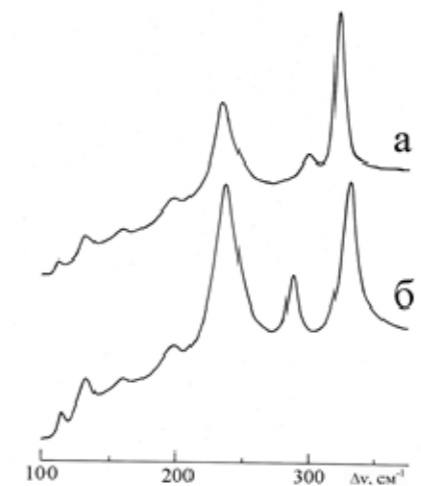


Рисунок 2. Спектры КРС плавов $CdCl_2$ с $ZrCl_4$ (а) и с $HfCl_4$ (б), полученных после насыщения расплава $CdCl_2$ парами соответствующего тетрахлорида.

Сопоставляя зафиксированные нами частоты высокоинтенсивных новых полос (331–322 cm^{-1} , рисунки 1, 2) с характеристическими для валентных колебаний связей Zr и Hf с концевыми (не мостиковыми) атомами хлора в различных структурных группировках: 375 (MCl_4), 350–340 (MCl_5^- , $M_2Cl_{10}^{2-}$), 333–320 (MCl_6^{2-}), 380 ($M_2Cl_9^-$), 404 cm^{-1} (M_2Cl_8) [1, 8, 11], можно сделать вывод, что они отвечают октаэдрической (MCl_6^{2-}) координации атомов Zr и Hf.

Частоты новых полос с максимумами вблизи 235 и 160 см⁻¹ близки, соответственно, к $\nu_2(E_g)$ и $\nu_5(F_{2g})$ группировок $ZrCl_6^{2-}$ (O_h) и $HfCl_6^{2-}$ (O_h) [8, 11], а вблизи 300 – 290 см⁻¹ – к $\nu_4(F_{1u})$, которые активны в спектре КРС искажённого октаэдрического иона MCl_6^{2-} вследствие снятия запрета по симметрии для этого колебания. Группы из четырёх колебательных полос вблизи 235, 200, 140 и 115 см⁻¹ в спектрах плавов $MeCl_2$ с MCl_4 неплохо согласуются с такими же группами из четырёх активных в спектрах КРС полос 240–237 (A_{1g}), 213–203 (E_g), 155–139 (F_{2g}) и 116–106 см⁻¹ (F_{2g}) искажённых октаэдрических хлоридных группировок $MeCl_6$ двухвалентных 3d-металлов [12] (в кристаллических соединениях типа A_6MeCl_8 с $A = Li, Na$). Подробнее анализ спектров описан в статье [8].

Таким образом показано впервые, с помощью спектроскопии КРС, что взаимодействие твердых дихлоридов переходных металлов с расплавами $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ и расплавов некоторых дихлоридов тех же металлов с парами тетрахлоридов циркония и гафния при повышенных давлениях (до 30 атм) может сопровождаться образованием новых двойных соединений типа $MeMCl_6$ ($M = Zr, Hf; Me = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd$), имеющих в своем составе октаэдрические хлоридные группировки четырех- и двухвалентного металла.

Список литературы

1. *Photiadis G.M., Papatheodorou G.N.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.
2. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н.* // Расплавы 2008. № 3. С. 45–49.
3. *Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г.* // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
4. *Чиканов Н.Д.* // Ж. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 146–150.
5. *Морозов И.С.* Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.
6. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н.* // Ж. неорган. химии. 1990. Т. 35. С. 902–904.
7. *Морачевский А.Г., Сладков И.Б.* Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчёта): Справочник. СПб.: Химия, 1996.
8. *Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г.* // Расплавы 2014. № 2. С. 71–77.
9. *Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б.* // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. с. 334–338.
10. *Anderson A., Lo Y.W., Todoeschuck J.P.* // Spectrosc. Letters. 1981. V. 14. P. 105–116.
11. *Rak J., Gutowski M., Dokurno P., Thanh H. Vu, Blazejowski J.* // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5810–5820.
12. *Lutz H.D., Kuske P., Wussow K.* // Z. anorg. allg. Chem. 1987. Bd. 553. S. 172–178.

УДК 546.13:543.424.2

О ПРИМЕНЕНИИ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ

А.Б. Салюлев*, Э.Г. Вовкотруб

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

Расплавы и плавы хлоридов поливалентных металлов (MCl_n) с хлоридами щелочных металлов ($MeCl$) образуются на различных этапах переработки минерального сырья методами хлорной металлургии. Необходимо иметь достоверные сведения о характере взаимодействия солевых компонентов, поскольку от этого напрямую зависит надежность проектирования новых технологических процессов и эффективность действующих.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по диаграммам плавкости разнообразных солевых систем, полученный преимущественно методами термического анализа. Экспериментальное исследование систем, содержащих реакционно-способные легколетучие вещества, осложняется из-за необходимости принимать специальные меры для исключения нежелательного побочного воздействия кислорода и влаги атмосферы и изменения состава образцов в ходе их нагревания за счет селективного испарения компонентов. Образцы с такими свойствами для исследований помещают в герметичные ячейки. Затем записывают отклик образца в зависимости от температуры. Фиксируемые термические эффекты не дают прямой информации о структуре сосуществующих фаз и природе фазовых превращений. К тому же они часто оказываются слабыми, их сложно фиксировать. Поэтому имеющиеся сведения о количестве выявленных фаз (и двойных соединений) требуют дальнейших уточнений.

Существенную помощь в таких случаях может оказать прямой структурочувствительный метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), который позволяет исследовать образцы в легкодоступных запаянных стеклянных (кварцевых) трубках и капиллярах в широком диапазоне частот, в частности от 100 до 500 см⁻¹, где, как правило, находятся характеристические частоты колебаний у различных галогенидсодержащих молекул, комплексных ионов и т. д. Подключение КР-микроскопа разрешает проводить локальный распределительный микроанализ для определения микронеоднородностей вещественного состава на микроучастках образца [1].

Метод спектроскопии КРС был положен в основу разработанной нами методики, позволяющей достаточно быстро и просто получать дополнительную информацию о характере взаимодействия компонентов в галогенидных системах, содержащих легколетучие реакционно-способные вещества, и о структуре образующихся двойных (комплексных) соединений.

В работе использовали соли квалификации ХЧ, ОСЧ или ЧДА, тщательно осушенные. Легколетучие $ZrCl_4$, $HfCl_4$, $AlCl_3$, $GaCl_3$ и PCl_5 , синтезированные

взаимодействием высокочистых металлов или красного фосфора с сухими HCl или Cl₂, перегоняли в токе того же газа. Спектры КР анализируемых образцов регистрировали под микроскопом марки “Leica DMLM” спектрометра “Renishaw U1000” (Великобритания), оборудованного notch-фильтром и CCD камерой (Ar⁺ – лазер, мощность до 25 мВт, объективы ×20, ×50) через стенки запаянных реакционных ампул. Подробнее методика подготовки реагентов и проведения спектроскопических исследований описана в работах [1–5].

Результаты и обсуждение

Известно, что легколетучие ZrCl₄, HfCl₄, AlCl₃ и GaCl₃ взаимодействуют с хлоридами одновалентных металлов (Me) и пентахлоридом фосфора с образованием прочных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа Me₂[MCl₆] и Me[M'Cl₄] (M = Zr, Hf; M' = Al, Ga). В псевдобинарных системах Me₂[MCl₆] – MCl₄ и Me[M'Cl₄] – M'Cl₃ имеются эвтектики с невысокими температурами плавления.

Для проведения спектроскопических исследований солевые плавы получали двумя разными способами:

1. Сплавляя высокочистые хлориды, взятые в различных заданных соотношениях, в отдельных эвакуированных запаянных кварцевых ампулах при высоких температурах в течение 3–4 часов с последующим медленным (3–5 ч) охлаждением до комнатной температуры.

2. Частично проплавляя в течение нескольких минут порошки солей или PCl₅ при невысоких температурах (близких к температуре низкоплавкой эвтектики) в атмосфере паров или в присутствии расплавов легколетучих GaCl₃, AlCl₃, ZrCl₄ или HfCl₄.

Опыт наших исследований различных солевых систем показал, что, в то время как материальные и временные затраты при проведении экспериментов с использованием первого или второго из вышеупомянутых способов существенно различаются, результаты в целом (по числу выявленных двойных соединений) оказываются тождественными. Поэтому для предварительной проверки вещественного состава солевых плавов спектроскопическим методом можно рекомендовать второй – более простой и быстрый способ.

Опишем его чуть подробнее. В кварцевые ампулы (капилляры) загружают в сухом боксе тонко измельченный монохлорид соответствующего металла (или возгоняют PCl₅) и распределяют его тонким слоем вдоль нижней стенки ампулы, расположенной горизонтально. Затем в ампулу перегоняют легколетучий хлорид (GaCl₃, AlCl₃, ZrCl₄ или HfCl₄) поверх слоя монохлорида. Ампулу вакуумируют и запаивают. Слой солей в ампуле прогревают пламенем горелки таким образом, чтобы при этом происходило неравномерное на разных участках, частичное проплавление слоя порошка солей. Затем переменный по элементному и вещественному составу слой солей непосредственно через стенки запаянной ампулы исследуют локально на выбранных микроучастках под микроскопом Рамановского спектрометра [1, 2].

Примеры результатов исследований, проведенных с использованием описанной выше методики, даны ниже.

Обнаружено [2, 3, 5], что в бинарных системах MCl₄–MeCl кроме хорошо известных конгруэнтно плавящихся комплексных соединений типа Me₂[MCl₆] с M = Zr, Hf и Me⁺ = Cs⁺ ÷ Li⁺, Ag⁺, Tl⁺, In⁺ и PCl₄⁺, содержащих дискретные октаэдрические группировки [MCl₆]²⁻ с колебательными частотами: ν₁(A_{1g}) = 325–340, ν₂(E_g) ~260 (слаб.) и ν₅(F_{2g}) = 160–185 см⁻¹, существуют термически менее прочные, в большинстве своем неизвестные ранее хлорокомплексы состава Me[M₂Cl₉]. Последние содержат комплексные анионы [M₂Cl₉]⁻ симметрии D_{3h}, имеющие КР-активные колебательные частоты [2, 3, 5–7] вблизи 386, 365, 346, 310, 255, 175, 160, 130, 121 и 113 см⁻¹ для Me[Zr₂Cl₉] и 372, 346, 310, 257, 157, 130 и 112 см⁻¹ – для Me[Hf₂Cl₉] (рисунок 1).

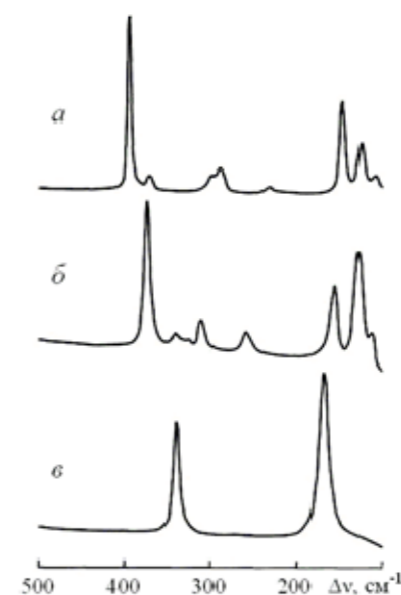


Рисунок 1. Спектры КРС HfCl₄ (а) и продуктов его взаимодействия с KCl в солевых плавах: K[Hf₂Cl₉] (б) и K₂[HfCl₆] (в).

В родственных бинарных системах ZrCl₄ – PCl₅ и HfCl₄ – PCl₅ с помощью микроспектроскопии КР нам удалось выявить присутствие хлорокомплексов Zr(IV) и Hf(IV) уже трех различных типов: 2[PCl₄]·[MCl₆], [PCl₄]·[M₂Cl₉] и [PCl₄]·[MCl₅] [3, 5], поскольку в спектрах КР солевых плавов зафиксированы полосы комплексных ионов [PCl₄]⁺ (T_d): ν₁(A₁) – 456, ν₂(E) – 177, ν₃(F₂) – 659, ν₄(F₂) – 251 см⁻¹; [MCl₆]²⁻ (O_h); [M₂Cl₉]⁻ (D_{3h}) и [MCl₅]⁻ (D_{3h}): ν₁(A₁') = 357–350, ν₂(A₁') = 313–303, ν₆(E') = 177–165, ν₈(E'') = 159–150, 150 и 115–105 см⁻¹ с M = Zr, Hf [2–7]. Примеры спектров КР даны на рисунке 2. В этих системах комплексный ион [PCl₄]⁺ выступает в качестве одновалентного катиона.

Наши спектроскопические исследования структуры плавов AlCl₃ с хлоридами щелочных металлов подтвердили имеющиеся в литературе сведения о том, что при застывании расплавов (содержащих ионы Al₂Cl₇⁻) соединения типа Me[Al₂Cl₇] не образуются. Однако присутствие ионов того же типа – Ga₂Cl₇⁻ (в составе твердых хлорокомплексов состава Me[Ga₂Cl₇]) выявлено с помощью КР-спектроскопии в плавах родственных систем GaCl₃ – MeCl (Me⁺ = Cs⁺ ÷ Na⁺, PCl₄⁺) [4, 5]. Так, спектроскопические исследования показали, что в бинарной

системе GaCl₃ – PCl₅ кроме известного соединения PCl₅·GaCl₃, имеющего строение [PCl₄]⁺·[GaCl₄]⁻, существует ещё один неизвестный ранее твердый хлорокомплекс [PCl₄]⁺·[Ga₂Cl₇]⁻.

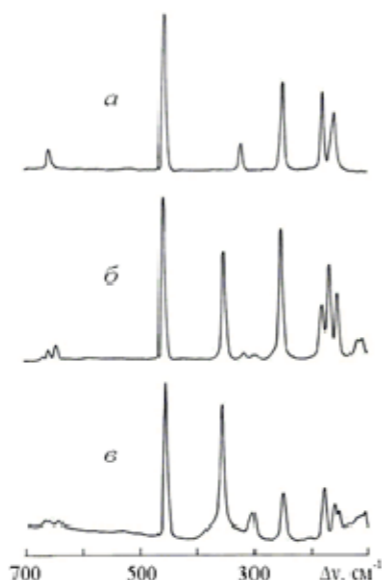


Рисунок 2. Спектры КРС продуктов взаимодействия ZrCl₄ и HfCl₄ с PCl₅: [PCl₄]₂·[HfCl₆] (а), [PCl₄]₁·[HfCl₅] (б) и [PCl₄]₁·[ZrCl₅] (в).

Примеры проведенных исследований показывают эффективность применения микроспектроскопии КР в определении вещественного состава реакционноспособных образцов, масса которых может быть небольшой (достаточно 1–100 мг), с целью быстрого получения надежной информации о характере взаимодействия компонентов в галогенидных системах.

Список литературы

1. Стрекаловский В.Н., Вовкотруб Э.Г., Салюлев А.Б. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. с. 334–338.
2. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. // Расплавы 2008. № 3. С. 45–49.
3. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. // Расплавы. 2012. № 5. С. 53–61.
4. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Потапов А.М. // Расплавы 2011. № 5. С. 25–34.
5. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г. // Проблемы спектроскопии и спектрометрии/ Вуз.-Акад. сборник науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2015. Вып. 34. С. 90–99.
6. Photiadis G.M., Paratheodorou G.N. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998. № 10. P. 981–989.
7. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Hoboken: Wiley, 2009.

УДК 546.47/49'131:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОГО ХЛОРИДА КАДМИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

А.Б. Салюлев*, А.М. Потапов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: salyulev@ihthe.uran.ru

Электропроводность расплавленных солей имеет большое прикладное значение и вносит существенный вклад в понимание природы расплавленного состояния вещества. К настоящему времени накоплено много данных по электропроводности расплавленных солей [1]. Однако большая их часть получена в узком диапазоне температур вблизи точки плавления солей. Это связано с экспериментальными трудностями, когда давление насыщенных паров над расплавами при высоких температурах превышает атмосферное.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности расплавленного CdCl₂ в широком диапазоне температур.

Безводный хлорид кадмия получали обезвоживанием кристаллогидрата CdCl₂ · 2.5 H₂O марки ЧДА при постепенном нагревании до 450 °С при пониженном давлении (~1 Па) в течение 9 ч. Затем его дополнительно очищали перегонкой в вакууме при 500–620 °С. Конечная чистота продукта (CdCl₂) превышала 99.98 % [2].

Электропроводность расплавленного CdCl₂ измеряли в кварцевых ячейках капиллярного типа двух различных конструкций. Для температур 573–824 °С использовали U-образные ячейки с платиновыми электродами [2]. При более высоких температурах (667–1201 °С) и давлениях насыщенных паров, которое при максимальных температурах достигало 15 атм, применяли герметично заваренные кварцевые ячейки специальной конструкции с W-электродами, описанные в [3, 4]. Загруженные ячейки нагревали в электропечи снабженной металлическим блоком. Температуру расплава регистрировали Pt/Pt-Rh (10 % Rh) термопарой с точностью ± 1 °С. Сопротивление расплава измеряли мостом переменного тока Р 5058 на частоте 10 кГц. Постоянные ячейки составляли 72.9 – 91.1 см⁻¹. Более подробно конструкции ячеек и порядок проведения опытов описаны в работах [2, 5].

Нами впервые измерена электропроводность расплавленного CdCl₂ до 1201 °С, что на 241 градус выше нормальной точки кипения соли и на 273 градусов превышает известные литературные данные [8]. При этом интервал температур составил Δt = 628 градусов.

Результаты измерений удельной электропроводности расплавленного CdCl₂ показаны на рисунке 1. Данные, полученные с использованием “низкотемпературной” и “высокотемпературной” ячеек, а также полученные при нагревании и охлаждении расплава хорошо согласуются между собой. Поэтому все результаты были аппроксимированы одним уравнением:

$$\square = -1.8255 + 5.9723 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.8808 \cdot 10^{-6} \cdot T^2, \text{ См/см}; T, \text{ К}; \square T = 846\text{--}1474 \text{ К.}$$

Суммарная погрешность определения \square не превышает 2% для всего температурного интервала, $R^2 > 0.999$.

Согласно структурным исследованиям [6, 7] в расплаве индивидуального CdCl_2 локальная координация ионов кадмия близка к тетраэдрической. Ковалентное взаимодействие между атомами кадмия и галогена слабое, преобладает ионный характер взаимодействия между частицами.

Наши данные по электропроводности расплава вполне согласуются с этими утверждениями. Нагрев расплавленного хлорида кадмия от 573 до 1201 °C ($\Delta t = 628$ °C) приводит к увеличению электропроводности приблизительно в полтора раза (от 1.886 до 2.891 См/см). Этот прирост обусловлен, по-видимому, главным образом повышением подвижности ионов. Разрушение ковалентных связей обычно даёт значительно больший прирост. Так, например, у исследованного нами ранее сильно ассоциированного расплава хлорида цинка электропроводность возрастает на несколько порядков величины при повышении температуры в таком же интервале. Это происходит в результате разрыва ковалентных связей, приводящего к разрушению полимерной структуры расплава [4].

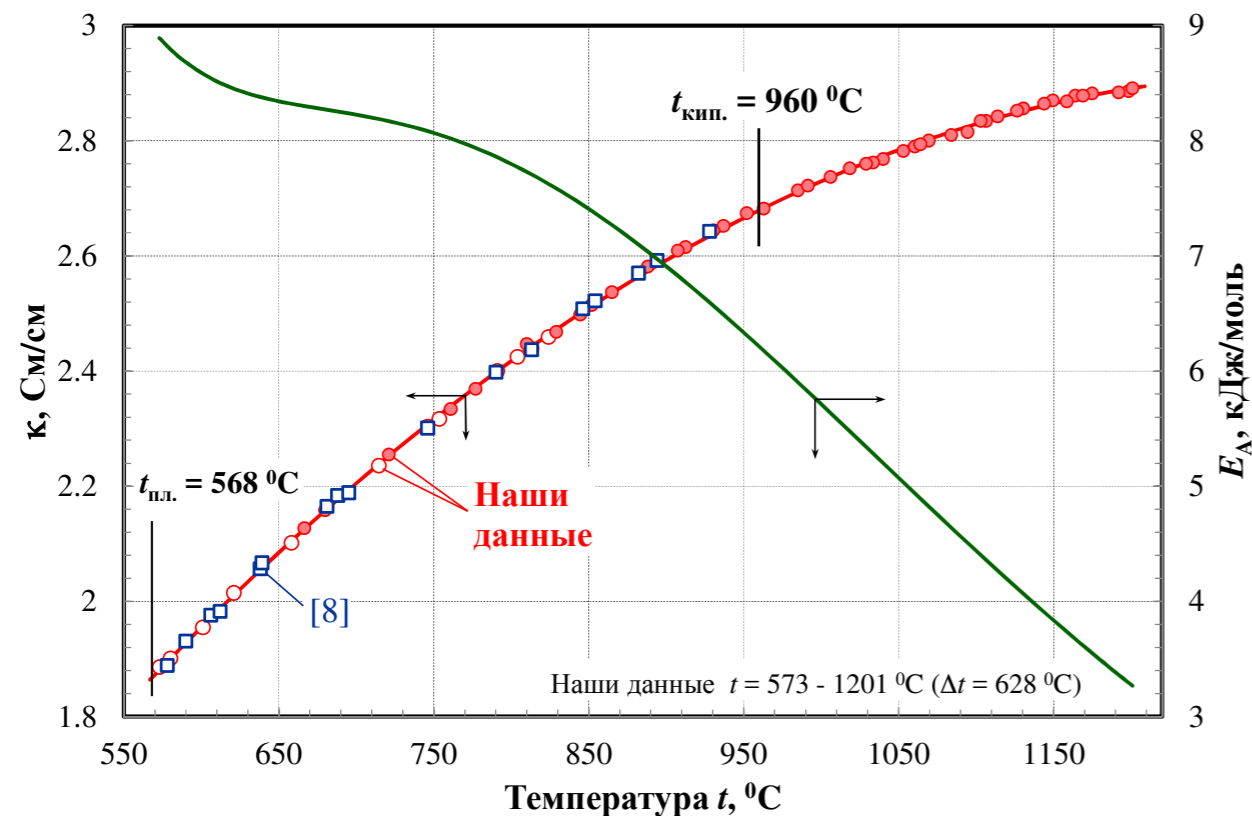


Рисунок 1. Политермы удельной электропроводности (\square) расплавленного CdCl_2 и энергии её активации (E_A). $t_{\text{пл.}}$ и $t_{\text{кип.}}$ - температуры плавления и кипения. \circ , \bullet - наши данные, полученные в капиллярной “низкотемпературной” и “высокотемпературной” ячейках, соответственно.

Обзор работ, в которых измерялась электропроводность расплавленного CdCl_2 , представлен в справочнике [1]. Наши результаты хорошо согласуются с

полученными в большинстве этих работ. Например, расхождения между нашими данными и наиболее “высокотемпературными” из известных в литературе данными [8] ($t_{\text{max}} = 928$ °C) не превышают 0.3%. Расхождения существенно меньше погрешности измерений, т.е. практически совпадают. Более подробное сопоставление результатов дано в статье [5].

Известно предположение о том, что политермы электропроводности всех расплавленных солей в широком интервале температур (от температуры плавления до критической точки) должны проходить через максимум, после которого электропроводность должна понижаться при повышении температуры [9]. Эта гипотеза уже нашла экспериментальное подтверждение для нескольких расплавленных солей [1, 3, 8, 9].

У хлорида кадмия прирост электропроводности расплава при его нагревании постепенно замедляется (рисунок 1), а энергия активации электропроводности уменьшается от ~ 8.9 до ~ 3.3 кДж/моль в интервале температур 573-1201 °C. Однако даже при 1201 °C максимум \square не достигается. Измерения при ещё более высоких температурах в ячейках нашей конструкции проводить было невозможно, поскольку давление насыщенных паров расплава превышало 15 атм [10]. Согласно оценкам авторов работы [9] максимум на политерме электропроводности расплавленного CdCl_2 может быть достигнут при ~ 1300 °C.

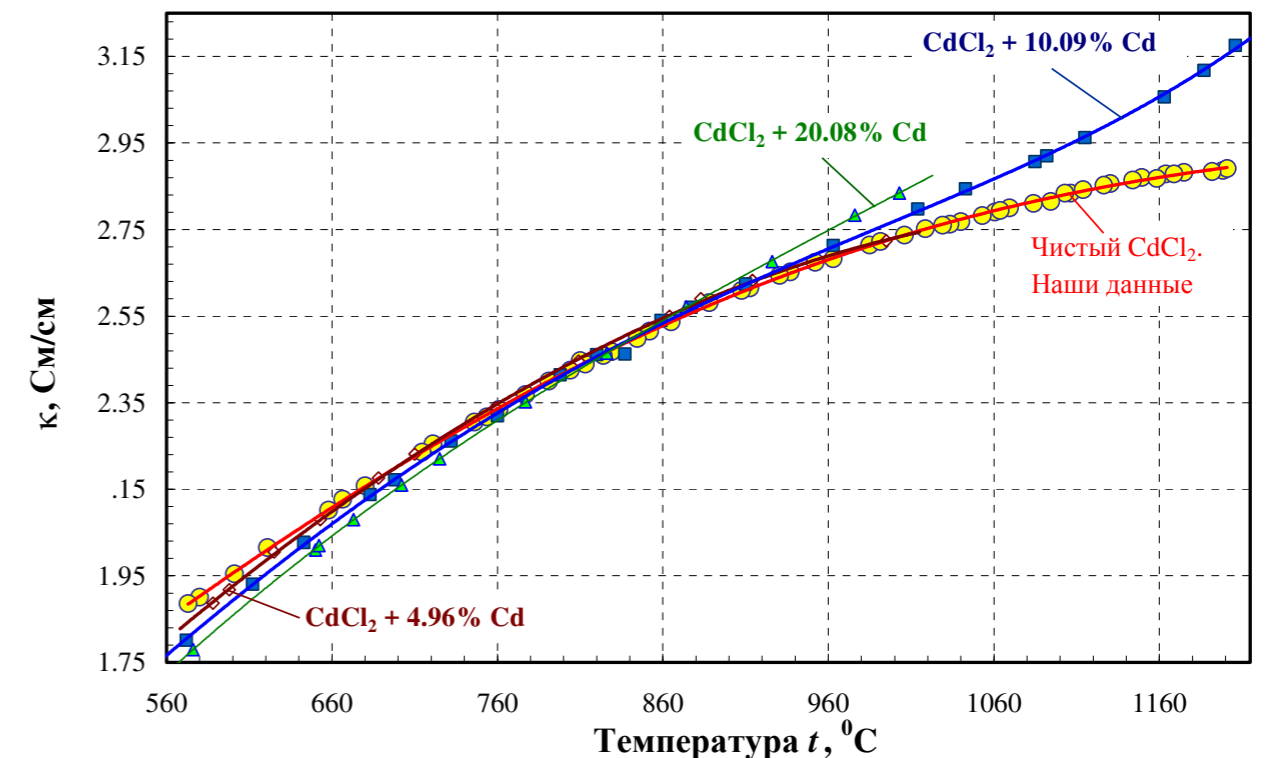


Рисунок 2. Политермы удельной электропроводности (\square) растворов Cd в расплавленном CdCl_2 .

Растворы металлов в расплавленных солях были объектом многих исследований. В частности, Грантам [8] измерил электропроводность растворов

CdCl_2 - 10.09 ат. % Cd при температурах от 572 до 1206 °С, а электропроводность расплава чистого CdCl_2 - только до 928 °С из за экспериментальных трудностей. Наши новые экспериментальные данные совместно с данными [8] позволили проследить влияние растворенного металла на электропроводность расплава вплоть до очень высоких температур. Найдено, что политермы электропроводности смесей (CdCl_2 - 10.09 ат. % Cd) отклоняются от политермы чистого CdCl_2 на следующие величины: -3.1% (600 °С), -1.1% (700), ~ 0% (810), +0.7% (900), +1.7% (1000), +3.7% (1100) и +9.1% (1200 °С) (рисунок 2). Таким образом, до температуры примерно 800 °С добавки металла в расплав CdCl_2 понижают его электропроводность.

Известно [6, 8], что растворение металлического кадмия в расплаве CdCl_2 при температурах близких к температуре плавления соли происходит с образованием стабильных двухатомных субвалентных частиц Cd_2^{2+} , окруженных четырьмя анионами Cl^- также как в группировках CdCl_4^{2-} . Это и приводит к небольшому снижению электропроводности, т.к. новые комплексы более тяжёлые и, значит, менее подвижные. При повышении температуры комплексы разрушаются, образуются более простые ионы Cd^+ (не димеры), вероятно появление электронной проводимости. Это приводит к положительным отклонениям электропроводности. При 1200 °С они достигают +9.1%.

Для подтверждения этих предположений необходимы прямые структурные исследования высокотемпературных расплавленных растворов.

Список литературы

1. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. V. 4. P. 871-1178.
2. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821-826.
3. Салюлев А.Б., Редькин А.Н. // Расплавы. 1996. № 3. С. 20-27.
4. Salyulev A. B., Potapov A. M. // J. Chem. Eng. Data. 2015. V. 60. P. 484-492.
5. Salyulev A. B., Potapov A. M. // Z. Naturforsch. 2016. V. 71a. P. 673-675.
6. Børresen B., Voyiatzis G. A., Papatheodorou G.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 3309-3314.
7. Okamoto Y., Shiwaku H., Yaita T., Suzuki S., Minato K., Tanida H. // Z. Naturforsch. 2004. V. 59a. P. 819-824.
8. Grantham L. F. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 1509-1513.
9. Grantham L. F., Yosim S. J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 1192-1198.
10. Yaws C. L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew, 2008.

УДК [546.311'131:546.47/49'131]:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (3LiCl-2KCl) – CdCl_2

А.Б. Салюлев, А.М. Потапов*, В.Ю. Шишкин, В.А. Хохлов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

Расплавы, содержащие хлорид кадмия, являются вероятной средой для пирохимической переработки нитридного отработавшего ядерного топлива. Они также могут применяться для получения тонких полупроводниковых пленок. Однако свойства этих расплавов до сих пор изучены недостаточно. В частности, для правильной организации соответствующих технологических процессов нужно знать электропроводность расплавленных смесей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности легкоплавких квазибинарных расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$ в зависимости от температуры и концентрации.

В работе использовали тщательно осушенные и дополнительно очищенные методами зонной плавки или вакуумной перегонки хлориды лития, калия и кадмия [1]. Электропроводность измеряли в кварцевой ячейке капиллярного типа, с платиновыми электродами. Её конструкция подробно описана в работе [2]. Постоянная ячейки составляла 91.1 cm^{-1} . Калибровку осуществляли по стандартным водным 1.0-моляльным растворам KCl . Ячейки с солями нагревали в электропечи с металлическим блоком. Сопrotивление расплава измеряли при помощи моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц. Подробное описание экспериментальной методики дано в работе [1]. Полная погрешность определения удельной электропроводности не превышала 1%.

Нами впервые измерена электропроводность 14 различных составов смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$, содержащих 2.064; 4.0; 9.9; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 95 мол.% CdCl_2 . Диапазон концентраций 0-10% был изучен более подробно, т.к., по видимому, он более важен для практических целей. Нижняя температура измерений была на 5-10 градусов ниже точек ликвидуса для всех составов, чтобы зафиксировать температуры начала кристаллизации. Верхняя температура составляла 610-630 °С. Полученные политермы удельной электропроводности показаны на рисунке 1. Электропроводность увеличивается с повышением температуры, но возрастание не линейное. Скорость прироста электропроводности немного уменьшается с температурой. При увеличении концентрации CdCl_2 электропроводность понижается, а расхождения между политермами возрастают при повышении температуры.

Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей показаны на рисунке 2. Электропроводность постепенно уменьшается при увеличении содержания CdCl_2 приблизительно до 30 мол. %. В области концентраций 30-70 мол. % CdCl_2 она остается почти постоянной, а далее - снова убывает.

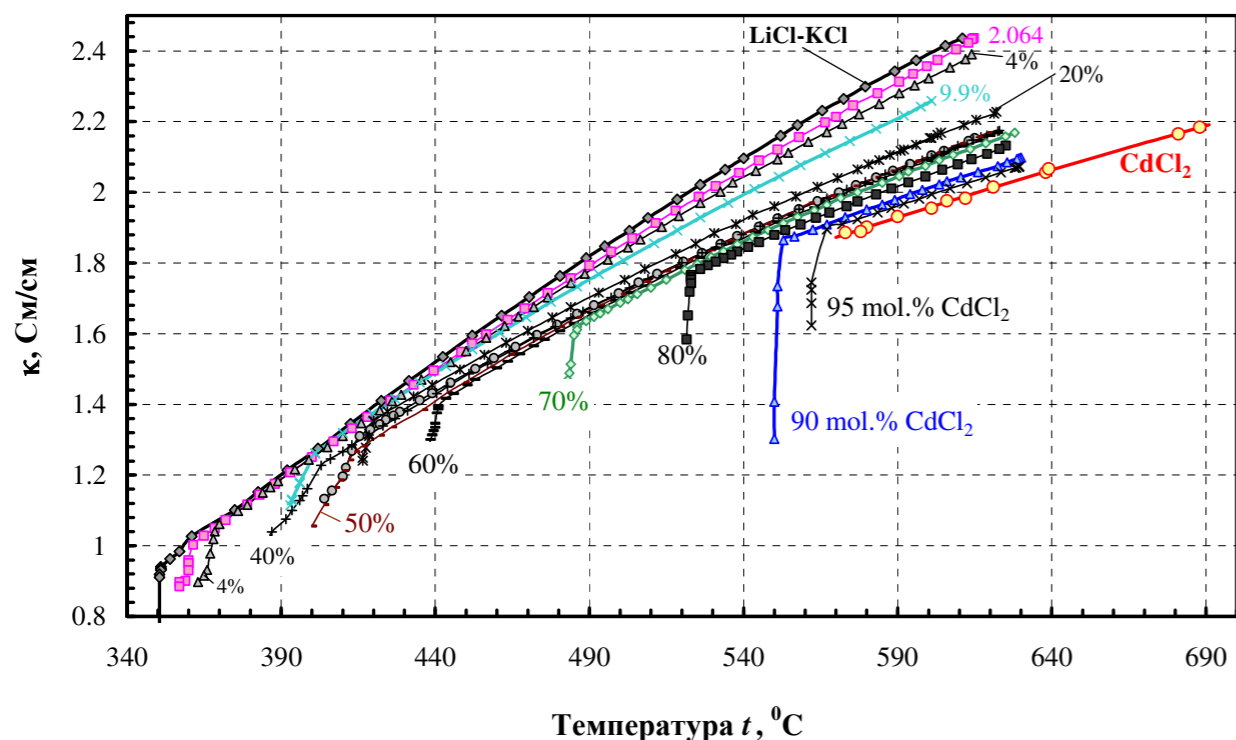


Рисунок 1. Политермы удельной электропроводности системы $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$.

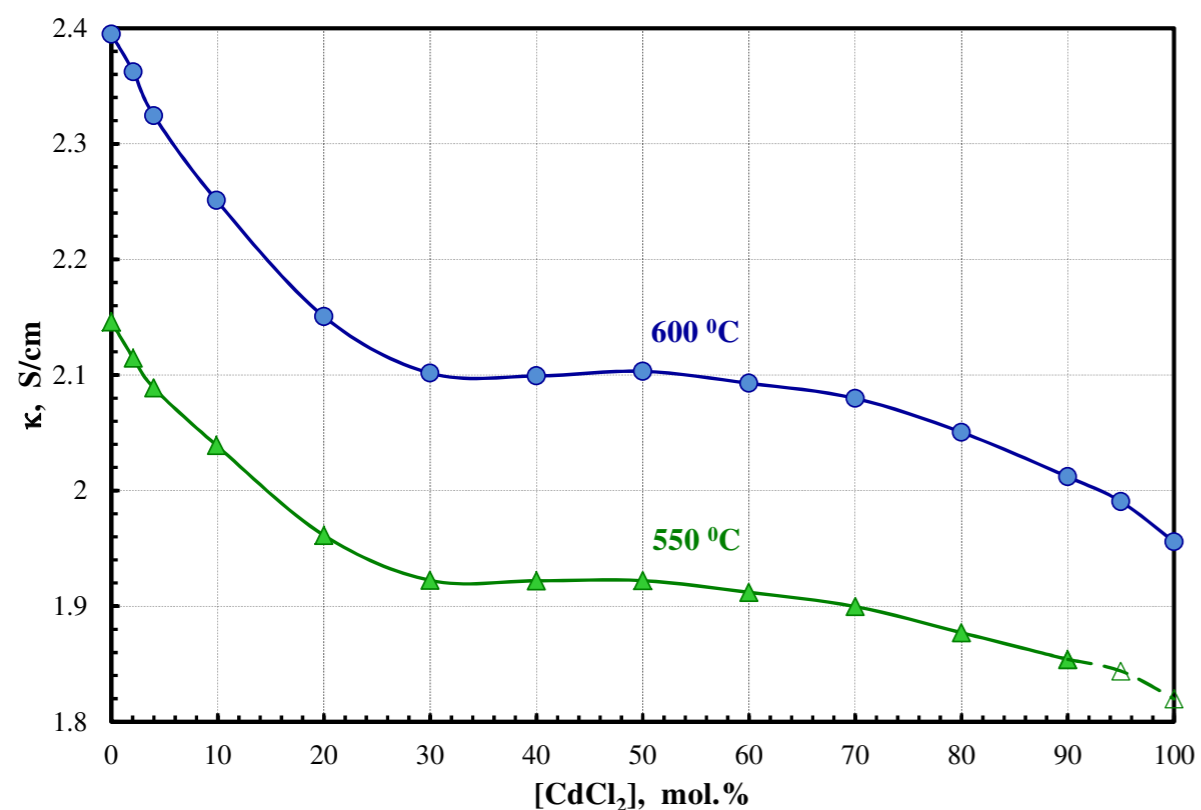


Рисунок 2. Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$.

По точкам излома на политермах электропроводности (рисунок 1) мы построили линию ликвидуса системы. Она хорошо согласуется с линией, полученной визуально-политермическим методом в работе [3].

В литературе отсутствуют экспериментальные данные по плотности расплавов $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$, поэтому величины мольных объемов указанных расплавленных смесей были нами рассчитаны по общим уравнениям, предложенным в работе [4]. Это позволило определить эквивалентные электропроводности для всех смесей и её относительные отклонения δ от аддитивных величин [1] (рисунок 3).

В области концентраций до $\sim 35\%$ наблюдаются отрицательные отклонения эквивалентной электропроводности от аддитивных значений. Их максимальная величина -2.4% при 20 мол. % CdCl_2 . Положение этого экстремума совпадает с положением максимума на кривой ликвидуса [1]. При более высоких концентрациях CdCl_2 наблюдаются положительные отклонения. Они достигают $+5.9\%$ при 70 мол. % CdCl_2 .

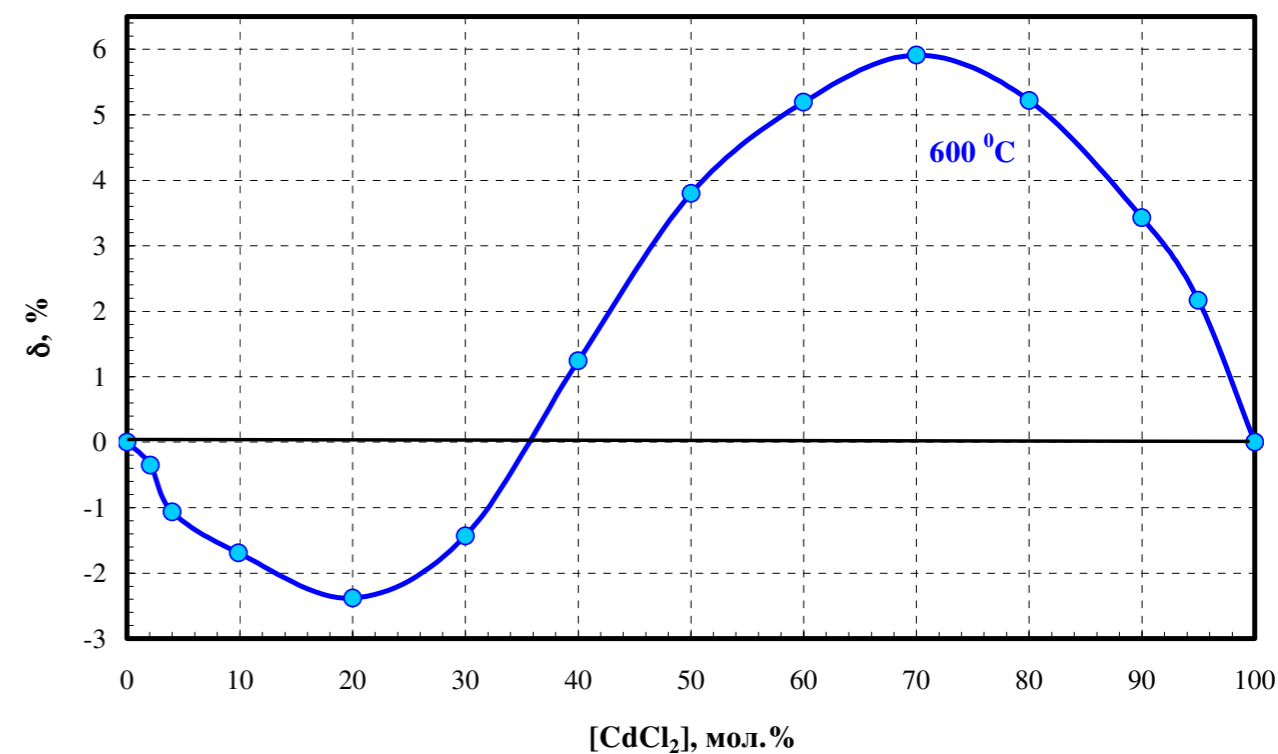


Рисунок 3. Относительные отклонения эквивалентной электропроводности от аддитивности в расплавленных смесях $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$.

Согласно структурным исследованиям [5-7], локальная тетраэдрическая координация катионов Cd^{2+} сохраняется во всем диапазоне концентраций расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{CdCl}_2$. Индивидуальный расплавленный CdCl_2 имеет рыхлую сетчатую структуру с локальной координацией CdCl_4 . Добавление к расплаву CdCl_2 эвтектики LiCl-KCl приводит к появлению дефектов в сетчатой структуре, в результате чего расплав становится более

ионным. В первую очередь это связано с контрполяризирующим действием вносимого катиона Li^+ . Его ионный потенциал, $1/0.059 = 16.9 \text{ нм}^{-1}$, лишь немного меньше ионного потенциала катиона Cd^{2+} , $2/0.078 = 25.6 \text{ нм}^{-1}$. Для сравнения ионный потенциал иона K^+ равен $1/0.136 = 7.3 \text{ нм}^{-1}$. Ионы Li^+ имеют высокую подвижность и поэтому сами по себе вносят вклад в электропроводность расплава. Кроме того, они ослабляют связи $\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}$, тем самым увеличивая подвижность обоих этих ионов. Всё это приводит к положительным отклонениям электропроводности смесей от аддитивной величины в диапазоне ~35-100% CdCl_2 .

Отрицательные отклонения электропроводности в диапазоне 0-35 мол.% CdCl_2 связаны с тем, что при добавлении к эвтектике LiCl-KCl хлорида кадмия, с одной стороны, снижается концентрация ионов Li^+ , а, другой стороны, образуются сравнительно малоподвижные комплексы CdCl_4^{2-} (или более сложные частицы типа $\text{K}_2[\text{Cd}_2\text{Cl}_6]$ при более высоких концентрациях CdCl_2) [5, 6], см. рисунки 2, 3.

Более подробная интерпретация этих результатов, проведенная с учетом имеющихся спектроскопических данных о структуре расплавов [5-7] и с обсуждением сосуществования и взаимного влияния комплексообразования катионов Li^+ и Cd^{2+} на физико-химические свойства жидкой фазы, приведена в работе [1].

Работа выполнена при частичной поддержке Российского министерства образования и науки, ФЦП проект № 14.607.21.0084.

Список литературы

1. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 182. P. 821–826.
2. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. // *Z. Naturforsch.* 2007. V. 62a. P. 431–440.
3. Бергман А.Г., Мислер Ж.В. // *Журн. неорг. химии*. 1963. Т. 8. С. 403–406.
4. Потанов А.М., Коростелева Н.Г. // *Расплавы*. 2006. № 2. С. 21–29.
5. Волков С.В., Бабушкина О.Б., Буряк Н.И. // *Журн. неорг. химии*. 1990. Т. 35. С. 2881–2887.
6. Børresen B., Voyiatzis G. A., Papatheodorou G.N. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 3309–3314.
7. Okamoto Y., Shiwaku H., Yaita T., Suzuki S., Minato K., Tanida H. // *Z. Naturforsch.* 2004. V. 59a. P. 819–824.

УДК [546.311'131:546.650'131]:544.623

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ $(\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{эвт}}$

А.Б. Салюлев, А.М. Потанов*, В.Ю. Шишкин, В.А. Хохлов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Potapov_50@mail.ru

В настоящее время одной из существенных проблем атомной энергетики является переработка отработавшего нитридного ядерного топлива (ОЯТ). Пироэлектрохимия является наиболее перспективным способом переработки. Она включает в себя анодное или химическое растворение таблеток ОЯТ в расплав $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$ с последующим электрохимическим отделением U, Pu, PЗМ и других компонентов [1]. При этом образуются сложные смеси эвтектики LiCl-KCl с хлоридами элементов, содержащихся в ОЯТ. Свойства таких смесей на настоящий момент изучены недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности квазибинарных и многокомпонентных расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3$, $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$, $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{UCl}_3$, $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3$ и $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3 + \text{UCl}_3$. Предполагается, что эти данные станут экспериментальной основой для создания модели, позволяющей рассчитывать электропроводность расплавов произвольного состава, образующихся при переработке нитридного ОЯТ.

Измерения проводили в кварцевых ячейках капиллярного типа с платиновыми электродами. Постоянная ячейки была $\sim 91 \text{ см}^{-1}$. Смеси с CeCl_3 и NdCl_3 были изучены до 40 мол.% LnCl_3 , а смеси с трихлоридом урана - до 10.45 мол.% UCl_3 . Минимальная температура измерений была на 5-40 градусов ниже температуры ликвидуса, а максимальная - около $620 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работе использовали высокочистые безводные хлориды щелочных и редкоземельных металлов. Смесь $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}}$ - 30 мол.% UCl_3 получали по реакции: $3\text{PbCl}_2 + 2\text{U} = 2\text{UCl}_3 + 3\text{Pb}$ непосредственно в расплаве LiCl-KCl при $515 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее этот плав разбавляли для получения нужной концентрации UCl_3 . Более подробно методика подготовки солей, конструкция ячейки и порядок проведения опытов описаны в [2-4]. Суммарная погрешность определения электропроводности не превышала 1%.

Политермы удельной электропроводности некоторых из исследованных нами систем показаны на рисунках 1-3. Во всех случаях электропроводность уменьшается при понижении температуры и повышении концентрации MCl_3 ($\text{M} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{U}$) или их суммарной концентрации в расплавленных смесях.

Для примера на рисунках 4-5 приведены изотермы электропроводности расплавов квазибинарной $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$ и квазитернарной $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3 + \text{UCl}_3$ систем.

Как видно из рисунка 5, электропроводность расплава на основе эвтектики LiCl-KCl , содержащей трихлориды лантанидов и урана, почти линейно

уменьшается в зависимости от суммарной концентрации добавленных трихлоридов и практически не зависит от состава смеси.

Это, по-видимому, обусловлено близостью фундаментальных характеристик (радиуса, ионного потенциала) трехзарядных ионов лантанидов и урана, а также одинаковым составом и структурой образуемых ими в расплавах комплексных хлоридных анионных группировок.

В практическом плане эта закономерность позволяет предсказать электропроводность более сложных по составу расплавленных композиций, содержащих хлориды актинидов и лантанидов в технологически важном концентрационном интервале.

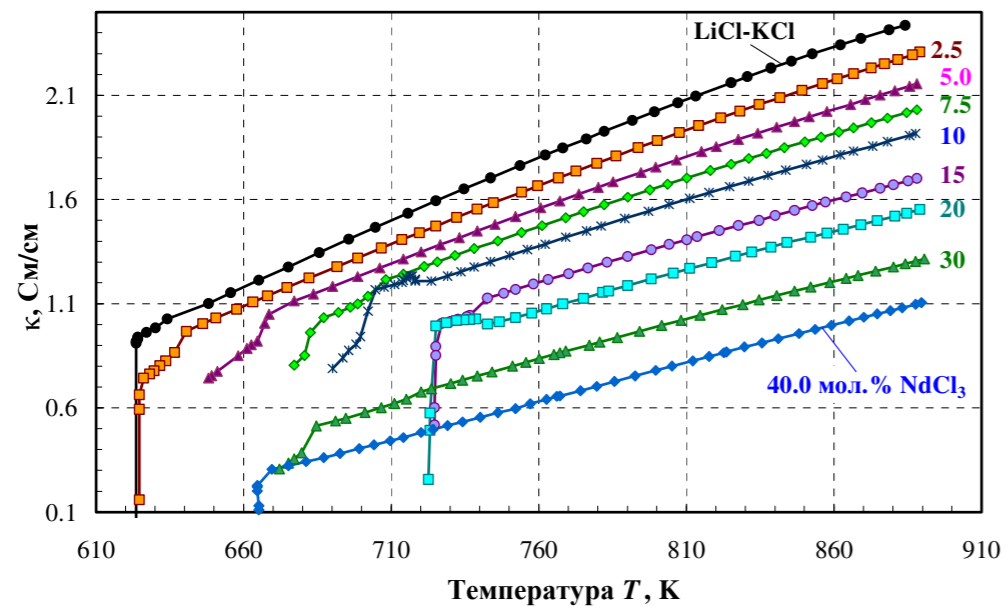


Рисунок 1. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$.

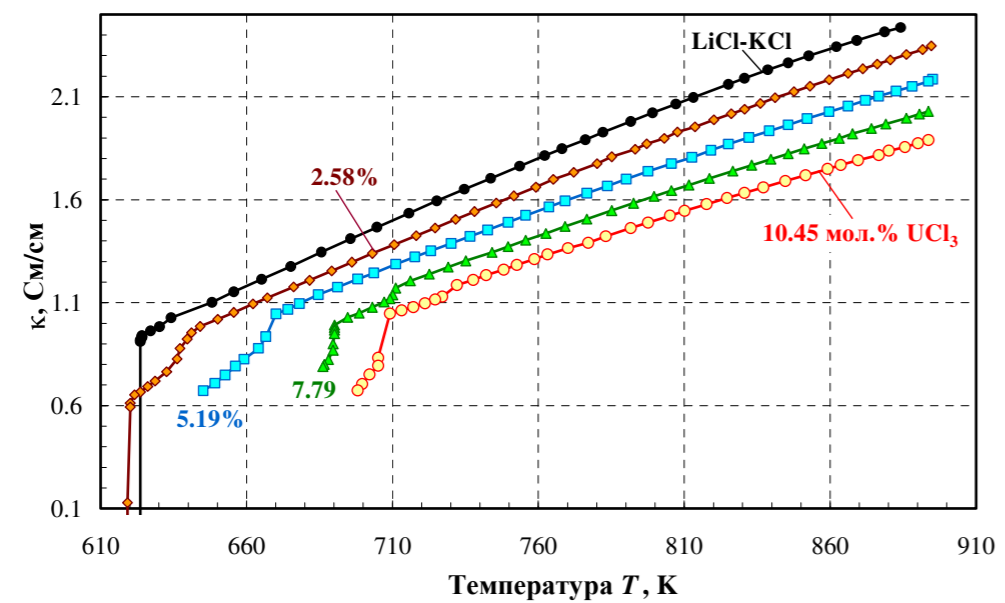


Рисунок 2. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{UCl}_3$.

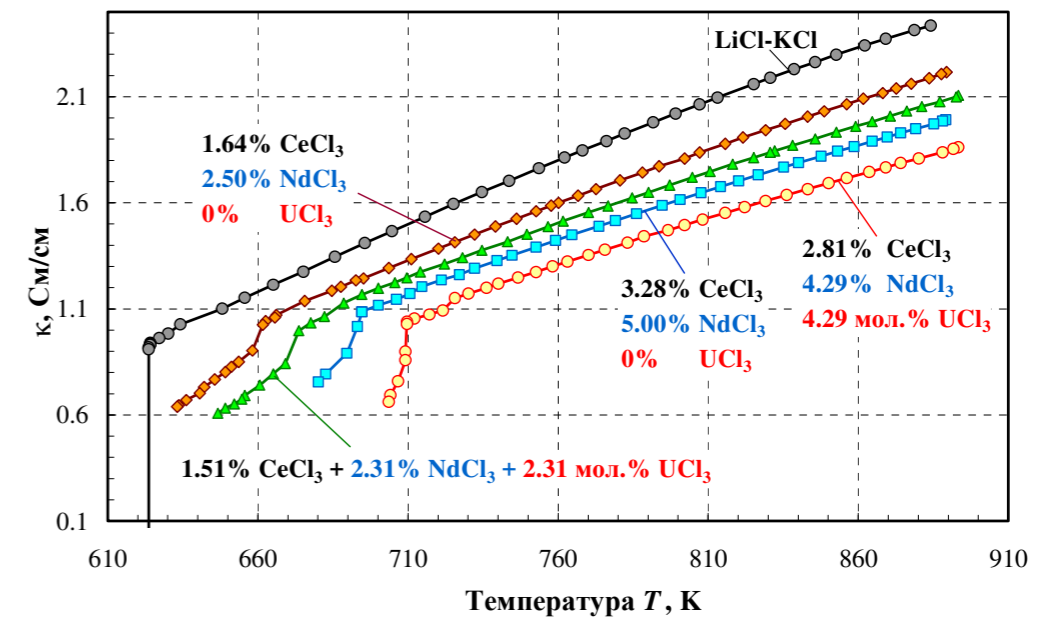


Рисунок 3. Температурная зависимость удельной электропроводности смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{CeCl}_3 + \text{NdCl}_3 + \text{UCl}_3$.

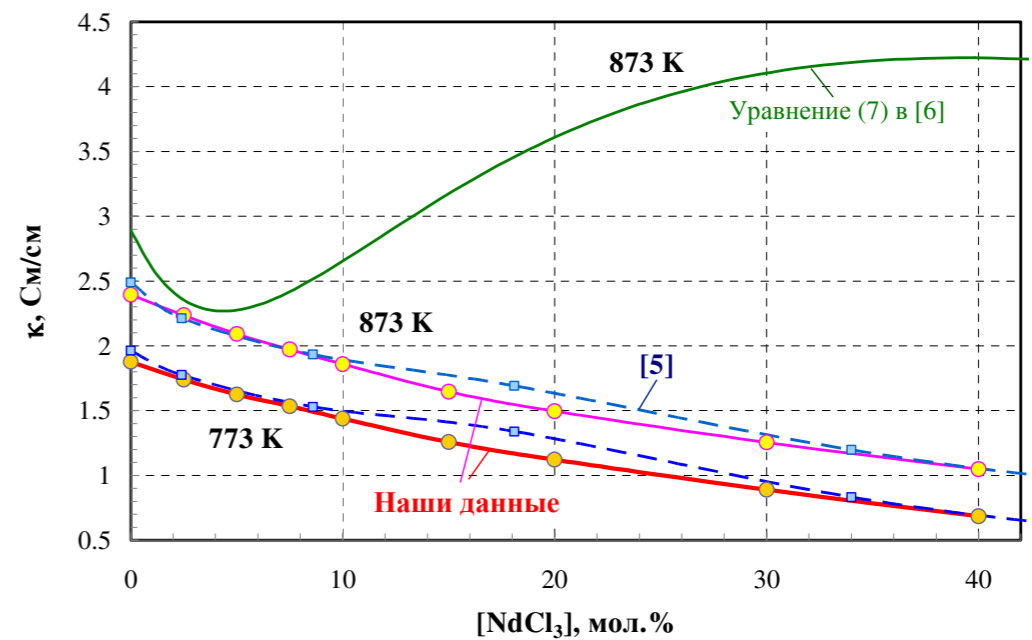


Рисунок 4. Концентрационная зависимость удельной электропроводности расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт}} - \text{NdCl}_3$.

Полученные новые результаты интерпретированы с точки зрения сосуществования и взаимного влияния комплексных хлоридных группировок, образуемых в расплавленных смесях ионами Li^+ и многовалентными катионами соответствующих металлов. Так при добавлении тяжелых катионов в расплав эвтектической смеси LiCl-KCl происходит образование менее подвижных по сравнению с индивидуальными ионами комплексных хлоридных анионов, содержащих в среднем около 7 сильно связанных с катионом трехвалентного металла ионов хлора [7, 8]. Это приводит к уменьшению концентрации

носителей тока Li^+ , K^+ и, особенно, Cl^- , и снижению в результате этого электропроводности расплава, что мы и наблюдаем экспериментально, рисунки 1-5.

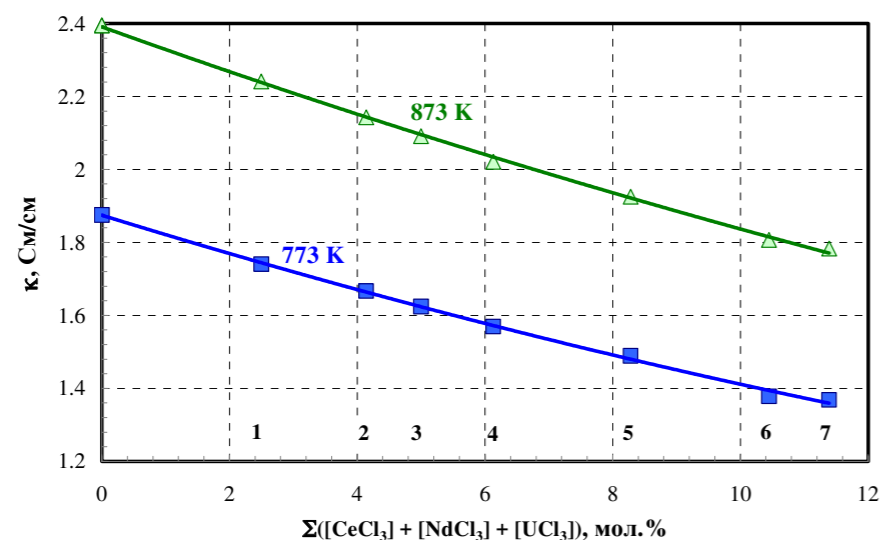


Рисунок 5. Изменение удельной электропроводности расплавленной смеси $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}$ в зависимости от общей концентрации CeCl_3 , NdCl_3 , UCl_3 . 1 - (2.50 мол. % CeCl_3 + 0 % NdCl_3 + 0 % UCl_3); 2 - (1.64 мол. % CeCl_3 + 2.50 мол. % NdCl_3 + 0 % UCl_3); 3 - (0 + 5.00 + 0); 4 - (1.51 + 2.31 + 2.31 мол. % UCl_3); 5 - (3.28 + 5.00 + 0); 6 - (0 + 0 + 10.45); 7 - (2.81 + 4.29 + 4.29).

Работа выполнена при частичной поддержке Российского министерства образования и науки, ФЦП проект № 14.607.21.0084.

Список литературы

1. Song K.-C., Lee H., Hur J.M., Kim J.G., Ahn D.H., Cho Y.Z. // Nucl. Eng. Tech. 2010. V. 42. P. 131–144.
2. Salyulev A., Potapov A., Shishkin V., Khokhlov V. // Electrochim. Acta. 2015. V. 182. P. 821–826.
3. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. // J. Chem. Eng. Data. 2017. V. 62. P. 44–51.
4. Potapov A.M., Rycerz L., Gaune-Escard M. // Z. Naturforsch. 2007. V. 62a. P. 431–440.
5. Ковалевский А.В., Шишалов В.И. // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 10. С. 2597–2599.
6. Yifeng Z., Dianpeng S., Xuenbing H., Shulan W. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1995. V. 68. P. 1115–1118.
7. Okamoto Y., Yaita T., Shiwaku H., Suzuki S., Madden P.A. // Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources: Workshop Proceedings. Karlsruhe, Germany. 18-20 September 2006. P. 35–44.
8. Matsuura H., Watanabe S., Sakamoto T., Kanuma T., Naoi K., Hatcho M., N. Kitamura M., Akatsuka H., Adya A.K., Honma T., Uruga T., Umesaki N. // J. Alloys and Compounds. 2006. V. 408–412. P. 80–83.

УДК 541.13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$

А.Л. Седнев*, Д.С. Цветков, А.Ю. Зуев

Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: anton.sednev@urfu.ru

Сложный оксид состава $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ имеющий структуру двойного перовскита в последнее время интенсивно изучается исследователями, поскольку является перспективным катодным материалом для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). На фоне родственных ему двойных перовскитов $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ он выделяется тем, что обладает небольшим коэффициентом термического расширения, близким к YSZ, а также высокой смешанной электрон-ионной проводимостью, достаточной для его успешного применения в качестве катода ТОТЭ [1]. Однако такие фундаментальные свойства как кислородная нестехиометрия и ее зависимость от температуры (Т) и парциального давления кислорода (P_{O_2}), зависимость электропроводности и коэффициента Зеебека от P_{O_2} , а также дефектная структура данного соединения не освещены в литературе. Кроме того не исследован интервал термодинамической устойчивости данного соединения, хотя это значительно влияет на область применения данного двойного перовскита. Поэтому целью данной работы является: 1. Исследовать электропроводность и коэффициент термо-ЭДС $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ в зависимости от парциального давления кислорода и температуры; 2. Исследовать зависимость кислородной нестехиометрии данного двойного перовскита от температуры и парциального давления кислорода; 3. Определить интервал устойчивости исследуемого сложного оксида двумя независимыми методами: методом электропроводности и методом кулонометрии; 4. На основе полученных данных провести модельный анализ дефектной структуры двойного перовскита $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Синтез исследуемого в настоящей работе $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был проведен глиcerin-нитратным методом. Отжиг проводили в интервале температур 900 - 1100°C с промежуточными перетираниями. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в $\text{Cu K}\alpha_1$ излучении в диапазоне углов $20 \leq 2\theta, (^\circ) \leq 90$. Анализ полученных рентгенограмм был выполнен с использованием пакета программ Full Prof.

Параметры кристаллической решетки данного двойного перовскита были уточнены бесструктурным методом Ритвелда в рамках $\text{P4}/\text{mmm}$ сингонии и составили $a=b=3.885(3) \text{ \AA}$, $c=7.481(6) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с данными полученными другими исследователями [2].

Для исследования электропроводности и коэффициента термо-ЭДС изучаемого двойного перовскита синтезированный порошок был спрессован в бруски и спечен при температуре 1150°C в течение 24ч. Плотность полученных брусков была измерена гидростатическим методом и составила 90% от рентгенографической. Электропроводность полученного таким образом

образца была измерена четырех-контактным методом на постоянном токе в интервале температур 900 – 1050°C и интервале парциальных давлений кислорода 10^{-6} – 0.21 атм. Было показано, что коэффициент термо-ЭДС данного соединения практически не зависит от парциального давления кислорода и в интервале температур 900 – 1050°C составил 16 $\mu\text{В/К}$. Высокое значение электропроводности $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ($\log(S, \text{См/см}) \approx 2,14$), ее уменьшение при увеличении T , а также положительное значение коэффициента термо-ЭДС позволяют заключить, что доминирующим носителем заряда являются электронные «дырки», локализованные на ионах Co .

Следует отметить, что при понижении парциального давления кислорода при некоторой температуре ниже определенного значения Po_2 наблюдается скачкообразное уменьшение электропроводности практически на порядок величины, что связано с разложением изучаемого двойного перовскита при данных Po_2 и T .

Интервал термодинамической устойчивости $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ был также определен методом кулонометрии, совмещенным с методом ЭДС. Полученные двумя независимыми методами критические значения Po_2 и T , при которых $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ претерпевает разложение, хорошо согласуются друг с другом.

Зависимость кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода в области его термодинамической стабильности была исследована методом кулонометрического титрования, а также методом термогравиметрии.

Исходя из полученных экспериментальных данных была предложена модель дефектной структуры данного двойного перовскита. Проведенный модельный анализ подтвердил справедливость предложенной дефектной структуры $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

Список литературы

1. Kim J.-H., Kim Y. N., Zhonghe B., Manthiram A., Paranthaman M. P., Hug A. // Solid State Ion. 2013. V. 253. P. 81-87.
2. Gavrilova L.Y., Volkova N.E., Aksenova T.V., Cherepanov V.A. // Mater. Research Bull. 2013. V. 48. №. 6. P. 2040-2043.

УДК 544.6.018.462

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$, СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА

Н.А. Секушин*, М.С. Королева

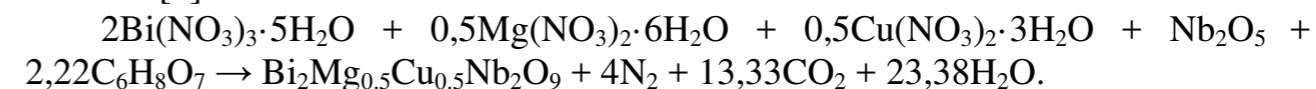
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

*e-mail: sekushin-na@chemi.komisc.ru

Структуру пирохлора (группа $\text{Fd}\bar{3}m$) обычно рассматривают состоящей из двух подрешеток $(\text{A}_2\text{O}')(\text{B}_2\text{O}_6)$, где A – большие по размеру катионы щелочноземельных или редкоземельных металлов (в данном случае это Bi^{3+}); B – катионы переходных металлов с малым ионным радиусом (в данном случае Nb^{5+}); O – атомы кислорода, образующие бездефектную октаэдрическую подрешетку B_2O_6 ; O' – атомы кислорода, формирующие вторую дефектную подрешетку $\text{A}_2\text{O}'$ [1]. Ионный перенос обеспечивается подрешеткой $\text{A}_2\text{O}'$, так как в ней число атомов A и O' не является постоянной величиной. Благодаря моделированию рентгенограмм методом Ритвельда [2] было установлено, что в твердом растворе $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$ магний располагается в основном в подрешетке ниобия, а медь может находиться в обеих подрешетках. При этом в висмутовой подрешетке имеются как катионные, так и анионные вакансии. Следовательно, в рассматриваемых твердых растворах имеются условия для биполярной ионной проводимости с носителями заряда O^{2-} и катионами, внедренными в висмутовую подрешетку. Кроме этого, в данных соединениях имеется также электронная проводимость.

Целью настоящей работы является изучение электрических свойств трех соединений $\text{Bi}_2\text{Cu}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_9$, впервые приготовленных методом сжигания.

При синтезе первого образца использовали кристаллогидраты нитратов висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), оксид ниобия Nb_2O_5 (ч.д.а.) и в качестве органического топлива (восстановителя) лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (х.ч.). Расчет количества восстановителя (лимонной кислоты) проводился по методу кислородного баланса [3]:

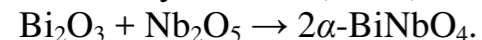


Из порошка, образовавшегося после сгорания суспензии, формовали диски диаметром 14 мм, которые затем обжигали при температурах (t , °C): 650, 850, 950 и 1050 по 5 час каждая. После каждой термообработки проводилось исследование структуры образцов методом рентгенофазового анализа (РФА, SHIMADZU XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 10-70°, шаг – 0.05°). Это позволяло контролировать полноту протекания твердофазной реакции. После завершения обжига образца была получена фаза пирохлора. Параметр элементарной ячейки составил 10.543(3) Å. У всех образцов проводилось также дополнительной исследование фазового состава и пористости по микрофотографиям шлифов (электронный микроскоп TESCAN VEGA 3 SBU) и элементного состава фаз

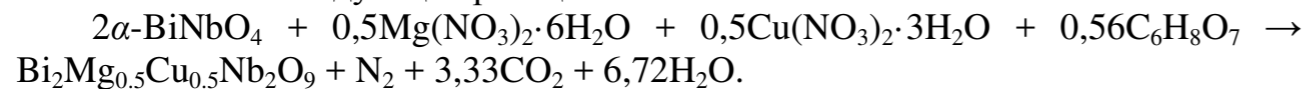
(энергодисперсионный микроанализатор X-АСТ (EDS)). В результате этого исследования были отобраны исключительно однофазные образцы с пористостью около 10 %.

Второй образец был получен из обр. 1, который был подвергнут перетиранию, прессованию и обжигу при 1030 °С (4 ч).

Для синтеза третьего образца был приготовлен прекурсор α -BiNbO₄ из оксидов висмута Bi₂O₃ (ч.д.а.) и ниобия Nb₂O₅ (ч.д.а.) по реакции:



Исходные оксиды перетирали, прессовали из порошка диски, которые затем прокаливали при t (°С): 650 (20 ч.) и 900 (20 ч.) и 1000 (1 ч.). Между обжигами снова перетирали и прессовали образцы. К полученному таким способом порошку α -BiNbO₄ добавляли кристаллогидраты нитратов меди Cu(NO₃)₂·3H₂O (ч.д.а.) и магния Mg(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а.), а также лимонную кислоту. Состав Bi₂Mg_{0,5}Cu_{0,5}Nb₂O₉ получали методом сжигания в соответствии со следующей реакцией:



Последующий обжиг осуществлялся при 1000 °С (10 ч) и 1050 °С (20 ч).

На рисунках 1 – 3 представлены результаты исследования электрических свойств образцов методом импеданс спектроскопии (ИС). Известно, что при использовании в качестве координат емкости C и проводимости σ (обе величины для параллельной схемы замещения) можно все данные ИС разместить на одном графике [4]. Такой рисунок был назван $C\sigma$ -диаграммой. Он состоит из изотерм (кривые 1 – 17) и изочастот (линии постоянной частоты).

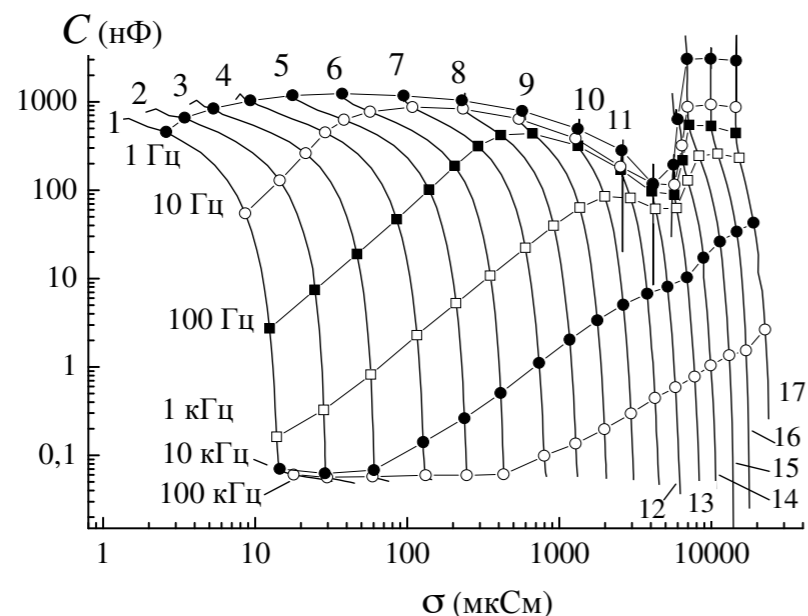


Рисунок 1. Годографы импеданса обр. 1 в координатах (C , σ), измеренные при t (°С): 20 (1); 40 (2); 60 (3); 80 (4); 100 (5); 120 (6); 140 (7); 160 (8); 180 (9); 200 (10); 220 (11); 240 (12); 260 (13); 280 (14); 300 (15); 320 (16) 340 (17). Толщина образца 2,6 мм.

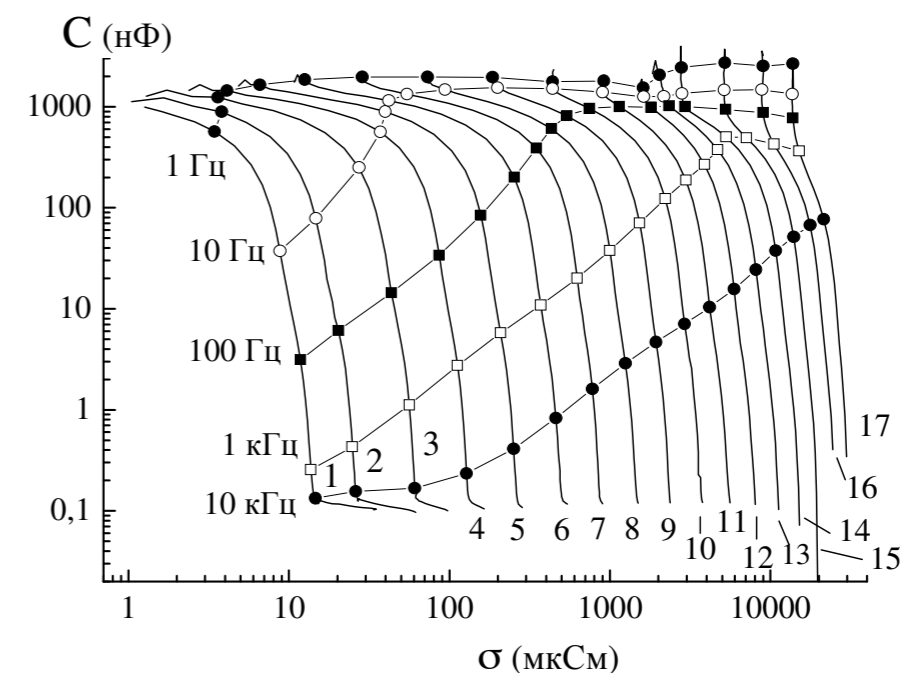


Рисунок 2. То же, что и на рисунке 1 для образца 2 (толщина 1,1 мм).

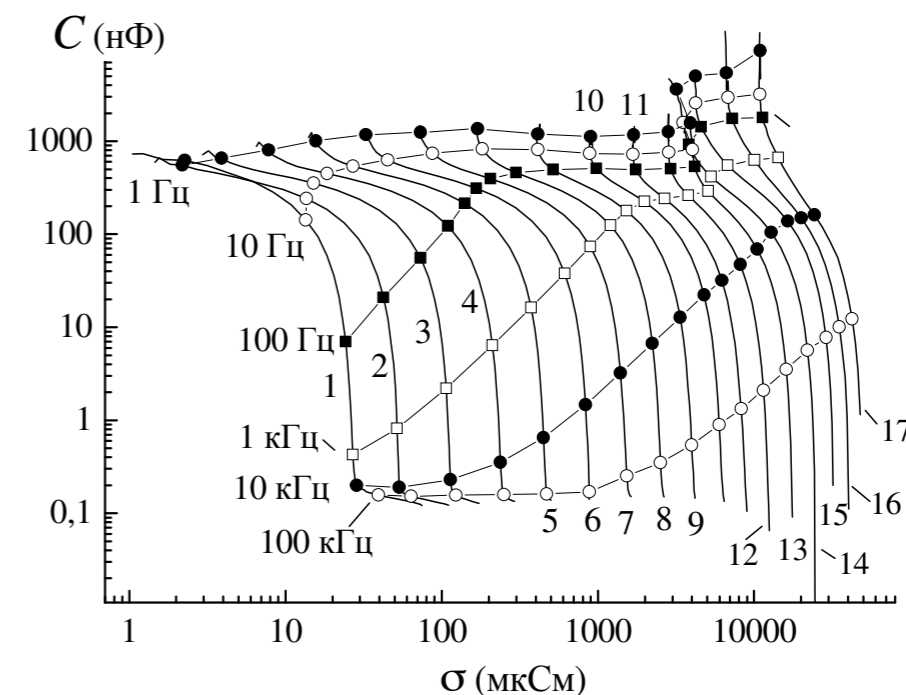


Рисунок 3. То же, что и на рисунке 1 для образца 3 (толщина 1,3 мм).

Из рисунков 1 – 3 следует, что несмотря на одинаковую структуру твердых растворов их электрические свойства заметно различаются. При $t = 260$ °С на сетке, образованной изотермами и изочастотами, видна «складка», что указывает на существенное изменение механизма переноса заряда.

Известно, что при $t > 300$ °С исследуемые соединения являются электронно-кислородными проводниками, что характерно для всех пироксенов. Вместе с тем, механизм переноса заряда при $t < 260$ °С до сих пор не определен.

Измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) показали, что при $t < 140$ °С эти зависимости имеют параболическую форму, что характерно для токов, ограниченных пространственным зарядом. При $t > 140$ °С ВАХ линейны. Сильная дисперсия емкости в широком частотном диапазоне указывает на участие ионов в поляризованном процессе. Методом термо-ЭДС обнаружено, что у обр. 3 при $t < 200$ °С основные носители заряда имеют положительный знак, а у обр. 1 – отрицательный знак. У обр. 2 наблюдается при нагревании инверсия знака основного носителя с + на -. Таким образом, в ионных процессах принимают участие катионы, но какие? Можно предположить, что это протоны, образующиеся при адсорбции воды. Однако, исследование методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии показало, что вода в образцах отсутствует. Таким образом, наиболее вероятным носителем положительного заряда являются катионы меди. При повышении температуры электронная составляющая проводимости нарастает быстрее, чем катионная, что приводит в конечном итоге к падению из-за эффекта экранировки емкости образца. Этим можно объяснить «складку» на $C\sigma$ -диаграмме при $t = 260$ °С.

Список литературы

1. *Cann D.P., Randall C.A.* // Solid State Comm. 1996. V. 100. P. 529–534.
2. *Rodriguez-Carvajal J.* // Physica B: Condensed Matter. 1993. V. 192. P. 55–60.
3. *Кецо В.А., Береснев Э.Н., Чмырёв В.И., Алиханян А.С., Копьева М.А., Кузнецов Н.Т.* Нанопорошки окисей и реакции окисления-восстановления в гелях. М.: Спутник, 2011.
4. *Секушин Н.А.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 1403–1408.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ЕЕ ОКСИДОВ И ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

О.Л. Семерикова*, С.В. Вакарин, А.В. Косов, С.В. Плаксин,
А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
*e-mail: o.semerikova@ihte.uran.ru

В последнее время в мире проявляется большой интерес к гибридным системам из-за проявляющихся у них уникальных физико-химических свойств. Ранее было показано, что удельная конверсия, а также начальная скорость разложения пероксида водорода в случае каталитической системы «ОВБ-углерод» почти в тридцать раз превышает аналогичные показатели для нанокристаллического порошка гексагональной ОВБ.

Представляется важным разработать электрохимические методы получения новых наногибридных систем на основе многослойных структур, включающих различные подложки (Cu, Ni, Mo, Pt, W, C, Si) с нанесенными на них оксидами и ОВБ различных структур.

Эксперименты проводили в расплавленной эквимольной смеси K_2WO_4 – Na_2WO_4 с добавками 35 и 50 мол. % WO_3 при 700 и 750°С в атмосфере воздуха. Анодом служила платиновая проволока, электродом сравнения – платиновая фольга, площадью 1 см², полупогруженная в расплав, катодом – медная фольга. Для импульсного потенциостатического электроосаждения и регистрации циклических вольтамперограмм (ЦВА) использовали потенциостат-гальваностат Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9. Полученные образцы ОВБ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5900 LV (Jeol, Japan) и рентгеновской установки RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corporation, Japan) в CuK_{α} излучении.

Установлено, что погружение медной пластинки в расплав, содержащий 50 мол. % WO_3 ($T = 700$ °С) при потенциалах от +0,1 до –0,65 В сопровождается ее окислением с образованием оксида Cu_2O . В диапазоне потенциалов –0,65 – 0,84 В происходит смена электродного процесса – начинается восстановление оксида меди. При дальнейшем повышении катодного потенциала наблюдается рост катодного тока (рисунок 1), связанный с появлением кристалликов ОВБ тетрагональной структуры. Кристаллики изоструктурны соединению состава $K_{0,475}WO_3$. Они хорошо сформированы, имеют гладкие боковые грани, при этом состоят из вискероидов (рисунок 2). С повышением перенапряжения и/или времени электролиза увеличивается их размер. После реверса потенциала в точке –1,1 В на ЦВА кривой наблюдается нуклеационная петля, свидетельствующая о том, что образование кристалликов ОВБ происходит по механизму зарождения-роста. На анодной ветви кривой видна волна, соответствующая растворению

бронзы, после чего потенциал рабочего электрода возвращается к значениям, соответствующим окислению меди.

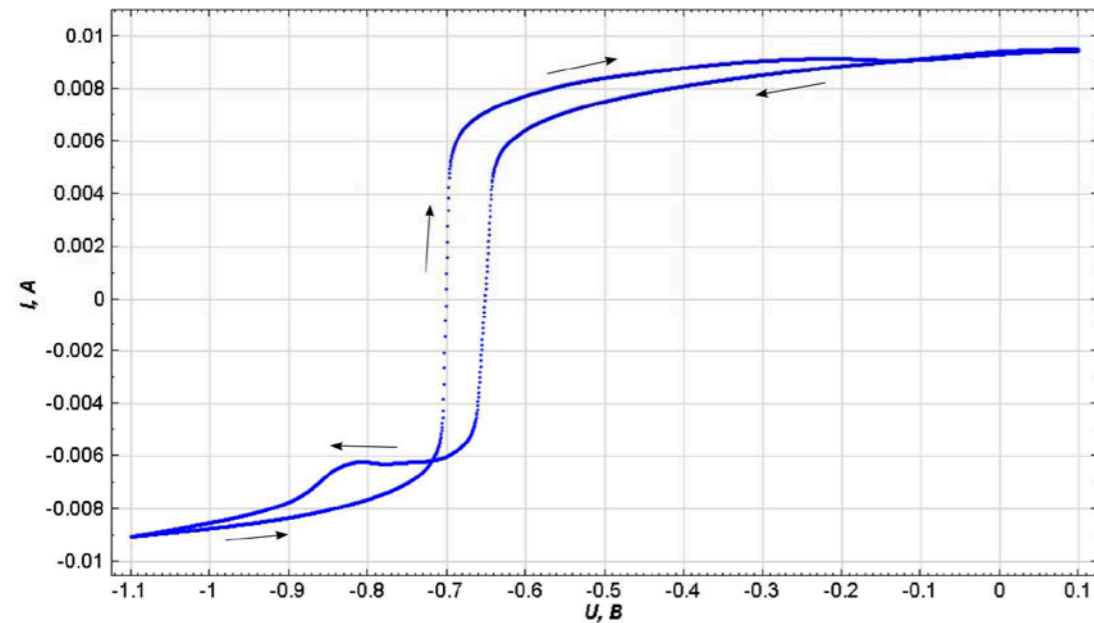


Рисунок 1 – Циклическая вольтамперная кривая на Cu подложке. Расплав: K_2WO_4 – 25 мол. %, Na_2WO_4 – 25 мол. %, WO_3 – 50 мол. %; $T = 700^\circ C$, скорость развертки 0,02 В/с.

Увеличение температуры до $T = 750^\circ C$ ведет к укрупнению как кристалликов оксида меди, так и кристалликов бронзы. Кроме того, потенциал начала образования бронзы сдвигается в более отрицательную область, что может быть связано с утолщением слоя оксида меди, который, обладая высоким сопротивлением, замедляет формирование бронзы.

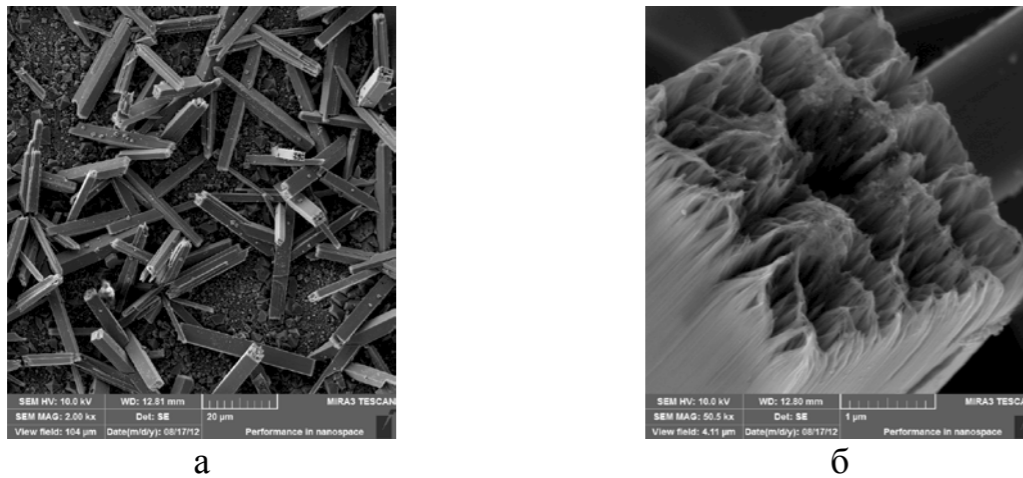


Рисунок 2 – Микрофотографии кристаллов ОВБ тетрагональной структуры при различных увеличениях, на Cu пластинке, покрытой оксидом Cu_2O , $T = 700^\circ C$; K_2WO_4 – 25 мол. %, Na_2WO_4 – 25 мол. %, WO_3 – 50 мол. %; $E = -0,855$ В, $\tau = 1$ с.

При переходе в расплав, содержащий 35 мол. % WO_3 ($T = 700^\circ C$) потенциал начала образования кристалликов бронзы сдвигается в область отрицательнее -1В, что подтверждает сделанное ранее предположение о замедленном образовании кристаллов ОВБ в расплавах с пониженным содержанием триоксида вольфрама [1].

При этом при потенциалах положительнее -1В на подложке в большом количестве присутствуют вискеры ОВБ, которые еще не оформились в кристалл (рисунок 3а) и только при потенциалах отрицательнее -1В на катоде наряду с вискерами появляются кристаллы бронзы в виде тетрагональных призм (рисунок 3б).

Повышение температуры в этом расплаве ведет к тому, что на подложке помимо ОВБ и оксида меди Cu_2O образуется соединение $NaCuO$, обладающее плохой проводимостью.

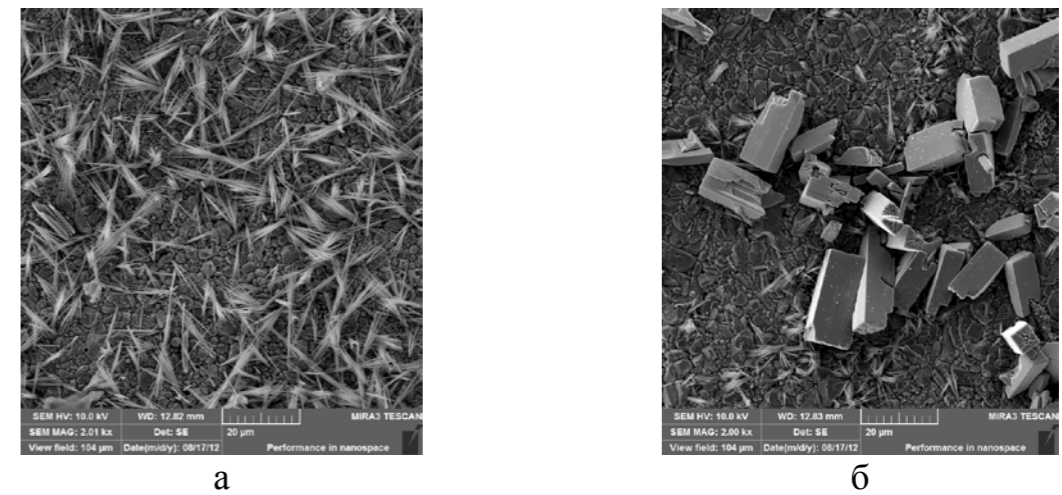


Рисунок 3 – Микрофотографии кристаллов ОВБ тетрагональной структуры на Cu пластинке, покрытой оксидом Cu_2O , $T = 700^\circ C$; K_2WO_4 – 32,5 мол. %, Na_2WO_4 – 32,5 мол. %, WO_3 – 35 мол. %, а - $E = -0,97$ В, $\tau = 0,1$ с, б - $E = -1,01$ В, $\tau = 0,2$ с.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН, проект № 15-6-3-21.

Список литературы

1. Косов А. В., Семерикова О. Л., Вакарин С. В., Панкратов А. А., Плаксин С. В., Зайков Ю. П. // Расплавы. 2016. № 1. С. 64–71.

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{A}$, (A=SrMoO₄, NiO)

Л.С. Скутина*, А.И. Вылков, А.К. Демин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lubov.skutina@yandex.ru

Двойные перовскиты с общей формулой A_2MMoO_6 (A = Ca, Sr, Ba, M = Mg, Fe, Co, Ni) в последнее время интенсивно изучаются в качестве анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), поскольку они обладают превосходной толерантностью к S- и C-содержащим газам (компонентам топлива) по сравнению с традиционно применяемыми Ni-керметами [7]. К настоящему времени среди указанного класса соединений наиболее изученными являются неустойчивый в восстановительных средах $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ (SNM) [2] и $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ (SMM), который не удается получить однофазным при отжиге на воздухе [2, 3], что затрудняет процессы синтеза и исследования таких материалов. Перспективным для изучения является промежуточный состав $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{MoO}_6$ (SNMM025), который успешно зарекомендовал себя в качестве анодного материала по причине его оптимальных физико-химических свойств, включающих также хорошую устойчивость как в окислительных, так и в восстановительных средах [4, 5]. Однако, поскольку данное соединение проявляет низкие электротранспортные свойства по сравнению с Ni-YSZ, в настоящей работе была поставлена цель по получению и изучению термических свойств композитов с общей формулой $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{SrMoO}_4$ и $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{NiO}$ на основе молибдата стронция и оксида никеля, которые, как известно, обладают высокой электропроводностью в восстановительных средах [6, 7].

Для приготовления образца SNMM025 в качестве исходных реагентов использовали SrCO_3 (ос. ч.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х. ч.), MgO (ч. д. а.) и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ч. д. а.). Синтез проводили методом пиролиза глицерин-солевых композиций: SrCO_3 и MgO растворяли в азотной кислоте HNO_3 (ос. ч.), затем приливали водные растворы $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и глицерин (ч. д. а.) в качестве органического топлива. Полученную смесь нагревали до испарения воды и самовозгорания с образованием порошка, который отжигали на воздухе при 1373 К в три 24-часовых стадии с последующей закалкой на комнатную температуру. Молибдат стронция SrMoO_4 получали аналогичным способом с использованием в качестве исходных реагентов карбоната стронция SrCO_3 и гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для приготовления образцов композитов $(1-y)\text{SNMM025}-y\text{A}$ (где A= SrMoO_4 , NiO, $y = 0.15; 0.30$ моль %) смешивали соответствующие количества SrMoO_4 , NiO и SNMM025 и перетирали в среде этилового спирта в течение 60 минут.

Рентгеновские данные получали на воздухе при 298 К и в температурном интервале 298–873 К на дифрактометре Inel Equinox 3000 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение), снабжённом высокотемпературной приставкой HDK S1 (Edmund Buechler GmbH). Съёмку рентгенограмм проводили в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ с шагом 0.04 и выдержкой 1 сек в точке. Уточнение параметров кристаллической структуры SNMM025 проводили методом Ритвелда при помощи программы *Fullprof*. Моделирование элементарной ячейки осуществляли при помощи программы *Diamond*. Исследование термического расширения керамических образцов $(1-y)\text{SNMM025}-y\text{A}$, спечённых при 1623 К, проводили на dilatометре Netzsch DIL 402C на воздухе и в 50% H_2 в температурном интервале 498–1073 К со скоростью нагрева/охлаждения 5 К/мин.

Структурно-фазовая аттестация показала, что образец состава SNMM025 является однофазным и имеет тетрагональную кристаллическую решетку ($I4/m$), изоструктурную SNM. Экспериментальный и расчетный профили рентгенограммы для SNMM025 представлены на рисунке 1, на котором также проиллюстрирована модель элементарной ячейки.

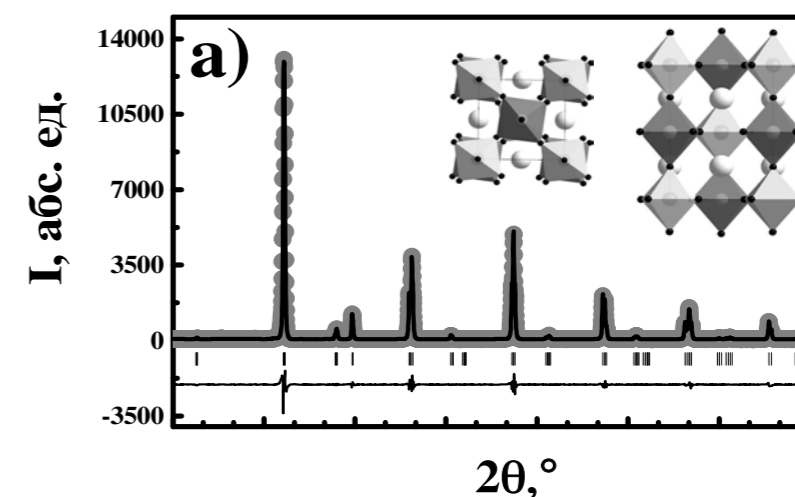


Рисунок 1. Экспериментальный и расчетный профиль рентгенограммы и структурная модель элементарной ячейки SNMM025.

По результатам высокотемпературных рентгенографических исследований для образца SNMM025 были рассчитаны параметры элементарных ячеек рисунок 2а, а по результатам дилатометрии проанализированы зависимости коэффициента термического расширения материала от температуры в интервале 298–873 К (рисунок 2б). По данным двух независимых методов установлено, что для SNMM025 при $T > 523$ К происходит фазовый переход из тетрагональной решетки ($I4/m$) в кубическую ($Fm\bar{3}m$). Тетрагональная решетка, по сравнению с кубической, характеризуется смещением катиона внутри октаэдров, в результате чего октаэдры $\text{Ni}(\text{Mg})\text{O}_6$ поворачиваются относительно октаэдров MoO_6 на угол, величина которого определяется смещением атомов кислорода в пределах плоскости ab (рисунок 2с).

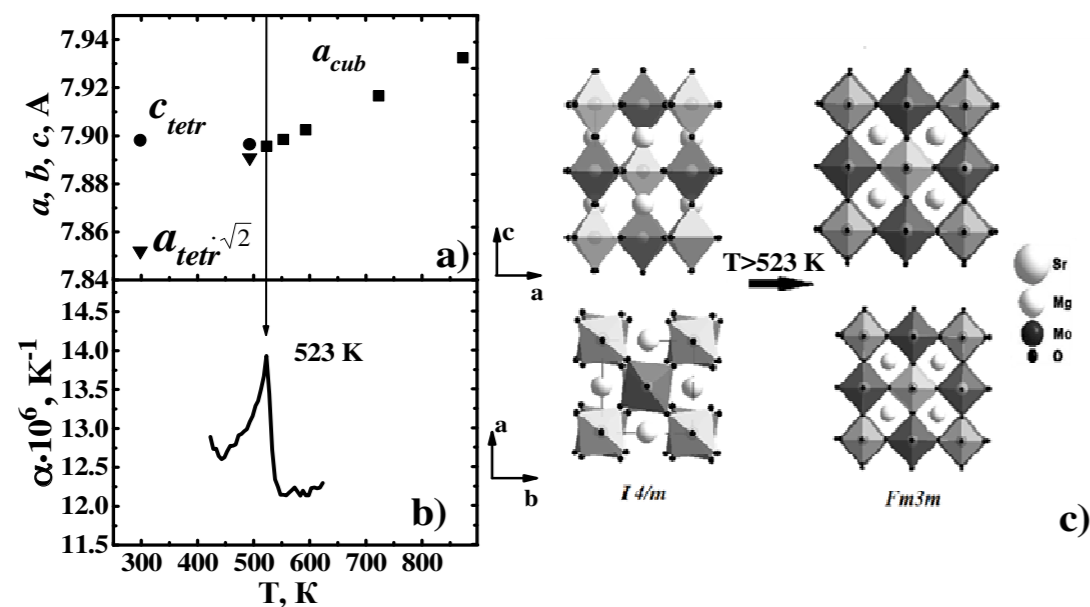


Рисунок 2. Температурные зависимости параметров элементарных ячеек (а), коэффициента термического расширения α (б) и структурной модели элементарной ячейки SNMM025 (с).

Температурные зависимости относительного линейного удлинения керамических образцов композитов $(1-y)\text{SNMM025}-y\text{A}$ (где $\text{A}=\text{SrMoO}_4, \text{NiO}$, $y = 0.15; 0.30$ моль %), полученные методом дилатометрии в разных средах представлены на рисунке 3.

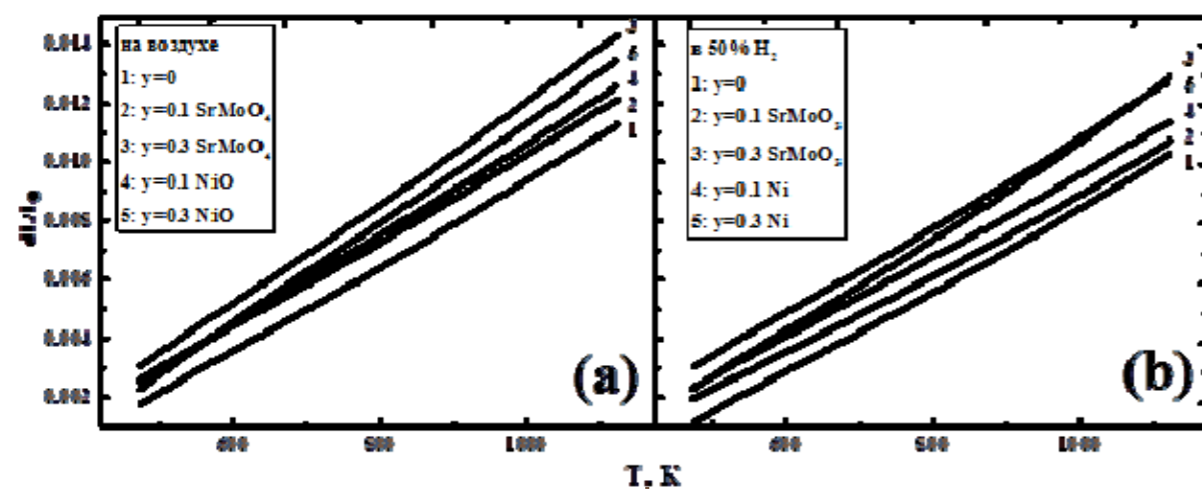


Рисунок 3. Температурные зависимости относительного удлинения $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{A}$, ($\text{A}=\text{SrMoO}_4, \text{NiO}$) на воздухе (а) и в 50% H_2 (б).

Установлено, что при увеличении мольного содержания SrMoO_4 и NiO значение коэффициента термического расширения (α) увеличивается. При смене среды с окислительной на восстановительную происходит восстановление SrMoO_4 до SrMoO_3 и NiO до Ni , что приводит к снижению α (таблица).

Таблица. Значения коэффициентов термического расширения ($\alpha \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$) композитов $(1-y)\text{SrMg}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{MoO}_6-y\text{A}$ на воздухе и в 50% H_2 (*).

$(1-y)\text{SMNM025} - y\text{A}$		A	
		$\text{SrMoO}_4/\text{SrMoO}_3^*$	NiO/Ni^*
y	0	13.8/13.4*	
	0.1	14.2/13.6*	15.5/13.8*
	0.3	15.1/13.5*	17.0/14.8*

Таким образом, установлено, что все изучаемые композитные составы совместимы по термическим свойствам с традиционно используемыми электролитами.

Работа выполнена в рамках контракта с Министерством образования и науки РФ (Договор № 14.Z50.31.0001). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

- Zheng K., Swierczek K., Zajac W., Klimkowicz A. // J. Solid State Ionics. 2014. V. 257. P. 9–16.
- Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y. H., Yamauchi H., Goodenough J. B., Karppinen M. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183 (5). P. 1007–1012.
- Bernuy-Lopez C., Allix M., Bridges C. A., Claridge J. B., Rosseinsky M. J. // J. Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 1035–1043.
- Filonova E. A., Dmitriev A. S., Pikalov P. S., Medvedev D. A., Pikalova E. Yu. // Solid State Ionics. 2014. V. 262. P. 365–369.
- Xie Z., Zhao H., Du Z., Chen T., Chen N. // Phys. chem. 2014. V. 262. P. 18853–18860.
- Taro Sh., Haruo K., Katsuhiko Ya., Manuel E., Harumi Yo. // J. Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 61–64.
- Seiji H., Ryoza A., Tetsurö N. // J. Materials Research Bulletin. 1979. V. 14, P. 409–413.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

С.Е. Смирнов*, И.А. Пуцылов¹, С.С. Смирнов¹, В.П. Чеботарев²¹ Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия² ОАО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова», Москва, Россия

*e-mail: smirnovsy@rambler.ru

Значительное увеличение объемов производства бытовой и медицинской техники, оснащаемой портативными источниками тока, сделало актуальным создание твердофазных аккумуляторов, обладающих высокой удельной энергией и ресурсом, способностью принимать любую форму. Исследования в этом направлении ведутся всеми ведущими фирмами-производителями. Главная проблема – получение твердополимерных электролитов (ТПЭ) с высокой проводимостью, которые могли бы заменить жидкие и гель-полимерные электролиты, и создание на их основе нового поколения литиевых аккумуляторов [1].

Был синтезирован ряд сополимеров полисульфона и перфтордифенилолпропана, содержащих 10%-70% мольных перфтордифенилолпропана. Твердополимерный электролит готовили методом полива, в соответствии с которым порошок полимера и соли лития растворяли в диметилацетамиде, тщательно перемешивали, выливали в изложницу с тефлоновым покрытием и выдерживали в сушильном шкафу при определенной температуре до получения пленки толщиной от 10,0 до 70,0 мкм. В процессе исследований было установлено, что для получения пленок толщиной 50-70 мкм требуется использовать 10% раствор, а для пленок толщиной 10-30 мкм необходимо применение 5% раствора. Оптимизация режимов сушки была исследована на примере 5% раствора. Проведенные экспериментальные исследования показали, что значение электропроводности ТПЭ существенно зависит как от условий приготовления, так и от его состава и структуры. При получении твердополимерных электролитов, отличавшихся массовым содержанием перхлората лития, варьировали температуру и время сушки. Установлено, что поверхность корреляции изменения электропроводности ТПЭ от продолжительности и температуры сушки имеет характерный экстремум. По мере увеличения продолжительности термообработки при постоянной температуре электропроводность ТПЭ независимо от содержания соли лития сначала увеличивается, а затем, пройдя через максимальное значение, начинает уменьшаться. Такое поведение электрической проводимости можно объяснить тем, что при недостаточной продолжительности термообработки готовые пленки ТПЭ содержат в своей структуре определенную долю неиспарившегося растворителя и нерастворившуюся в полимере соль. Точка максимума соответствует полному растворению соли лития в полимерной матрице с одновременным абсолютным испарением растворителя, при этом дальнейшая

термическая обработка должна приводить лишь к ухудшению механических и адгезионных свойств пленок ТПЭ.

В результате проведенных исследований установлено, что, проводимость ТПЭ на основе сополимера полисульфона и перфтордифенилолпропана зависит от концентрации соли лития и вязкости сополимера. Наивысшая проводимость достигается при концентрации соли, равной 20% (рисунок 1), а повышение вязкости сополимера свыше определенной величины (0,45 дл/г) приводит к снижению электропроводности ТПЭ.

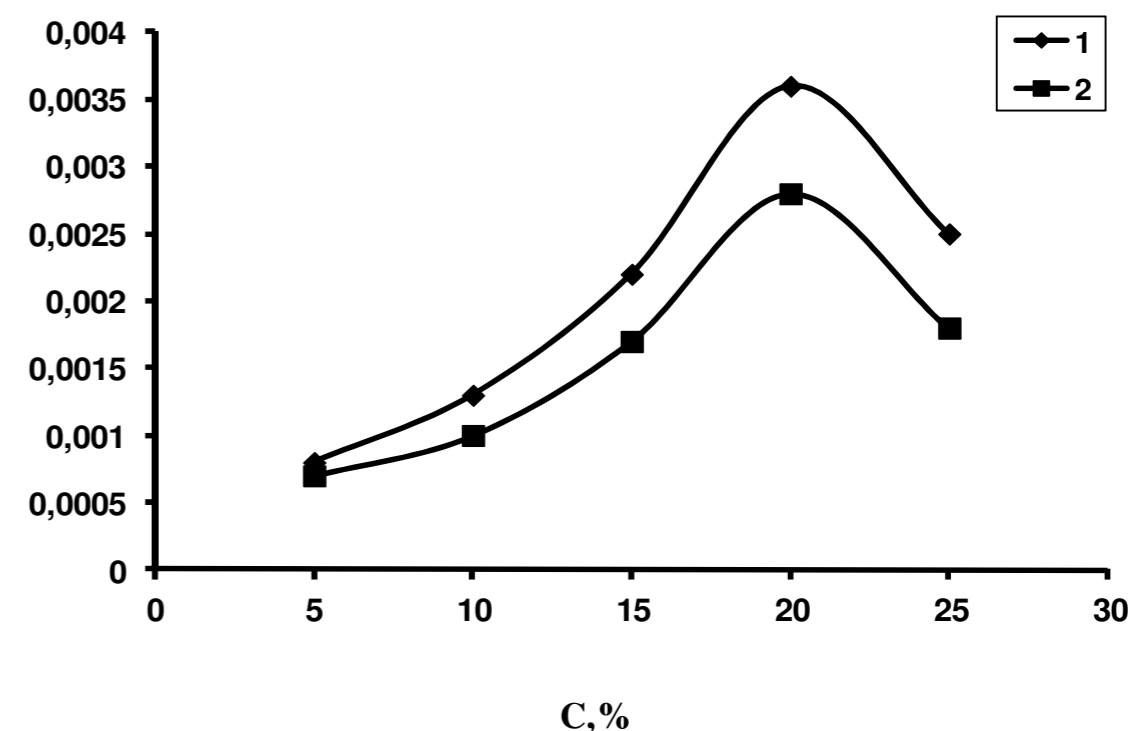
 σ , См/см

Рисунок 1. Влияние концентрации перхлората лития и вязкости полимера на удельную электропроводность ТПЭ. 1 – 0,32 дл/г 2 – 0,45 дл/г.

Так как ТПЭ представляет собой раствор соли в матрице сополимера, то следует ожидать, что его наибольшая электропроводность должна достигаться при лучшей гомогенности системы. По результатам электронно-микроскопических исследований высокая гомогенность структуры ТПЭ достигается при 20% массовом содержании соли и оптимальных условиях синтеза. Этому состоянию соответствует наноразмерный порядок частиц компонентов ТПЭ: основная масса частиц перхлората лития сравнительно равномерно распределена по исследованной поверхности, а средний размер частиц перхлората 20 – 30 нм (рисунок 2). Образцы, полученные в неоптимальных условиях синтеза, отличаются значительной структурной неоднородностью, которая характеризуется присутствием микронных полимерных фрагментов, способных блокировать процесс переноса иона лития.

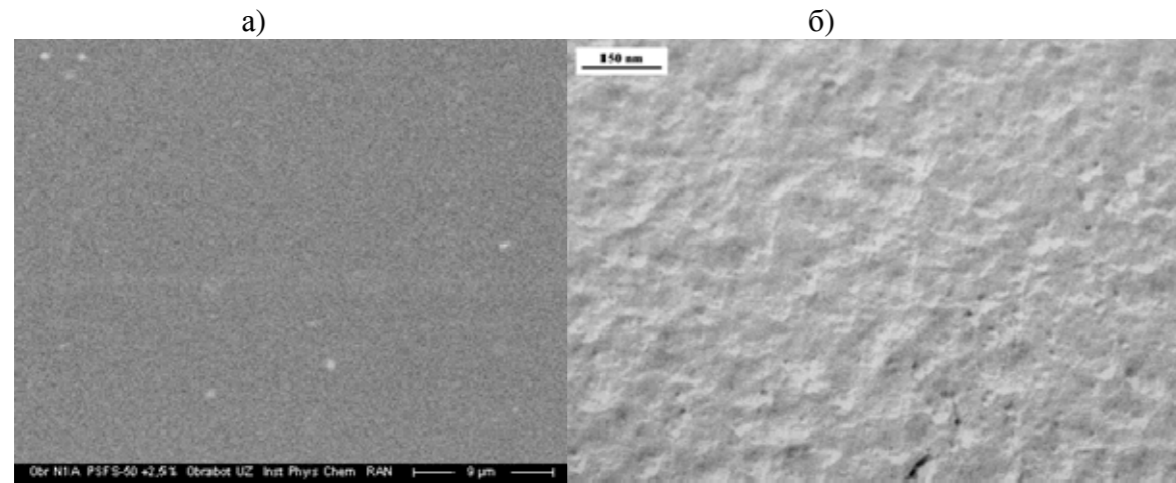


Рисунок 2. СЭМ-фотография (а) и ПЭМ- фотография (б) структуры ТПЭ.

Ресурсные испытания твердополимерного электролита были проведены в течение 350 циклов в системе литий - ТПЭ - литий. Разряд литиевых электродов проводили при плотностях тока от 0,25 до 1,25 мА/см² на 100,0 % зарядной емкости, достигавшей до 60 Кл/см². Следует отметить как снижение поляризации литиевого электрода так и потерь на межфазной границе, что можно объяснить улучшением адгезии ТПЭ к поверхности литиевого электрода. Испытания литий - полимерных аккумуляторов с различными катодами показали, что свойства ТПЭ влияют на эффективность и стабильность их работы [2,3]. Это влияние проявляется через поляризацию электродов, а также омические потери на границе раздела электрод – ТПЭ: наименьшая поляризация литиевого электрода и омическое падение напряжения на границе электрод-электролит достигаются при тех же условиях синтеза и состава, для которых характерно получение ТПЭ с максимальной электропроводностью. Что касается твердофазных катодов, в состав которых входит ТПЭ, то его влияние проявляется через омическую и диффузионную составляющие поляризации. В случае неоптимального состава или неоптимальных условий синтеза ТПЭ обладает невысокой электропроводностью, что приводит к увеличению поляризации электрода, а также повышению деградации в процессе заряда-разряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации для молодых ученых (СП-1098.2015.1).

Список литературы

1. Смирнов С.Е., Пуцылов И.А., Смирнов С.С., Ловков С.С., Чеботарев В.П. // Пластические массы. 2009. № 5 .С.35- 39.
2. Smirnov S.S., Zhorin V.A., Kiselev M.R. // Rus. J. of Applied Chemistry. 2010. V. 83. P. 1215-1219.
3. Smirnov K.S., Zhorin V.A., Smirnov S.E. // Inorganic Materials: Applied Research. 2014. V. 5. P. 467–470.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО Ga-In СПЛАВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ЛАНТАНА В СИСТЕМЕ «ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ»

В.В. Смоленский^{1,2*}, А.В. Новоселова^{1,2}, В.А. Волкович²,
В.Н. Докутович¹, Я.М. Лукьянова³, А.Г. Осипенко³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Физико-технологический институт, Екатеринбург, Россия

³АО «Государственный научный центр – Научно-исследовательский институт атомных реакторов», Димитровград, Россия
*e-mail: smolenski.valeri@gmail.com

Пирохимическая технология разделения продуктов деления в системе «жидкий металл – расплавленная соль» является одним из перспективных методов переработки отработавшего ядерного топлива инновационных замкнутых топливных циклов будущего. Она включает в себя электрорафинирование или восстановительную экстракцию для выделения основных продуктов деления и отделения их от осколочных элементов.

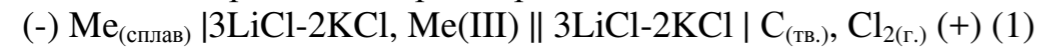
В ряду низкоплавких металлов Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd коэффициенты разделения актинидов и лантаноидов существенно падают от Al к Cd. Кадмий в настоящее время используется для коммерческой переработки отработавшего ядерного топлива в США (проект Айдахо). Он совместим с низкоуглеродистыми сталями, имеет высокую летучесть паров при высоких температурах, но обладает низкими коэффициентами разделения. Алюминий имеет высокую температуру плавления (933,52 К) и низкую совместимость с конструкционными материалами. Галлий стоит после алюминия в вышеприведенном ряду. Он является рассеянным элементом и поэтому дорог для промышленного использования. Перспективным направлением считается применение галлия в сплавах с другими элементами, например, с индием. В связи с этим использование биметаллических Ga-In сплавов является очень перспективным.

Цель настоящих исследований состояла в определении влияния состава биметаллического сплава на величину коэффициента разделения пары U/La в зависимости от температуры.

Для работы использовали хлориды лития (Sigma-Aldrich >99,95%) и калия (квалификации ХЧ). Хлорид лития применяли без предварительной очистки. Хлорид калия длительное время сушили под вакуумом при медленном подъеме температуры, затем плавил в атмосфере инертного газа и далее подвергали очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Для получения эвтектических смесей заданного состава исходные компоненты сплавляли в необходимом соотношении. Расчетные навески безводного хлорида лантана (Sigma-Aldrich >99,99%) вводили в

расплав во время опыта, а уран – анодным растворением металла перед началом эксперимента.

Для определения температурных зависимостей условных стандартных потенциалов сплавов использовали метод потенциометрии при нулевом токе. Опыты проводили в кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере очищенного аргона с помощью потенциостата – гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным обеспечением NOVA 1.11. Измерения осуществляли в гальванической ячейке (1) в интервале температур 723–823 К относительно хлорного электрода сравнения:



Для определения состава сплавов их растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот. Полученные растворы анализировали на приборе ICP-MS.

Значения условного стандартного потенциала сплава рассчитывали по уравнению Нернста (2) [1]:

$$E_{\text{Me}(\text{сплав})} = E_{\text{Me}(\text{сплав})}^{**} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{Me}(\text{III})}}{x_{\text{Me}(\text{сплав})}}, (2)$$

где $E_{\text{Me}(\text{сплав})}$ – равновесный потенциал сплава, В; $E_{\text{Me}(\text{сплав})}^{**}$ – условный стандартный потенциал сплава, В; n – число электронов; $C_{\text{Me}(\text{III})}$ – концентрация ионов металла в растворителе в мольных долях; $x_{\text{Me}(\text{сплав})}$ – концентрация атомов металла в сплаве в мольных долях.

Изменение условных стандартных потенциалов сплавов в зависимости от температуры рассчитывали методом наименьших квадратов. Полученные зависимости аппроксимируются следующими выражениями:

$$E_{\text{La}(\text{Ga})}^{**} = -2,851 + 5,18 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (3)$$

$$E_{\text{La}(\text{Ga}-20\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(2,906 \pm 0,003) + (5,70 \pm 0,60) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,002 \quad \text{В} [2] (4)$$

$$E_{\text{La}(\text{Ga}-40\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(3,357 \pm 0,005) + (10,93 \pm 0,08) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,002 \quad \text{В} (5)$$

$$E_{\text{La}(\text{Ga}-70\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(3,401 \pm 0,004) + (10,80 \pm 0,09) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,004 \quad \text{В} (6)$$

$$E_{\text{La}(\text{In})}^{**} = -3,081 + 6,25 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (7)$$

$$E_{\text{U}(\text{Ga})}^{**} = -2,723 + 6,72 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (8)$$

$$E_{\text{U}(\text{Ga}-20\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(2,508 \pm 0,006) + (3,80 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003 \quad \text{В} [2] (9)$$

$$E_{\text{U}(\text{Ga}-40\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(2,934 \pm 0,006) + (8,33 \pm 0,10) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,005 \quad \text{В} (10)$$

$$E_{\text{U}(\text{Ga}-70\text{мас.}\% \text{In})}^{**} = -(2,950 \pm 0,008) + (7,32 \pm 0,13) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,006 \quad \text{В} (11)$$

$$E_{\text{U}(\text{In})}^{**} = -2,921 + 6,12 \cdot 10^{-4} \cdot T \quad \text{В} \quad [1] (12)$$

Эффективность электрохимического разделения металлов во время их осаждения на катоде, как правило, характеризуется величиной коэффициента разделения (θ), который равен:

$$\theta = \frac{C_{\text{La}(\text{III})} x_{\text{U}}}{C_{\text{U}(\text{III})} x_{\text{La}}}, (13)$$

где $x_{\text{U}}, x_{\text{La}}$ – атомные мольные доли урана и лантана в сплаве; $C_{\text{U}(\text{III})}, C_{\text{La}(\text{III})}$ – ионные мольные доли U(III), La(III) в электролите.

Выражение для расчета коэффициента разделения пары La/U в расплаве 3LiCl-2KCl на жидком биметаллическом электроде описывается уравнением (14) [1]:

$$\lg \theta = \frac{3F(E_2^{**} - E_1^{**})}{2,303RT}, (14)$$

где E_1^{**} – условный стандартный потенциал лантана в жидкометаллическом сплаве, В; E_2^{**} – условный стандартный потенциал урана в жидкометаллическом сплаве, В.

Полученные результаты представлены в виде уравнений (15–19):

$$\lg \theta_{\text{La-U}(\text{Ga})} = 2,33 + \frac{1935}{T} (15)$$

$$\lg \theta_{\text{La-U}(\text{Ga}-20\text{мас.}\% \text{In})} = -2,85 + \frac{6006}{T} \pm 0,02 (16)$$

$$\lg \theta_{\text{La-U}(\text{Ga}-40\text{мас.}\% \text{In})} = -3,97 + \frac{6421}{T} \pm 0,02 (17)$$

$$\lg \theta_{\text{La-U}(\text{Ga}-70\text{мас.}\% \text{In})} = -5,25 + \frac{6818}{T} \pm 0,02 (18)$$

$$\lg \theta_{\text{La-U}(\text{In})} = -0,20 + \frac{2419}{T} (19)$$

Используя универсальный математический пакет Maple 17, были вычислены интерполяционные многочлены Ньютона, характеризующие изменение коэффициента разделения от состава биметаллического сплава в интервале температур 723-823 К. Полученная зависимость описывается следующим выражением и графически представлена в 3D формате на рисунке.

$$\lg \theta_{\text{La/U}} = (1023 + 490,98C - 16,2C^2 + 0,22C^3 - 0,001C^4) / T + 2,87 - 0,53C + 0,02C^2 - 2 \cdot 10^{-4} C^3 + 1 \cdot 10^{-6} C^4 (20)$$

Результаты исследований показывают, что уран в основном концентрируется в биметаллической фазе, в то время как лантан – в солевом расплаве. Полученные значения коэффициентов разделения пары La/U уменьшаются с увеличением концентрации индия в сплаве, при этом понижение температуры благоприятно сказывается на процессе сепарации. Величины коэффициентов разделения, полученные в сплаве на основе галлия, по сравнению с литературными данными на жидком кадмиевом электроде [1] отличаются друг от друга на 4-5 порядков.

МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

А.А. Соболев*, К.Б. Боромянский, А.В. Косенко, М.И. Зиниград
 Кафедра Инженерной Химии, Биотехнологии и Материаловедения, Ариэльский
 Университет, Ариэль, 40700, Израиль
 *e-mail: sobolev@ariel.ac.il

Метод микродугового оксидирования (МДО) исследовался применительно к водным электролитам [1–10]. В данной работе сделана попытка использования расплавов нитратных солей для получения кристаллических оксидно – керамических покрытий на сплаве алюминия 1050. Керамические покрытия, отличаются высокими изоляционными, механическими, электро- и теплофизическими характеристиками, эксплуатационными свойствами, что обусловило широкое их использование в медицине, машиностроении, нефтегазодобывающей промышленности, на транспорте, в приборостроении, радиоэлектронике, авиационной, космической и других отраслях [11].

Нами исследован процесс МДО алюминиевого сплава 1050 в эвтектической смеси нитратных солей ($KNO_3 - NaNO_3$) при температуре 553 К и постоянной плотности тока.

Микроструктура и морфология покрытия были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM). Фазовый состав исследован с помощью рентгеновской дифракция (XRD). Элементное распределение в керамическом покрытии исследовалось с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Микротвердость измерялась микротвердомером BuehlerMicromet 2100.

Графики изменения напряжения со временем получены с использованием осциллографа Fluke Scope Meter 199C (200 МГц, 2,5 GS s-1), который был подключен в электрическую цепь между источником питания и никелевым тиглем.

Была проведена серия экспериментов по получению керамического покрытия на подложке из сплава алюминия 1050. На рисунке 1 явно видны три перегиба, и четыре области напряжений. В каждой из областей наблюдается практически линейная зависимость.

Результаты, полученные с помощью электронного микроскопа позволили оценить размеры пор в покрытии. Поры размера 0,2 – 2,5 мкм распределены по всей поверхности покрытия (рисунок 2). На покрытии не были обнаружены трещины, что связано, видимо, с невысокими скоростями охлаждения образовавшегося оксида.

Керамическое покрытие состоит из двух слоев, внешнего и внутреннего (рисунок 3).

Микротвердость (таблица) внешнего и внутреннего покрытия соответствуют α и γ оксиду алюминия [12].

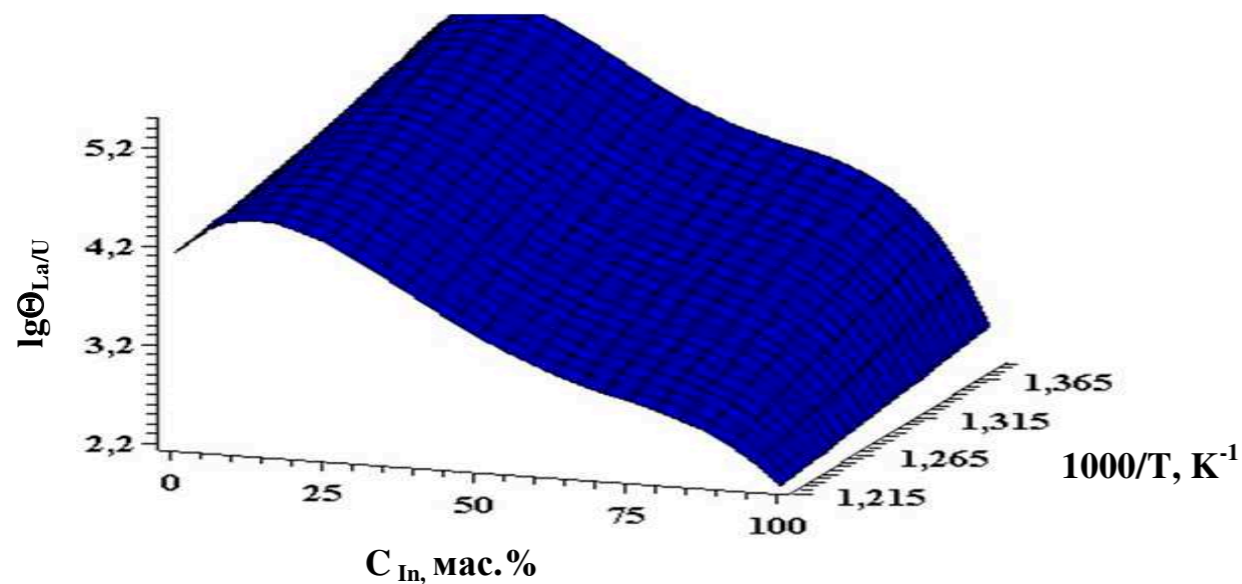


Рисунок. Зависимость коэффициента разделения пары La/U от обратной температуры и концентрации индия в биметаллическом сплаве.

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод о перспективности использования биметаллических сплавов на основе галлия в новых инновационных технологиях при электрохимической переработке отработавшего плотного ядерного топлива в галогенидных расплавах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00694.

Список литературы

1. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
2. Smolenski V., Novoselova A., Osipenko A., Maershin A. // Electrochim. Acta. 2014. V. 145. P. 81–88.

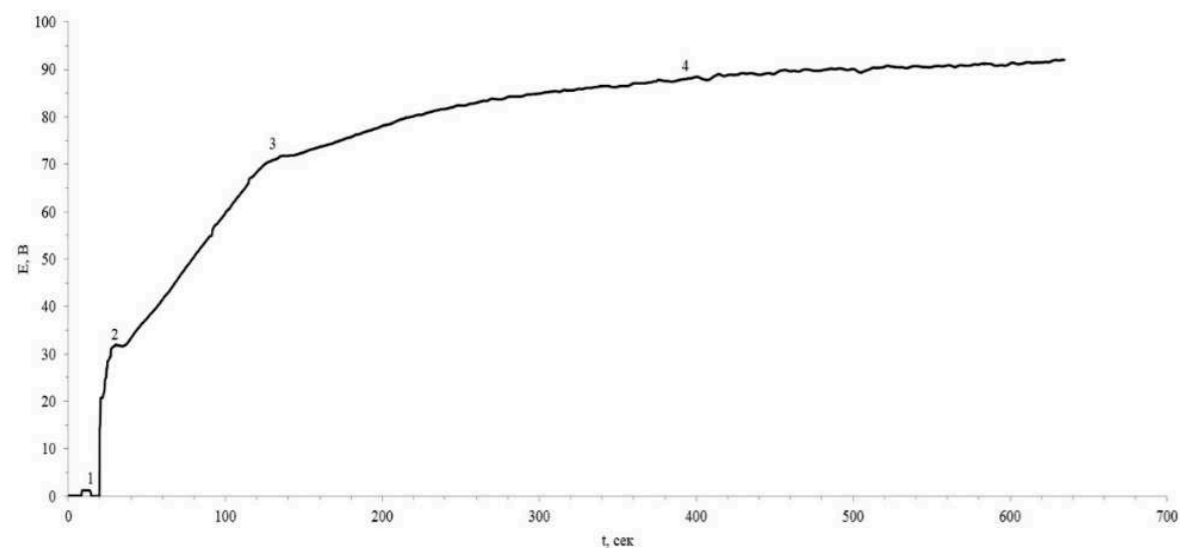


Рисунок 1. График зависимости напряжения формирования керамического покрытия в зависимости от времени.

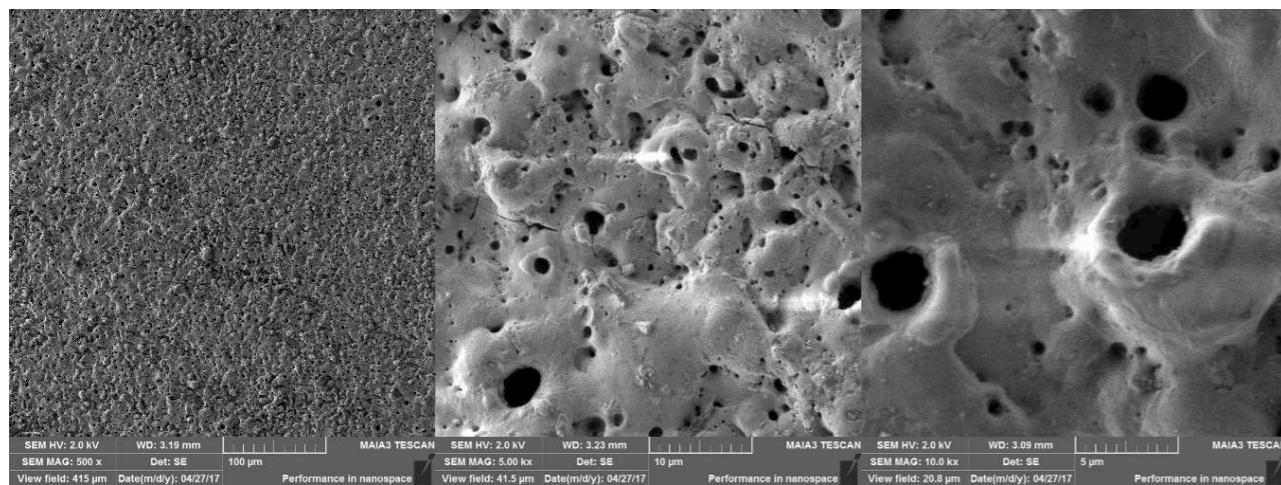


Рисунок 2. SEM – изображение поверхности алюминиевого образца после процесса МДО.

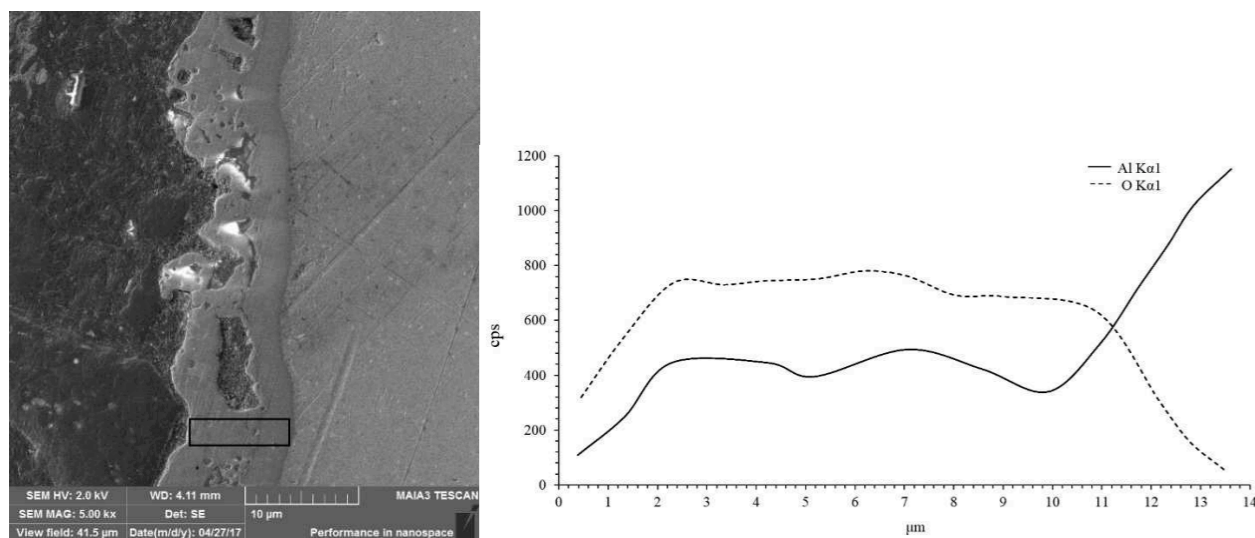


Рисунок 3. Распределение компонентов по глубине покрытия.

Таблица. Микротвердость керамического покрытия.

Основа (Al), HV	Внутренний слой, HV	Внешний слой, HV
42	756	1051

Линейное сканирование керамического покрытия показало, что в его составе имеются лишь Al и O, в то время как в случае МДО с использованием водного электролита, в покрытии содержатся примеси, соответствующие составу электролита [13].

Рентгенограммы свидетельствуют о наличии двух фаз кристаллического оксида алюминия: α -Al₂O₃ и γ -Al₂O₃. Количественная оценка дала следующие результаты: α -Al₂O₃ 55 ат. % и γ -Al₂O₃ 45 ат. %.

Список литературы

1. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P 73–93.
2. Nie X., Meletis E.I., Jiang J.C., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A. // Surf. Coat. Technol. 2002.V. 149. P 245–251.
3. Rama Krishna L., Somaraju K.R.C., Sundararajan G. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 163–164. P 484–490.
4. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. // Appl. Surf. Sci. 2002, V. 200, P. 172–184.
5. Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V., Shashkov P., Pilkington A., Leyland A., Matthews A. // Surf. Coat. Technol. 2005, V. 199, P. 150–157.
6. Rama Krishna L., Sudha Purnima A., Sundararajan G. // Wear 2006, V. 261. P. 1095–1101.
7. Li H.X., Rudnev V.S., Zheng X.H., Yarovaya T.P., Song R.G. // J. Alloys Compd. 2008, V. 462. P. 99–102.
8. Lugovskoy A., Zinigrad M., Kossenko A., Kazanski B. // Appl. Surf. Sci. 2013, V. 264. P. 743–747.
9. Kossenko A., Zinigrad M. // Mater. Des. 2015. V. 88. P. 302–309.
10. Reihanian M., Jalili Shahmansouri M., Khorasanian M. // Mater. Sci. Eng., A. 2015, V. 640. P. 195–199.
11. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005.
12. Auerkari P. // Mechanical and physical properties of engineering alumina ceramics. Espoo, 1996.
13. Hussein R.O., Northwood D.O., Nie X. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 237. P. 357–368.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ-ИНТЕРКОННЕКТОРАХ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А.А. Солодянкин^{1,2*}, М.В. Ананьев^{1,2}, В.А. Еремин^{1,2}, А.С. Фарленков^{1,2},
А.В. Ходимчук^{1,2}, В.В. Яскельчик³, А.А. Черник³

¹Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Белорусский государственный технический университет, Минск, Белоруссия

*e-mail: mindfy@mail.ru

В настоящее время широкому применению твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) препятствует недостаточно длительный срок службы, связанный, в первую очередь, со взаимодействием функциональных материалов ТОТЭ и интерконнектора, который изготавливается из высокохромистых жаростойких сталей.

Снижение или устранение деградации ТОТЭ в зоне контакта интерконнектора с другими функциональными материалами возможно с помощью формирования на поверхности стали-интерконнектора защитных покрытий. В качестве покрытий используются оксиды реакционноспособных элементов и соединения со структурой шпинели и перовскита. Покрытия наносят различными способами: плазменное напыление, термическое напыление, пакетная цементация, трафаретная печать, радиочастотное магнетронное распыление, электрофоретическое осаждение и т. д.

В данной работе разработан химический состав защитного покрытия и технология его нанесения на поверхность высокохромистых сталей различных марок методом электрокристаллизации из неводных растворов [1].

Выбор компонентов, способных защитить поверхность стали-интерконнектора, был основан на термодинамических расчетах, которые проводили в программе HSC Chemistry 9 путем построения моделей, имитирующих состав газовой фазы над сталью без покрытия и с покрытием в зависимости от температуры.

Исследование микроструктуры и сплошности получаемых покрытий и оценка эффективности покрытия в контакте с катодным материалом проводили при помощи автоэмиссионного электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с приставкой для микроанализа (Oxford Instruments, США). Для определения толщины получаемых покрытий были изготовлены поперечные шлифы образцов сталей с нанесенным покрытием. На рисунках 1, 2 представлены микрофотографии поверхности и сечения образца стали 15X25Т с защитным покрытием.

Несмотря на малую толщину (несколько мкм), покрытия после обжига получаются сплошными и равномерными, что является необходимым условием для защиты стали-интерконнектора от испарения соединений хрома.

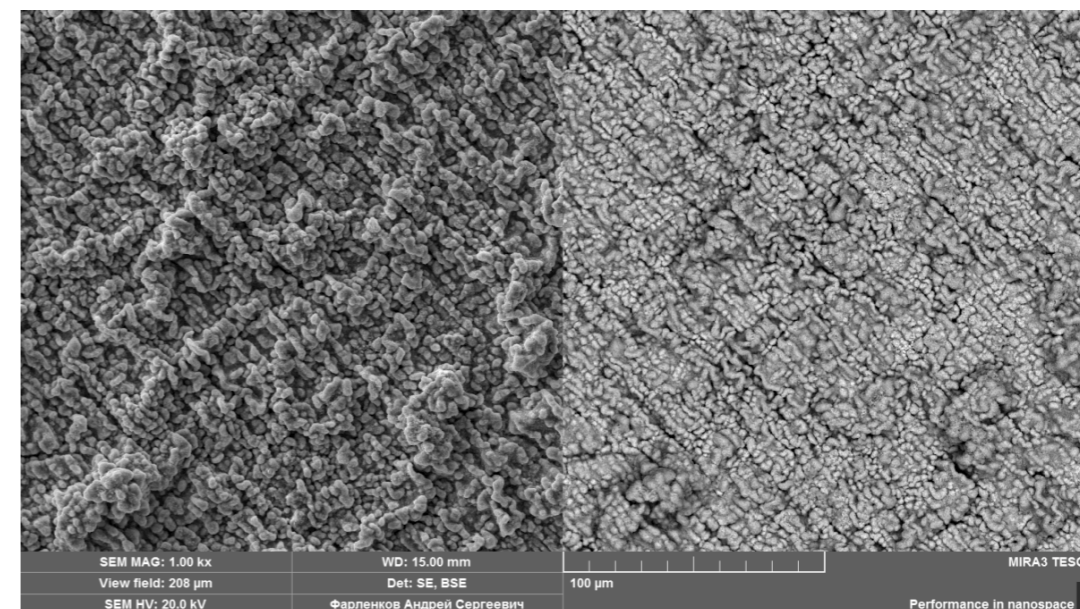


Рисунок 1. Микрофотография поверхности образца стали 15X25Т с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ после термообработки при 1100 °С.

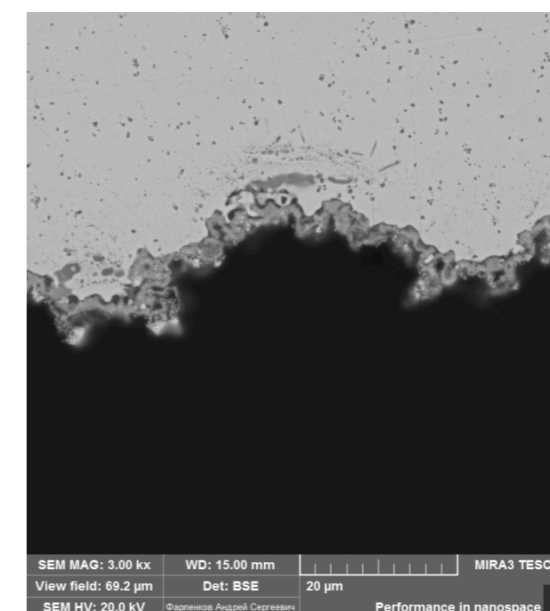


Рисунок 2. Микрофотография сечения образца стали 15X25Т с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_3$ после термообработки при 1100 °С.

На рисунках 3, 4 представлены результаты микроанализа зоны контакта сталь – катодный материал и сталь с покрытием – катодный материал соответственно. При отсутствии защитного покрытия (рисунок 3) на границе раздела катод – интерконнектор в результате термообработки при 1100 °С возникает протяженный слой, обогащенный хромом (толщина слоя порядка 10 мкм), ухудшающий характеристики катода. Слой с повышенным содержанием хрома, образующийся на границе раздела катод – интерконнектор с покрытием (рисунок 4), неярко выражен и обладает малой толщиной (около 3 мкм). Это свидетельствует о том, что компоненты покрытия связывают хром в менее летучие соединения.

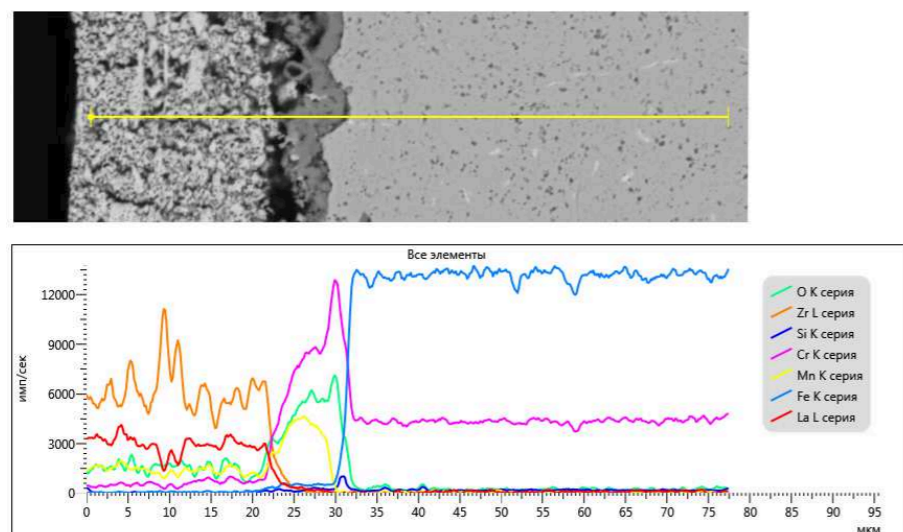


Рисунок 3. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта сталь – катодный материал (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу).

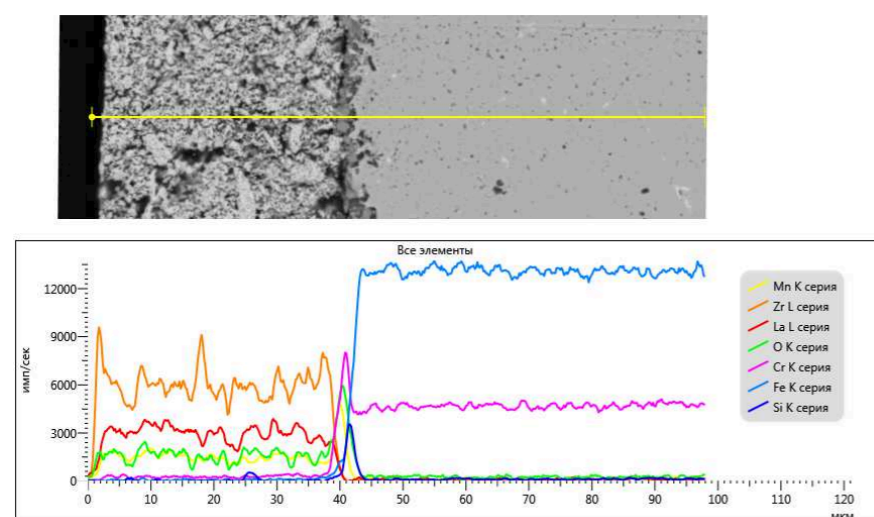


Рисунок 4. Микрофотография поперечного шлифа в зоне контакта сталь с покрытием – катодный материал (сверху) и распределение элементов в этой зоне (снизу).

Рентгенофазовый анализ поверхности стали с покрытием производили в геометрии скользящего пучка с помощью дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (угол наклона рентгеновского пучка составлял 4°). На рисунке 5 представлена рентгенограмма образца стали 08X17T с защитным покрытием. Основными пиками на рентгенограмме являются хром-марганцевая шпинель $\text{CrMn}_{1,5}\text{O}_4$, манганит лантана LaMnO_3 , оксид хрома Cr_2O_3 и оксиды титана. Исходя из этих данных, можно утверждать, что на поверхности стали с защитным покрытием после обжига образуются соединения со структурой шпинели и перовскита, снижающие скорость испарения хрома.

Измерение удельного сопротивления образцов стали с покрытием проводили 4-зондовым методом с помощью цифрового мультиметра Agilent Keysight 34401A (Keysight Technologies, США).

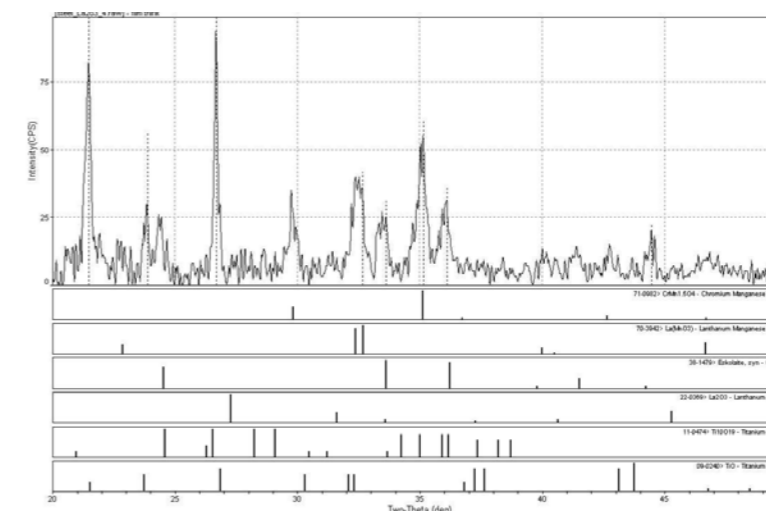


Рисунок 5. Рентгенограмма образца стали 08X17T с покрытием.

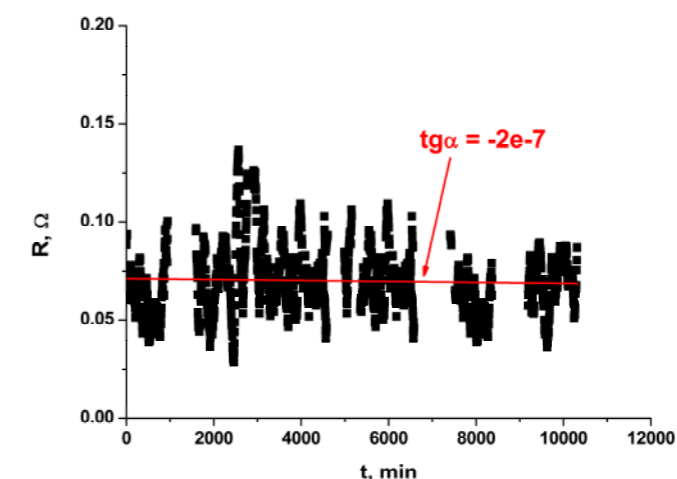


Рисунок 6. Зависимость удельного сопротивления образца стали 08X17T с покрытием состава $\text{LaMn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{3-\delta}$ при нагревании.

На рисунке 6 видна слабовыраженная тенденция к уменьшению сопротивления образца стали с покрытием во времени.

Работа выполнена в рамках реализации проекта № 02.G25.31.0198 при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с постановлением Правительства РФ № 218 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

Ананьев, М. В. Электрохимический способ нанесения электропроводящего оксидного защитного покрытия интерконнектора / М. В. Ананьев, В. А. Еремин, А. А. Солодянкин, В. В. Яскельчик. Заявка на патент РФ № 2016139988 от 12.10.2016.

КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В АНОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ТРУБЧАТОГО ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

С.И. Сомов

ООО «ИнЭнерджи» г. Москва, Россия

e-mail: s.somov@inenergy.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) могут работать непосредственно на углеводородном топливе, без использования в электрохимическом генераторе (ЭХГ) специального блока конверсии углеводородов в синтез-газ. Использование внутренней конверсии особенно привлекательно для портативных ЭХГ, где необходимо минимизировать вес и габариты устройства. При внутреннем риформинге тепловая энергия, генерируемая в ходе протекания электрохимической реакции в элементе, непосредственно используется для реакций конверсии углеводородов продуктами анодного окисления. Концепция распределенного риформинга была предложена исследователями из Гренобля [1], и предполагает паровую конверсию метана на слое катализатора, нанесенного поверх никелевого анода. Водяной пар для конверсии образуется за счет анодной реакции окисления водорода, получаемого паровой конверсией. Было показано, что из-за высокой степени конверсии углеводородов в слое катализатора, в никелевом аноде не происходит формирования фазы углерода.

Однако, если стоит задача использования различных углеводородов в качестве топлива, то прямая подача этого топлива на аноды ТОТЭ чревата выделением углерода на аноде, приводящем к его деградации. Перед подачей топлива на аноды желательно осуществить его предварительную конверсию. Эффективным решением для ЭХГ малой мощности является размещение миниатюрного реактора предварительной конверсии внутри анодного пространства трубчатого элемента, а на входе реактора имеется эжектор, обеспечивающий циркуляцию анодных газов через реактор и прилегающее к аноду пространство. Такое решение также обеспечивает более однородное распределение профиля температуры вдоль элемента и более полное использование топлива в электрохимических элементах.

Для тестирования работы ТОТЭ со встроенным риформером и эжектором был изготовлен экспериментальный модуль, позволяющий легкую замену электрохимических элементов и риформеров. Таким образом, можно было исследовать и оптимизировать процесс внутренней конверсии, меняя типы электродов и катализаторов, а также, варьирую геометрию элемента и риформера. В ходе исследований измерялись вольтамперные характеристики элементов в зависимости от температуры и состава анодных газов. Особое внимание уделялось таким вопросам, как предотвращение выделения углерода на аноде и катализаторе, повышение коэффициента использования топлива в ТОТЭ, обеспечение высокого общего к.п.д. Контроль степени использования

топлива в электрохимическом элементе и степени конверсии углеводородов осуществляли с помощью анализа газообразных продуктов на выходе из анодного пространства топливного элемента. Величина окислительно-восстановительного потенциала анодных газов несет информацию об отношении концентрации топливных газов к концентрации продуктов окисления [2], и позволяет определить топливную эффективность работы ТОТЭ. Содержание углеводородов в анодных газах измеряли с использованием каталитически асимметричного твердоэлектролитного датчика [3], и твердоэлектролитных датчиков смешанного потенциала [4]. Таким способом гораздо удобнее осуществлять мониторинг остаточной концентрации углеводородов в анодных продуктах, чем, используя традиционный газохроматографический анализ. Для раннего обнаружения отложений углерода в катализаторе и аноде использовали релаксационный метод, в котором осуществлялась быстрая смена состава газа в анодном пространстве элемента, и по кривым релаксации тока или потенциала определялось количество выделившегося углерода [5].

Проведенная работа позволила оптимизировать геометрические параметры модулей ТОТЭ и параметры процессов для работы на таких углеводородных топливах, как метан, пропан и бутан.

Список литературы

1. Vernoux P, Guindet J, Kleitz M. // J. Electrochem. Soc., 1998. V. 145(10), P. 3487.
2. Möbius H.-H. // In Sensors A Comprehensive Survey, Eds. by W. Göpel, W. Hesse, J.N, Zemel. Vol. 3, part II VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Eds W. Göpel, T.A Jones, M. Kleitz, et al., 1992, P. 1105-1154.
3. Сомов С.И., Сомова Е.С. // ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2009, Т. 45, С. 759-763.
4. Фадеев Г.И., Калякин А.С., Сомов С.И. // ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2010, Т. 46, 1-5.
5. Сомов С.И., Перфильев М.В. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР, 1978, вып. № 26, С. 95 – 101.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ $ZrO_2-Y_2O_3$ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА

С.А. Сосновский^{1*}, С.А. Гынгазов², В.И. Сачков¹, Е.В. Обходская¹

¹Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета,
Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
*e-mail: ssa777@mail.ru

В настоящее время в качестве конструкционной керамики электрохимических устройств используется твердый электролит на основе диоксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ). Поиск новых материалов на основе YSZ с улучшенными электрическими характеристиками и устойчивостью в восстановительной атмосфере имеет большое практическое значение для развития электрохимической энергетики.

Облучение поверхности оксидных керамических материалов сложного состава сильноточными импульсными пучками низкоэнергетических электронов (СИПНЭ) в вакууме приводит к модифицированию тонкого приповерхностного слоя, что сопровождается в зависимости от условий облучения образованием сетки микротрещин или выявлением микроструктуры поверхности. При этом наблюдается изменение химического состава поверхностных слоёв за счет испарения компонент керамики, увеличение поверхностной проводимости вследствие нарушения стехиометрии по кислороду, изменение механических свойств тонких приповерхностных слоев. Эффекты воздействия обладают дальнедействием. Зона изменения приповерхностных свойств заметно превышает глубину пробега электронов в облучаемом материале. СИПНЭ можно рассматривать как эффективный инструмент для модифицирования свойств поверхности керамики. Особенности такого вида обработки заключаются в малых временных затратах, высокой эффективности воздействия СИПНЭ, высокой производительности. Как правило, облучение поверхности диэлектрика заряженными частицами сопровождается его зарядкой, приводящей к экранировке поверхности от воздействия частиц. При облучении СИПНЭ зарядки не наблюдается. Этому факту имеется простое объяснение. При распространении электронного пучка высокой плотности в вакууме за счет ионизации остаточной атмосферы образуется плазма, которая распространяется вместе с электронным пучком вплоть до облучаемой поверхности. Накапливаемый на поверхности диэлектрика электрический заряд стекает через объем плазмы на корпус вакуумной камеры. Тем самым решается проблема нейтрализации поверхностного заряда. Вполне очевидно, что для каждого конкретного вида сложнооксидной керамики для получения желаемого эффекта от воздействия СИПНЭ необходимо подбирать режимы воздействия электронным облучением.

Среди наиболее просто изменяемых параметров можно отметить плотность тока электронного пучка, длительность импульса, количество импульсов и время между импульсами.

В начале исследований проводили компактирование методом одноосного статического прессования при давлении 100 - 300 МПа. Перед прессованием ультрадисперсные порошки YSZ, полученные плазмохимическим синтезом, в условиях высокочастотного разряда, подвергались механической обработке в планетарной мельнице «Активатор-2SL» с барабанами и мелющими шарами, изготовленными из диоксида циркония. Соотношение массы шаров к массе порошка равнялось 1,5. Частота вращения барабанов 1500 об/мин. Время помола 30 мин. Компакты имели вид таблеток диаметром 9 мм и толщиной 3 мм. Спекание проводилось в воздушной среде в печи сопротивления при температуре $T=1400$ °С в течение 3 часов. Полученные образцы имели пикнометрическую плотность $5,7$ г/см³ и пористость на уровне 6,5 %. После спекания образцы полировались и затем подвергались нормализующему отжигу в течение одного часа при $T=1000$ °С. Процессы усадки компактов при нагреве исследовались в dilatометре DIL402 C. Скорость нагрева была 10 °С/мин. Температура изотермической выдержки была 1400 °С. Время выдержки 1 час. Наиболее активная усадка начинается с температуры нагрева 850 °С. Скорость усадки достигает максимального значения при достижении температуры 1300 °С. Плотность спеченной керамики $5,6$ г/см³. Радиационная обработка проводилась как электронами, так и ионами. Электронная обработка проводилась одиночными импульсами пучка низкоэнергетических электронов со следующими параметрами: энергия ускоренных электронов $E = 20$ кэВ, плотность тока в импульсе - 18 А/см², длительность импульса - 50 мс. Указанным параметрам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_{и} = 18$ Дж/см². Варьировали количество импульсов. Облучение образцов ускоренными ионами C^+ проводили на ускорителе ионов «Темп» Томского политехнического университета при остаточном давлении в камере 10^{-4} Торр. Ионный пучок C^+ имел следующие параметры: энергия ускоренных ионов составляла 200 кэВ; длительность импульса тока равнялась 100 нс; плотность тока в импульсе 40 и 150 А/см². Скважность составляла 8 с. Указанным характеристикам соответствовала плотность энергии в импульсе $W_{и}=0,8$ и 3 Дж/см², соответственно. Плотности мощности используемых пучков заряженных частиц были достаточными для проведения радиационно-термического воздействия, сопровождаемого локальным перегревом поверхности керамики до температуры плавления и выше. Структурно-фазовое состояние приповерхностных слоёв облученной керамики анализировали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. В экспериментах использовали рентгеновский дифрактометр ARL X tra, а также электронный растровый микроскоп Hitachi TM-3000.

Наблюдалось оплавление приповерхностного слоя керамики и изменение его текстуры по сравнению с объемными слоями. Тепловой нагрев ускоренными электронами и ионами приводит к появлению в

приповерхностном слое кубической фазы. Высокоэнергетическое воздействие концентрированными потоками ускоренных электронов и ионов приводит к оплавлению тонкого приповерхностного слоя, сопровождаемого эрозией. При остывании в этом слое происходят рекристаллизационные процессы, проводящие к образованию сетки микротрещин по всей поверхности и микроструктуры оплавленного слоя отличной от глубинных слоев и исходного состояния поверхности. Растрескивание поверхностного слоя с образованием блочной структуры происходит в результате возникающих градиентов температуры. Радиационное воздействие существенно изменяет свойства поверхности по отношению к исходной до обработки и такое воздействие может сильно изменить свойства керамических материалов, когда состояние поверхностного слоя определяет его функциональные свойства.

В результате проведенных исследований установлено, что СИПНЭ можно рассматривать как эффективный инструмент для модифицирования поверхностных слоев оксидной керамики. Модифицирующее действие СИПНЭ проявляется в изменении морфологии, состава, проводимости и механических свойств керамических материалов. Показано, что эффекты модифицирования обусловлены результатом теплового воздействия СИПНЭ на тонкие слои материала. Показано, что эффекты модифицирования могут обладать эффектом дальнего действия, когда модифицированию подвергаются слои керамики, которые непосредственно не подвергались радиационному воздействию. Установленные эффекты могут быть использованы для придания поверхности керамических изделий особых свойств, отличных от свойств материала основного объема. Возможности практической реализации данного способа модифицирования подтверждены патентами. Области применения СИПНЭ для модифицирования керамики могут быть существенно расширены, что говорит о перспективности данного вида обработки керамики. Наблюдается существенное сокращение времени спекания при сохранении качества готовых керамических изделий.

Наряду с развитием фундаментальных научных аспектов направления модифицирования керамических материалов СИПНЭ, огромное значение имеет разработка практических способов производства наноразмерных порошков YSZ. Для постоянно возрастающей сферы потребления наноразмерных оксидов YSZ, обладающих рядом уникальных свойств, проблема их получения стоит особенно остро. В последнее время неуклонно растет интерес к созданию высокоплотных керамик с малыми размерами кристаллитов и малой толщиной межзёренных границ. Такие керамики представляют значительный интерес для создания керамических твердых электролитов на основе YSZ. Основой для создания таких керамик являются нанопорошки сложных оксидов YSZ, которые должны состоять из слабоагломерированных частиц с малым средним размером. Кроме того, технология получения наночастиц YSZ должна обеспечивать получение химически чистых нанопорошков YSZ в количествах достаточных для проведения исследований и опытно-конструкторских разработок (десятки

кг/час). Таким образом, в настоящее время есть насущная необходимость развития методов получения нанопорошков YSZ с вышеназванными свойствами.

Наиболее широкое распространение для получения порошков с малым средним размером, получили способы высокочастотного (ВЧ) плазмохимического синтеза, которые позволяют получать нанодисперсные материалы высокой чистоты, необходимого состава, с равномерным распределением компонентов и производительностью десятки кг/час. При проведении плазмохимического процесса не требуется применение химических реагентов для получения осадков, их отделения от маточников, исключаются трудоёмкие операции сушки, прокали, вследствие чего резко сокращается количество технологических переделов, не требуется переработка сбросных растворов, их объем сводится к минимуму и не превышает объема исходных растворов. Кроме того, сбросные растворы могут быть возвращены для подготовки исходных растворов. Плазмохимический способ позволяет осуществить максимально быстрый переход обрабатываемого материала из жидкого состояния в твёрдое (10^{-3} - 10^{-1} с), при температуре 1000 – 3000 К. Поэтому разработка ВЧ плазмохимической технологии простых и сложных оксидов из растворов имеет ряд преимуществ перед традиционными технологиями.

ВЧ плазмохимическая установка состоит из высокочастотного генератора с блоком питания, плазмотрона, систем подачи сжатого воздуха и поджигающего газа, подачи водносолевого раствора, батареи циклонов, системы очистки выхлопных газов, и компрессора. В плазмохимической установке использован высокочастотный индукционный плазмотрон. В плазмохимическом реакторе капельно-газовая смесь нагревается плазменной струей, вода интенсивно испаряется, солевой остаток разлагается до оксида диоксида циркония, стабилизированного иттрием, с одновременным разрушением солевой оболочки. Образующийся порошок отделяется в батарее циклонов, затем на фильтре и направляется в сборник порошков. Парогазовый поток, после охлаждения в холодильнике, освобождается от жидкости и перед сбросом в атмосферу подвергается санитарной очистке в скруббере.

В качестве рабочего газа - плазмонесителя применяли аргон и воздух при заданной мощности плазмохимической установки 100 кВт. Полученные в плазмохимической установке порошки YSZ подвергались анализу с целью определения структуры и размеров частиц порошка. Анализ структуры проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 с EDX детектором. Средние размеры частиц порошка и их зерен определяли методом стереометрии; толщину дифракционного кольца – методом фотометрирования на денсиметре «МД - 100» (толщина принималась равной ширине профиля интенсивности на полувысоте пика). В результате электронно-микроскопических исследований полученного YSZ, установлено, что средние размеры порошков - 100 нм. Удельную площадь поверхности порошков

определяли по методике низкотемпературной адсорбции азота. Для порошков YSZ она составляет 150 м²/г.

УДК 544.3.018+546.824

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$

И.А. Стенина^{1*}, А.Н. Соболев², А.А. Кузьмина³, А.А. Чеканников³, Т.Л. Кулова³,
А.М. Скундин³, А.Б. Ярославцев¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший
химический колледж РАН, Москва, Россия

³Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
*e-mail: stenina@igic.ras.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются в различного рода портативных электронных устройствах, электрических и гибридных двигателях. В качестве анодного материала в современных литий-ионных аккумуляторах преимущественно используется графит. Однако изменение его объема в ходе процессов заряда/разряда приводит к быстрой деградации графитовых анодов, а возможность образования литиевых дендритов наряду с низкой термостабильностью значительно снижают безопасность использования этого материала. В качестве возможной альтернативы графиту рассматривается титанат лития состава $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Однако величины литиевой и электронной проводимости последнего сравнительно низки, что существенно ограничивает его практическое применение. Нанесение высокопроводящих углеродных покрытий и формирование композитов позволяет повысить скорость процессов переноса в межзеренном пространстве и значительно улучшить электрохимические характеристики электродных материалов. В этой связи представляет интерес исследование влияния различных источников углерода и формирования композитов с присутствием фазы диоксида титана на электрохимические свойства материалов на основе титаната лития.

В данной работе были синтезированы электродные материалы на основе титаната лития и его наноразмерных композитов с оксидом титана с углеродным покрытием, полученным с использованием в качестве прекурсоров углерода сахарозы, поливинилиденфторида (ПВДФ), а также различных сурфактантов типа Pluronic 123 и цетилтриметиламмоний бромида. Полученные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2/\text{C}$ охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термогравиметрии, КР-спектроскопии и проведено их электрохимическое тестирование. Показано, что введение всех приведенных выше источников углерода приводит к формированию наноразмерного титаната лития и образованию высокопроводящего углеродного покрытия. Так, электронная проводимость некоторых из полученных образцов достигает 0,57 См/см. В случае использования ПВДФ происходит также фторирование поверхности титаната лития. Увеличение электронной проводимости в межзеренном пространстве приводит к улучшенным зарядно-разрядным

характеристикам анодных материалов: разрядная емкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ с исходным содержанием поливинилиденфторида 5% составляет 175 мАч/г при токе 20 мА/г, в то время как электрохимическая емкость чистого $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, полученного в аналогичных условиях, - 140 мАч/г (рисунок). При увеличении концентрации углеродного прекурсора происходит наблюдение уменьшение электрохимической емкости полученных образцов, а также стабильности их циклирования. При этом среди образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ при высоких плотностях тока наиболее высокими разрядными емкостями характеризуются материалы, полученные с использованием сахарозы.

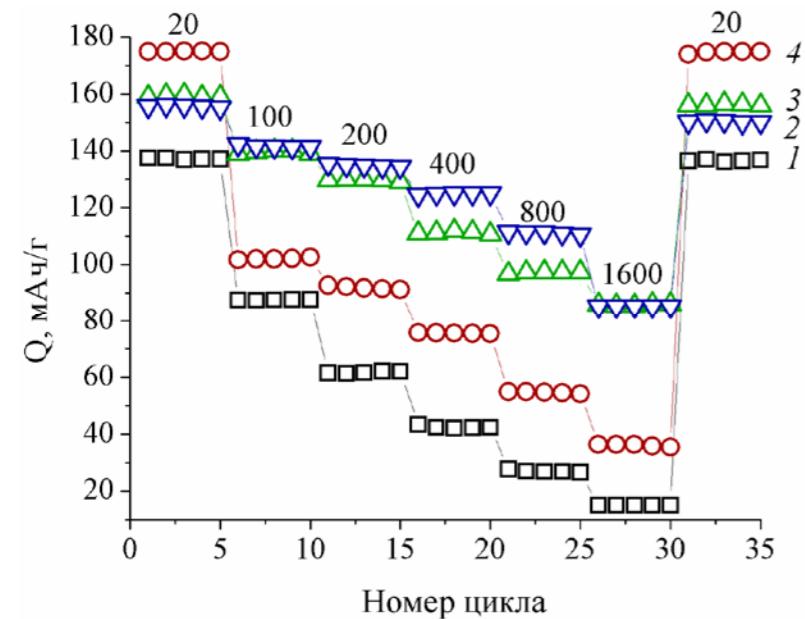


Рисунок. Изменение разрядной емкости материалов титаната $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ (2) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, полученных с использованием 5% сахарозы (3) и 5% ПВДФ (4). Плотности тока указаны на рисунке. Электролит 1 М LiPF_6 в смеси ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1).

При понижении температур отжига наряду с целевой фазой титаната лития наблюдается формирование заметной доли TiO_2 со структурой анатаза. Формирование таких композитов с углеродным покрытием способствует вовлечению фазы анатаза в процессы заряда и разряда. Такие композиты отличаются более высокой электрохимической емкостью при высоких скоростях заряда/разряда. Так, при скорости циклирования 10С емкость таких материалов сохраняла высокие значения на уровне 80 мАч/г (рисунок). Для таких нанокompозитов также оказывается характерной изменение формы зарядно/разрядной кривой с исчезновением плато, соответствующего протеканию процесса в области сосуществования двух фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-05241-офи).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСИСТЕМ С ПЛЕНОЧНЫМ ПРОТОННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ LaScO_3

А.Ю. Строева^{1,2*}, А.С. Косых^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: stroevaanna@yandex.ru

В настоящее время топливные элементы рассматриваются как реальная альтернатива традиционным источникам энергии, работающим на ископаемых видах топлива. Наибольший интерес вызывают низкотемпературные топливные элементы на основе протонпроводящего оксидного электролита, благодаря их привлекательным эксплуатационным характеристикам, например, возможности их использования в автомобилях и в портативной электронике. Ключевой компонент таких топливных элементов – это электролитическая мембрана с высокой проводимостью, химической и механической стойкостью и электроды, с хорошими электрохимическими характеристиками, близкими с электролитом значениями термического расширения. При этом должна сохраняться инертность электродов и электролита относительно друг друга и газовой фазы при рабочих температурах. Наиболее перспективными признаны технологии нанесения электролита в виде тонкой пленки на несущие пористые композитные электродные материалы.

Разработка технологии получения плотных пленок электролита на основе LaScO_3 нами начата с исследования влияния толщины и размера зерна пленки на ее свойства; оптимизации параметров пленкообразующего раствора (состава, концентрации) и режима термообработки. Пленки наносили на электродный материал $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_{3-a}$ (LSM) различной пористости. Данным методом получали сплошные пленки $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$ (далее LSS5) электролита на подложках с пористостью до 10% из спиртовых растворов соответствующих солей путем многократного нанесения раствора на подложки с последующим центрифугированием, высушиванием и термическим синтезом. Получение газоплотного слоя электролита данным раствором способом на подложках электродов большей пористости затруднена, так как развитая поверхность не дает образовываться сплошному электролитному слою.

Проведена серия экспериментальных работ по отработке методики нанесения толстых и тонких пленок электролитов на основе LaScO_3 путем осаждения из суспензий с применением загустителя. Для нанесения электролитного слоя готовили суспензию нанодисперсного порошка LSS5 в этиловом спирте с добавлением 5%-го раствора поливинилбутираля в изопропиловом спирте. Данный способ показал себя эффективным для получения газоплотного слоя электролита только в совокупности с раствором способом. При нанесении нужной толщины электролита из суспензии и

проведения соответствующего обжига, данный слой «пропитывали» пленкообразующим раствором, затем вновь обжигали.

Исследование возможности применения ряда композиционных материалов в качестве электродов в контакте с протонпроводящим электролитом на основе скандата лантана проводили для Cu, Fe, Ni, Pd и $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_{3-\delta}$ (далее LSM) при различной пористости. Материалы, содержащие 3d металлы, предполагаются в качестве анодов, а композиты на основе Pd и LSM, перспективного катодного материала для кислородных ТОТЭ. По данным РФА и результатам изучения теплового расширения образцов, показано, что медь- и никельсодержащие композитные материалы перспективны для применения в восстановительных атмосферах, а композит, содержащий палладий, – в окислительной. Зависимости удельного сопротивления данных композиционных электродов демонстрируют линейное возрастание с увеличением температуры, что является характерным признаком металлической проводимости. Максимальное сопротивление для всех образцов не превышает отметку в $0.003 \text{ Ом}\cdot\text{см}$, что является хорошим показателем для материалов электродов ТОТЭ.

Для эффективной работы полуэлемента с пленочным электролитом, осажденном на композитном аноде NiO-LSS5 отработана методика получения гетеросистемы, состоящей из трех слоев: пористый коллекторный и плотный функциональный слой электрода и слой электролита (рисунок 1). Такая архитектура несущего электрода делает возможным получение газоплотной пленки электролита и улучшает электрохимические свойства системы. Изучены закономерности формирования микроструктуры композитного электрода и электролита методами РФА и РЭМ. Методом импеданса исследована проводимость электролитной мембраны и поляризационные характеристики гетеросистемы «электролит-электрод» в восстановительной атмосфере в зависимости от температуры и $p\text{H}_2\text{O}$.

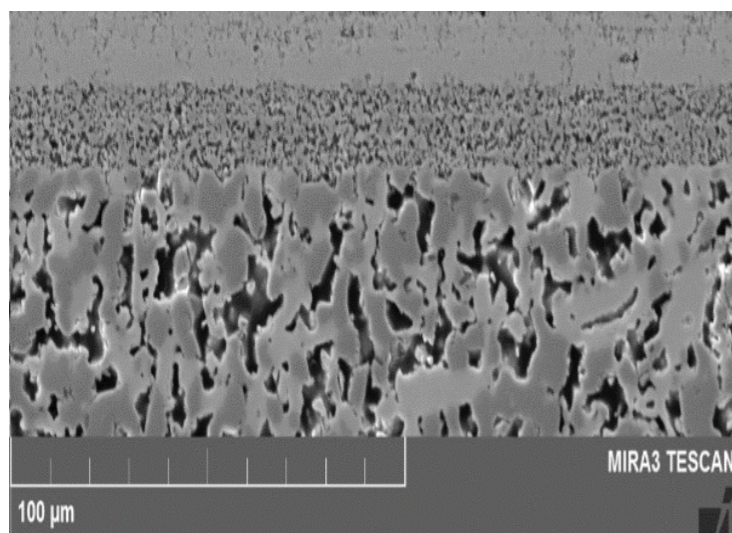


Рисунок 1. Шлиф поперечного сечения двухслойного электрода NiO с пленкой протонного электролита $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{ScO}_{3-\delta}$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-13-00053). Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Cr(III)/Cr(II) В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃ С ДОБАВКАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.В. Стулов*, Д.А. Макаров, С.А. Кузнецов

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева

Кольского Научного Центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: stulov@chemy.kolasc.net.ru

В наших предыдущих работах [1–5] было изучено влияние первой и второй координационных сфер комплексов хрома на стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Cr(III)/Cr(II) в галогенидах щелочных металлов. В работах [6–9] установлено влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс пар Nb(V)/Nb(IV) и Ti(IV)/Ti(III) на фоне расплавов галогенидов щелочных металлов.

Ионный потенциал катионов щелочноземельных металлов значительно выше, чем катионов щелочных металлов, и поэтому можно предположить замену катионов щелочных металлов на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, возможно, вплоть до полной их замены, что неизбежно приведет к изменению стандартных констант скорости переноса заряда [6–9].

Целью данной работы являлось определение стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) при различных концентрациях катионов щелочноземельных металлов в расплаве NaCl-KCl-CrCl₃.

Электрохимические исследования проводили в температурном интервале 973-1073K методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата «AUTOLAB PGSTAT 20» с пакетом прикладных программ «GPES» (версия 4.4). Скорость развертки потенциала (ν) варьировали от 0.2 до 2.8 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм), относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода (стержень СУ-2000, диаметром 2 мм). Использование квази-электрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в конструкцию классического электрода сравнения, с расплавом [1, 2].

Стандартные константы скорости переноса заряда рассчитывались по методу Николсона, справедливого для квазиобратимых процессов [10].

Электровосстановление комплексов хрома (III) в хлоридных расплавах протекает в две стадии [1–5]:



Поскольку методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда справедлива только для квазиобратимых процессов, необходимо определить область скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов хрома является квазиобратимым. На основании диагностических критериев циклической вольтамперометрии было установлено, что до скорости поляризации 1.0 В с⁻¹ процесс перезаряда редокс-пары Cr(III)/Cr(II) является обратимым т.е. контролируется диффузией, а в диапазоне скорости изменения потенциала 1.0 – 2.8 В с⁻¹ становится квазиобратимым [1].

Зависимости k_s от скорости поляризации рабочего электрода при различных температурах представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации в области квазиобратимого перезаряда комплексов хрома и возрастают с увеличением температуры. Эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\lg k_s = (2.660 \pm 0.216) - (4136 \pm 216)/T \quad (3)$$

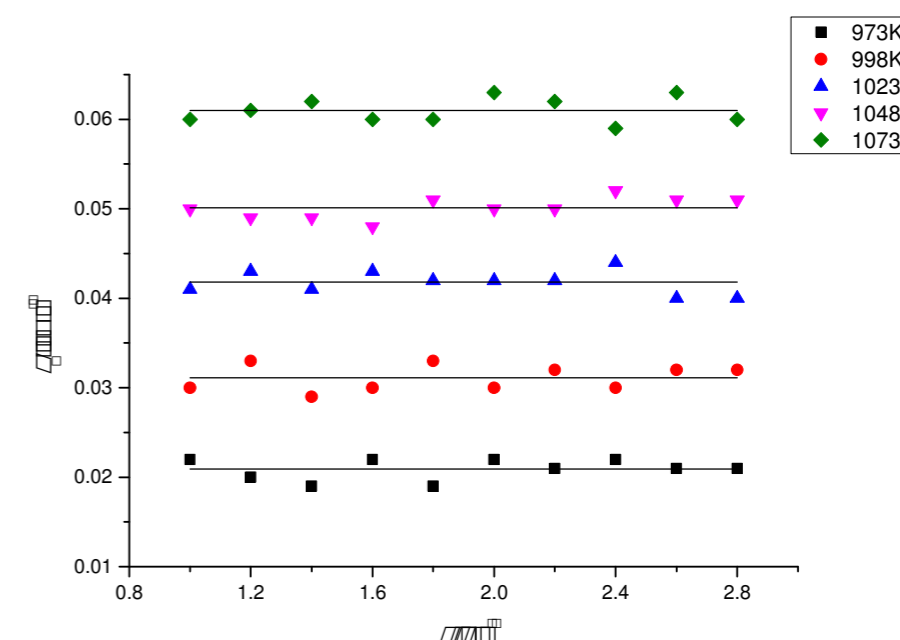


Рисунок 1. Зависимость стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)/Cr(II) от скорости развертки потенциала при различных температурах. Расплав NaCl-KCl-CrCl₃, концентрация CrCl₃ – 0.089 ммоль см³.

Такое изменение k_s с температурой связано с тем, что при ее увеличении возрастает энергия комплексных частиц, и тем самым, возрастает количество частиц с энергией достаточной для преодоления потенциального барьера при переносе заряда.

На рисунке 2 представлены зависимости стандартных констант скорости переноса заряда от мольного отношения Me/Cr (Me – Ca, Sr, Ba) в расплаве. Во

всех случаях происходит возрастание значений констант по мере увеличения мольного отношения катион щелочноземельного металла/хром». Однако, при определенном отношении в расплаве Me к Cr значения k_s достигают максимума (k_s^{Max}), и при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me^{2+} в расплаве значения стандартных констант скорости переноса заряда уменьшаются. По-видимому, это связано с увеличением вязкости расплава по мере возрастания концентрации $CaCl_2$, $SrCl_2$ или $BaCl_2$.

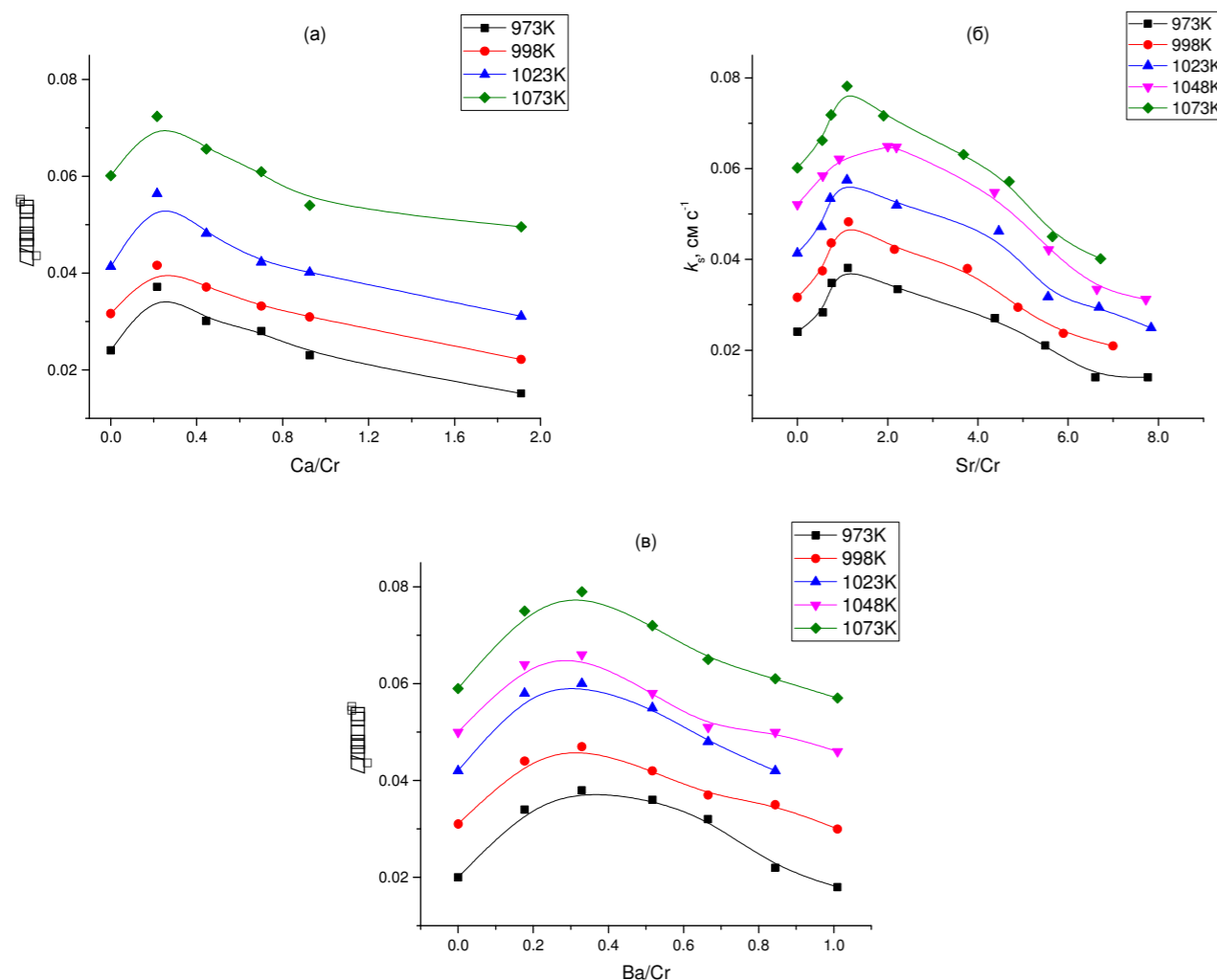


Рисунок 2. Зависимости k_s от мольного соотношения (а) – Ca/Cr; (б) – Sr/Cr; (в) – Ba/Cr. Расплав – NaCl-KCl-CrCl₃-MeCl₂, где Me – Ca; Sr, Ba; скорость поляризации – 2.0 В с⁻¹.

Температурные зависимости для k_s^{Max} при введении в расплав различных хлоридов щелочноземельных металлов могут быть описаны с помощью следующих эмпирических уравнений:

$$\lg k_s^{Max}(Ca) = (1.958 \pm 0.393) - (2978 \pm 400)/T \quad (4)$$

$$\lg k_s^{Max}(Sr) = (1.826 \pm 0.158) - (3146 \pm 165)/T \quad (5)$$

$$\lg k_s^{Max}(Ba) = (1.714 \pm 0.219) - (3362 \pm 215)/T \quad (6)$$

В расплаве NaCl-KCl-CrCl₃ энергия активации переноса электрона составляет (79.6±4.1) кДж моль⁻¹, а по мере возрастания концентрации катионов

щелочноземельного металла, энергия активации уменьшается и составляет (57.0±7.7), (60.3±3.2) и (64.4±4.1) кДж моль⁻¹ для расплавов NaCl-KCl-CrCl₃-CaCl₂, NaCl-KCl-CrCl₃-SrCl₂, NaCl-KCl-CrCl₃-BaCl₂, соответственно.

Замена катионов натрия и калия на катионы щелочноземельных металлов во второй координационной сфере комплексов хрома, вследствие их большого ионного потенциала, по-видимому, приводит к увеличению длины связей Cr-Cl в комплексах хрома. И согласно теории элементарного акта переноса заряда [11] большие по размеру и менее прочные комплексы требуют меньшей энергии реорганизации перед собственно процессом переноса электрона и, следовательно, электродная реакция протекает с более высокой скоростью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-02290-а).

Список литературы

1. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. // Расплавы. 2011. № 4. С. 32-40.
2. Stulov Yu. V., Kuznetsov S. A. // ECS Transactions. 2010. V. 33. P. 329-335.
3. Stulov Yu.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. // ECS Transactions. 2012. V. 50. P. 135-152.
4. Stulov Yu. V., Kremenetsky V. G., Kuznetsov S. A. // Int. J. Electrochem. Sci. 2013. V.8. P. 7327-7344.
5. Стулов Ю.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. // Электрохимия. 2014. Т.50. с. 907-916.
6. Стулов Ю. В., Попова А. В., Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов III Междунар. Конф. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2014, с. 170-171.
7. Стулов Ю. В., Кузнецов С. А. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. № 31. с. 277-278.
8. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. // ECS Transactions. 2016. V. 75. P. 363-371.
9. Попова А. В., Кузнецов С. А. // Теория и практика современных электрохимических производств: сборник тезисов докладов III Междунар. Конф. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГТИ(ТУ), 2016. с. 171-173.
10. Nicholson R. S. // Anal. Chem. 1965. V. 37. № 11. P. 1351-1355.
11. Кришталлик Л. И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.

ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОКСИДНО-УГОЛЬНОГО АНОДА C-Sc₂O₃ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ Al-Sc

А.В. Суздальцев^{1*}, А.Ю. Николаев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

*e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Основными недостатками существующих способов получения сплавов и лигатур Al-Sc являются использование дорогих реагентов (скандий, соли скандия), использование защитной атмосферы и солевых флюсов, которые быстро насыщаются оксидами [1-3]. По этим причинам способы представляются неэффективными с точки зрения энерго- и ресурсосбережения. В последнее время резко возрос спрос на алюминиевые сплавы и композиты. Актуальными представляются исследования, направленные на разработку новых способов их получения.

Одним из перспективных способов является непрерывное получение сплавов и лигатур Al-Sc с заданным содержанием скандия электролизом расплавов KF-NaF-AlF₃-Al₂O₃-Sc₂O₃ при 750-850 °С [4-7]. В настоящее время показана принципиальная возможность получения сплавов и лигатур Al-Sc с содержанием скандия до 10 мас. % данным способом. Одним из направлений дальнейшей оптимизации способа является снижение потерь Sc₂O₃, которое может быть вызвано улетучиванием мелкодисперсного оксида, образованием гарнисажа и тугоплавких соединений.

В настоящей работе была исследована возможность задания оксида Sc₂O₃ в расплав путем анодного растворения оксидно-угольного композита C-Sc₂O₃. Предположительно такой подход может позволить: использовать расплавы с меньшей растворимостью оксидов Al₂O₃ и Sc₂O₃; исключить перегрузку ванны по оксиду; уменьшить диффузионные затруднения в расплаве; исключить систему автоматической подачи оксида в электролизер, использовать принципиально новую энерго-эффективную конструкцию электролизера. Ранее данный способ был апробирован для задания оксида UO₂ в хлоридный расплав [8, 9].

Композиты C-Sc₂O₃ синтезировали путем смешивания оксида Sc₂O₃ с измельченной анодной массой в заданных пропорциях и поэтапного нагревания смеси до 900 °С [10]. По данным ИСР и РФА, полученные композиты содержали углерод и Sc₂O₃, при этом потеря массы смеси при прокалке составила 12-15 %.

Перед электролизом были получены стационарные поляризационные кривые на анодах из оксидно-угольного композита C-Sc₂O₃, а также на стеклоуглероде и спектрально-чистом углероде в предварительно очищенном от влаги и примесей расплаве KF-AlF₃. Поляризацию анодов измеряли относительно потенциала газового CO/CO₂ электрода [11] с использованием графитового тигля ячейки в качестве противоиэлектрода. Полученные поляризационные зависимости приведены на рисунке 1. Как и следовало

ожидать, композит C-Sc₂O₃ характеризуется наименьшим анодным перенапряжением (0.4-0.5 В при анодной плотности тока 0.5-0.7 А/см²) за счет более развитой и активной поверхности. При этом ход поляризационных кривых на разных материалах схожий.

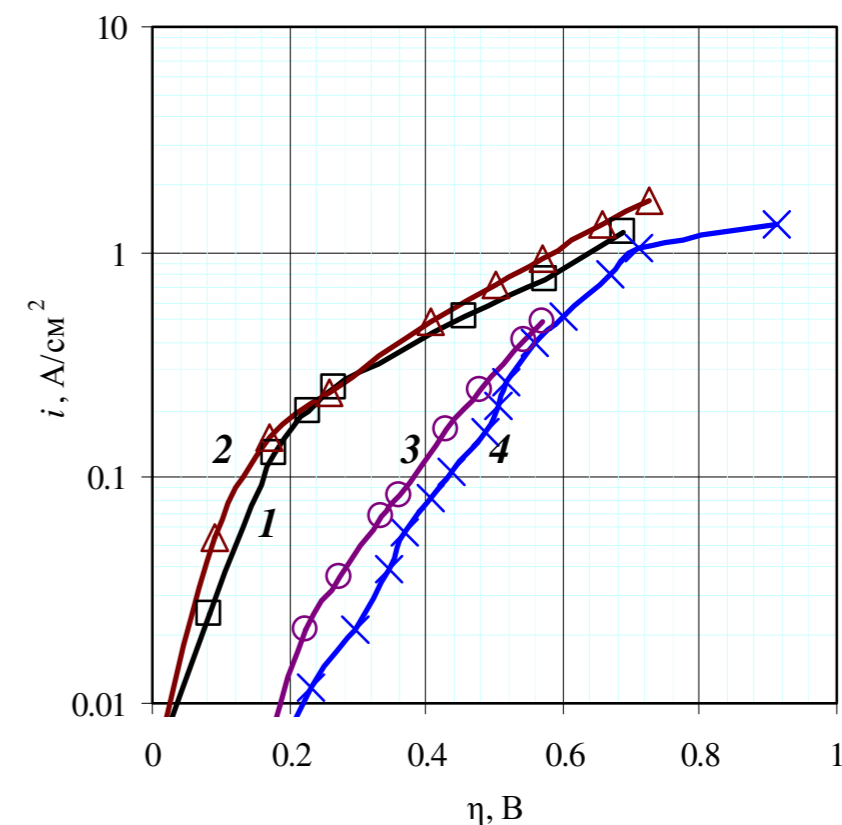


Рисунок 1. Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на разных анодных материалах (1, 2 - C/Sc₂O₃, 3 - стеклоуглерод, 4 - спектрально-чистый углерод) в расплавах KF-AlF₃ (кривая 1) и KF-AlF₃-(2 мас.%)Al₂O₃ (кривые 2-4) при 750 °С.

Электролизные испытания по получению сплава Al-Sc в расплаве KF-AlF₃ проводили с использованием оксидно-угольного анода и жидкометаллического алюминиевого катода. В ходе электролиза напряжение между анодом и катодом составляло 4.2-5.8 В. После электролиза полученный сплав анализировали методами ИСР и РФА, согласно которым содержание скандия в нем в виде α-Sc составило 0.32 мас. %.

Дальнейшая работа может заключаться в определении оптимального состава анода C-Sc₂O₃ и расплава, а также в определении влияния параметров электролиза на состав и структуру получаемых сплавов Al-Sc.

Анализы состава и структуры полученных сплавов выполнены с использованием оборудования и методик ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Список литературы

1. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P. et al. // Electrochimica Acta. 2014. V. 118. P. 58.
2. Скачков В.М., Яценко С.П. // Цветные металлы. 2014. №3. С. 22.
3. Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П., Рычков В.Н. // Патент РФ 2426807, приоритет от 17.09.2009.
4. Zaikov Yu., Tkacheva O., Suzdaltsev A. et al. // Adv. Mat. Research. 2015. V. 1088. P. 213.
5. Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю. и др. // Патент РФ 2599312, приоритет от 05.03.2015.
6. Манн В.Х., Пингин В.В., Виноградов Д.А. и др. // Заявка WO2016/171584A1, приоритет 27.10.2016.
7. Liu Q., Xie J., Zhu J., Guan Ch. // Light metals. 2012. P. 685.
8. Смирнов М.В. // Сборник трудов Института электрохимии УФАН СССР «Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов». 1961. Вып.2, С. 85, 91.
9. Ничков И.Ф., Распопин С.П. Патент РФ 2450373, приоритет 10.07.2008.
10. Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы. 2001.
11. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Электрохимия. 2012. Т.48. С. 1251.

УДК 544.654.2

ИЗВЛЕЧЕНИЕ Sc И Zr ИЗ ИХ ОКСИДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

А.В. Суздальцев¹, А.А. Филатов^{1,2}, М.Ю. Микрюков¹, А.Ю. Николаев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

*e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Благодаря уникальным физико-механическим свойствам сплавы Al-Zr и Al-Sc могут применяться в аэрокосмической отрасли, оборонно-промышленном комплексе, автомобилестроении, энергетике, электронике, передовых технологиях и прочих отраслях [1-3]. Существующие технологии получения сплавов и лигатур Al-Zr и Al-Sc подразумевают смешение чистых металлов [4-6], либо алюминотермическое восстановление соответствующих фторидных солей [7, 8] с использованием инертной атмосферы и солевых флюсов. Существенными недостатками технологий являются использование дорогих реагентов и накопление оксидов в солевом флюсе, что приводит к необходимости его частой замены или регенерации. Электролиз расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками оксидов Sc₂O₃ и ZrO₂ позволяет устранить эти недостатки [9, 10] и обеспечить комплексную переработку природных ресурсов и техногенных отходов, содержащих данные оксиды [11, 12]. Благодаря кажущейся простоте и экономической выгоде попытки реализации подобного способа осуществлялись ранее [8, 9], однако развития не получили.

В данной работе исследовано влияние электролиза расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками оксидов Sc₂O₃ и ZrO₂ на извлечение скандия и циркония в алюминий.

Для исследований были выбраны расплавы (таблице 1), используемые и предлагаемые для электролитического получения алюминия [13-17]. Приготовление расплавов осуществляли

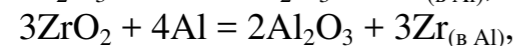
Таблица 1. Составы и свойства расплавов для исследований.

№	Состав расплава, мас. %			КО*	T _{ликв} , °С	Растворимость, мас. %		
	KF	NaF	AlF ₃			Al ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	ZrO ₂
1	49.0	10.0	51.0	1.5	790 [14]	6.75 при 800 °С [14]	5.8 при 800 °С [16]	1.2 при 800 °С [17]
2	47.4	-	52.6	1.3	575 [13]	5.5 при 750 °С [15]	4.8 при 750 °С [16]	1.27 при 750 °С [17]
3	-	42.9	57.1	1.5	770 [13]	2.9 при 800 °С [15]	>3.0 при 800 °С [16]	1.14 при 800 °С [17]
4	-	53.5	46.5	2.3	974 [13]	8.0 при 980 °С [13]	11.4 при 980 °С [9]	-

*КО = ([KF]+[NaF])/[AlF₃], мол/мол

Сплавы и лигатуры алюминия получали в реакторах из графита на воздухе. При электролизе использовали графитовый анод и жидкий катод из алюминия марки А0, который механически перемешивали графитовой мешалкой. По окончании синтеза расплавы сливали в графитовую изложницу, а полученные сплавы – в чугунную. Элементный состав полученных сплавов определяли химическим методом с применением оптического эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Структуру и распределение легирующего элемента в сплавах анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK) (SEM и EDX анализы). Для этого из образцов сплавов изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального станков (Struers, Denmark).

Ниже приведены некоторые результаты. На рисунке 1 приведено влияние содержания оксидов Sc_2O_3 и ZrO_2 в оксидно-фторидных расплавах на извлечение Sc и Zr в алюминий без электролиза. Видно, что в условиях алюминотермического синтеза извлечение Zr в алюминий выше, что связано с различием энергий Гиббса соответствующих суммарных реакций:



которые для 750 °C составляют 253.4 и 9.4 кДж/моль, соответственно [18].

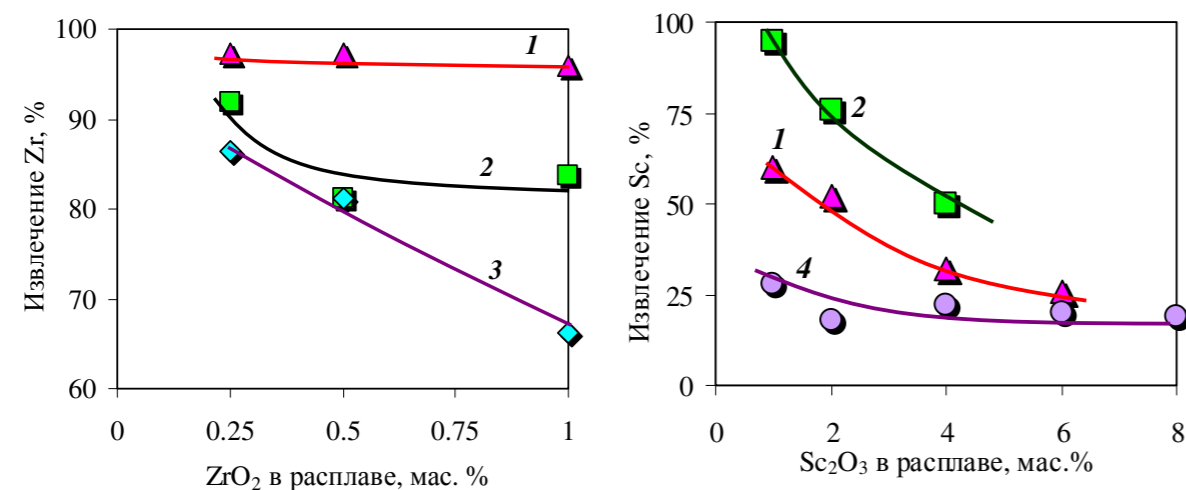


Рисунок 1. Извлечение Zr и Sc из оксидов при алюминотермическом синтезе сплавов Al-Zr и Al-Sc в расплавах 1-4 (Табл. 1). Время синтеза – 120 мин.

Электролиз оксидно-фторидных расплавов, содержащих оксиды Sc_2O_3 и ZrO_2 , приводит к повышению извлечения Sc и Zr в алюминий (рисунок 2). Причем в случае ZrO_2 это влияние более существенное. Это связано с тем, что величины напряжений разложения оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 близки, в то время как напряжение разложения Sc_2O_3 больше на 0.44-0.45 В [18]. Из полученных результатов была оценена доля алюминотермического восстановления оксидов

при электролизе. При катодной плотности тока 0.5-1.0 А/см² она составила 80-85% для Sc_2O_3 и 50-65% для ZrO_2 .

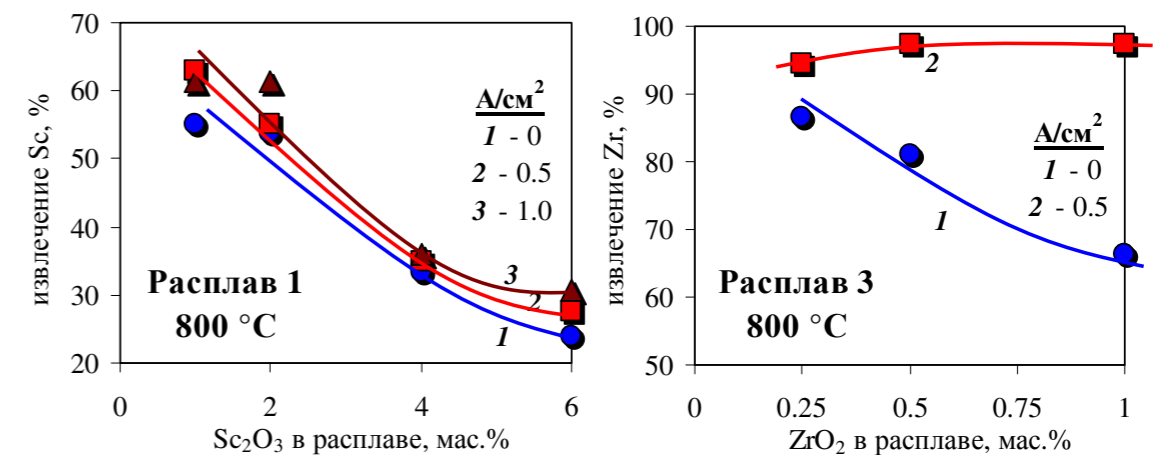


Рисунок 2. Влияние катодной плотности тока на извлечение Sc и Zr в алюминий при электролизе расплавов 1 и 3 (таблица 1). Время синтеза – 120 мин.

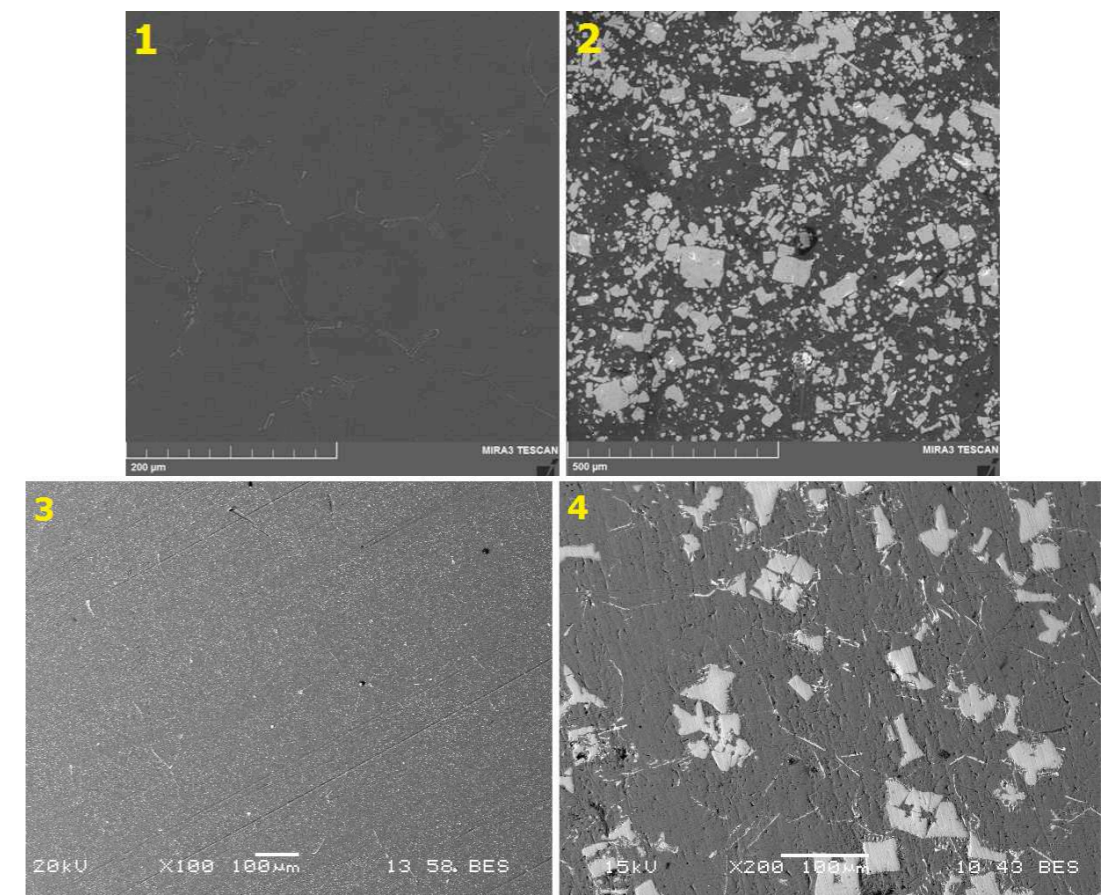


Рисунок 3. Микрофотографии сплавов и лигатур Al-Zr и Al-Sc, полученных в расплавах KF-NaF-AlF₃ с добавками ZrO_2 и Sc_2O_3 (мас. %): 1 – 0.65Zr; 2 – 15.5Zr; 3 – 1.1Sc; 4 – 9.1Sc.

Полученные в работе результаты были использованы при выборе параметров получения сплавов и лигатур Al-Sc и Al-Zr в условиях лабораторного электролиза расплавов KF-NaF-AlF₃ с добавками оксидов Sc₂O₃ и ZrO₂. На рисунке 3 приведены примеры микрофотографий сплавов и лигатур алюминия с разным содержанием Zr и Sc. В настоящее время продолжаются работы по оптимизации процессов получения сплавов и лигатур Al-Sc и Al-Zr.

Анализы состава и структуры полученных сплавов выполнены с использованием оборудования и методик ЦКП «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Список литературы

1. Royset J., Ryum N. Int. Materials Reviews. 2005. V. 50. P. 19.
2. Zakharov V.V. Metal Science and Heat Treatment. 2015. V. 57. P. 410.
3. Knipling K.E., Seidman D.N., Dunand D.C. Acta Materialia. 2011. V. 59. P. 943.
4. Горохов Д.С., Попонин Н.А., Кукушкин Ю.М., Казанцев В.П., Рычков В.Н. Патент РФ 2426807, приоритет от 17.09.2009.
5. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. Труды ВИАМ. 2015. №11. С. 2.
6. Елишина Л.А. Патент РФ 2515730, приоритет от 16.11.2012.
7. Скачков В.М., Яценко С.П. Цветные металлы. 2014. №3. С. 22.
8. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование магния и алюминия // М.: МИСИС. 2002.
9. Schwellinger P. Int. patent WO 2006/079353 A1, priority date 25.01.2005.
10. Zaikov Yu.P., Tkacheva O.Yu., Suzdaltsev A.V. et al. Advanced Materials Research. 2015. V. 1088. P. 213.
11. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. Экология и промышленность России. 2013. №6. С. 36.
12. Kalashnikov A.O., Konopleva N.G., Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu. Economic Geology. 2016. V. 111. P. 1529.
13. Cassayre L., Palau P., Chamelot P., Massot L. J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. P. 4549.
14. Apisarov A.P., Dedyukhin A E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Rus. J. Electrochemistry. 2010. V. 46. P. 633.
15. Robert E., Olsen J.E., Danek V., Tikhon E., Ostvold T., Gilbert B. J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 9447.
16. Tkacheva O., Redkin A., Kataev A., Rudenko A., Dedyukhin A., Zaikov Y. MATEC Web of Conferences. 2016. V. 67. P. 06044.
17. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. V.48.
18. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology, Academic Press, NY. – 1980.

УДК 544.63

СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ НА ОСНОВЕ $YBaCo_4O_{7+\delta}$: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ

А.П. Тарутин^{1,2}, Н.А. Данилов^{1,2}, Ю.Г. Лягаева¹, Е.Ю. Пикалова^{1,2}, Д.А. Медведев^{1,2*},
М.В. Патракеев³, А.К. Демин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: dmitrymedv@mail.com

В настоящее время твердооксидные топливные элементы на основе протонпроводящих электролитов (ТОТЭ-Н⁺) представляют серьезную конкуренцию традиционным ТОТЭ на основе кислородионных электролитов из-за возможности достижения высоких мощностных характеристик в среднетемпературной области функционирования [1]. С одной стороны, низкие температуры благоприятны как условия снижения взаимодействия между функциональными материалами, сохранения микроструктурных характеристик и, соответственно, увеличения срока службы устройств [2]; с другой стороны, в интервале низких температур омические и поляризационные сопротивления достигают достаточно высоких значений [3], что представляет серьезные трудности в области подбора подходящих функциональных материалов. Проблема высокого омического сопротивления может быть решена с помощью применения токсикопленочных технологий [4], тогда как снижение поляризационного сопротивления может быть реализовано через подбор электродных (особенно, катодных) материалов с высокими электрохимическими характеристиками при низких температурах [5].

Выбор подходящих катодных систем для ТОТЭ-Н⁺ затруднен из-за одновременного протекания двух процессов: электрохимического восстановления кислорода и образования паров воды. С этой точки зрения, поведение границы электролит/катод и электрохимической системы в целом могут также зависеть от факторов, зависящих от концентрации водяных паров в воздухе. Последние исследования показывают наличие протонного транспорта в некоторых электродных системах (например, двойных кобальтатах, АВСо₂О₅ [6]), который способствует повышению их электрохимической активности в контакте с протонными электролитами. Однако термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) двойных кобальтитов превышают ТКЛР электролитов в 1.5–3 раза, создавая определенные сложности в их совместном применении.

Семейство YBaCo₄O_{7+δ} (фаза “114”) обладает уникальной особенностью, связанной с чрезвычайно низкими для кобальтитов значениями ТКЛР, которые сопоставимы с ТКЛР кислородионных и протонпроводящих электролитов [7]. Наряду с этим, достаточная ионно-электронная проводимость и структурная

родственность с материалами $ABCo_2O_5$, способными поглощать воду, делает оксидные фазы “114” перспективными объектами для электрохимических устройств на основе протонных проводников. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны базовый оксид $YBaCo_4O_{7+\delta}$, а также его допированные аналоги ($YBaCo_{3.5}M_{0.5}O_{7+\delta}$, где $M = Zn, Fe$), для которых изучены структурные, термические и транспортные свойства с целью подбора оптимального катодного материала для практических приложений.

Материалы состава $YBaCo_4O_{7+\delta}$ (YBC), $YBaCo_{3.5}Zn_{0.5}O_{7+\delta}$ (YBCZ), $YBaCo_{3.5}Fe_{0.5}O_{7+\delta}$ (YBCF) были получены с помощью стандартного твердофазного метода синтеза. Для полученных материалов были исследованы различные физико-химические свойства, включая структурные особенности, в том числе при высоких температурах (РФА, рисунок 1), термическое расширение (дилатометрия, рисунок 2), электротранспортные свойства (импедансная спектроскопия, четырехзондовый метод измерения проводимости). Слоистый кобальтит, выбранный на основе проведенных исследований, был использован в качестве воздушного электрода в единичной ячейке ТОТЭ на основе протонного электролита $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Dy_{0.2}O_{3-\delta}$ (BCZD) с толщиной ~ 25 мкм. Эта ячейка была аттестована при $600\text{--}750$ °С (рисунок 3). В качестве окислителя использовали увлажненный (3 об.% H_2O) воздух, а топлива – увлажненный (3 об.% H_2O) водород.

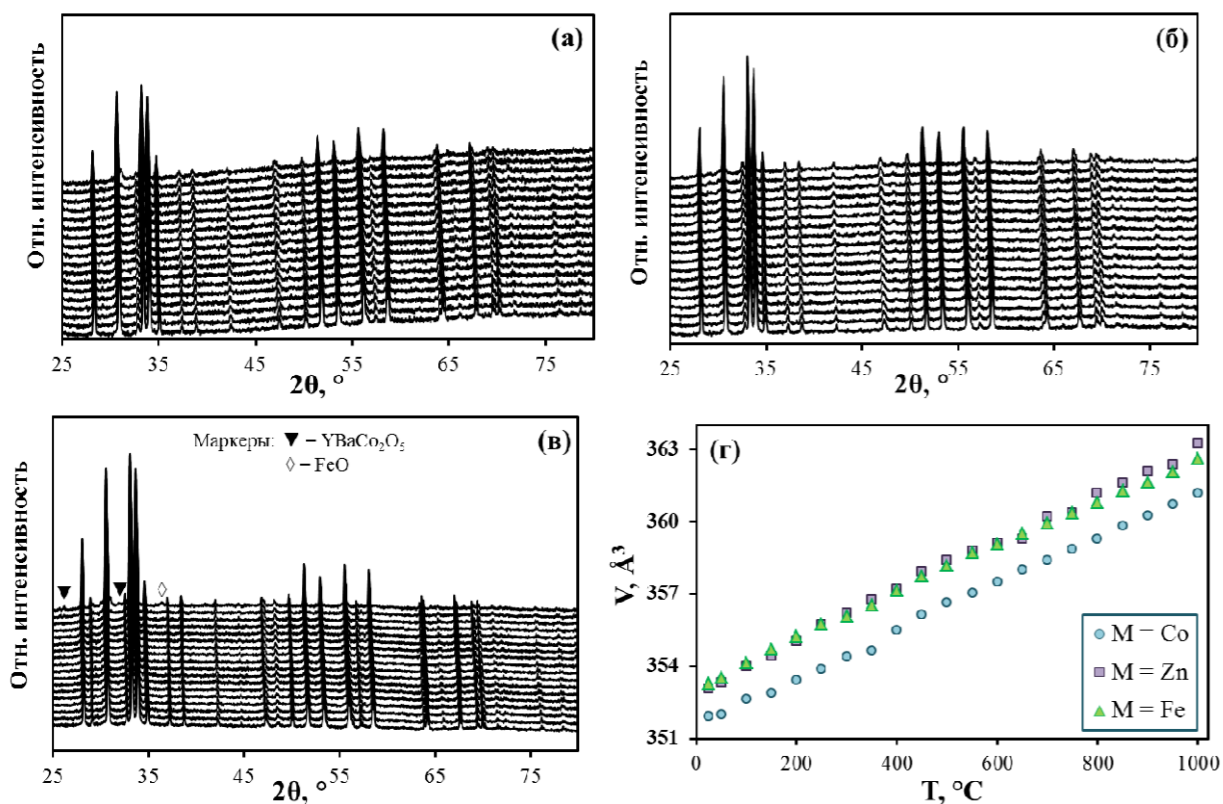


Рисунок 1. Высокотемпературный РФА для образцов состава $YBaCo_{3.5}M_{0.5}O_{7+\delta}$, $M = Co$ (а), Zn (б) и Fe (в). $T = 25, 50, 100\text{...}850$ °С; увеличение температуры – снизу-вверх. Температурное изменение объема элементарной ячейки материалов в режиме нагрева (г).

Сделаны заключения о перспективности применения материалов на основе $YBaCo_4O_{7+\delta}$, основываясь на анализе их индивидуальных свойств, а также их поведения в условиях реальной работы ТОТЭ-Н⁺ (рисунок 4).

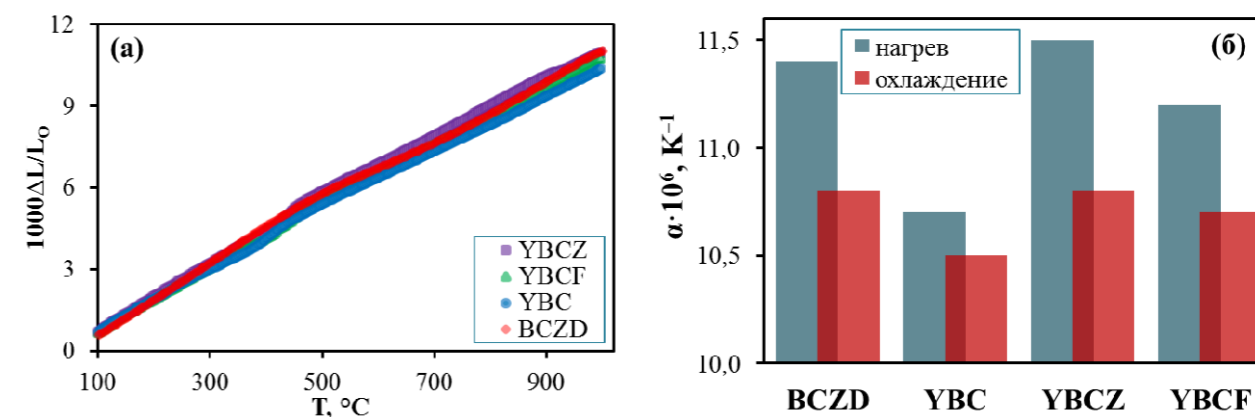


Рисунок 2. Дилатометрические кривые слоистых кобальтитов и протонпроводящего электролита (а) и средние значения ТКЛР (б)

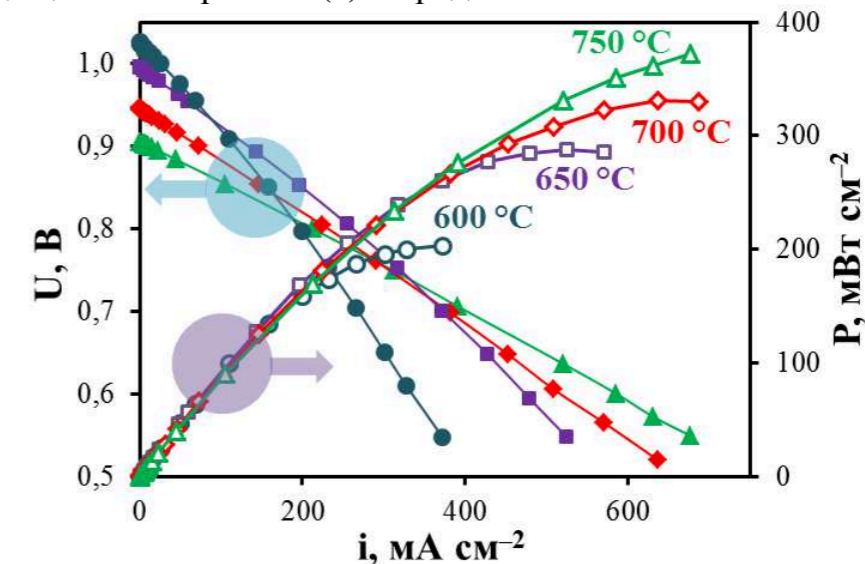


Рисунок 3. Вольт-амперные характеристики ячейки ТОТЭ на основе 25 мкм BCZD электролита и YBCZ воздушного электрода.

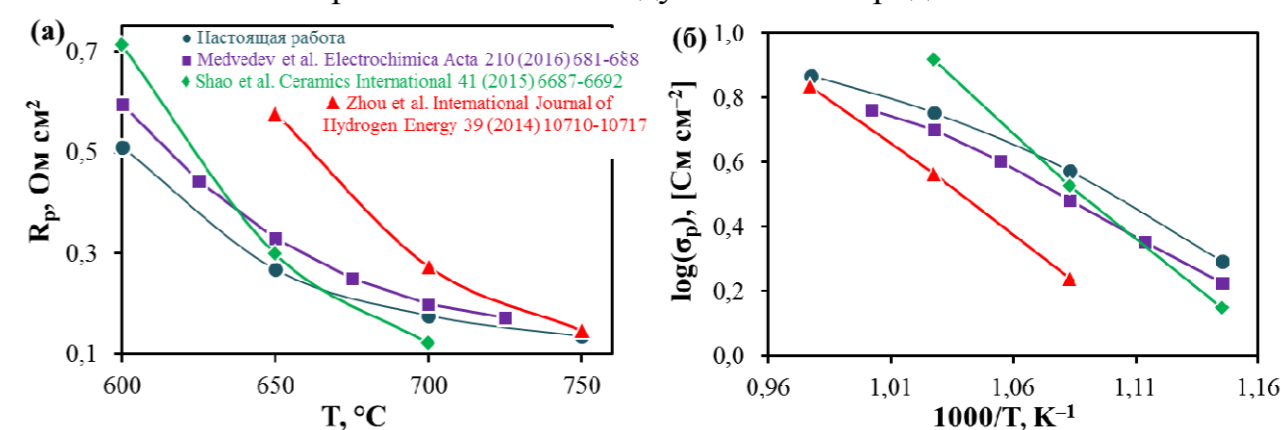


Рисунок 4. Температурные зависимости поляризационного сопротивления и поляризационной проводимости электрода на основе YBCZ в сравнении с подобными электродами, исследованными в литературе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 16-19-00104). Аналитическая часть исследований была проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.
2. Chen K., Jiang S.P. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163, № 11. P. F3070–F3083.
3. Gómez S.Y., Hotza D. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2016. V. 61. P. 155–174.
4. Gao Z., Mogni L.V., Miller E.C., Railsback J.G., Barnett S.A. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1602–1644.
5. Kan W.H., Samson A.J., Thangadurai V. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 17913–17932.
6. Strandbakke R., Cherepanov V.A., Zuev A.Yu., Tsvetkov D.S., Argirusis C., Sourkouni G., Prünte S., Norby T. // Solid State Ionics. 2015. V. 278. P. 120–132.
7. Kan W.H., Lai K.-Y., Huq A., Manthiram A. // J. Power Sources. 2016. V. 307. P. 454–461.

УДК 541.13

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ Ag⁺-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТЕРНАРНЫХ И КВАТЕРНАРНЫХ СЕРУ- И СЕЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Е.А. Тимофеева^{1*}, В.А. Блатов¹

¹Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению, Самарский Университет, Самара, Россия

*e-mail: eliztimofeeva@mail.ru

В последние годы все большее внимание привлекают новые твердотельные ионпроводящие материалы с высокой ионной проводимостью, которые называют суперионными проводниками или твердыми электролитами (ТЭЛ). Сейчас производство литиевых ТЭЛ сталкивается со значительным удорожанием этого щелочного металла, вызванным истощением его природных запасов. В этой связи актуальной задачей для современного материаловедения становится поиск альтернативных катион-проводящих ТЭЛ (к примеру, натрий-проводящих ТЭЛ [1]), которые впоследствии находят широкое применение в электронике, в создании электромобилей и электролетов, в разработке возобновляемых источников энергии, зелёной химии. В данной работе представлен поиск новых ТЭЛ среди серебро- и серу-, или селен-содержащих тройных и четверных соединений, которые могли бы стать одной из удачных замен литиевых ТЭЛ. Чистый сульфид серебра (I) уже применяется в качестве компонента ТЭЛ, полупроводниковых материалов [2]. Для Ag₃SI было найдено достаточно высокое значение проводимости [3], что делает поиск среди соединений данного состава весьма многообещающим.

В настоящей работе произведён анализ соединений состава Ag_aS(Se)_bX_cAg_dS(Se)_eZ_fY_g, где X, Y, Z – любой химический элемент, кроме водорода, дейтерия, кислорода, галогенов, щелочных и щелочно-земельных металлов. Данные соединения были отобраны из Базы Данных Неорганических Соединений (БДНС, версия 2016/1 [4]). В анализе не принимались во внимание соединения со смешанной заселенностью позиций атомов серебра, т.е. обладающие смешанной ионной проводимостью. Далее к отобранным соединениям был применен геометрико-топологический подход, основанный на методе разбиения Вороного [5] и дающий систему пустот и каналов, которая составляет карту миграции ионов. Данный подход базируется на таких понятиях как элементарная пустота, и элементарный канал. Элементарная пустота – область кристаллического пространства, центром которой является одна из вершин полиэдра Вороного (ПВ), а отрезок, соединяющий две элементарные пустоты, представляет собой элементарный канал, соответствующий одному из рёбер ПВ. Не все элементарные пустоты и каналы являются значимыми, т.е. доступными для миграции конкретного иона – в данном случае серебра. В связи с этим необходимо ввести параметры «значимости», которыми являются радиус элементарного канала (Rad) и радиус элементарной пустоты (R_{sd}) для данной группы соединений:

$$Rad > 0.23 \text{ нм};$$

Данное значение определяется по формуле:

$$Rad = \gamma; \times; (R_{Ag} + R_{S(Se)}),$$

где γ ; - коэффициент деформации, учитывающий возможную поляризацию (деформацию) ионов при прохождении их через канал, и для рассматриваемой группы соединений он принят равным 0.9;

R – радиусы по Слейтеру для атомов серебра, серы (селена). R_{sd} (радиус элементарной пустоты/сферического домена) > 0.16 нм; R_{sd} - радиус сферы, объём которой эквивалентен объёму пустоты, т.е. он соответствует радиусу атома, который может быть помещён в данную пустоту с учётом воздействия кристаллического поля. Нахождение указанных параметров осуществляется путём калибровки по уже известным ТЭЛ данного состава.

При помощи указанных критериев нами проведен отбор значимых элементарных пустот и значимых элементарных каналов, формирующих определённую карту миграции (1D-, 2D- либо 3D-), наличие которой является теоретическим подтверждением ионной проводимости соединения. Определение размерностей карт миграции проводилось при помощи программы ADS, являющейся частью пакета ToposPro [6].

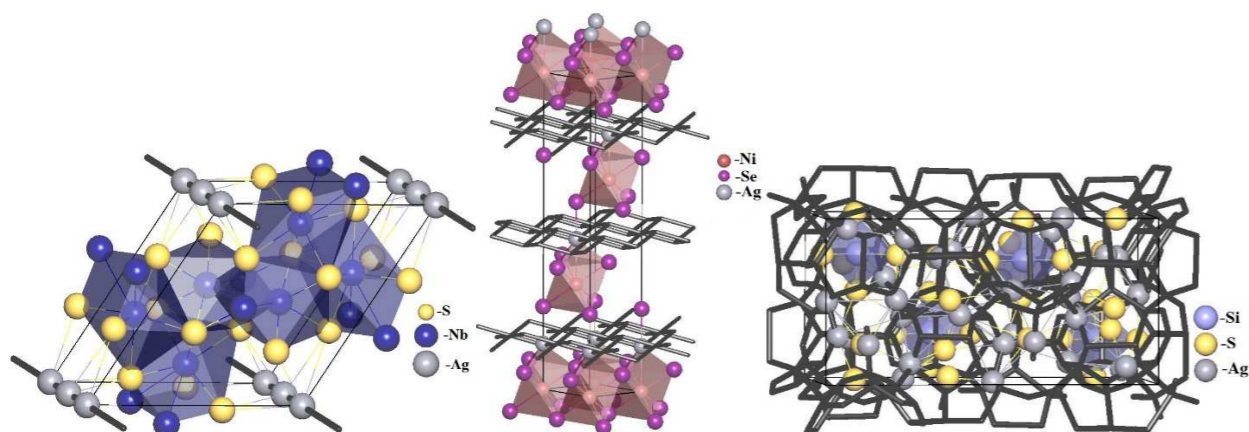


Рисунок 1. 1D путь миграции в структуре $AgNb_3S_4$ (в виде цепочек), 2D путь миграции в структуре $AgNiSe_2$ (в виде слоёв), 3D путь миграции в структуре Ag_8Si_6 (в виде каркаса), соответственно.

В результате проведенного анализа выявлено 184 соединения, геометрия которых допускает свободную миграцию катионов серебра. Из них 154 соединения являются уже известными ТЭЛ, в то время как 23 серу- и 7 селен-содержащих соединений могут служить основой для синтеза новых перспективных серебропроводящих ТЭЛ.

Список литературы

1. de Klerk, Niek J.J., Marnix Wagemaker // *Chemistry of Materials*. 2016. V. 28.9. P. 3122-3130.
2. Reuter B., Pickardt J., Hardel K. // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1967. V. 56. P. 309-313.

3. Takahashi T., Yamamoto O. // *Denki Kagaku, (Tokyo)*. 1964. V. 32. P. 610-615.
4. Belsky A., Hellenbrandt M., Karen V. L., Luksch P. // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2002. V. 58.3. P. 364-369.
5. Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Anurova N. A., Ivanov-Schits A. K., Dem'yanets L. N. // *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 2006. V. 62.6. P. 1010-1018.
6. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Proserpio D. M. // *Crystal Growth & Design*. 2014. V. 14.7. P. 3576-3586.
7. Anurova N. A., Blatov V. A., Ilyushin G. D., Blatova O. A., Ivanov-Schitz A. K., Dem'yanets L. N. // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179.39. P. 2248-2254.

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ZrO_2 - Y_2O_3 МЕТОДОМ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ

С.М. Титова*, Н.В. Обабков, И.Ф. Закиров, А.Ф. Закирова, А.В. Шак

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: s.m.titova@urfu.ru

Развитие передовых отраслей промышленности, таких как, авиа- и ракетостроение, атомная энергетика, радиоэлектроника ставит необходимость создания новых материалов, обладающих рядом уникальных свойств [1]. Особые условия предъявляются к керамическим материалам, работающим в условиях механических и термических воздействий. При работе в условиях высоких температур для обеспечения теплозащитных свойств и необходимой термической стойкости применяются оксидные материалы с повышенной пористостью. Повышение прочностных свойств таких материалов может быть достигнуто армированием волокнами. Для керамики, работающей при высоких температурах в окислительных средах, наиболее эффективно использование оксидных волокон.

В данной работе предложен метод синтеза дискретных волокон ZrO_2 – Y_2O_3 посредством пропитки древесины раствором нитрата циркония с добавлением нитрата иттрия. Для исследования выбраны образцы березы, так как древесина лиственных пород имеет трубчатую структуру [2]. Брусочки древесины размером $15 \times 10 \times 5$ мм сушили при температуре 80°C в течение 2 часов и помещали в раствор с суммарной концентрацией циркония и иттрия 400 г/дм^3 (в пересчете на оксиды). В качестве связующего использовали 10 % водный раствор поливинилового спирта. Для интенсификации пропитки образцы вакуумировали в течение 40 минут. Общее время выдержки брусочков в растворе составило 24 часа. Пропитанные образцы затем извлекали из раствора, сушили при температуре 80°C , обжигали в муфельной печи при температуре 1400°C .

Метод позволяет синтезировать волокна диаметром 10-50 мкм длиной до 300 мкм. Внешний вид дискретных волокон, полученный при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA, представлен на рисунке 1.

Синтезированные волокна использовали в качестве армирующего материала оксидной керамики ZrO_2 – 7 масс.% Y_2O_3 . Образцы изготавливали методом шликерного литья. Порошок оксидов для шликера получали прямым осаждением 25 % водным раствором аммиака из раствора оксинитрата циркония с добавлением нитрата иттрия в требуемом соотношении, с последующей сушкой при 120°C и обжигом при температуре 1000°C . Синтезированный порошок дополнительно измельчали в шаровой мельнице в течение 50 ч. В отделенный от шаров шликер вводили исследуемые волокна в количестве 10 % от массы сухого порошка, перемешивали и сушили шкафу при

120°C . Далее в высушенный порошок с волокнами вводили пластификатор (раствор парафина в бензине). После удаления растворителя в процессе сушки смесь порошка и волокон подвергали прессованию. Полученные образцы в форме таблеток спекали при 1200°C под вакуумом в течение 1 часа. Потеря массы образцов после спекания составила 8,43 %, усадка их по диаметру и высоте составили соответственно 13,15 % и 13,33 %.

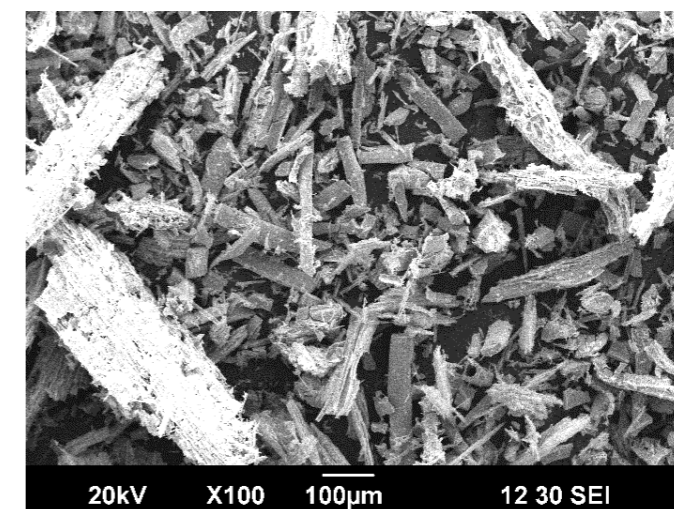


Рисунок 1. Керамические волокна ZrO_2 – Y_2O_3

Были проведены исследования прочности армированных материалов на изгиб. Предел прочности на изгиб составил 25,4 МПа. Образцы армированной волокнами керамики подвергали также испытанию на термоциклирование. Режим термоциклирования: нагрев до 1000°C – охлаждение в воде. После 10 термоциклов предел прочности образцов составил 1,1 МПа.

В результате исследования микроструктуры образцов композитов было установлено, что после их синтеза в структуре наблюдается большое количество мелких пор (рисунок 2а). После термоциклирования количество мелких пор заметно снижается, вероятно, за счет процессов коалесценции и запекания (рисунок 2б).

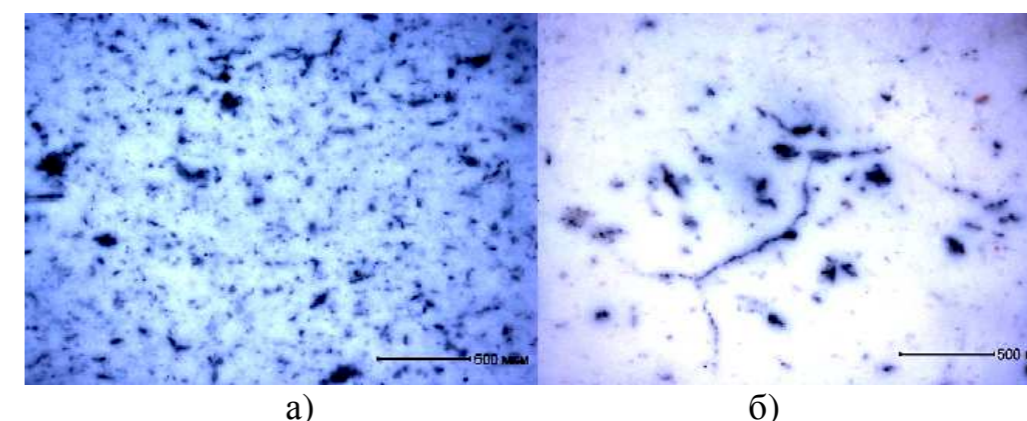


Рисунок 2. Микроструктура образца, с использованием керамического волокна полученного: а) – без термоциклирования; б) – после термоциклирования.

Визуально также наблюдается образование и рост микротрещин в процессе термоциклирования. Причем большая часть образовавшихся трещин не выходит на поверхность материала, а также тормозятся на керамических волокнах тем самым достигается повышенная термическая стойкость керамики.

В результате проведенных исследований установлено, что методом пропитки древесины раствором солей, например, оксинитрата циркония и нитрата иттрия могут быть синтезированы керамические дискретные волокна $ZrO_2 - Y_2O_3$ диаметром 10-50 мкм, длиной до 300 мкм, которые могут быть использованы в качестве армирующих элементов оксидной керамики.

Список литературы

1. Рутман Д.С. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония. М.: Металлургия, 1985.
- Бурмистрова О.Н. Макроскопическое и микроскопическое строение древесины: методические указания. Ухта: УГТУ, 2013.

УДК 541.13

ЛЕГКОПЛАВКИЕ РАСПЛАВЛЕННЫЕ СМЕСИ НАТРИЕВОГО И КАЛИЕВОГО КРИОЛИТОВ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

О.Ю. Ткачева

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: o.tkacheva@ihete.uran.ru

Строение: Во второй половине XX в. в литературе развернулась дискуссия по вопросу диссоциации аниона AlF_6^{3-} в расплаве натриевого криолита, а именно, проходит она в одну ступень с образованием AlF_4^- и F^- или в две ступени, через стадию образования более устойчивого в расплаве AlF_5^{2-} . Раман-спектроскопические исследования натриевого, калиевого и литиевого криолитов, а также их растворов в эвтектике FLiNaK показали, что повышение температуры смещает равновесие в сторону диссоциации иона AlF_6^{3-} с образованием AlF_5^{2-} и AlF_4^- , кроме того, более сильное взаимодействие между катионом и анионом происходит в последовательности $Li^+ > Na^+ > K^+$ в соответствии с уменьшением значений их ионных потенциалов. Это дает возможность прогнозировать тенденции изменения свойств фторидных расплавов с различными катионами и их смесей, при замене одних катионов на другие. Так как понижение температуры повышает вероятность существования в криолитовых расплавах анионов AlF_6^{3-} , а понижение криолитового отношения (КО) способствует появлению в расплаве преимущественно анионов AlF_4^- . Следовательно, легкоплавкие расплавленные смеси MF- AlF_3 (M=K, Na, Li) с КО=1.3-1.5 при температурах 700-800 °С состоят, в основном, из анионов AlF_4^- , а также AlF_6^{3-} и катионов щелочных металлов.

При растворении оксидов (Al_2O_3 , Sc_2O_3 , V_2O_5 и др.) в криолитовых расплавах происходит образование оксидно-фторидных комплексов, что значительно усложняет структуру электролита и, как следствие, приводит к резкому изменению его физико-химических свойств.

Свойства: При выборе состава криолитовых смесей KF-NaF- AlF_3 для технологических целей сведения о температуре ликвидуса ($T_{лик}$) являются наиболее важными. Для оценки $T_{лик}$ системы NaF-KF- AlF_3 в концентрационном интервале $N_{KF}/(N_{KF}+N_{NaF})$ от 0.3 до 1 при КО=1,3-1,7 было выведено регрессионное уравнение:

$$T_{лик} = 2582.85 - 2488.7 \cdot КО + 211 \cdot N - 655.9 \cdot N^2 + 868.9 \cdot КО^2 + 420.97 \cdot КО \cdot N \pm 12 \quad (1),$$

где T - температура, K; $N = N_{KF}/(N_{KF} + N_{NaF})$; $КО = (N_{KF} + N_{NaF})/N_{AlF_3}$.

Увеличение температуры и КО приводят к повышению растворимости оксидов во всех криолитовых расплавах. В ряду KF- AlF_3 , NaF- AlF_3 , LiF- AlF_3 растворимость оксидов уменьшается вследствие более сильного поляризующего действия катиона на комплексные анионы AlF_4^- криолитового расплава, обладающего более высоким ионным потенциалом ($\mu(Li^+) > \mu(Na^+) > \mu(K^+)$), что затрудняет процесс растворения оксида и образования еще более сложных кислородсодержащих комплексных анионов.

Полученные экспериментальные данные по растворимости Al_2O_3 в расплавах KF-NaF-AlF_3 с $\text{KO}=1.3-1.5$ могут быть описаны общим уравнением:

$$S = -19.367 + 3.385 \cdot \text{KO} + 0.015 \cdot T + 3.494 \cdot N \pm 0.22 \quad (2).$$

Здесь S – растворимость Al_2O_3 , мол.%. Уравнение действительно в температурном интервале от 800°C до температуры ликвидуса.

Электропроводность (κ) расплавленных солей является важным физико-химическим свойством, как с теоретической, так и с практической точки зрения. Фундаментальные исследования электропроводности наряду с изучением других физико-химических свойств могут дать существенную информацию о структуре расплавленных солей. Кроме того, электропроводность влияет на технологические аспекты производства: определяя тепловой баланс ванны, косвенно влияет на выход по току и общие энергозатраты электрохимических процессов.

Увеличение KO , температуры, замена катионов K^+ в расплаве KF-AlF_3 на катионы Na^+ приводит к заметному росту электропроводности. Зависимость электропроводности калийсодержащих криолитовых смесей KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 с низким KO от концентрации растворенного Al_2O_3 не линейная: добавки Al_2O_3 в количестве 1.5-2.0 мас.% уменьшают электропроводность более резко, чем последующие. С уменьшением температуры числа переноса анионов увеличиваются, и в электролитах $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах $700-800^\circ\text{C}$ вклад анионных группировок в электропроводность уже настолько большой, что изменение их структуры отражается на зависимости электропроводности от состава.

Закономерности изменения электропроводности смесей натрий-калиевых криолитовых расплавов в широком концентрационном ($\text{KO}=1.3-3.0$) и температурном интервалах ($700-1000^\circ\text{C}$) описываются общим уравнением:

$$\ln \kappa = 2.24 - 0.029 \cdot N_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 0.00296 \cdot N_{\text{NaF}} + 0.319 \cdot \text{KO} - 2624.4/T \pm 0.012 \quad (3),$$

где κ – электропроводность, $\text{Cm} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 10^{-2}$; $N_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, N_{NaF} – концентрации, мол.%.

Применение. На основании проведенных исследований физико-химических свойств расплавленных криолитов можно заключить, что расплавленные соли на основе калиевого криолита (KF-NaF-AlF_3) с KO 1.3-1.5 могут использоваться в качестве солевых флюсов. Кроме протекторной функции такие флюсы обладают более эффективной рафинирующей способностью по сравнению с известными хлоридно-фторидными флюсами вследствие хорошей растворимости в них оксида алюминия; низкой температуры плавления, что способствует повышению текучести флюса и усилению его протекторной функции, при этом возможно уменьшение толщины слоя расплавленного флюса над сплавом, который затрудняет передачу тепла из-за накапливающегося в расплавленной соли шлака (оксида алюминия), являющегося хорошим теплоизолятором.

С другой стороны, величины растворимости оксидов в легкоплавких системах KF-AlF_3 и KF-NaF-AlF_3 позволяют рекомендовать их для использования в качестве электролита-растворителя при низкотемпературном электролитическом получении алюминия и его сплавов.

УДК 546.02

ПОИСК СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ МАЙЕНИТА

А.С. Толкачева^{1,2*}, С.Н. Шкерин¹, Я.В. Храмов²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ, им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mail-content@mail.ru

Оксидные материалы с кубической структурой типа флюорита, шпинели и перовскита широко изучены, так как имеют относительно простые решетки с небольшим базисом. Перспективно исследовать высокодефектные объекты, например, оксиды со сложной структурой, так как они предполагают обширное поле для практического применения. Структура алюмината кальция, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, известна долгое время (рисунок 1), она имеет кубическую кристаллическую решетку группы симметрии $I\bar{4}3d$ [1], очень большой и сложный базис, консенсуса по которому к настоящему времени нет. Материал интересен такими свойствами как: кислород ионная проводимость на воздухе и высокая электронная проводимость в состоянии электрида [2], эмиссия атомарного кислорода, наличие устойчивых пероксидных анионов, люминесцентные свойства. К настоящему моменту уже сложилось понимание, что они обусловлены особенностью электронной структуры этого материала, вызванной наличием в кристаллической решетке алюмината обособленных полых структурных элементов, называемых кэйджами. Алюминат кальция – не единственный известный материал с кэйджевой структурой. Разными авторами были показаны соединения с аналогичным строением, но другого химического состава, например:

- Семейство соединений молибдатов цинка и цезия, например, $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ [3-4] (рисунок 2).
- Ванадат кальция сложного состава $\text{Ca}_5\text{Mg}_3\text{ZnV}_6\text{O}_{24}$ [5].
- Боросиликаты щелочноземельных металлов, например, замещенный бором лейцит KBSi_2O_6 и борополлуцит $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{BSi}_2\text{O}_6$ (рисунок 3) [6].
- Силикаты висмута $\text{Bi}(\text{SiO}_4)_3$, природный минерал эвлитин [7].
- Фосфаты $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$.
- Литиевый цирконат $\text{Li}_{6.43}\text{Ga}_{0.52}\text{La}_{2.67}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [8].

Алюминат кальция и цинка $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ (рисунок 4) и $\text{Ca}_6\text{Al}_4\text{Zn}_3\text{O}_{15}$ [9-11].

Не все перечисленные соединения обладают кэйджевой структурой, например, $\text{Bi}(\text{SiO}_4)_3$ не обладает. Молибдаты и фосфаты неустойчивы при повышенных температурах, поэтому не представляют интереса для задач высокотемпературной электрохимии. Однако некоторые из них обладают достойными отдельного внимания особенностями структуры и свойствами. Соединения типа $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ описываемые группой симметрии $F23$, имеют структурные полости, в связи с чем Антипов Е.В. назвал такие материалы «фуллереноидами» [11], рисунок 4. В структуре этих соединений существуют несвязанные единичные кэйджи, в отличие от майенита, представляющего

систему взаимосвязанных кэйджей, то есть концентрация этих структурных элементов в майените достигает максимума. Одной из интересных особенностей оксованадатов $\text{Ca}_5\text{Me}_4\text{V}_6\text{O}_{24}$ является додекаэдрическое окружение кальция (КЧ=8), в то время как для майенита известна только октаэдрическая координация кальция. Другая особенность таких ванадатов – наличие каналов и неполная занятость позиций по кальциевой подрешетке [5]. Для боросиликатов щелочных металлов показан фазовый переход $I\bar{4}3d \Rightarrow Ia\bar{3}d$ при нагревании [6], связанный с изменением локальной симметрии в подрешетке кислорода. Модифицированный до симметрии цирконат лития $I\bar{4}3d$ обладает повышенной устойчивостью к металлическому расплаву. Задача поиска новых соединений является актуальной задачей, направленной на расширение как фундаментальных знаний в области кристаллохимии, так и на развитие прикладного аспекта высокотемпературной электрохимии. Целью работы был синтез материалов из тройных систем $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MeO}$, где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$, и оценка влияния состава на изменение структуры и свойств полученных соединений.

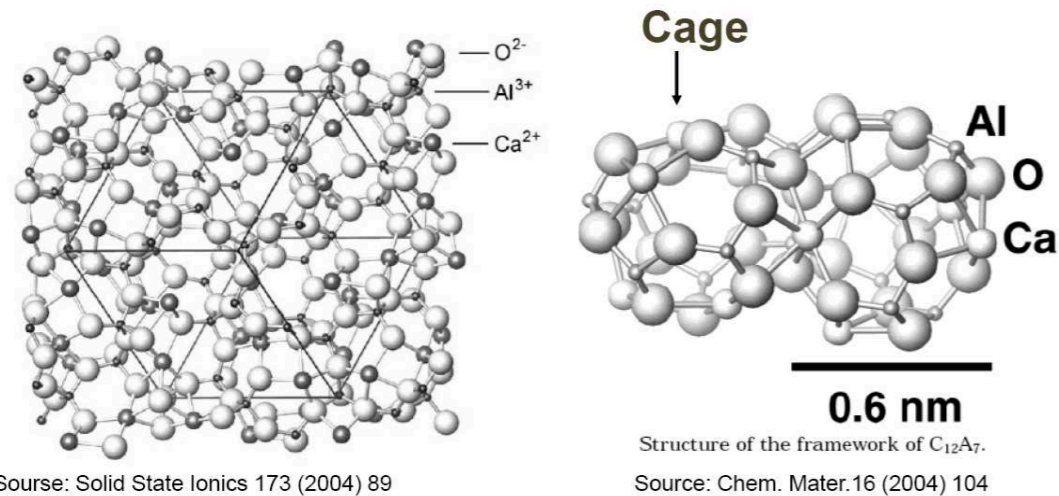


Рисунок 1. Структура алюмината кальция $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.



Рисунок 2. Структура $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ в сравнении с майенитом.

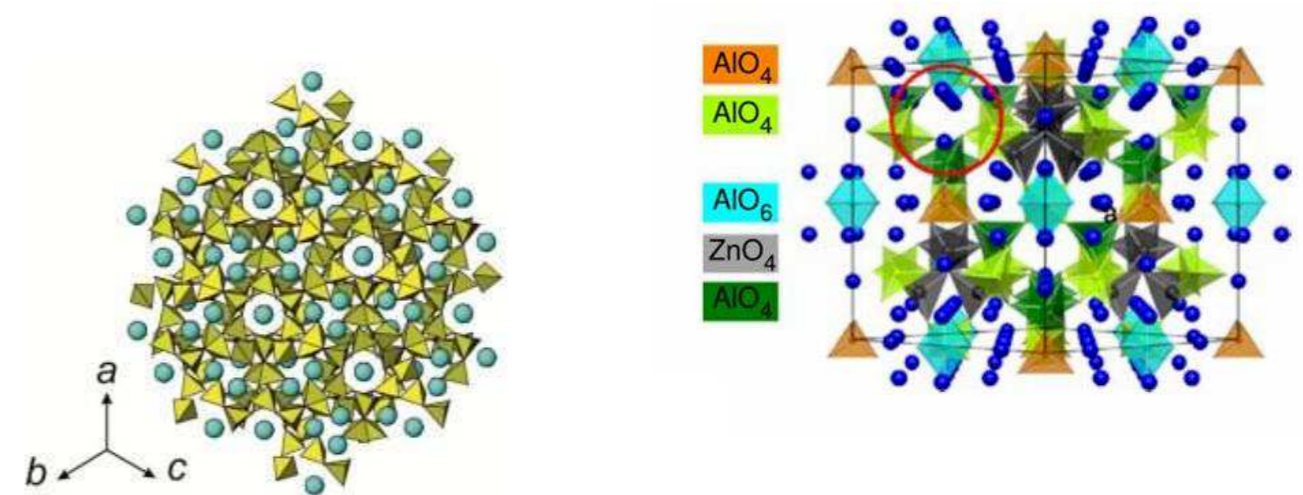


Рисунок 3. Структура KBSi_2O_6 пространственная группа $I\bar{4}3d$ [6].

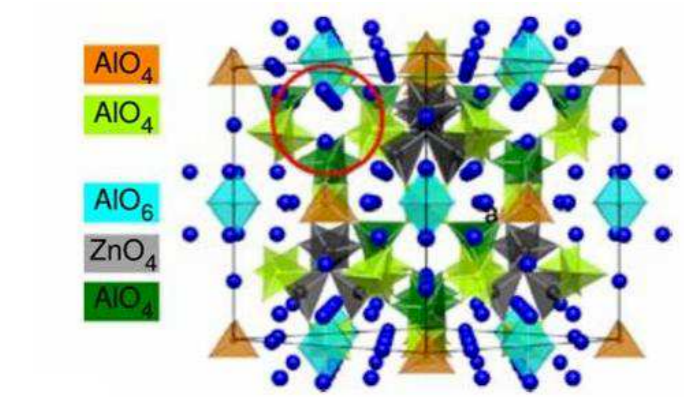


Рисунок 4. Структура $\text{Ca}_{14}\text{Al}_{10}\text{Zn}_6\text{O}_{35}$ с пространственной группой $F23$ [11].

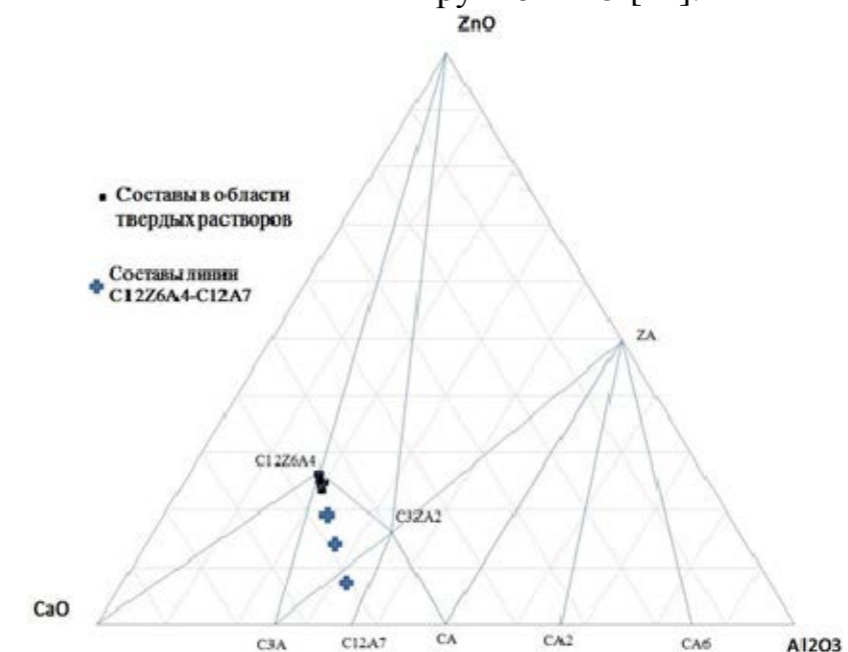


Рисунок 5. Точки исследованных составов на тройной диаграмме $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ и область твердых растворов $\text{Ca}_{12}\text{Zn}_{5+x}\text{Al}_{9-y}\text{O}_{32\pm\delta}$.

Образцы были синтезированы методом сжигания нитратов с изотермической выдержкой при температуре 1100°C в течение 48 ч. Рентгенограммы порошковых образцов записаны с использованием дифрактометра Rigaku DMAX-2200/PC в $\text{Cu } K\alpha$ -излучении в диапазоне углов $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$. Установлено что $\text{Ca}_6\text{Zn}_3\text{Al}_4\text{O}_{15}$ и $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$, описанные ранее в литературе как самостоятельные соединения в диаграмме состояния $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$, являются членами ряда твердых растворов $\text{Ca}_{12}\text{Zn}_{5+x}\text{Al}_{9-y}\text{O}_{32\pm\delta}$, где $x=0.14\div 1$, $y=0.43\div 1$. Проводимость измеряли в осушенной цеолитами атмосфере, в диапазоне температур $800-1000^\circ\text{C}$ с выдержкой при каждой температуре (шаг 20°C) 24 часа для уравнивания системы. Для измерения электропроводности двухзондовым методом использовали импедансометр

PARSTAT 2273. Частотный диапазон измерений находился в интервале от 100 мГц до 1 МГц при амплитуде переменного напряжения 30 мВ.

Электропроводность соединения $\text{Ca}_{14}\text{Zn}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{35}$ была определена впервые. Обнаружен гистерезис хода кривой охлаждения и нагревания. При температуре 1000 °С проводимость составила порядка 10^{-5} См/см. Электропроводность допированного магнием алюмината кальция при тех же условиях составила порядка 10^{-2} См/см.

Работа проведена при использовании оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №17-03-01280а.

Список литературы

1. *Büssem W., Eitel A. Z.* // Kristallogr. 1936. V. 95. P. 175–188.
2. *Sung Wng Kim* // Nano Lett. 2007. V. 7. № 5. P. 1138–1143.
3. *Солодовников С.Ф. и др.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 618–622.
4. *Mueller M., et all* // Acta Crystallogr. Sect. C. 1987. V. 43. P. 184–186.
5. *Müller-Buschbaum Hk., von Postel M.* // Z. anorg. allg. Chem. 1992. V. 615. P. 101–103.
6. *Krzyszhanovskaya M.G.* // Cryst. Res. Technol. 2006. V. 41. № 3. P. 285 – 292.
7. *El Hassan Arbib* // Materials Research Bulletin. 2000. V.35. P. 761–773.
8. *Robben L., et all* // Acta Cryst. 2016. E72. P. 287–289.
9. *Bolio-Arceo H., Glasser F.P.* // Advances in Cement Research. 1998. V10. №1. P. 25–32.
10. *Barbanyagre V.D. et all* // Powder Diffraction. 1997. V. 12. № 1. P. 22–26.
Istomin S.Ya., Antipov E.V. et all // Journal of Solid State Chemistry. 2002. P. 167–196.

УДК 541.135.3

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИТТРИЯ ИЗ РАСПЛАВА NaCl-KCl-YCl_3 НА НИКЕЛЕВУЮ ПОДЛОЖКУ

И.В. Толстобров*, О.В. Елькин, А.Н. Бушуев, Д.А. Козулин, Д.А. Кондратьев
Вятский государственный университет, Киров, Россия

*e-mail: usr08669@vyatsu.ru

В качестве рафинирующего, модифицирующего и микролегирующего воздействия на чистые металлы и сплавы широкое применение нашли иттрий, скандий и редкоземельные металлы (РЗМ). К наиболее важным эффектам введения РЗМ в металлы относится: взаимодействие с газовыми и вредными примесями, приводящие к очистке матрицы и границ зерен; улучшение пластических характеристик, повышение температуры рекристаллизации и уменьшение размера зерна, увеличение степени дисперсности кристаллизующихся фаз; повышение стойкости по отношению к коррозионному воздействию [1]. Одним из перспективных способов получения иттрия и его соединений является метод электрохимического синтеза из расплавов солей. Для управления процессом синтеза соединений иттрия нужны надежные сведения о механизме электровосстановления ионов иттрия.

Процессы электровосстановления ионов иттрия и РЗМ на никель исследовались различными авторами: было изучено формирование интерметаллических соединений тербия [2], диспрозия [3]; электрохимический способ получения соединений иттрия с никелем, алюминием, бором исследовались в работах [4-6], электроосаждение иттрия, гадолиния и иттербия в низкотемпературных ионных жидкостях изучали в работе [7] при температуре 373 К. Однако, получение интерметаллических соединений иттрий-никель потенциостатическим способом в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия не проводилось.

Целью данной работы являлось исследование процессов катодного восстановления ионов иттрия на никелевой подложке в расплаве NaCl-KCl-YCl_3 .

Экспериментальная часть

Для приготовления растворителя хлориды натрия и калия квалификаций ХЧ предварительно сушили под вакуумом с подъемом температуры до 900 К, а затем сплавляли в кварцевой ячейке в пропорциях, соответствующих эквимольному составу. Трихлорид иттрия квалификации ХЧ обезвоживали тетрагидридом углерода по известной методике [8].

Предварительно подготовленный фоновый электролит расплавляли при динамическом вакуумировании, по достижении рабочей температуры в среде очищенного аргона с помощью сбрасывателя вносили в расплав предварительно взвешенную порцию трихлорида иттрия. Концентрацию трихлорида иттрия определяли после опыта комплексонометрическим титрованием «трилоном Б» [9].

Исследование проводилось в эквимольной расплавленной смеси NaCl–KCl с добавкой 5% масс. трихлорида иттрия при температурах 1023 К и 1073 К методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза. Интервал скоростей развертки потенциала составлял 50–250 мВ/с.

В качестве рабочего электрода применяли никелевую проволоку диаметром 2 мм.; электродом сравнения являлся серебряный электрод [10], представляющий собой серебряную проволоку, запаянную в кварцевую капсулу с отверстием, забитым асбестом. Серебряная проволока погружена в фоновый расплав NaCl–KCl с добавлением 5 мол. % AgCl. Вспомогательный электрод и тигель для расплава изготовлены из стеклоуглерода марки «СУ-2000».

Процессы, протекающие в расплаве при электровосстановлении ионов иттрия, изучали с использованием потенциостата–гальваностата Р–150I (Elins). Анализ образцов, полученных электролизом, осуществлялся модулем рентгеновской дифрактометрии XRD-7000S (Shimadzu). Микрофотографии шлифов полученных образцов были выполнены с применением сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-6510 LV.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлена типичная циклическая вольтамперограмма, снятая на никелевом электроде.

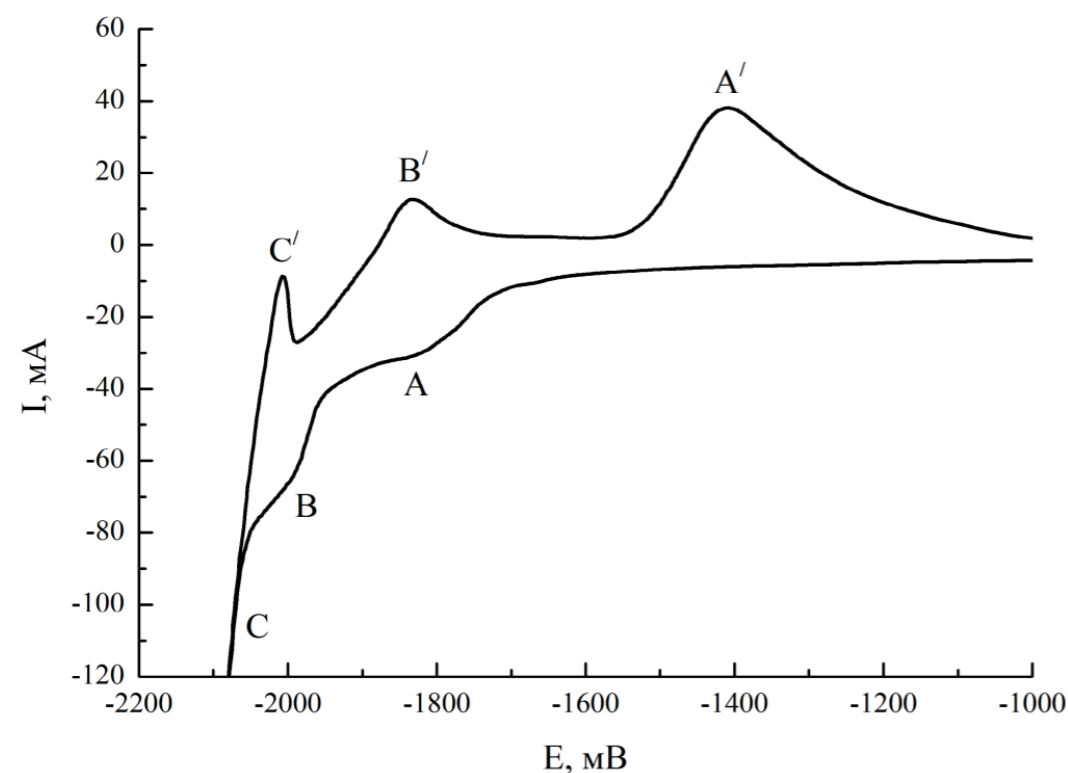


Рисунок 1. Вольтамперограмма расплава NaCl–KCl+5% масс. YCl₃, T=1023 К, скорость развертки 50 мВ/с, серебряный электрод сравнения, площадь катода 0,66 см².

Как видно из рисунка 1, на никелевом электроде фиксируются катодные пики тока А и В, соответствующие процессам сплавообразования, как было показано в работе [4], а также пик выделения щелочного металла С.

Основываясь на данных циклической вольтамперометрии, проводили потенциостатический электролиз при потенциалах пиков тока, указанные в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) полученных образцов приведены в таблице, из которых видно, что на пике тока А формируется фаза Ni₅Y, а со смещением значения потенциала электролиза в отрицательную сторону наблюдается появление еще и фазы Ni₂Y. Состав формирующихся покрытий подтверждает сканирующая электронная микроскопия шлифов, пример микрофотографии представлен на рисунке 2. Аналогичные зависимости были получены авторами работы [4].

Таблица. Данные анализа образцов никель-итрий

T, К	потенциал электролиза, мВ	продолжительность опыта, ч	состав фазы согласно РФА
1073	-1900	1	Ni ₂ Y, Ni ₅ Y
1073	-1900	2	Ni ₂ Y, Ni ₅ Y
1073	-1750	1	Ni ₅ Y
1073	-1750	2	Ni ₅ Y
1023	-2000	1	Ni ₂ Y, Ni ₅ Y
1023	-2000	2	Ni ₂ Y, Ni ₅ Y
1023	-1900	1	Ni ₅ Y
1023	-1900	2	Ni ₅ Y

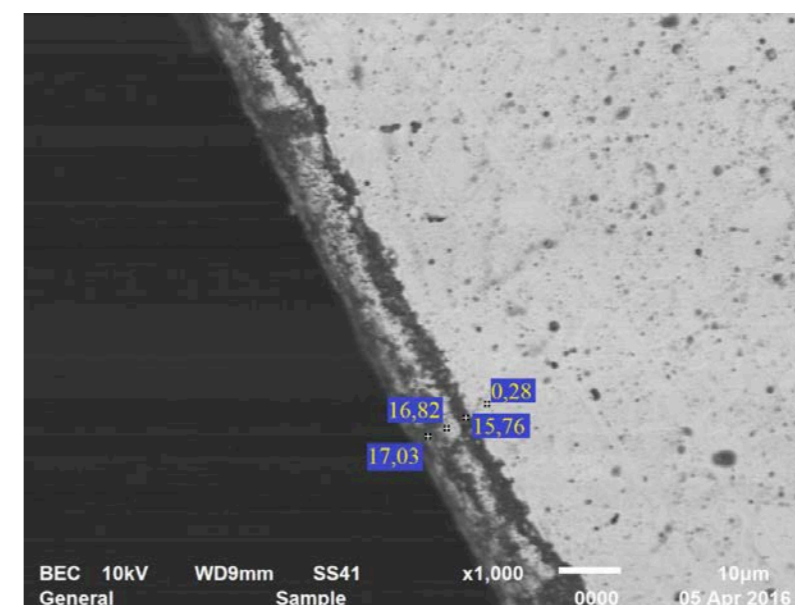


Рисунок 2. Микрофотография шлифа образца никель-итрий, полученного в расплаве NaCl–KCl+5% масс. YCl₃ при T= 1073 К и потенциале E = -1750 мВ, продолжительность электролиза 1 час (содержание иттрия в сплаве указано в мольных процентах).

Таким образом, в режиме потенциостатического электролиза можно получать интерметаллические соединения никель-итрий заданного состава.

Список литературы

1. *Савицкий Е.М.* Перспективы развития металловедения. М.: Наука, 1972.
2. *Wei Han, Qingnan Sheng, Milin Zhang, Mei Li, Tingting Sun, Yaochen Liu, Ke Ye, Yongde Yan, And Yingcai Wang.* The electrochemical formation of Ni-Tb intermetallic compounds on a nickel electrode in the LiCl-KCl eutectic melts // *Metallurgical and Materials Transactions.* 2014. Vol. 45. P. 929-935.
3. *Konishi, H.* Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation / *H. Konishi, T. Nohira, Y. Ito* // *Electrochimica Acta.* 2003. Vol. 48. P. 563-568.
4. *G. Xie, K. Ema, Y. Ito and Zhao Min Shou* // *J. Appl. Electrochem.,* 23(1993), P. 753.
5. *Кушков Х.Б., Шогенова Д.Л., Желигаитов Х.А., Шампарова Р.А.* Электрохимический синтез интерметаллидов иттрия и алюминия в хлоридно-фторидных расплавах // XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием). Нальчик, 2010. С. 215–217.
6. *Шогенова Д.Л., Кушков Х.Б.* Электрохимический синтез боридов иттрия и двойных боридов иттрия с металлами триады железа // *Перспективные материалы,* 2010, №9. С.301–304.
7. *Глухов Л.М., Грейш А.А., Кустов Л.М.* Электроосаждение редкоземельных металлов Y, Gd, Yb в ионных жидкостях // *Коллоидная химия и электрохимия,* 2010, том 84, №1, С. 111–115.
8. *Ревзин Г.Е.* Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. – Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА, 1967, вып. 16, с. 124–129.
9. *Рябчиков Д.И., Рябухин В.А.* Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 380 с.
10. *Смирнов М.В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973. 247 с.

УДК 541.13

СВОЙСТВА СОЛЕВОЙ СРЕДЫ ХЛОРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

К.И. Трифонов^{1*}, С.Ф. Катышев², А.Ф. Никифоров², В.Е. Кротов³

¹Ковровская государственная технологическая академия им. В.А. Дегтярева, Ковров, Россия

²Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

³Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kitkgt@mail.ru

Для удовлетворения растущей потребности в титане, ниобии, тантале и редкоземельных металлах с конца прошлого века используется наиболее прогрессивный способ вскрытия рудного материала – хлорирование минерального сырья в солевом расплаве.

При хлорировании лопаритовых концентратов, содержащих 26-28% оксидов редкоземельных металлов, 32-35% диоксида титана, 8-9% суммы оксидов ниобия и тантала, 8-10% оксидов щелочных и щелочноземельных металлов и примесные количества оксидов железа, алюминия и кремния, вследствие значительной разности в величинах упругостей паров образующихся хлоридов элементов достигается разделение продуктов хлорирования на три группы: сплав хлоридов редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов, твердые хлориды ниобия и тантала и жидкий тетрахлорид титана. Среда, в которой протекает процесс вскрытия и разделения элементов минерального концентрата, создается в процессе хлорирования при образовании высококипящих хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов. Очевидно, что процессы, протекающие в солевой расплавленной ванне при хлорировании, будут зависеть от физико-химических свойств рабочего расплава. Поэтому проблема оптимизации значений технологических параметров переработки редкоземельного концентрата методом хлорирования в солевом расплаве базируется на использовании информации о таких свойствах рабочей среды как плавкость, плотность, электропроводность и т.д.

Исследование свойств расплавов солевой ванны осуществляли с применением современных методов физико-химического анализа: метода ДТА для определения температур фазовых переходов, метод максимального давления в пузырьке газа при определении плотности и поверхностного натяжения, относительный капиллярный метод при измерении удельной электропроводности.

Значения температур кристаллизации изученных составов солевых композиций, в которых содержание металлов колебалось в пределах (мас.%): Са – (2,1-4,9), Mg – (0,2-1,5), К – (0,16-0,82), Na – (5,8-9,7) и РЗМ – (19,3-42,8), определялось интервалом 807-850К. Зависимость температуры кристаллизации солевой фазы от концентрации компонентов в явном виде не прослеживается.

Определенные значения удельной электропроводности исследованных расплавов описываются уравнением вида $\alpha = a + bT + cT^2$, величины плотности и

поверхностного натяжения воспроизводятся уравнениями $\rho = a + bT$ и $\sigma = \sigma^0 - cT$ соответственно. Здесь κ – удельная электропроводность ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$); ρ – плотность расплава, $\text{кг}/\text{м}^3$; σ – поверхностное натяжение ($\text{мДж}/\text{м}^2$); a, b, c – коэффициенты; T – температура, К .

Сопоставление изменение значений отдельных свойств с массовой концентрацией компонентов позволяет выявить определенные закономерности. Наиболее явно это выражено в снижении величины поверхностного натяжения расплавов с ростом массового содержания хлоридов редкоземельных металлов, а также с ростом значений удельной электропроводности при увеличении концентрации редкоземельных металлов в расплаве. Расхождение между минимальными и максимальными значениями плотности для изученных составов солевых расплавов не превышает 2% и лишь немного выше ошибки измерений, что не представляет возможности выявить определенную концентрационную зависимость данного свойства.

УДК 544.6

РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТНЫХ СИСТЕМ

Н.Ф. Уваров^{1,2*}, Н.Н. Пестерева³, И.Е. Анимица³

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

В докладе рассмотрены подходы к количественному описанию проводимости метакомпозиов, – гетерогенных систем, качественно отличающихся по характеру и величине проводимости от индивидуальных компонентов системы. Примером метакомпозиов являются системы MWO_4 - WO_3 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), $\text{M}_2(\text{WO}_3)_3$ ($M = \text{Sc}$), проводимость которых была изучена ранее сотрудниками группы А.Я. Неймана [1,2]. Отличительной особенностью таких систем является высокая ионная проводимость, осуществляемая вдоль границ зерен за счет неавтономной фазы, образующейся в результате растекания фазы оксида вольфрама.

Ранее для описания проводимости композиов различного типа было предложено использовать уравнение смешения в обобщенном виде [3]:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1-f)\sigma_1^{\alpha(f)} + f\sigma_2^{\alpha(f)} \quad (1)$$

где $\sigma_{1,2}$ – значения проводимости исходных фаз 1 и 2; f – объемная доля фазы 2. Для учета влияния изменения морфологии композиа при изменении состава предполагается, что степенной показатель линейно зависит от концентрации:

$$\alpha(f) = \alpha_1 \cdot (1-f) + \alpha_2 \cdot f \quad (2)$$

параметры α_1, α_2 находятся в диапазоне $-1 \leq \alpha_1, \alpha_2 \leq 1$ и определяются морфологией композиа в областях предельного разбавления $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$. Например, из точного решения уравнения Максвелла-Гарнета следует, что для разбавленного ансамбля сферических частиц, помещенных в матрицу другой фазы $\alpha_1 = 2/3$ и $\alpha_2 = -1/3$ (если фаза 1 является проводником, а фаза 2 – изолятором). Если проводимости компонентов отличаются не сильно, то проводимость смеси описывается уравнением Ландау-Лифшица с промежуточным значением $\alpha_1 = \alpha_2 = 1/3$. В общем случае параметры α_1 и α_2 определяются факторами деполяризации, которые определены только для изолированных частиц.

Уравнение смешения может быть применено также и для описания проводимости композиционных твердых электролитов МХ-А типа ионный проводник – гетерогенный допант. В этом случае уравнение имеет следующий вид [3]:

$$\sigma^\alpha = (1-f-f_s) \cdot \sigma_{\text{MX}}^\alpha + f_s \cdot \sigma_s^\alpha + f \cdot \sigma_A^\alpha \quad (3)$$

где f – объемная доля гетерогенной добавки; f_s и σ_s – объемная доля и проводимость ионной соли в области границы раздела МХ|А; параметр $\alpha(f)$

зависит от концентрации А в соответствии с уравнением (2). При незначительном вкладе интерфейсов МХ|А в общую проводимость уравнение (3) переходит в (1). Уравнение имеет симметричный вид, и в качестве гетерогенной добавки А может выступать как фаза изолятора, так и проводник с проводимостью превышающей проводимость МХ.

Для применения уравнения (3) к описанию свойств конкретной системы необходимо провести корректный учет морфологии композита и концентрации интерфейсной фазы. Для статистической смеси компонентов значение f_S можно оценить с помощью выражения [3]:

$$f_S = \frac{2\beta\lambda}{L_A} \cdot f \cdot (1 - f) \quad (4)$$

где β – геометрический фактор; λ – толщина интерфейсного слоя; L_A – размер частиц фазы А.

В метакомпозитах MWO_4-WO_3 и $M_2(WO_3)_3-WO_3$ - оксид вольфрама (компонент А) легко растекается вдоль межзеренных границ вольфрамата (компонента МХ). И хотя между компонентами не происходит объемного химического взаимодействия, вследствие интерфейсного взаимодействия на границе раздела фаз образуется неавтономная фаза (МХ|А)_S, обладающая повышенной ионной проводимостью и расположенная на границах зерен МХ, покрытых компонентом А. Так как объемная доля неавтономной фазы мала, все границы зерен заполняются при низкой концентрации А и при дальнейшем увеличении объемной доли А композит ведет себя как обычная статистическая смесь МХ-А. В область интерфейса (МХ|А)_S входят приповерхностные области, расположенные в глубине фаз А и МХ, поэтому объемная концентрация f_S фазы (МХ|А)_S будет равна

$$f_S = f_{S-A} + f_{S-MX} = f(1 + \delta) \quad \text{при } f \leq f_{max} \quad (5)$$

$$f_S = f_{S-A-max} + f_{S-MX-max} = f_{max}(1 + \delta) \quad \text{при } f > f_{max} \quad (6)$$

где f_{S-MX} и f_{S-A} – вклады приповерхностных областей соответствующих компонентов в фазе (МХ|А)_S; f_{max} – максимальная объемная доля компонента А, перешедшего в состав фазы (МХ|А)_S; δ – относительное увеличение объема фазы (А|МХ)_S за счет включения в ее состав компонента А. В этом случае уравнение (3) принимает следующий вид:

$$\sigma^{\alpha(f)} = (1 - f - f_{S-MX})\sigma_{MX}^{\alpha(f)} + (f_{S-MX} + f_{S-A})\sigma_{A|MX}^{\alpha(f)} + (f - f_{S-A})\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (7)$$

где $\sigma_{A|MX}$ – проводимость интерфейсной фазы; $\alpha(f)$ задается формулой (2). При $f \leq f_{max}$ компонент А полностью распределен по межзеренным границам компонента МХ и $f = f_{S-A}$. В этом случае (при $\sigma_{A|MX} \gg \sigma_{MX}$) уравнение (7) преобразуется в простое выражение:

$$\sigma \approx \left[f(1 + \delta) \right]^{\frac{1}{\alpha(f)}} \sigma_{A|MX} \quad (8)$$

При $f > f_{max}$ все зерна МХ покрыты интерфейсной фазой (МХ|А)_S и при дальнейшем увеличении концентрации А такие кристаллиты статистически

перемешиваются с зернами фазы А. В этом случае при $\sigma_S \gg \sigma_{MX}$ для описания проводимости композита можно применить обычное уравнение (1), представленное в виде

$$\sigma^{\alpha(f)} = f_{max}(1 + \delta)\sigma_{A|MX}^{\alpha(f)} + (f - f_{max})\sigma_A^{\alpha(f)} \quad (9)$$

Примером таких систем являются композиты $MeWO_4-WO_3$, где $Me = Ca, Sr$ и Ba [1,2], в которых $MeWO_4$ является диэлектриком, а WO_3 является электронным полупроводником с относительно высокой проводимостью. Добавление WO_3 уже в самых незначительных количествах приводит к резкому (на 3-4 порядка) увеличению ионной проводимости. В результате в системе образуются композиционные твердые электролиты, хотя индивидуальные компоненты не проявляют высокой ионной проводимостью. Такие системы, названные метакомпозитами [1,2], можно отнести к классу метаматериалов, обладающих необычными электрическими свойствами. При более высокой концентрации WO_3 концентрационная зависимость проводимости характерна для композитов типа диэлектрик-проводник и тип проводимости изменяется с ионного на электронный.

Уравнение смешения (1) позволяет оценить не только значение проводимости, но и вклад каждой фазы в общую проводимость композитов:

$$t_1 = (1 - f) \cdot \left(\frac{\sigma_1}{\sigma} \right)^{\alpha(f)} \quad t_2 = f \cdot \left(\frac{\sigma_2}{\sigma} \right)^{\alpha(f)} \quad (10)$$

В случае, когда одна фаза является ионным проводником, а другая – электронным, такой подход позволяет оценить числа переноса ионов в композите, t_i . Например, для композитов типа MWO_4-WO_3 значение t_i можно оценить по формуле:

$$t_i \approx f_{max}(1 + \delta) \cdot \left(\frac{\sigma_{A|MX}}{\sigma} \right)^{\alpha(f)} \quad (11).$$

На рисунке представлены экспериментальные данные по проводимости композитов $BaWO_4-WO_3$ [1,2], в сравнении с расчетными кривыми, полученными на основании приведенных выше расчетов. Видно, что теоретические кривые хорошо описывают экспериментальные данные.

В докладе представлены результаты обработки экспериментальных данных, полученных и для других метакомпозитов на основе вольфраматных систем.

Список литературы

1. Konisheva E., Neiman A., Gorbunova E. // Solid State Ionics. 2003. V.157. P. 45-49.
2. Neiman A.Ya., Pestereva N.N., Sharafutdinov A.R., Kostikov Yu.P., // Russian J. Electrochem. 2005. V.41. P. 598-611.
3. Uvarov N.F. //, Solid State Ionics/ 2000. V.136-138. P. 1267-1272.

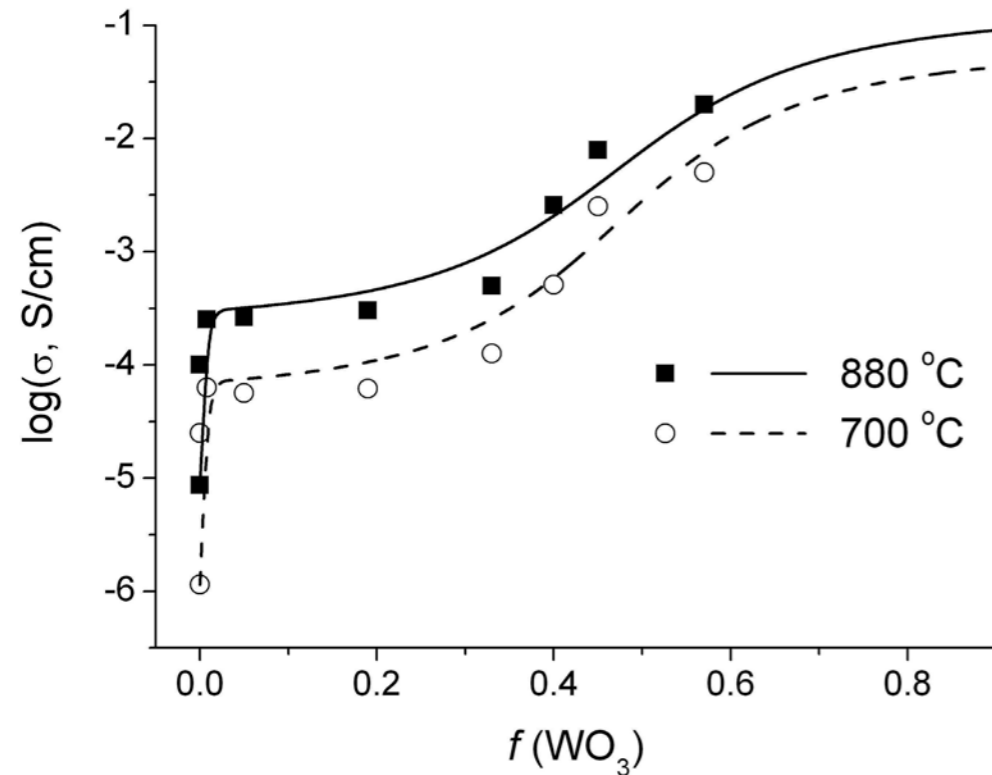


Рисунок. Экспериментальные значения проводимости композитов BaWO₄-WO₃ [27] в сравнении с расчетными данными, полученными с помощью уравнения (***) при следующих значениях температуры и параметров: 700 °C ($\sigma_{MX} = 1.2 \cdot 10^{-6}$ S/cm; $\sigma_A = 5 \cdot 10^{-2}$ S/cm; $\sigma_S = 3 \cdot 10^{-3}$ S/cm) и 880 °C ($\sigma_{MX} = 9 \cdot 10^{-6}$ S/cm; $\sigma_A = 1 \cdot 10^{-1}$ S/cm; $\sigma_S = 1 \cdot 10^{-2}$ S/cm); $f_{max} = 0.01$; $\delta = 2$; $\alpha_1 = -0.87$ and $\alpha_2 = 0.99$.

ЭФФЕКТ ПСЕВДОЕМКОСТИ: НА ПУТИ ОТ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА К АККУМУЛЯТОРУ

Н.Ф. Уваров^{1,2,3*}, А.П. Чернышев^{1,2}, Ю.Г. Матейшина^{1,3}, А.С. Улихин¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Суперконденсаторы, – электролитические конденсаторы огромной емкости, рассматриваются в качестве перспективных устройств электрохимической энергетики. Их преимуществами являются высокая мощность, быстрый процесс зарядки, большое количество циклов заряд - разряд, благодаря чему они уже активно используются в стартерных устройствах, источниках бесперебойного питания, генераторах электрических импульсов, гибридных двигателях и т.д. При всех своих преимуществах суперконденсаторы значительно уступают традиционным перезаряжаемым электрохимическим источникам тока, - аккумуляторам, в удельной мощности. Поэтому увеличение удельной накопленной энергии, E , является одной из наиболее актуальных задач, которую необходимо решить для дальнейшего совершенствования суперконденсаторов.

Имеется два возможных способа увеличения удельной энергии:

$$E = CU^2/2 \quad (1)$$

за увеличения удельной емкости C и за счет роста рабочего напряжения U . Удельная емкость определяется характеристиками электродного материала, а рабочее напряжение – электрохимической стабильностью используемого электролита. В традиционных суперконденсаторах в качестве электродного материала используется углерод, который является электродом, необратимым по отношению к ионам электролита. В этом случае емкость электрода определяется емкостью двойного электрического слоя (ДЭС), C_{DL} , образующегося в приэлектродной области при зарядке. Зарядка двойного слоя в концентрированных растворах солей (которые обычно используются в суперконденсаторах) происходит быстро, а время образования ДЭС определяется характерным временем $\tau_{DLC} \sim R_s C_{DL}$, где R_s – сопротивление электролита. Для углеродного электрода при типичных значениях $C_{DL} \sim 10^{-5}$ Ф/см² и $R_s \sim 10^{-1}$ -1 Ом·см² значение τ_{DLC} составляет величину порядка 10^{-6} - 10^{-5} с. Это позволяет осуществить процессы зарядки и разрядки очень быстро, при этом могут быть достигнуты высокие значения рабочего тока и удельной мощности конденсатора. При этом, значение удельной энергии лимитируется емкостью двойного слоя и значением удельной поверхности электродного материала, доступной для электролита $S_{уд}$:

$$C = C_{DL} \cdot S_{уд} \quad (2)$$

По данным авторов [1] для различных форм углерода, в широком диапазоне размеров пор: $0.6 < r_p < 17$ нм, оценочное значение C_{DL} составляет 9.4 ± 1.1

мкФ/см². Оценка показывает, что углеродный электродный материал с удельной поверхностью $S_{уд} \sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ может обладать величиной удельной емкости $\sim 90-100 \text{ Ф/г}$. Для дальнейшего увеличения емкости за счет образования двойного слоя необходимо увеличивать значения удельной поверхности материалов. В настоящее время получены углеродные материалы со значениями удельной поверхностью (рассчитанными из изотерм БЭТ адсорбции азота) до $3000 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом значения удельной емкости достигают 300 Ф/г при измерении в растворах серной кислоты и 150 Ф/г при измерении в органических электролитах [2]. Наличие емкости двойного слоя приводит к появлению стационарных значений тока на кривых, полученных методом циклической вольтамперометрии (ЦВА), причем значение стационарного тока, I_{DL} , изменяется пропорционально скорости развертки напряжения $v = dU/dt$.

Другой возможностью создания материалов с высокой удельной емкостью является использование в качестве активных электродных материалов соединений, проявляющих эффект псевдоемкости, т.е. способности накопления заряда вследствие протекания электрохимических фарадеевских редокс-процессов. Классическим примером таких систем являются системы на основе RuO_2 , обладающие удельной емкостью до 700 Ф/г [3]. Высокие значения удельной емкости (выше 100 Ф/г) наблюдались для электродных материалов на основе бинарных оксидов NiO , MnO_2 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 , ZnO , IrO_2 , MoO_3 , WO_3 , SnO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , TiO_2 , CeO_2 [4], сложных оксидов NiCo_2O_4 , MnFe_2O_4 , [5]. Кроме оксидов эффект псевдоемкости наблюдается в гидроксидах переходных металлов [6, 7], нитридах TiN , Mo_2N [8], полимерных системах на основе полианилина, полипиррола [9], нанесенных как на углеродные материалы, так и оксиды. Отличительными особенностями таких материалов являются:

- высокие значения удельной емкости, достигающие в некоторых системах значений более 1000 Ф/г при измерении в водных растворах серной кислоты или КОН. Столь высокие значения не могут быть обусловлены образованием двойного слоя, а свидетельствуют о том, что в процессе зарядки (или разрядки) кроме адсорбированных ионов участвуют также дополнительные ионы, находящиеся в объеме материала;

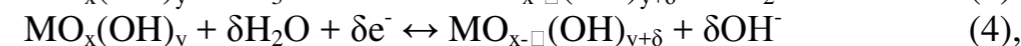
- наличие ярко выраженных пиков тока на вольтамперных кривых, полученных методом ЦВА, причем значение максимального тока изменяется в соответствии с зависимостью $I \sim v^{0.5}$, типичной для протекания диффузионных процессов при зарядке (или разрядке).

В литературе имеется несколько возможных механизмов, которые могут обуславливать появление эффекта псевдоемкости [10, 11]:

- избыточная адсорбция ионов вблизи потенциала осаждения металла (underpotential deposition);
- адсорбция ионов, сопровождающаяся электрохимическими редокс-процессами (redox pseudocapacitance);
- интеркаляция ионов (intercalation pseudocapacitance).

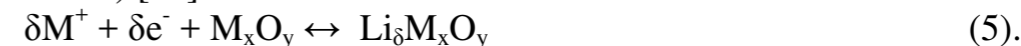
Второй и третий механизмы наиболее часто обсуждались в литературе. Например, на поверхности гидроксидов или оксидных частиц, содержащих

гидроксильные группы, в кислотных и щелочных водных электролитах происходят обратимые редокс-реакции:



сопровождающиеся изменением степени окисления металлов и концентрацией гидроксильных групп. В системах на основе диоксида рутения ($M = \text{Ru}$) протекает реакция (3), при полном протекании которой, количество перенесенного в материал заряда соответствует емкости, равной 1450 Ф/г в пересчете на единицу массы RuO_2 (при зарядке в области напряжений до 1 В). Расчетные значения удельной емкости $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Co}(\text{OH})_2$ находятся в диапазоне $1040 - 2646 \text{ Ф/г}$ [6, 7], в зависимости от полноты протекания реакций (4). В настоящее время для некоторых гидратных и оксидных систем достигнуты значения удельной емкости более 1000 Ф/г при работе в водных средах, что указывает на то, что в фарадеевском процессе, участвует большая часть объема соединения. Это означает, что в этом случае суперконденсатор работает как типичный аккумулятор. Это отражается и на характере вольтамперных кривых, на которых появляется ярко выраженные максимумы и минимумы в области электродного потенциала, соответствующего процессам (2) или (3).

Значения удельной емкости двойного слоя на углеродных электродных материалах, измеренные в органических электролитах, обычно ниже, чем в водных растворах. Это объясняется более низкими значениями диэлектрической проницаемости и увеличенным размером сольватной оболочки ионов в органических растворителях. Эффект псевдоемкости при работе в органических электролитах наблюдается гораздо реже, что объясняется отсутствием процессов (3) и (4) на электродах в связи с тщательной очисткой электролитов от следов влаги. Тем не менее, этот эффект наблюдается при использовании в качестве электродных материалов соединений, способных к интеркаляции катионов (intercalation pseudocapacitance) [10]



Аналогичные процессы происходят при зарядке/разрядке литиевых аккумуляторов, что указывает на возможность создания промежуточных вариантов суперконденсатора - аккумулятора, отличающихся относительным вкладом псевдоемкости в общую емкость материала. Если в суперконденсаторе один электрод является обратимым по ионам лития, а на втором происходит образование двойного слоя (при этом может дополнительно проявляться эффект псевдоемкости), то можно получить другой промежуточный вариант – так называемый «гибридный» суперконденсатор. Примером такого устройства является литий-ионный суперконденсатор с электродами из литий-титановой шпинели или литий-содержащего графита, который по своей энергоемкости превосходит обычные двойнослойные суперконденсаторы [12].

Наряду с эффектами, описанными выше, величина удельной ёмкости зависит от размера пор [13] и наличия функциональных групп на поверхности

электродного материала или веществ, находящихся в растворе электролита [14]. Кроме того, для создания электрода в него, как правило, добавляют электропроводящую добавку сажи. Если в качестве электродного материала используются оксидные частицы, концентрация добавки находится в области перколяционного перехода, что может привести к появлению вклада перколяционной емкости, который в данном случае можно оценить лишь в рамках модели трёхфазного композита [15]. Для создания гибридных систем типа суперконденсатор-аккумулятор чрезвычайно важен размерный эффект, благодаря которому при уменьшении размера частиц все большая часть вещества находится на поверхности, что приводит к постепенному сглаживанию зарядных/разрядных кривых, в результате эти зависимости для аккумулятора и суперконденсатора становятся идентичными [11].

Таким образом, спектр экспериментальных эффектов, наблюдающихся в суперконденсаторах очень велик, а следовательно широки и возможности варьирования и контроля характеристик суперконденсаторов, что важно для практических применений в конкретных рабочих условиях.

Список литературы

1. *Senteno T.A., Stoeckli F.* // *Electrochimica Acta*. 2006. V. 52. P. 560–566.
2. *Raymundo-Pinero E, Kierzek K., Machnikowski J., Berguin F.* // *Carbon*. 2006. V. 44. P. 2498–2507
3. *Dmowski W., Egami T., Swider-Lyons K. E., Love C. T., Rolison D. R.* // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 12677–12683.
4. *Jayalakshmi M., Balasubramanian K.* // *Intern. J. Electrochem. Sci.* 2008. V.3. P. 1196 - 1217
5. *Yuan C., Li J., Hou L., Lin J., Pang G., Zhang L., Lian L., Zhang X.*// *RSC Adv*. 2013. V. 3. P. 18573–18578.
6. *Jiang H., Zhao T., Li C., Ma J.* // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3818-3827.
7. *Zhou W.-J., Xu M.-W., Zhao D.-D., Xu C.-L., Li H.-L.* // *Microporous Mesoporous Mater.* 2009. V. 117. V. 55–60.
8. *Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia, T., Dong H., Li X., Zhang L.* // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 4889-4899.
9. *Bryan A.M., Santino L.M., Lu Y., Acharya S., D'Arcy J.M.* // *Chem. Mater.* 2016. V. 28. P. 5989–5998.
10. *B. E. Conway.* *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer-Academic, 1999.
11. *Augustyn V., Simon P., Dunn B.* // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 1597-1614.
12. *Naoi K., Simon P.* // *Electrochemical Society Interface*. 2008. V. 17. P. 34-36.
13. *Simon P., Gogotsi Y.*, *Nature Materials*. 2008. V. 7. P. 845-854.
14. *Akinwolemiwa B., Peng C., Chen G. Z.* // *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162 P. A5054-A5059
15. *Уваров Н.Ф.* // *Электрохимия*, 2017. Т. 3. № 7. С. 788–794.

УДК 544.6.018.42-16

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ γ - Al_2O_3 НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{BF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$

А.С. Улихин^{1*}, Д.В. Дунаев^{1,2}, Н.Ф. Уваров^{1,2,3}, А.А. Исакова¹, Ю.Г. Матейшина²

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

³Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

*e-mail: a.ulihin@gmail.com

Композиционные ионные проводники представляют собой перспективный класс соединений для использования в высокоэффективных электрохимических устройствах (аккумуляторы, суперконденсаторы, газовые сенсоры) [1-3]. Они обладают рядом преимуществ по сравнению со стандартными керамическими материалами, так как позволяют контролировать в широких пределах транспортные и механические свойства композита путем варьирования химической природы, микроструктуры и концентрации инертного наполнителя. Известно, что растворы тетрафторбората тетрабутиламмония $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ (ТФБТБА) в органических жидкостях, являются электролитами с широким окном электрохимической стабильности. Помимо этого, чистый ТФБТБА в расплавленном состоянии представляет собой ионную жидкость с высоким значением удельной проводимости. При кристаллизации $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ образуется высокотемпературная фаза, характеризующаяся структурой с кубической элементарной ячейкой и обладающая относительно высоким значением удельной ионной проводимости $\sim 10^{-6}$ См/см при $T = 150^\circ\text{C}$ [4]. Однако, несмотря на это, данной величины проводимости все же недостаточно для использования в твердотельных электрохимических устройствах. Одним из наиболее эффективных способов увеличения ионной проводимости является гетерогенное допирование ионной соли оксидом. При этом необходимо, чтобы оксид был с высоким значением удельной поверхности и инертным по отношению к соли. Также необходимо, чтобы исходное соединение обладало хорошей адгезией к поверхности допирующего агента. Наиболее удобным для этого является оксид алюминия.

В данной работе были синтезированы и изучены композиционные твердые электролиты на основе тетрафторбората тетрабутиламмония с \square - Al_2O_3 ($S_{\text{уд}} \sim 200$ м²/г, БЭТ) в качестве гетерогенной оксидной добавки. Вторым этапом работы являлось исследование влияния модификации поверхности гетерогенного допанта (исходного оксида алюминия) липофильными группами на ионный транспорт в композитах на основе $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$.

Синтез композитов осуществлялся методом поверхностного растекания. Для этого, предварительно прогретый при 600°C в течение 2 час для дегидратации поверхности, оксид алюминия тщательно перемешивался с $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$. Затем полученные смеси спекались при 160°C в течение 1 ч, быстро охлаждались и под давлением 400 мПа/см² из них прессовались таблетки для

измерений проводимости с серебряными электродами. Измерения электропроводности проводились по двухэлектродной схеме в вакууме ($5 \cdot 10^{-2}$ тор) в интервале температур от 20°C до 160°C на переменном токе с помощью прецизионного измерителя электрических параметров Hewlett Packard HP 4284A в области частот 20 Гц - 1 МГц. Значения проводимости рассчитывались из частотных зависимостей проводимости с помощью метода комплексного импеданса. В работе были синтезированы и исследованы композиционные твердые электролиты на основе соли тетрафторбората тетрабутиламмония $(1-x)[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot x\text{-Al}_2\text{O}_3$, в широком диапазоне составов, исследованы их ионная проводимость.

Проводимость чистого $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ не превышает 10^{-6} См/см при 150°C и заметно возрастает при допировании оксидом алюминия (рисунок 1).

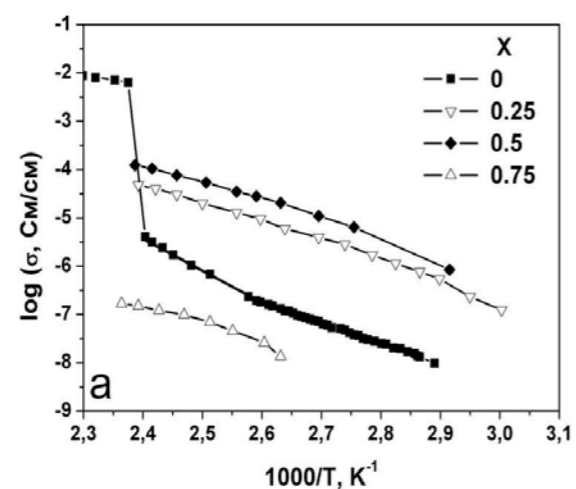


Рисунок 1. Температурная зависимость проводимости композитов $(1-x)[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Максимальной электропроводностью обладают композиционные электролиты, состава $0.5[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot 0.5\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Подобное поведение характерно для композиционных твердых электролитов и объясняется тем, что проводимость осуществляется вдоль межфазных границ ионная соль/оксид. Параметры проводимости композитов $(1-x)[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с $x = 0, 0.25, 0.5$ и 0.75 приведены в таблице.

Таблица. Параметры проводимости композитов $(1-x)[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с исходным $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Соединение	σ_{100} (См/см)	σ_{145} (См/см)	$E_{\text{акт}}$, эВ
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$7.9 \cdot 10^{-6}$	1.17 ± 0.02
$0.25[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot 0.75\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.9 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.85 ± 0.02
$0.5[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	0.90 ± 0.02
$0.75[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot 0.25\text{Al}_2\text{O}_3$	$4.4 \cdot 10^{-6}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.85 ± 0.02

Из приведенных данных видно, что при гетерогенном допировании наблюдается увеличение ионной проводимости почти на три порядка по сравнению с чистой ионной солью. Характер зависимости проводимости от концентрации добавки типичен для композиционных твердых электролитов, что свидетельствует о том, что ионный транспорт осуществляется вдоль границы раздела фаз ионная соль/оксид [5]. Однако отсутствие заметного изменения энергии активации при изменении концентрации допанта свидетельствует о том, что поверхностное взаимодействие между компонентами композита слабое и не приводит к диспергации ионной соли по поверхности оксида.

Согласно ранее проведенным исследованиям [4], проводимость в чистом ТФБТБА обусловлена переносом аниона. Таким образом, для того чтобы повысить ионную проводимость необходимо “разрыхлить” катионную подрешетку. Для этого исходный оксид алюминия был подвергнут модификации соединением $\text{R}_x\text{Cl}_y\text{Si}$ для создания липофильных центров на его поверхности. Для этого $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обрабатывался газообразным кремний-органическим соединением в результате $-\text{OH}$ группы, находящиеся на поверхности оксида, замещались на липофильные группы $\text{R}_x\text{SiO}-$. После модификации значение величины удельной поверхности снизилось с $\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$ до $\sim 145 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ). Используя полученный после модификации оксид, были приготовлены композиты с $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4$ по той же самой методике, что и композиты на основе исходного Al_2O_3 . Исследование ионной проводимости полученных композитов показало, что после модификации наблюдается заметный рост значения удельной электропроводности, достигающий одного порядка относительно композитов с исходным оксидом алюминия (рисунок 2). Наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является поверхностное взаимодействие между липофильными группами катионами ионной соли, что приводит к разрыхлению структуры, благодаря чему облегчается ионный перенос анионов BF_4^- .

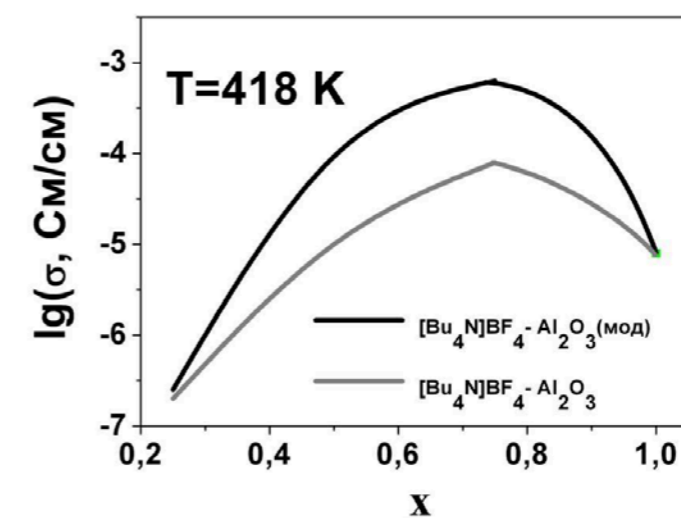


Рисунок 2. Изотермы зависимости проводимости композитов $(1-x)[\text{Bu}_4\text{N}]\text{BF}_4 \cdot x\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от состава.

Список литературы

1. Liang C.C. // J. Electrochem. Soc. 1973. V.120.P.1289.
2. Poulsen F.W., Andersen N.H., Kindl B., Schoonman J. // Solid State Ionics. 1983. V.9/10. P.119.
3. Uvarov N.F., Bokhonov B.B., Isupov V.P., Hairetdinov E.F. // Solid State Ionics. 1994. V.74. P.15.
4. Уваров Н.Ф., Исакова А.А., Булина Н.В., Герасимов К.Б., Слободюк А.Б., Кавун В.Я. // Электрохимия. 2015. Т. 51, № 5. С. 564–568.
5. Уваров Н.Ф. / Композиционные твердые электролиты // Изд-во СО РАН. Новосибирск. 2008. 258 с.

ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА В АКЦЕПТОРНО-ДОПИРОВАННОМ HfO_2

М.З. Урицкий^{1*}, А.В. Кузьмин^{1,2}, А.Н. Мещерских^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

*e-mail: umz@ihte.uran.ru

Кислородпроводящие твёрдые электролиты со структурой типа флюорита на основе ZrO_2 , CeO_2 , HfO_2 используются в качестве рабочего вещества для многих электрохимических устройств; соединения оксида гафния с оксидами других редкоземельных элементов отличаются высокой огнеупорностью и устойчивостью к воздействию щелочей и кислот, обнаруживая в некоторых составах сравнительно высокую ионную проводимость (см. [1]). Для большинства электролитов флюоритной структуры характерен максимум в зависимости проводимости от содержания акцепторной примеси. Подобное поведение проводимости для оксидов на основе CeO_2 в работе [2] объясняется частичным связыванием вакансий вблизи примесных ионов. Максимум проводимости сопровождается минимумом в зависимости энергии активации при близких значениях концентрации допанта. Однако характерный рост проводимости в HfO_2 , допированном Y_2O_3 сопутствует увеличению энергии активации с ростом содержания примеси. В работе с помощью метода Монте-Карло (см. [3]) исследуется перемещение ионов O^{2-} по кубической решётке с модельным потенциальным рельефом (1) под действием наложенного слабого электрического поля. В качестве модели берётся нейтральная базовая решётка (в данном случае флюорит HfO_2), в которую помещаются заряженные дефекты: кислородные вакансии, ионы иттрия. Из принципа суперпозиции можно ожидать, что единичный трёхвалентный ион Y^{3+} в позиции экранированного четырёхвалентного иона Hf^{4+} будет создавать поле отрицательного единичного заряда, соответственно, заряд кислородной вакансии в базовой решётке +2. Расчёты, выполненные методами молекулярной статистики для подобных структур, приводят к таким же результатам [4]. Поскольку заряды ионов и размеры катионных радиусов Hf^{4+} и Y^{3+} различны – 0.084 и 0.106 нм соответственно, энергии связи с носителями и условия экранирования – блокировки в ближайших к соответствующему акцепторному иону примеси узлах будут различаться. Грубые оценки со значениями параметров решётки и статической диэлектрической проницаемости (~23) HfO_2 дают увеличение барьера для прыжка иона кислорода в седловой точке вблизи акцепторной примеси по сравнению с базовой решёткой: $\Delta E^1 \sim 0.2\text{--}0.7$ эВ. Переход осуществляется вдоль линии ребра кубической решётки, середина которого – седловая точка – позиция траектории прыжка иона, ближайшая к 2-м окружающим катионам смежной подрешётки. В первом приближении рассмотрим влияние допанта на носитель в этой точке, полагая потенциальный рельеф в узле экранированным от влияния примеси. Вероятность прыжка иона кислорода:

$$W_{lm} = W_0 (1 - n_m) \exp\{-\Delta E_0 / (kT)\} \exp\{-k_{lm} \Delta E^1 / (kT)\} \quad (1)$$

Здесь W_0 – множитель, имеющий размерность частоты, n_m – числа заполнения узлов ионами кислорода ($n_m = 0, 1$), ΔE_0 – энергия активации в базовой решётке, ΔE^1 – изменение энергии в седловой точке, характеризующее взаимодействие допанта с носителем, k_{lm} – число окружающих ребро примесных ионов ($k_{lm} = 0, 1, 2$). Рассчитаны зависимости проводимости от концентрации примеси см. рисунок. Проводимость достигает максимальных значений практически в тех же точках, что экспериментальные кривые. Энергия активации увеличивается с ростом концентрации допанта за счёт большей вероятности попадания носителей в образующиеся замороженные кластеры примеси. Таким образом, предложенная простая модель потенциального рельефа (1) позволяет объяснить основные тенденции наблюдаемого поведения кинетических коэффициентов в акцепторно допированном HfO_2 .

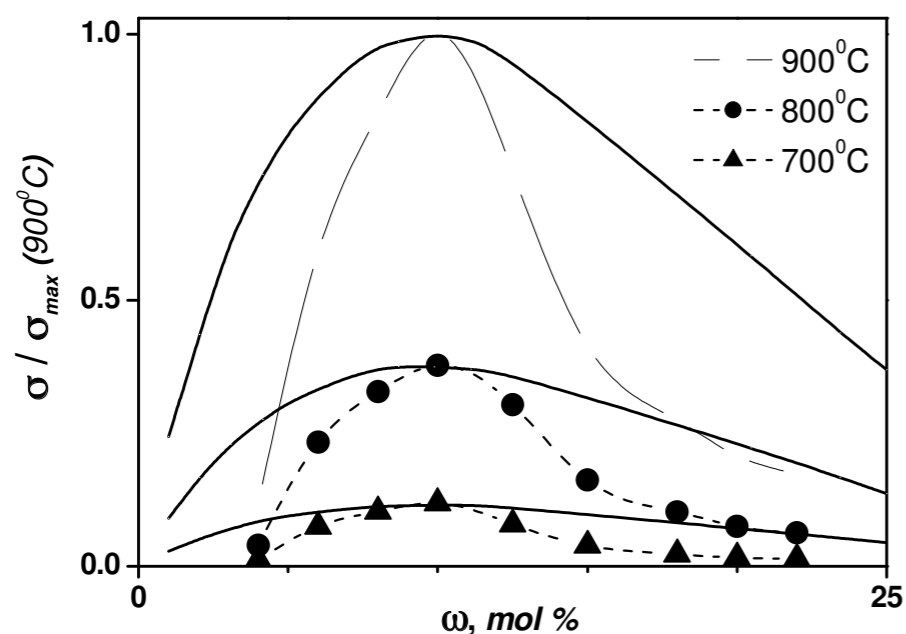


Рисунок. Изотермы проводимости системы $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$: квадратные значки – при 900°C , круглые – 800°C , треугольники – 700°C ; соответствующие сплошные кривые – значения, рассчитанные методом МК. Значения нормированы к максимальному значению проводимости при 900°C .

Список литературы

1. Кузьмин А.В., Мещерских А.Н., Горелов В.П., Плаксин С.В. // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. № 5. С. 708.
2. Kilner J.A. // Solid State Ionics. 2000. V.129. P. 13-23.
3. Урицкий М.З., Цидильковский В.И. // ФТТ. 2003. Т. 45. N. 6. С.1005.
4. Putilov L.P., Varaksin A.N., Tsidilkovski V.I. // J. Phys. Chem. Solids. 2011. V. 72. P. 1090.

УДК 544.6.018.462.42

ПРОЦЕССЫ ИНКОРПОРИРОВАНИЯ ВОДЫ, ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА

А.С. Фарленков^{1,2*}, М.В. Ананьев^{1,2},

Н.М. Поротникова^{1,2}, А.В. Кузьмин^{1,2}, Э.Х. Курумчин¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.farlenkov@ihte.uran.ru

Одним из важнейших и перспективных направлений развития водородной энергетики и энергосбережения является разработка твердооксидных электрохимических устройств (твердооксидные топливные элементы, электролизеры, газовые сенсоры, риформеры, насосы и др.). В качестве функциональных материалов для таких устройств могут выступать протонпроводящие электролиты, которые при контакте с водородсодержащей газовой фазой поглощают водород и/или воду. В результате в таких соединениях появляется протонная проводимость, которая проявляется при температурах заметно более низких по сравнению с кислород-ионной, что позволяет рассматривать протонпроводящие оксиды как перспективные материалы для создания среднетемпературных электрохимических устройств.

Известно, что наиболее высокой протонной проводимостью обладают оксиды со структурой перовскита, к которым относятся, например, соединения на основе LaScO_3 [1]. Акцепторное допирование такой оксидной системы приводит к образованию кислородных вакансий, необходимых для инкорпорирования воды из газовой фазы. Реакцию гидратации, с образованием протонных дефектов, для таких соединений обычно записывают с помощью системы обозначений Крёгера-Винка следующим образом:



В случае глубоко восстановительных атмосфер, в частности, в атмосфере сухого водорода, реакция инкорпорирования может быть записана в виде:



Согласно литературным данным для оксидов на основе скандата лантана, до сих пор нет устоявшейся точки зрения о количестве поглощенной воды из газовой фазы в различных окислительных и восстановительных атмосферах. Более того, полностью отсутствует информация о процессах инкорпорирования сухого водорода в этих соединениях.

В работе использовали метод изотопного обмена водорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы (уникальная научная установка (УНУ) на базе квадрупольного масс-спектрометра MKS Instruments Microvision 2, Великобритания [2]) для исследования кинетики межфазного обмена водорода с исследуемыми протонпроводящими соединениями в

температурном диапазоне 300–800 °С и давлении водорода $p_{H_2(D_2)} = 0.002\text{--}0.02$ атм. По полученным экспериментальным данным определены концентрации изотопов водорода в оксидах [3], обнаружены термодинамические и кинетические изотопные эффекты растворимости сухого водорода в данных оксидных соединениях [4], рисунок 1.

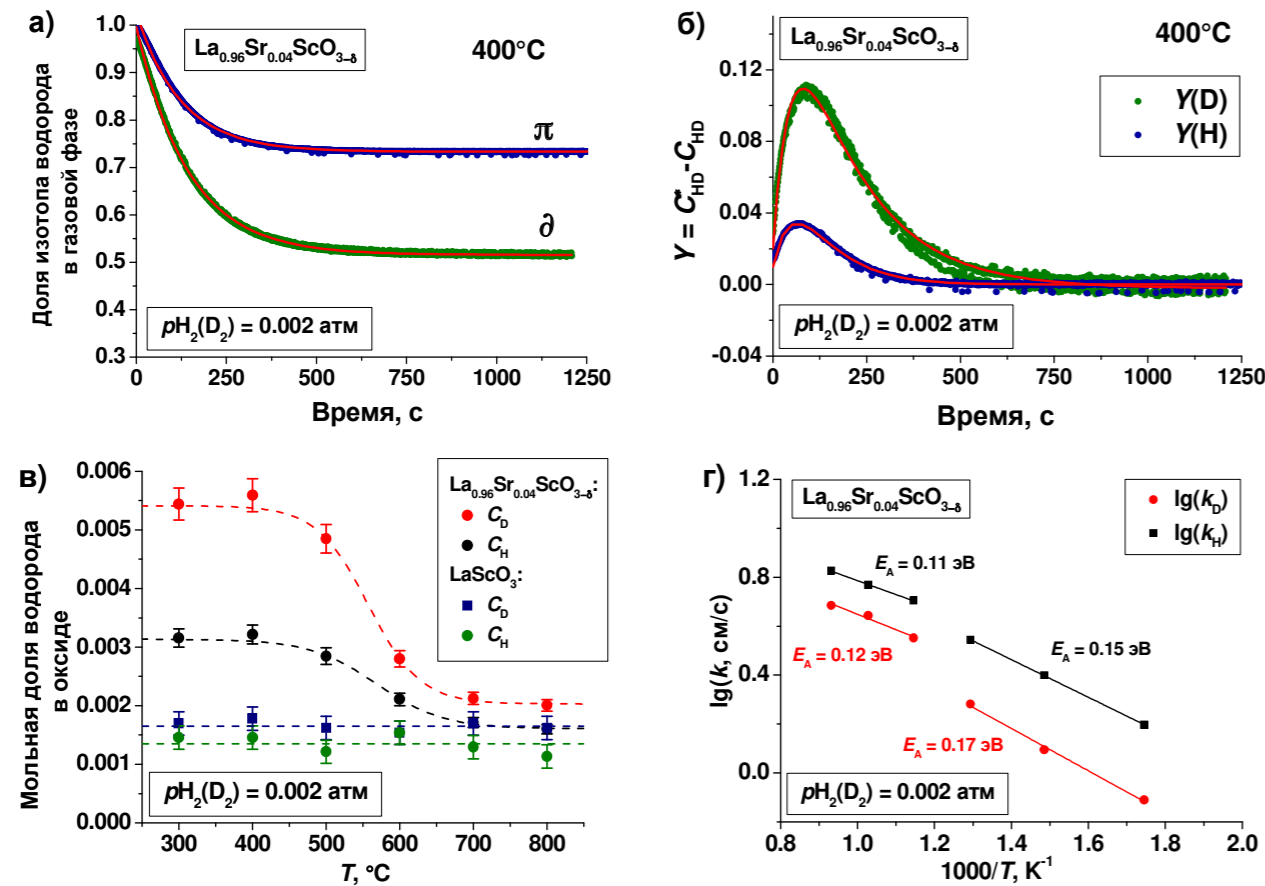


Рисунок 1. (а) Зависимость доли дейтерия (δ) и протия (π) в газовой фазе и (б) изменение HD-концентрации относительно равновесного значения от времени при $T = 400^\circ\text{C}$ и $p_{H_2(D_2)} = 0.002$ атм для оксида $La_{0.96}Sr_{0.04}ScO_{3-\delta}$; температурные зависимости (в) мольной доли протия и дейтерия; (г) коэффициентов обмена водорода оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.04$).

На рисунке 1 (а, б) видно, что отличаются как равновесные значения долей изотопов водорода в газовой фазе, связанные с растворимостью изотопов водорода в оксиде, так и наклоны начальных участков кинетических зависимостей, отражающие скорость межфазного обмена водорода. Обнаружено, что растворимость газообразного дейтерия выше чем газообразного протия, рисунок 1в, тогда как коэффициент обмена дейтерия с поверхностью протонпроводящего оксида меньше по сравнению с коэффициентом обмена протия, рисунок 1г. По-видимому, лимитирующей стадией обмена водорода является процесс обмена между формами водорода в газовой фазе и в адсорбционном слое протонпроводящего оксида (стадия диссоциативной адсорбции водорода).

Методом высокотемпературного термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термоанализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия) с генератором водяного пара Asteam DV2MK (Adrop, Германия) исследованы процессы инкорпорирования воды и кислорода в широком диапазоне температур 300–950 °С, парциальных давлений воды $p_{H_2O} = 0.06\text{--}0.24$ атм и кислорода $p_{O_2} = 0.08\text{--}0.50$ атм для ряда оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.04, 0.09$) [5,6], рисунок 2.

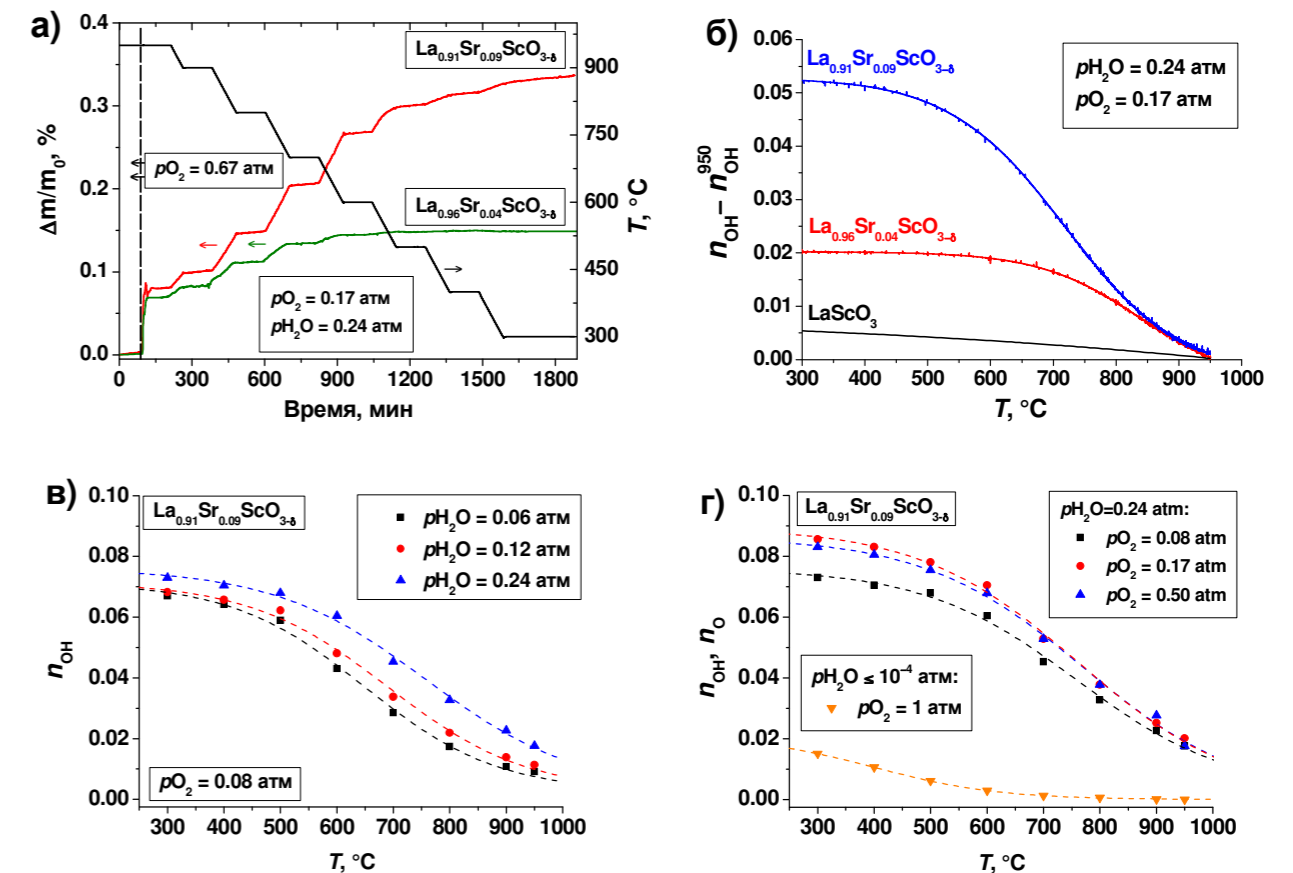


Рисунок 2. Изменение массы образцов во времени (а) и температурные зависимости концентрации протонов: (б) в оксидах $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.04, 0.09$) при $p_{H_2O} = 0.24$ атм, $p_{O_2} = 0.17$ атм (значения приведены относительно концентрации протонов при $T = 950^\circ\text{C}$); в оксиде $La_{0.91}Sr_{0.09}ScO_{3-\delta}$ (в) при $p_{O_2} = 0.08$ атм и $p_{H_2O} = (0.06, 0.12, 0.24)$ атм; (г) при $p_{H_2O} = 0.24$ атм и $p_{O_2} = (0.08, 0.17, 0.50)$ атм и $p_{O_2} = 1$ атм и $p_{H_2O} \leq 10^{-4}$ атм.

Установлено, что как с увеличением уровня акцепторной примеси, так и с повышением парциального давления воды в газовой фазе кажущийся уровень насыщения протонами оксида увеличивается, рисунок 2, а–в. В случае повышения парциального давления кислорода, при постоянном парциальном давлении паров воды в газовой фазе, кажущийся уровень насыщения протонами также повышается, рисунок 2, г. Уровень насыщения протонами образца мы называем кажущимся, поскольку в литературе принято изменение массы образца во влажных кислородсодержащих атмосферах связывать с

поглощением воды из газовой фазы. Однако, результат ТГА анализа образца $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$ в сухом кислороде ($p\text{O}_2 = 1$ атм и $p\text{H}_2\text{O} \leq 10^{-4}$ атм) в явном виде демонстрирует протекание процесса инкорпорирования кислорода в оксид, согласно реакции окисления:



По полученным экспериментальным данным рассчитаны энтальпии и энтропии реакции гидратации и окисления, таблица.

Таблица. Значения энтальпии и энтропии реакции гидратации и окисления оксида $\text{La}_{0.91}\text{Sr}_{0.09}\text{ScO}_{3-\delta}$.

$p\text{H}_2\text{O}$, атм	ΔH^0 , kJ mol^{-1}	ΔS^0 , $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Условия эксперимента	
			T , °C	$p\text{O}_2$, атм
0.06	-107 ± 2	-92 ± 3	300–950	0.08
0.12	-110 ± 3	-93 ± 3		
0.24	-110 ± 2	-95 ± 2		
0.24	-110 ± 2	-96 ± 2		0.17
	-110 ± 3	-94 ± 2		0.50
$\leq 10^{-4}$	-65 ± 5	-150 ± 10		1.00

Вопросы о локализации электронно-дырочных дефектов, согласно уравнениям (2) и (3), на данный момент остаются открытыми и требуют отдельного рассмотрения с привлечением физических методов исследования.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-08-01139 и РФФИ № 16-13-00053 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН и УНУ «Изотопный обмен».

Список литературы

1. Kreuer, K.D. // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. V. 33. P. 333–359.
2. Курумчин Э.Х., Ананьев М.В., Поротникова Н.М., Еремин В.А., Фарленков А.С. Пат. 144462 (Россия). 2014.
3. Ананьев М.В., Еремин В.А., Фарленков А.С. Пат. 2569172 (Россия). 2015.
4. Ananyev M.V., Farlenkov A.S., Porotnikova N.M., Tropin E.S., Kurumchin E.Kh. // Solid State Protonic Conductors: abstracts of the 18th International Conference: Norway, Oslo, 2016, p. 38.
5. Farlenkov A.S., Putilov L.P., Ananyev M.V., Antonova E.P., Eremin V.A., Stroeva A.Yu., Sherstobitova E.A., Voronin V.I., Berger I.F., Tsidilkovski V.I., Gorelov V.P. // Solid State Ionics. 2017. In press. doi:10.1016/j.ssi.2017.04.013.
6. Farlenkov A.S., Smolnikov A.G., Ananyev M.V., Khodimchuk A.V., Buzlukov A.L., Kuzmin A.V., Porotnikova N.M. // Solid State Ionics. 2017. In press. doi: 10.1016/j.ssi.2017.04.018.

УДК 669.713.1; 669.713.7

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР Al-Zr ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

А.А. Филатов^{1,2*}, Н.Г. Молчанова¹, П.С. Першин¹, А.Ю. Николаев^{1,2},
А.В. Суздальцев¹, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия,

²Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия,

*e-mail: fill.romantic@yandex.ru

Введение. Лигатуры Al-Zr используются для получения алюминиевых сплавов и композиционных материалов, широко востребованных в аэрокосмическом комплексе, машиностроении, автомобилестроении, энергетике, оборонной промышленности и других областях [1, 2]. В настоящее время лигатуры Al-Zr получают механическим смешением циркония с жидким или порошкообразным алюминием, а также алюминотермическим восстановлением солей циркония [3, 4]. Оба способа осуществляют с использованием инертной атмосферы либо покровного солевого флюса. В результате способы обладают рядом недостатков, среди которых сложность управления процессом и составом получаемых продуктов, использование дорогих реагентов (чистые алюминий и цирконий, фторцирконаты) и необходимость регенерации или утилизации солевого флюса по причине накопления в нем оксидов.

Перспективным с технико-экономической точки зрения представляется получение лигатур Al-Zr с использованием в качестве источника циркония его оксида [3], который в больших количествах присутствует в природных ресурсах и техногенных отходах [5, 6]. Комплексная переработка такого сырья с получением лигатур Al-Zr возможна при электролизе оксидно-фторидных расплавов. К настоящему времени известны попытки опытно-промышленной реализации способа сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе криолит-глиноземного расплава с добавками ZrO_2 [3], однако какого-либо развития они не нашли. В то же время, нами была показана возможность непрерывного получения лигатур Al-Sc в расплавах KF-NaF-AlF_3 с добавками Sc_2O_3 [7, 8]. В данной работе была исследована принципиальная возможность аналогичного получения лигатуры Al-Zr при электролизе расплавов $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$.

Эксперимент. Расплавы готовили путем плавления смеси индивидуальных солей и оксидов: KF (рекристаллизованный из $\text{KF}\cdot\text{HF}$), NaF, AlF_3 , ZrO_2 (все марки ХЧ производства ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [7]. Максимальное содержание добавки ZrO_2 в расплаве определяли на основании данных по его растворимости в исследуемых расплавах при 750–800 °C [9].

Электролитическое получение лигатур Al-Zr проводили в тиглях из корунда и графита на воздухе при 750–800 °C. При электролизе использовали графитовый анод и жидкометаллический алюминиевый катод, размещенный на дне тигля. Подвод тока к катоду осуществляли при помощи графитового

стержня, который одновременно применялся для перемешивания алюминия. Электролиз проводили в гальваностатических условиях, используя источник постоянного тока PSW7 30-72 (GW Instek, Taiwan). Катодную плотность тока при электролизе задавали равной 0.25-0.50 А/см² на основании ранее проведенных поляризационных измерений в исследуемых расплавах [10]. По окончании синтеза расплав сливали в графитовую изложницу, а лигатуру – в чугунную.

Элементный состав полученных лигатур определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализами с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Размеры интерметаллидных фаз исследовали при помощи оптического микроскопа (Altami, Россия). Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).

Результаты и обсуждение. Перед электролизом расплавов KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ было оценено влияние ряда параметров алюминотермического синтеза на содержание циркония в лигатуре и его извлечение из оксида. Основные результаты приведены на рисунках 1 и 2. Из них следует, что восстановление циркония из его оксида протекает за 60-120 мин, при этом перемешивание алюминия ожидаемо способствует увеличению извлечения циркония. Так при перемешивании алюминия в расплавах KF-AlF₃ с добавками 0.5 и 1.0 мас. % ZrO₂ содержание циркония достигло 0.31 и 0.62 мас. %, что соответствует извлечению 82-84 %.

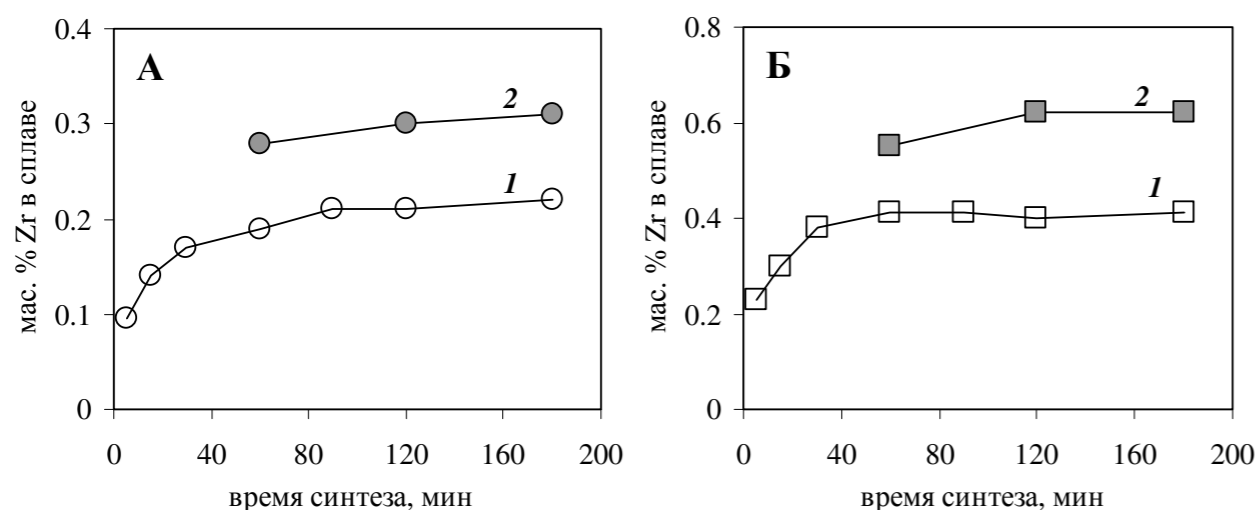


Рисунок 1. Влияние времени синтеза в расплаве KF-AlF₃ с добавкой 0.5 (А) и 1.0 (Б) мас. % ZrO₂ при 750 °С на содержание циркония в алюминии: 1 – без перемешивания алюминия, 2 – с перемешиванием алюминия.

Повышение температуры (рисунок 2) в расплаве без NaF приводит к увеличению извлечения циркония до 94-96 %. Это можно объяснить большей растворимостью и скоростью растворения как исходного ZrO₂, так и продукта алюминотермической реакции (Al₂O₃) в расплаве. Однако с технологической

точки зрения повышение температуры повысит скорость испарения расплава, поэтому состав расплава может быть скорректирован за счет изменения соотношения [KF]/[AlF₃] или за счет введения добавки NaF. В данной работе было оценено влияние доли NaF в расплаве KF-NaF-AlF₃ на содержание циркония в алюминии и его извлечение из оксида. Из рисунка 2 видно, что замена NaF приводит к снижению содержания циркония в алюминии с 1.07 до 0.33 мас. % при прочих равных условиях, а извлечения с 96 до 30 %.

На основании полученных результатов для электролитического получения лигатур Al-Zr при 800 °С был выбран расплав KF-NaF-AlF₃ с 10 мас. % NaF и начальной добавкой 1.5 мас. % ZrO₂. В ходе электролиза алюминий механически перемешивали, а в расплав периодически подгружали ZrO₂ в соответствии с пропущенным количеством электричества. Всего в ходе электролиза в расплав было загружено 15 г. ZrO₂ (на 100 г. алюминия), а содержание циркония в полученной лигатуре составило 10.5 мас. % по данным химического анализа. Это соответствует извлечению циркония равному 95 %.

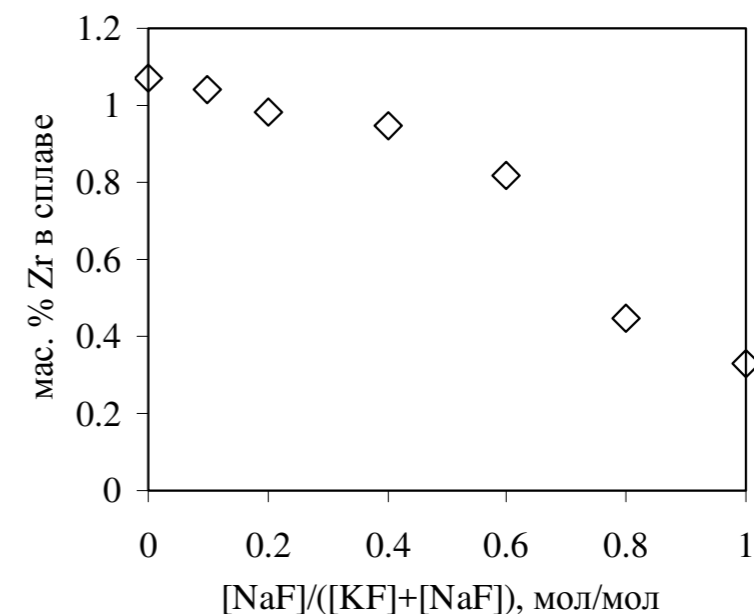


Рисунок 2. Влияние доли NaF в расплаве KF-NaF-AlF₃ с добавкой 1.5 мас. % ZrO₂ при 800 °С на содержание циркония в алюминии (без перемешивания алюминия, время синтеза – 120 мин).

На рисунке 3 представлена оптическая микрофотография шлифа полученной лигатуры Al-Zr, из которой видно, что основная масса циркония в лигатуре представлена фазами интерметаллидного соединения размером от 5 до 50 мкм. Согласно результатам рентгено-фазового анализа, этим соединением является Al₃Zr. Аналогичные по структуре лигатуры Al-Zr с общим содержанием циркония до 15 мас. % были получены при варьировании условий электролиза и состава расплавов KF-NaF-AlF₃.

Выводы. Исследовано влияние состава расплава KF-NaF-AlF_3 , содержания ZrO_2 , перемешивания алюминия, длительности алюминотермического синтеза и электролиза на содержание и извлечение циркония из его оксида в алюминий.

На основании полученных данных выбраны параметры электролиза расплава KF-NaF-AlF_3 с периодической загрузкой ZrO_2 и показана принципиальная возможность получения лигатур Al-Zr с содержанием циркония до 15 мас. %, при этом основная часть циркония в лигатуре представлена в виде фаз интерметаллидного соединения Al_3Zr размерами от 5 до 50 мкм.

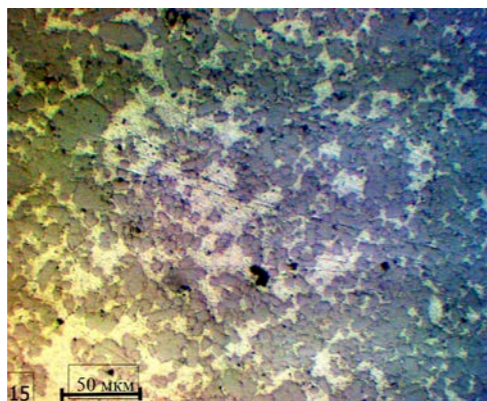


Рисунок 3. Микрофотография шлифа лигатуры Al-Zr с содержанием Zr – 10.5 мас.%, полученной при электролизе расплава KF-NaF-AlF_3 с периодической загрузкой ZrO_2 в условиях перемешивания алюминия при 800°C .

Список литературы

1. Каблов Е.Н. // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т.34(1). С. 3.
2. Агафонов С.Н., Красиков С.А., Пономаренко А.А. // Неорг. мат. 2012. №8. С. 927.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСиС, 2002.
4. Огородов Д.В., Попов Д.А., Трапезников А.В. // Тр. ВИАМ. 2015. №11. С. 2.
5. Kalashnikov A.O., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. et al. // Ore Geology Reviews. 2016. V.72. P. 532.
6. Пасечник Л.А., Пягай И.Н., Скачков В.М., Яценко С.П. // Экология и промышленность России. 2013. №6. С. 36.
7. Zaikov Yu., Tkacheva O., Suzdaltsev A. et al. // Adv. Mat. Research. 2015. V. 1088. P. 213.
8. Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю. и др. // Патент RU2599312C1, приоритет 05.03.2015. Опубликовано: 10.10.2016, Бюл. №28.
9. Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. // Met. & Mat. Trans. B. 2017, V.48, doi: 10.1007/s11663-017-0976-y.
10. Першин П.С., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Бутлеровские сообщения. 2017. Т.49. №2. С. 110.

УДК 544.032:546.42'742'46'776'21

ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТОТЭ

Е.А. Филонова*, А.А. Мельникова

ФГАОУ ВО Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.

Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: elena.filonova@urfu.ru

Оптимизация условий синтеза и физико-химических свойств сложных оксидов со структурой двойного перовскита $\text{Sr}_2\text{MMoO}_{6-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$) представляет несомненный интерес в связи с тем, что оксиды данного класса рассматриваются в настоящее время в качестве альтернативных анодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов как с электролитом на основе LSGM [1, 2], так и с протон-проводящими электролитами [3]. Сложный оксид $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_6$ обладает достаточно высокой электропроводностью, химической и термической совместимостью с материалом электролита, однако, является неустойчивым в восстановительной атмосфере, что ограничивает его применение в качестве анода в ТОТЭ [4]. Для получения $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ на воздухе требуется очень длительное время спекания при высоких температурах [5], что подтверждается изучением его устойчивости в окислительной атмосфере [4]. Допирование $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$ по Ni- подрешетке магнием позволяет улучшить его электрохимические и термодинамические характеристики [6, 7]. Согласно выводам, сделанным в [7], наилучшими характеристиками с точки зрения возможности использования оксидов со структурой двойного перовскита как анодов в ТОТЭ обладает состав $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$.

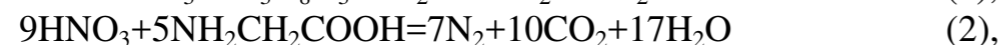
Так как препаративный путь играет критическую роль в свойствах материалов [8], оказывая влияние на фазовый состав, структуру, морфологию, размер зерна и площадь поверхности полученных материалов, то, очевидно, что сложные оксиды со структурой двойного перовскита, полученные различными путями синтеза, а также при варьировании температуры отжига, будут отличаться по своим физико-химическим свойствам, таким как транспортные свойства и фазовая стабильность. Так, использование нитрата аммония в качестве активатора процесса горения позволило авторам работы [9] провести получение однофазного $\text{Sr}_2\text{MgMoO}_6$ на воздухе методом пиролиза глицин-нитратных композиций и существенно снизить температуру синтеза. Установлено, что характер реакции горения и характеристики полученного продукта зависят от значения окислительно-восстановительного баланса в пиролитической смеси [10].

В связи с несомненной актуальностью оптимизации условий синтеза сложных оксидов со структурой двойного перовскита, перед данной работой была поставлена цель по изучению влияния состава окислительно-

восстановительной смеси на ход и результаты пиролиза при синтезе $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$.

Синтез оксидов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ проводили через жидкие прекурсоры по глицин- и глицерин-нитратной технологиям. Для приготовления образцов в качестве исходных реагентов использовали SrCO_3 , MgO , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Для растворения исходных реагентов использовали азотную кислоту HNO_3 . Глицин и глицерин применяли в качестве хелатного агента и органического топлива при пиролизе реагирующей смеси. Нитрат аммония NH_4NO_3 использовали в качестве добавки с высоким экзотермическим эффектом, образующей только газообразные продукты горения.

Ряд образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ был получен при варьировании состава окислительно-восстановительной смеси. Состав смеси задавали при помощи параметров R и φ . Параметр φ рассчитывали из реакции взаимодействия органического компонента с нитрат-ионами с образованием молекулярного азота N_2 , углекислого газа CO_2 и воды H_2O :



$$\varphi = \frac{n[2 \cdot (-4)_{\text{C}} + 3 \cdot (-1)_{\text{H}} + 1 \cdot (0)_{\text{N}} + 2 \cdot (-2)_{\text{O}}]}{x[1 \cdot (-2)_{\text{Sr}} + 2 \cdot ((0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}})] + y[1 \cdot (-2)_{\text{Ni}} + 2 \cdot ((0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}})] + z[1 \cdot (-2)_{\text{Mg}} + 2 \cdot ((0)_{\text{N}} + 3 \cdot (-2)_{\text{O}})]} \quad (3),$$

где n , x , y и z – количество молей глицина, нитратов стронция, никеля и магния соответственно. Параметр R определяли из массового отношения между нитратом аммония и органическим топливом:

$$R = \frac{m(\text{NH}_4\text{NO}_3)}{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)} \quad (4).$$

Стехиометрические количества исходных веществ растворяли в разбавленной азотной кислоте HNO_3 . Полученный раствор перемещали в фарфоровую чашку, добавляли предварительно приготовленный раствор гептамолибдата аммония в воде. В полученный раствор добавляли глицерин (или глицин) и нитрат аммония NH_4NO_3 в различных соотношениях. Полученную смесь выпаривали в чашке до сухого остатка. Порошки отжигали на воздухе последовательно при температурах 900, 1000 и 1100 °C в течение 24 часов с промежуточными перетирами в среде этилового спирта. После каждой стадии термообработки проводилась рентгенографическая аттестация образцов. Максимально развивающуюся температуру пиролиза измеряли ИК-термометром Testo 835. Прибор позволяет определять температуру до 2000 °C с погрешностью ± 2 K.

На начальном этапе пиролиза реакционная смесь представляла собой гомогенный раствор. Во время упаривания раствора температура реакционной смеси устанавливалась около 110 °C. Следующая стадия характеризовалась высокой скоростью нагрева и заканчивалась температурой зажигания, причем с увеличением количества органического топлива вязкость системы повышалась, и горение начиналось при более высоких температурах. Затем происходило повышение температуры до максимального значения, которое находилось в пределах от 600 °C до 1700 °C в зависимости от типа органического топлива и параметров R и φ . На рисунке 1 в качестве примера приведены температурные

профили, полученные в момент протекания реакции горения при синтезе $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ с использованием глицина.

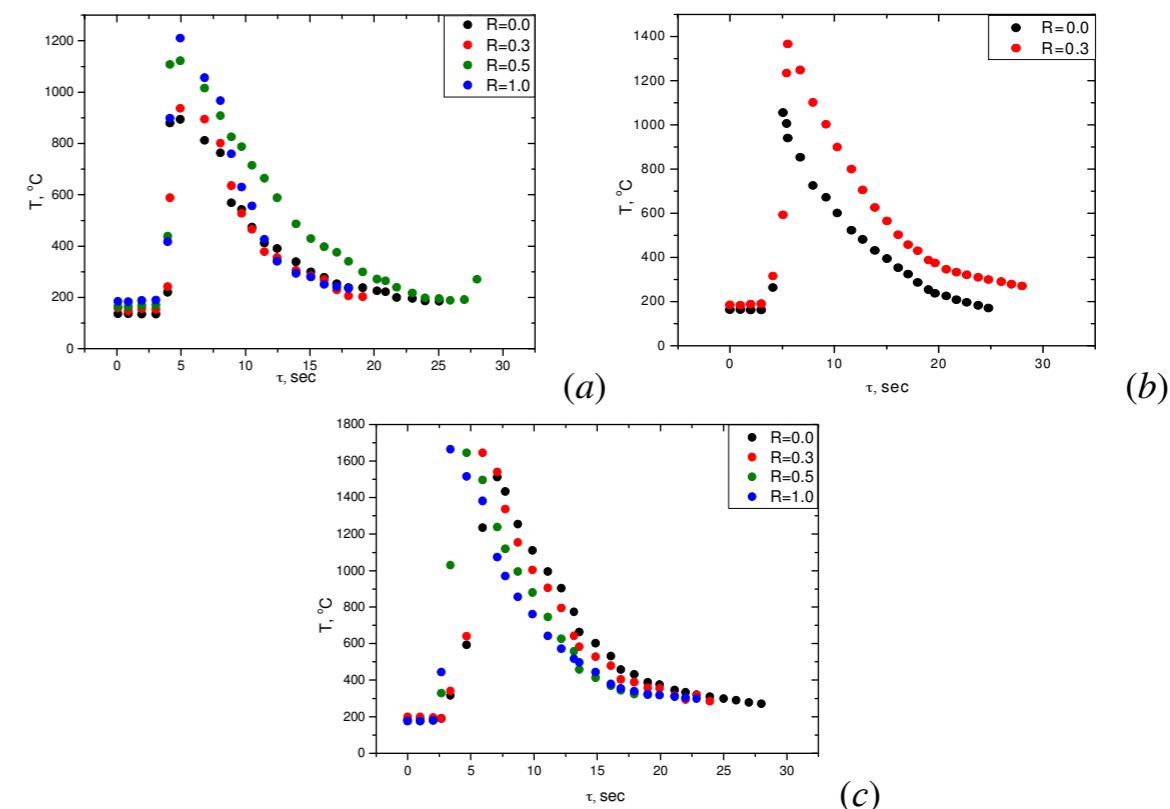


Рисунок 1. Температурные профили реакции горения при синтезе $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ с использованием глицина: $\varphi=1.0$ (a); $\varphi=1.5$ (b); $\varphi=3.0$ (c).

Рентгенографическая аттестация полученных образцов, проведенная после каждой стадии термообработки, позволила установить необходимые значения параметров R и φ , допускающие формирование однофазного материала $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$. В качестве примера на рисунке 2 представлены рентгенограммы образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$, полученных при различных значениях R и φ с использованием глицина после отжига при 1100 °C.

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что однофазные образцы $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$ получены глицин-нитратным методом при значениях параметров $\varphi=1.0$, $R=1.0$; $\varphi=1.5$, $R=0.3$ и $\varphi=3.0$, $R=0.0$ и глицерин-нитратным методом при значениях параметров $\varphi=1.0$, $R=0.0$ и $\varphi=1.0$, $R=0.3$, что подтверждает выводы работ [9, 10] о том, что фазовый состав сложнооксидных образцов зависит от состава пиролитической смеси. Анализ температурных профилей реакций горения и данных РФА позволил сделать вывод о том, что влияние добавки нитрата аммония к пиролитической смеси различно при использовании глицина или глицерина в качестве органического компонента, что свидетельствует о различных механизмах реакции комплексообразования органического компонента с ионами металлов.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России.

ПОЛИМОРФИЗМ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ

Л.Н. Фомина^{1*}, Н.Г. Молчанова¹, С.В. Плаксин¹, А.А. Панкратов¹,
С.В. Першина¹, Е.Д. Плетнева²

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, Россия

*e-mail: LNFomina@yandex.ru

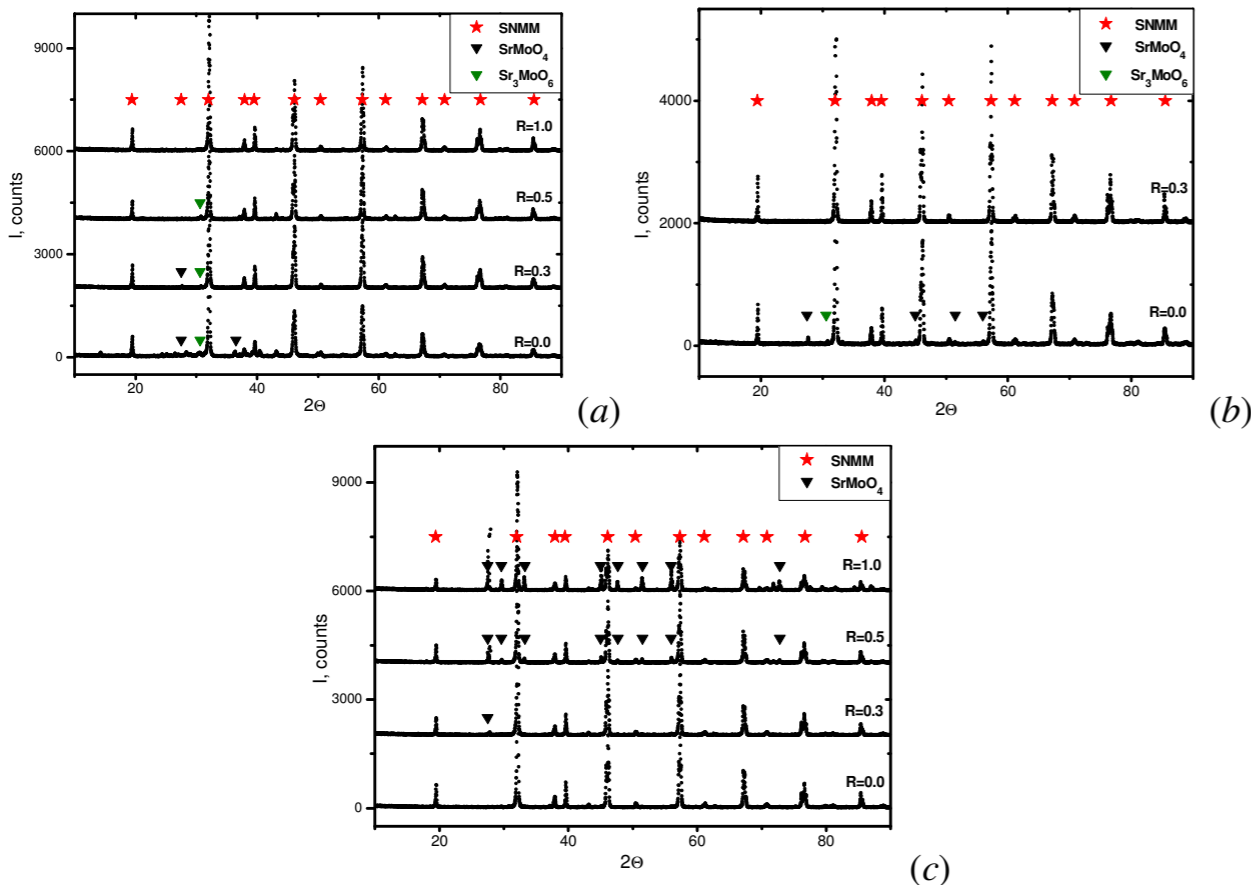


Рисунок 2. Рентгенограммы образцов $\text{Sr}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Mg}_{0.3}\text{MoO}_6$, полученных с использованием глицина после отжига на $1100\text{ }^\circ\text{C}$: $\varphi=1.0$ (a); $\varphi=1.5$ (b); $\varphi=3.0$ (c).

Список литературы

1. Goodenough J., Huang Y.H. // *J. Power Sources*. 2007. V. 173. P. 1–10.
2. Wei T., Ji Y., Meng X., Zhang Y. // *J. Electrochem. Comm.* 2008. V. 10. P. 1369–1372.
3. Muñoz-García A.B., Pavone M. // *Chem. Mater.* 2016. V. 28, № 2. P. 490–500.
4. Vasala S., Lehtimäki M., Huang Y.H., Yamauchi H., Goodenough J.B., Karppinen M. // *J. Solid State Chem.* 2010. V. 183. P. 1007–1012.
5. Marrero-López D., Penã-Martínez J., Ruiz-Morales J.C., Pérez-Martínez D., Aranda M.A.G., Núñez P. // *Mat. Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 2441–2450.
6. Filonova E.A., Dmitriev A.S., Pikalov P.S., Medvedev D.A., Pikalova E.Yu. // *J. Solid State Ionics*. 2014. V. 262. P. 365–369.
7. Xie Z., Zhao H., Du Z., Chen T., Chen N. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 18853–18860.
8. Rao C.N.R., Gopalakrishnam J. *New Directions in Solid State Chemistry*. Cambridge (UK): Cambridge University Press, 1986.
9. Dager P.K., Chanquía C.M., Moggi L., Caneiro A. // *J. Materials Letters*. 2015. V. 141. P. 248–251.
10. Hwang C.C., Tsai J.S., Huang T.H., Peng C. H., Chen S. Y. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 382–389.

Двуокись циркония, как известно, остается одним из основных композитов соединений, применяемых в таких практически актуальных устройствах, как твердооксидные топливные элементы, сенсоры и катализаторы. Интерес к синтезу высокодисперсных циркониевых оксидов с новыми свойствами привел к широкому использованию различных растворных методов [1]. При этом для получения однофазных оксидных материалов используются приемы модифицирования, устраняющие метастабильную пирохлорную фазу, кристаллизующуюся при $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ [2]. В случае чистой ZrO_2 в том же температурном интервале показаны, начиная с ранних работ и по настоящее время, например, в [3–6], появление и кристаллизация метастабильных кубической (C) и/или тетрагональной (T) модификаций двуокиси циркония. Обе низкотемпературные модификации ZrO_2 рассматриваются, исходя из флюоритового типа структуры, имеющей меньшую или большую степень искажения соответственно [7]. Известно, что флюоритоподобные фазы в циркониевых оксидных системах могут при определенных условиях упорядочиваться по пирохлорному типу, что ограничивает их применение. Поэтому при формировании двуокиси циркония важно исследование указанных низкотемпературных модификаций, превращения которых создают условия к химическому взаимодействию и влияют на фазообразование в оксидных циркониевых системах.

Целью настоящей работы являлось изучение условий низкотемпературного полиморфизма чистой ZrO_2 при термическом разложении гидроокиси, полученной промышленно традиционным методом осаждения.

Исходным препаратом служил $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а., содержащий по данным спектрально-эмиссионного анализа Zr около 33,5 мас.%, металлы II и VIII групп – не более 0,02 мас.%. Нитрат цирконила растворялся в дистиллированной воде. Раствор соли фильтровался и осаждался при перемешивании добавлением раствора NH_4OH («х.ч.») в дистиллированной воде (1:1). Осадок отфильтровывался и тщательно промывался дистиллированной водой. Высушенный при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – 20 часов осадок содержал Zr и Hf – 58,5 и 0,026 мас.% соответственно. Из подсушенной и растертой (~ 30 мин) гидроокиси выделялись порошковые и, для сравнения, прессованные образцы, которые нагревались со скоростью ~ $4,5\text{ }^\circ/\text{мин}$ до 500, 700 и $1096\text{ }^\circ\text{C}$ без выдержки при этих температурах и закалялись затем на воздухе. Изучение

кристаллизации и низкотемпературного полиморфизма ZrO_2 проводилось методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в интервале $35 - 1000^\circ\text{C}$ на порошковом образце подсушенного осадка и рентгенофазового анализа (РФА) в $Cu_{K\alpha}$ -монохроматическом излучении в интервале от 15 до 75° по 2Θ со скоростью $4^\circ/\text{мин}$ на закаленных порошковых и прессованных образцах. Параметры элементарной ячейки рассчитывались по всем линиям рентгеновского спектра с точностью не менее $\pm 0,001 \text{ \AA}$, объем – с точностью не менее $\pm 0,01 \text{ \AA}^3$. Рассчитанный размер кристаллитов ZrO_2 являлся усредненным. Морфология поверхности и элементный состав закаленных порошковых и прессованных образцов ZrO_2 исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) высокого разрешения.

Согласно данным ДСК (рисунок 1) обезвоживание подсушенной гидроокиси циркония происходит со значительной убылью веса до 200°C и заканчивается с установлением веса около 650°C , в три стадии, которым соответствуют эндоэффекты при температурах примерно $108, 150$ и 417°C , обусловленные потерей адсорбционной, кристаллогидратной и конституционной воды. Следующий за ними экзоэффект при 443°C относится, очевидно, к кристаллизации ZrO_2 .

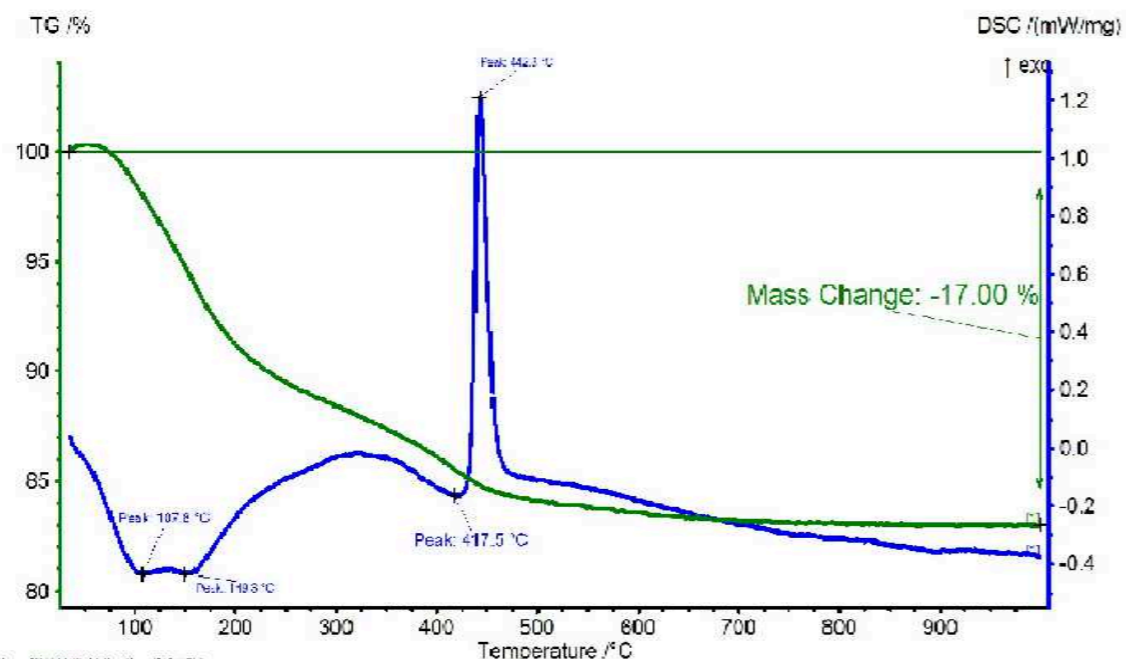


Рисунок 1. Дифрактограмма порошковой гидроокиси циркония, высушенной при 80°C .

По данным РФА (рисунок 2) для закаленных от 500°C порошковых и прессованных образцов в качестве основной фазы отмечается низкотемпературная $T-ZrO_2$ модификация пространственной группы $R4_2/mnc$, обчитываемая элементарная ячейка которой имеет параметры $a=3,623 \text{ \AA}$, $c=5,15464 \text{ \AA}$ с объемом, равным $66,92 \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с теми же для низкотемпературной $T-ZrO_2$ модификации [7]. При 700°C , наряду с тетрагональной ZrO_2 , появляется моноклинная (m) ZrO_2 , что по [3,4]

соответствует $T \rightarrow m-ZrO_2$ переходу, который заканчивается около 1100°C . Сохранение при закалке $m-ZrO_2$ указывает на необратимый характер данного полиморфного превращения, совершаемого в интервале температур.

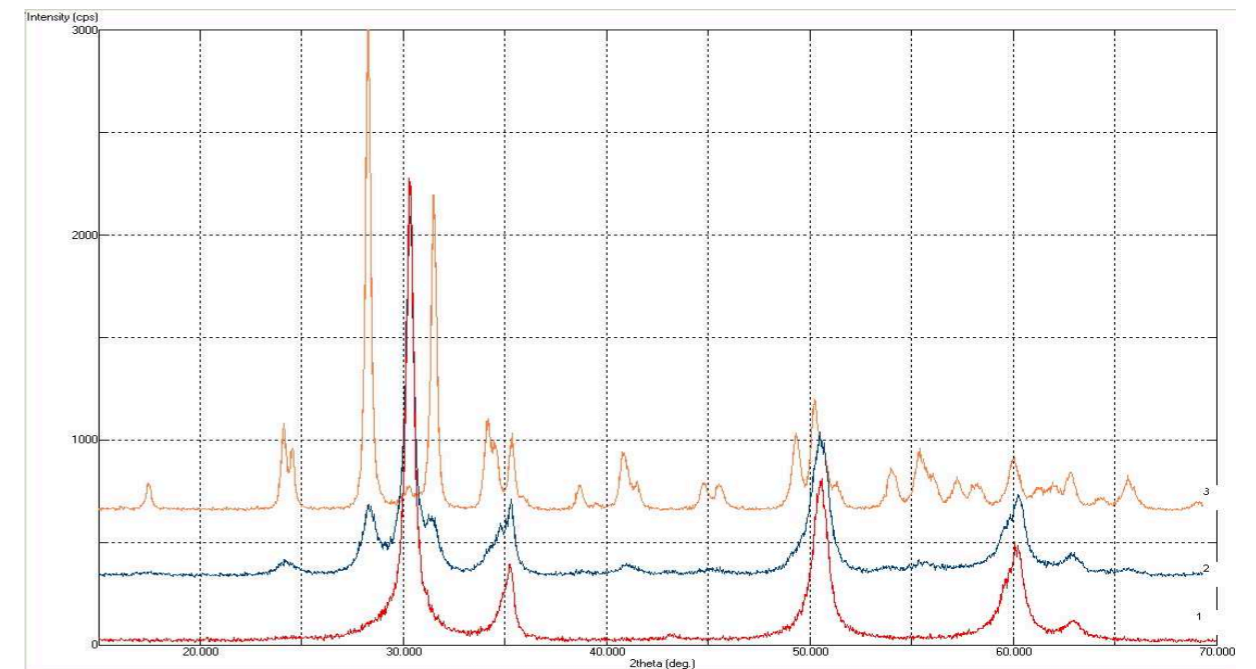


Рисунок 2. Рентгенограммы порошковых образцов, закаленных от: 1 – 500 , 2 – 700 , 3 – 1096°C (Для прессованных образцов рентгенограммы качественно аналогичны).

Прослеживается взаимосвязь структурных изменений ZrO_2 с изменением размера кристаллитов (таблица).

Таблица. Свойства прессованных и порошковых образцов по данным РФА и РЭМ.

Температура, $^\circ\text{C}$	Модификация ZrO_2	Средний размер кристаллитов ZrO_2 , нм		Объем элементарной ячейки ZrO_2 , Å^3	
		Вид образца		Вид образца	
		Прессованный	Порошковый	Прессованный	Порошковый
500	$T(+m^*)$	$18,2 (\pm 1,5)$	$17,2 (\pm 1,1)$	66,81	66,92
700	$T+m$	$21,6 (\pm 0,6)$	$44,9 (\pm 4,5)$	-	-
1096	$m(+T^{**})$	$38,5 (\pm 2,1)$	$55,4 (\pm 3,1)$	-	-

* Модификация, возможная по данным РЭМ. **Модификация, интенсивность максимальной спектральной линии которой около 5% относ.

Следует, что при превращении $T \rightarrow m-ZrO_2$ средний размер кристаллитов как порошковых, так и прессованных образцов возрастает, оставаясь в области мелкодисперсности, с интенсивным увеличением в случае порошковых образцов в промежутке температур $500-700^\circ\text{C}$, что согласуется с [8]. Это

можно объяснить более благоприятными условиями порошкового состояния для $T \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ превращения, сопровождаемого по данным ДСК, обезвоживанием до 650 °С. Интересен факт (на основании данных РЭМ) скопления по трещинам прессованных образцов, закаленных от 500 °С, кристаллитов сферической формы, которая затем становится определяющей при температуре 1096 °С, что соответствует (по данным РФА) основной модификации $m\text{-ZrO}_2$. Это наблюдение говорит о возможности как кристаллизации некоторой части ZrO_2 в термодинамически стабильной m -модификации [9, 10], так и о совмещении процессов кристаллизации около 500 °С с начавшимся превращением метастабильной $T\text{-ZrO}_2$ в процессе «порядок-беспорядок» [11]. Таким образом, в процессе разложения гидроксида циркония при нагревании наблюдается около 500 °С совместная кристаллизация низкотемпературной метастабильной тетрагональной и термодинамически стабильной моноклинной двуокиси циркония. Необратимый $T \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ переход происходит в интервале температур и более интенсивно до 700 °С, сопровождаясь ростом среднего размера кристаллитов, остающегося, однако, в области тонкодисперсности.

Список литературы

1. Дудник Е.В., Зайцева В.А., Шевченко А.В., Лопато Л.М. // Порошковая металлургия. 1993. № 7. С. 24–30.
2. Gupta S., Kulkarni A. // J. Mater. Chem. and Phys. 1994. V. 39. P. 98–109.
3. Ruff O., Ebert F. // Z. anorg. und allgem. Chem. 1929. V. 180. P. 19–41.
4. Clark G., Reynolds D. // Ind. Eng. Chem. 1937. V. 29. P. 711–715.
5. Rashad M., Baioumy H. // J. Mat. Proc. Tech. 2008. V. 195. P. 178–185.
6. Fei L., Yanhuai L., Zhongxiao S., Fei M., Kewei X., Hong C. // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 2361–2367.
7. Málek J., Beneš L., Mitsushashi T. // Powder Diffraction. 1997. V. 12. P. 96–98.
8. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. // J. Am. Ceram. Soc. 1981. V. 64. P. C-181.
9. Garvie R. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1238–1243.
10. Альмяшева О.В., Денисова Т.А. // ЖОХ. 2017. Т. 87. С. 3–10.
11. Whitney E. // Trans. Faraday Soc. 1965. V. 61. P. 1991–2000.

УДК 544.6.018.4

ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ LaNbO_4 : ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНА НА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Л.Р. Хакимова^{1,2*}, Ю.Г. Лягаева^{1,2}, А.С. Фарленков^{1,2}, Г.К. Вдовин¹,
А.А. Мурашкина³, Д.А. Медведев^{1,2}, А.К. Демин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

³Физический факультет, Санкт-Петербургский Государственный Университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: hakimovaliana@rambler.ru

Оксидные материалы со структурой перовскита ABO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$; $B = \text{Ce, Zr}$) представляют класс высокотемпературных протонных проводников, которые получили в последние десятилетия наибольшее внимание вследствие высоких достигнутых значений протонной проводимости при повышенных температурах. Однако они характеризуются неудовлетворительной химической стабильностью из-за возможного взаимодействия щелочноземельных катионов с парами воды и углекислого газа с дальнейшим образованием соответствующих гидроксидов и карбонатов [1]. Данная проблема является актуальной и важной не только для протонных проводников, которые привлекательны с точки зрения их применения в качестве электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), но и для других функциональных материалов этих устройств [2]. Поэтому в последнее время инициирован поиск альтернативных оксидных материалов, которые не содержат в своем составе щелочноземельных элементов.

Ортониобат лантана LaNbO_4 является базовым оксидом для разработки химически устойчивых протонных электролитов [3]. Установлено, что ТОТЭ, содержащий слой такого электролита толщиной несколько микрометров, характеризуется достаточно высокой удельной мощностью [4]. Однако проводимость ниобатов невысокая и на несколько порядков величины ниже по сравнению с проводимостью цератов и цирконатов. Модифицирование базовой структуры LaNbO_4 путем гомогенного допирования является возможным способом улучшения электротранспортных свойств. Стоит отметить, что в литературе исследуют влияние замещения ниобия многозарядными катионами (вольфрам, тантал, титан) [1], тогда как замещение по La-подрешетке практически не изучено. Поэтому в настоящей работе синтезированы материалы состава $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ (где $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$) и изучены структурные, микроструктурные, термические и транспортные свойства базового оксида ($\text{Ln} = \text{La}$) и его замещенных аналогов.

Получение порошковых материалов $(\text{La}_{0.5}\text{Ln}_{0.5})_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_{4-\delta}$ проводили твердофазным методом. Порошки синтезировали двухстадийно (при 1050 °С и 1100 °С в течение 5 ч), а керамические образцы получали при температуре

спекания 1500 °С в течение 5 ч. Аттестация материалов включала использование рентгенофазового анализа (в том числе, высокотемпературного), растровой электронной микроскопии, дилатометрии, 4-х зондового метода измерения проводимости и импедансной спектроскопии.

По результатам проведенных исследований получена информация о структурных свойствах низкотемпературных и высокотемпературных фаз $(La_{0.5}Ln_{0.5})_{0.99}Ca_{0.01}NbO_{4-\delta}$ (пространственная группа, параметры элементарной ячейки, температура фазового перехода), микроструктурных характеристиках керамических образцов (плотность, размер зерен), коэффициентах термического расширения, общей проводимости в атмосферах с различными значениями парциальных давлений кислорода и паров воды, а также вкладе границ зерен в общую проводимость керамики. Некоторые данные для базового материала представлены на рисунках 1–3, а основные закономерности в изменениях свойств при замещении будут обсуждены в докладе.

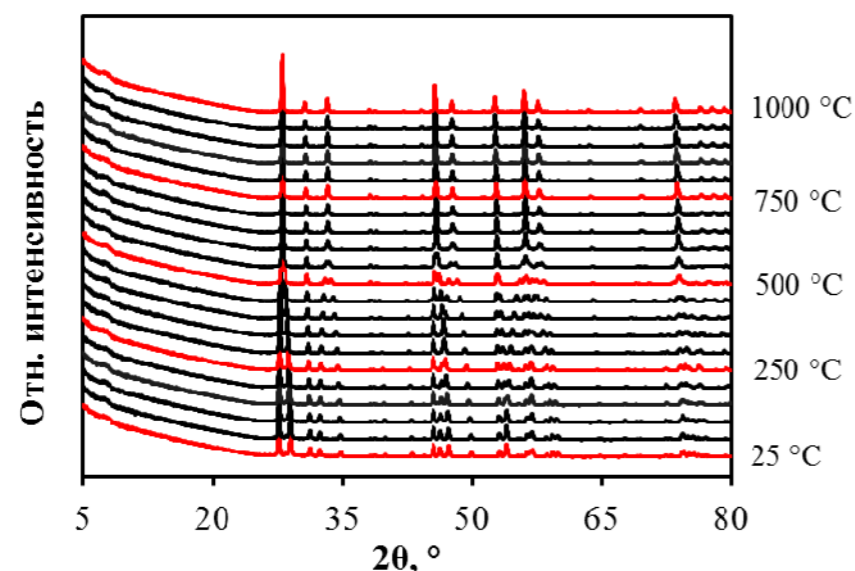


Рисунок 1. Высокотемпературные рентгенограммы образца $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_{4-\delta}$ при 25–1000 °С.

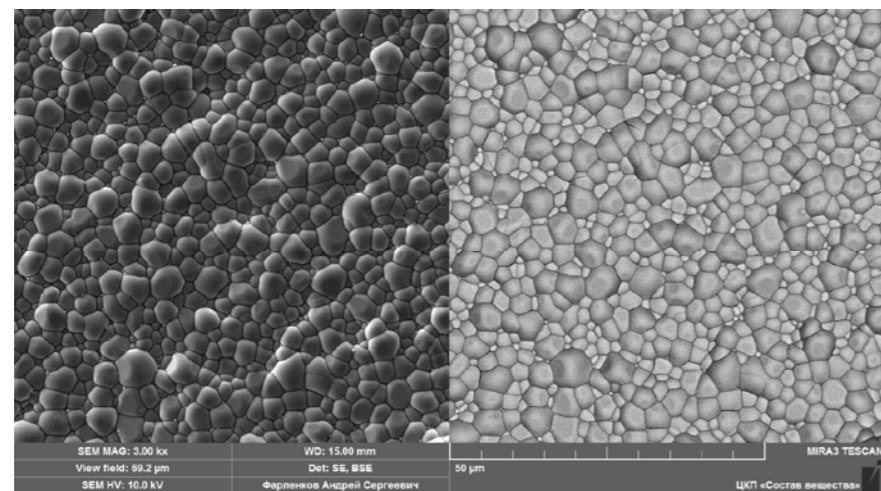


Рисунок 2. Микроструктура керамики $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_{4-\delta}$, полученной после спекания при 1500 °С (5 ч).

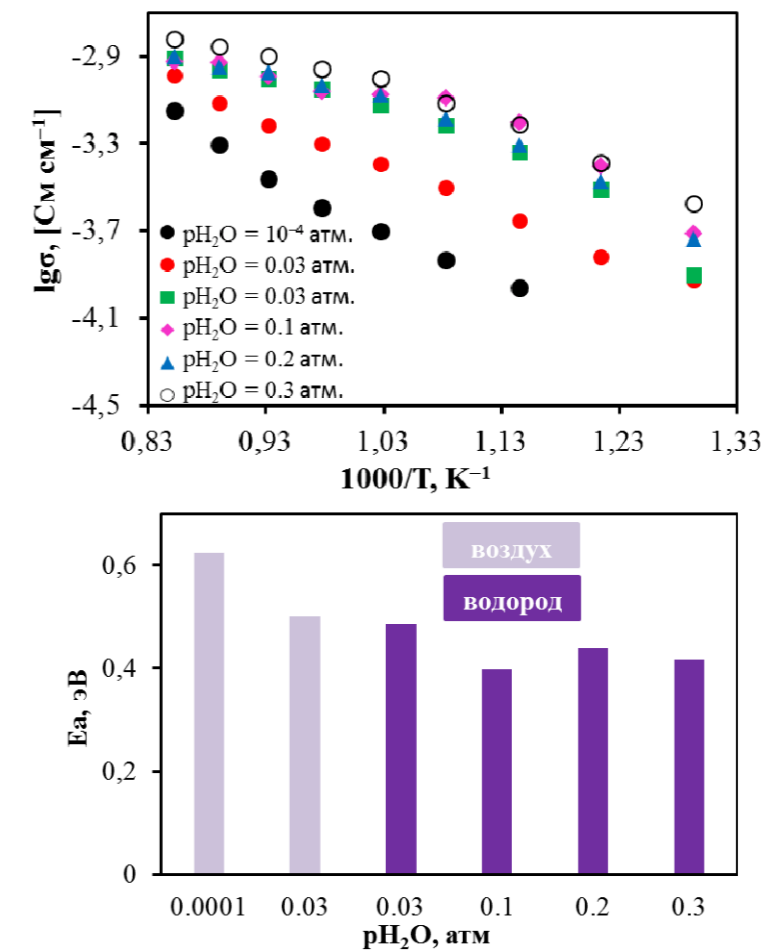


Рисунок 3. Проводимость $La_{0.99}Ca_{0.01}NbO_{4-\delta}$ в зависимости от температуры и состава атмосферы (сверху), а также соответствующие значения энергии активации проводимости (снизу).

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Kochetova N., Animitsa I., Medvedev D., Demin A., Tsiakaras P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 73222–73268.
2. Chen Y., Zhou W., Ding D., Liu M., Ciucci F., Tade M., Shao Z. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. P. 1500537.
3. Norby T., Magrasó A. // J. Power Sources 2015. V. 282. P. 28–33.
4. Haugrud R., Norby T. // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 193–196.
5. Brixner L.H., Whitney J.F., Zumsteg F.C., Jones G.A. // Mater. Res. Bull. 1977. V. 12. P. 17–24.

ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ НА КОМПОЗИТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ $\text{Ni-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

А.Ш. Халиуллина*, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: adelia01@mail.ru

Разработка твердооксидного топливного элемента (ТОТЭ) с пленочным электролитом на несущем электроде является актуальной задачей, так как позволит понизить рабочую температуру.

Использование акцепторно допированного цирконата кальция в качестве пленочного протонпроводящего электролита является перспективным благодаря его химической и термической стабильностью [1]. Одним из возможных материалов электродов для протонпроводящего электролита на основе цирконата кальция является композит $\text{Ni-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Ni-CZY).

Целью данной работы является получение пленки $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (CZY) на композитном электроде (Ni-CZY) и исследование проводимости пленки в зависимости от температуры (Т), влажности и парциального давления кислорода (P_{O_2}).

Пленку электролита $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ получали раствором методом.

Для изучения фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Для исследования микроструктуры и толщины пленки использовали метод электронной микроскопии (СЭМ). Исследования электрохимических свойств проводили методом электрохимического импеданса на приборе Parstat 2273 (USA). Парциальное давление кислорода в атмосфере задавали с помощью кислородного насоса. Исследование электропроводности проводили в диапазоне температур 400-700 °С. Для измерений импеданса на ячейку Ni-CZY+пленка CZY наносили симметрично платиновую пасту с двух сторон и припекали при 1000 °С (процедуру повторяли 2 раза).

Согласно данным РФА (рисунок 1), пленка CZY на композите Ni-CZY является однофазной. На рентгенограмме наблюдают только рефлексы от NiO и CZY, других фаз обнаружено не было.

Микроструктура полученной пленки мелкозернистая с размером зерен 50-100 нм (рисунок 2).

Толщину пленки оценивали на поперечном сечении таблетки Ni-CZY с нанесенной пленкой (рисунок 3), она составила около 10 мкм.

Электрохимические свойства пленки CZY на несущем аноде изучали в атмосфере влажного водорода. Влажность задавали циркуляцией воздуха через барботёр с водой, температура воды 0°С и 27°С.

Годографы импеданса ячейки Pt|Ni-CZY|пленка CZY|Pt представлены на рисунке 4. Импеданс-спектры обрабатывались на основе эквивалентной схемы, показанной на рисунке 4.

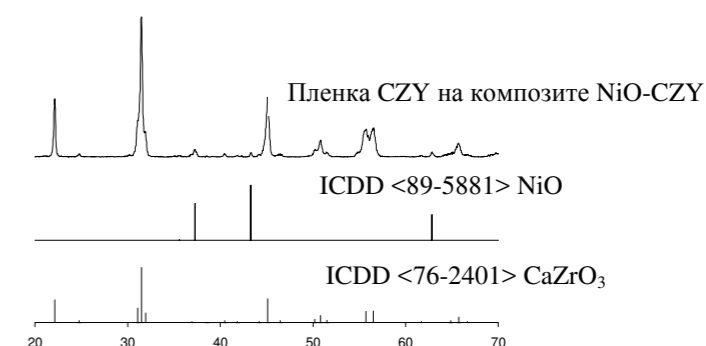


Рисунок 1. Рентгенограмма пленки CZY на композите Ni-CZY.

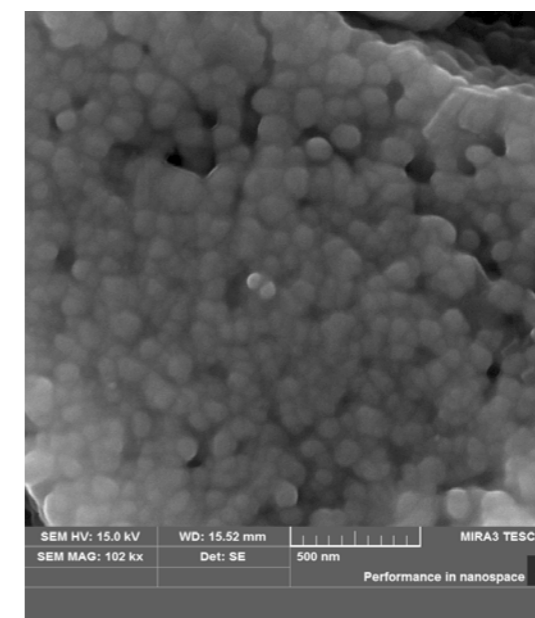


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности пленки CZY на Ni-CZY.

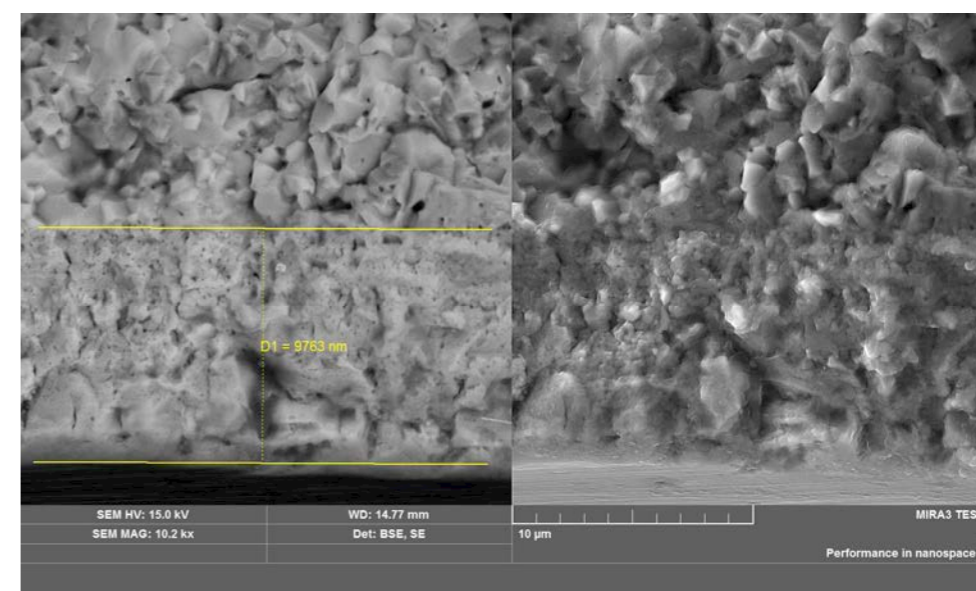


Рисунок 3. Поперечное сечение пленки CZY на композите Ni-CZY.

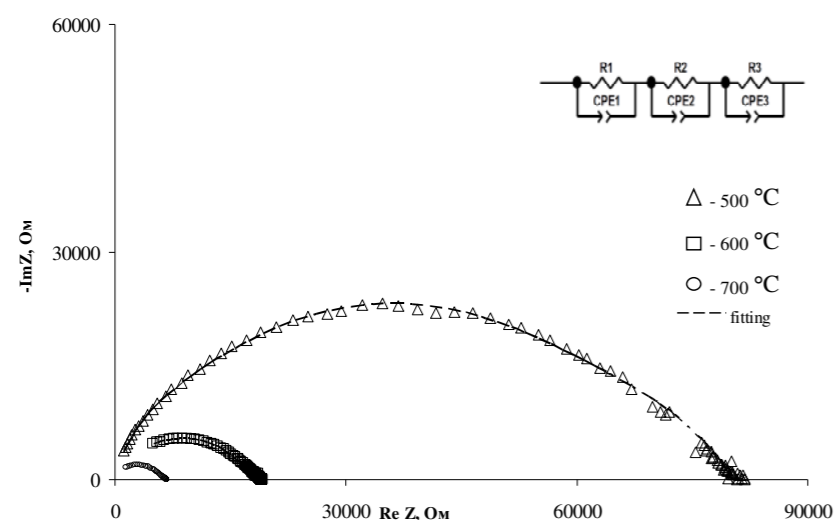


Рисунок 4. Годографы импеданса ячейки Pt|Ni-CZY|пленка CZY|Pt при 500°C, 600°C и 700°C, линия соответствует расчетному годографу, построенному на основании эквивалентной схемы. $P_{H_2O}=610$ Па.

Высокочастотный элемент RC связан с откликом объема зерен, среднечастотный – с откликом границ зерен, низкочастотный – с поляризационным сопротивлением ячейки.

Характерные емкости составили соответственно 10^{-9} Ф/см², 10^{-8} Ф/см² и 10^{-6} Ф/см².

Проводимость пленки рассчитывали по формуле

$$\sigma = L/(R \cdot S),$$

где L – толщина пленки, R – сопротивление, соответствующее высокочастотной полуокружности, S – площадь электродов.

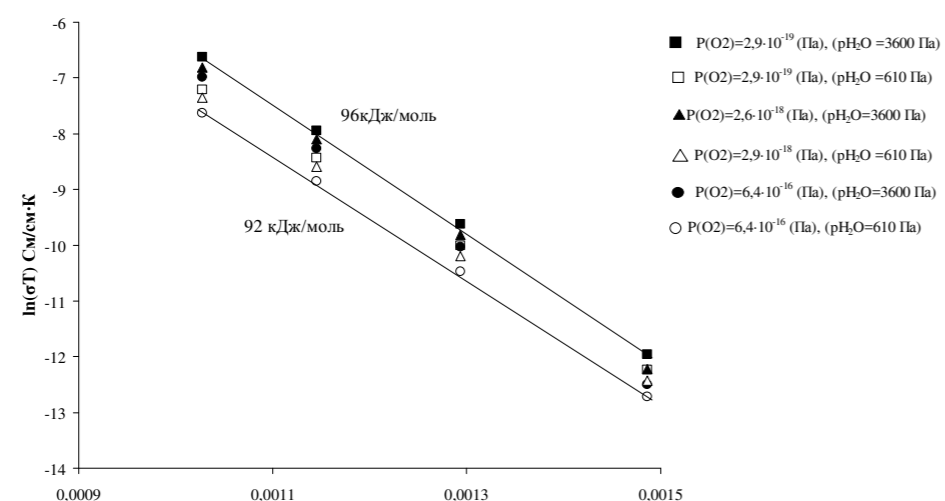


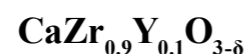
Рисунок 5. Температурные зависимости проводимости от парциального давления кислорода и влажности

Температурные зависимости проводимости пленки CZY на Ni-CZY в координатах Аррениуса являются линейными (рисунок 5 4). Проводимость пленки электролита возрастает с увеличением влажности, что характерно для проницающего электролита. При низких P_{O_2} проводимость увеличивается с уменьшением P_{O_2} , что может быть обусловлено появлением электронной проводимости. Наибольшая проводимость пленки наблюдается при $P_{O_2} = 2.9 \cdot 10^{-19}$ Па и влажности $P_{H_2O} \sim 3600$ Па. Энергии активации во всех атмосферах имеют близкие значения, от 92 до 96 кДж/моль.

Список литературы

1. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Кузьмин А.В., Плаксин С.В. // Неорг. Материалы. 2014. Т. 50. № 5. С. 535.

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ



А.Ш. Халиуллина*, Л.А. Дунюшкина¹, В.М. Куимов¹, С.А. Беляков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Adelia01@mail.ru

Цирконат кальция является протонным электролитом во влажных или водородсодержащих атмосферах [1,2]. Благодаря сочетанию термической и химической стабильности, а также протонной проводимости, материалы на основе цирконата кальция являются хорошими кандидатами для электрохимических приложений (электролизеров, водородных датчиков и топливных элементах) [2-4].

На сегодняшний день существует потребность в получении цирконатов ЩЗЭ (Ca, Sr, Ba), допированных редкоземельными элементами (Sc, Y, In), простыми, доступными и экономически выгодными способами. Способ получения влияет на такие характеристики, как удельная поверхность, размер зерна. Для получения мелкодисперсных порошков применяются различные растворные технологии. Для изготовления плотной керамики порошок-прекурсор должен иметь высокую удельную поверхность, и как следствие, высокую активность к спеканию, благодаря которым получается плотная керамика. Также мелкодисперсные порошки используют для получения пленочных твердооксидных электролитов порошковым, электрофоретическим и комбинированными растворно-порошковыми методами [5-7].

Целью данной работы является синтез порошков цирконата кальция, допированного иттрием, различными растворными методами и сравнительный анализ их гранулометрического состава.

Порошок $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ получали модифицированным методом Печини и из растворов неорганических солей в воде и в этиловом спирте. Модификация метода Печини заключалась в использовании не водных растворов нитратов, как в классическом методе, а спиртовых растворов солей. Кроме того, использовали карбонат кальция (о.с.ч.), оксихлорид циркония (ч.д.а.) и нитрат иттрия (ч.д.а.). Для синтеза модифицированным методом Печини использовали классическую комбинацию органического топлива - лимонную кислоту и этиленгликоль. Порошок, полученный данным методом, будем обозначать буквой А.

Порошок из водных растворов солей получали следующим образом. Сначала готовили индивидуальные растворы, растворяя исходные компоненты (нитрат кальция (ч.д.а.), оксихлорид циркония (ч.д.а.) и нитрат иттрия (ч.д.а.)) в дистиллированной воде. Далее определяли индивидуальные титры растворов, затем соединяли в заданных соотношениях. Полученный раствор упаривали и отжигали при 1000°C. Полученный порошок будем обозначать В.

Порошок из спиртовых растворов солей получали аналогичным способом, но в качестве растворителя использовали этиловый спирт. Полученный порошок будем обозначать С.

Для изучения фазового состава использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Согласно данным РФА (рисунок 1), порошки А и В однофазны уже при 1000°C. Порошок С, после отжига при 1000°C имел примесные фазы кубического оксида циркония и оксид кальция. Это свидетельствует о том, что синтез не завершился, поэтому порошок С был подвергнут отжигам при более высоких температурах – 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500°C. По данным РФА, порошок становится однофазным после отжига при температуре $\geq 1300^\circ\text{C}$. Необходимость более высоких температур для синтеза однофазного цирконата кальция из спиртового раствора солей по сравнению с водным раствором, по-видимому, обусловлена разной микроструктурой порошков – прекурсоров, получаемых после выпаривания спиртового и водного раствора (рисунок 2).

Для установления гранулометрического состава порошка были проведены исследования на электронном микроскопе (СЭМ), а также седиментационный анализ полученных порошков.

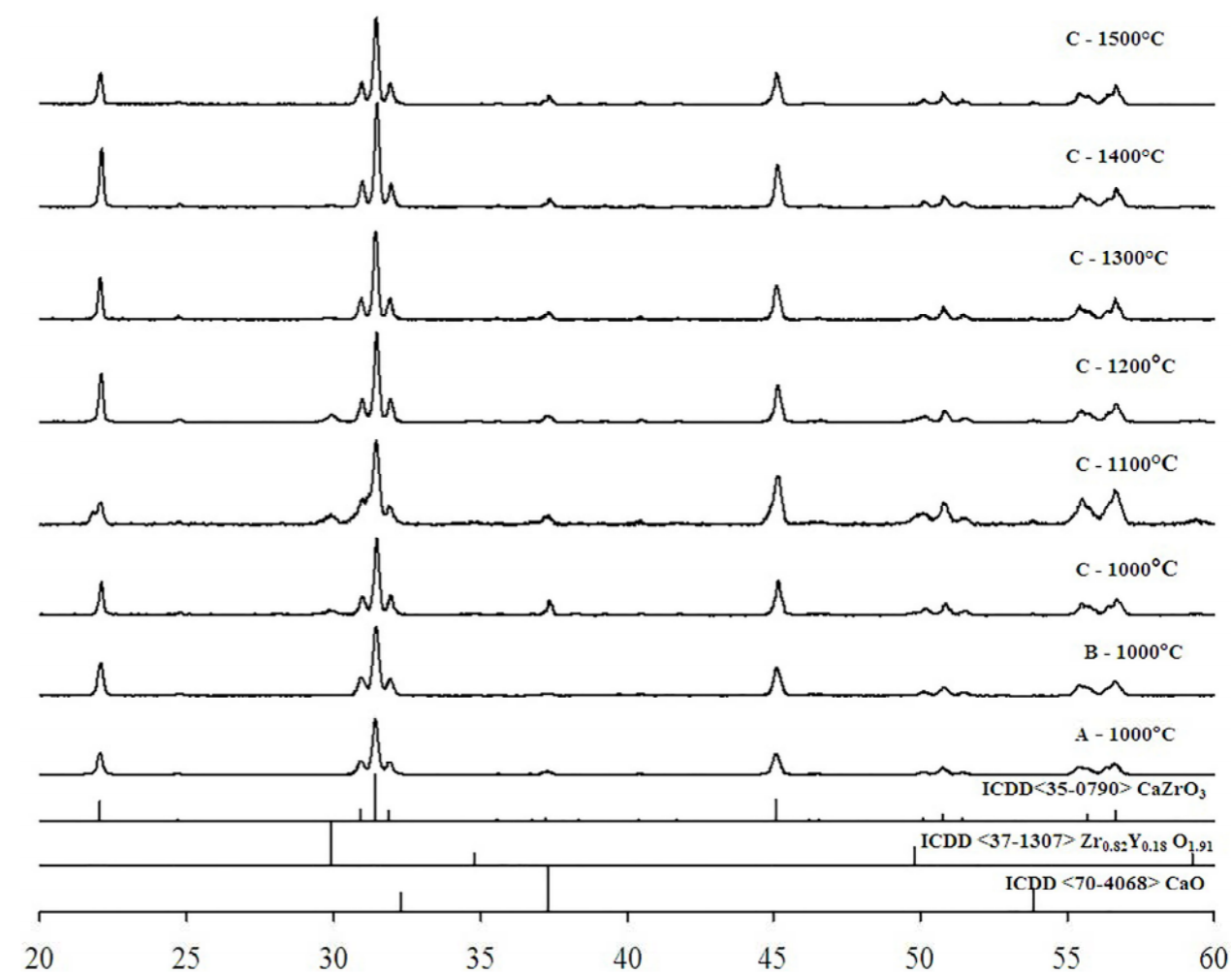


Рисунок 1. Рентгенограммы порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученного методом Печини (А), из водного раствора солей (В), из спиртового раствора солей (С).

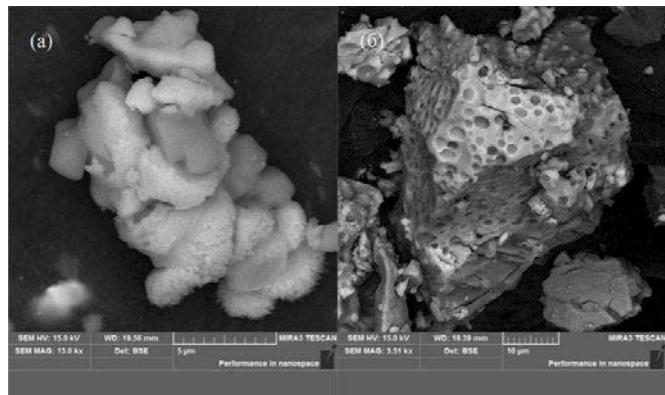


Рисунок 2. Микрофотографии порошков-прекурсоров состава $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных после выпаривания водного (а) и спиртового (б) растворов.

Микроскопические исследования показали, что размер порошков В и С составляет 50-100 нм, в то время как порошок, полученный методом Печини, состоит из более крупных частиц 100-150 нм. Форма первичных частиц всех полученных порошков близка к сферической (рисунок 3).

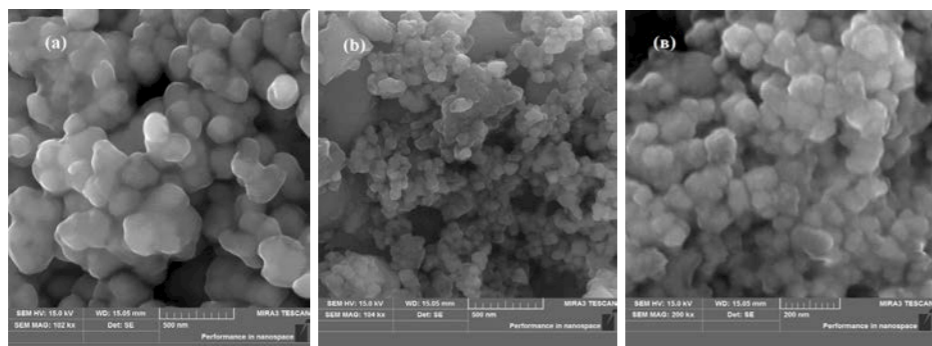


Рисунок 3. Микрофотографии порошков $\text{CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученных методом Печини (а), из водного раствора солей (б) и из спиртового раствора солей (в).

Для проведения седиментационного анализа в качестве дисперсионной среды использовали этанол, поскольку в воде (сильнополярная жидкость), гексане и бензине (неполярные жидкости) частицы слипались. Для анализа были приготовлены суспензии из исследуемых порошков в соотношении 0.1 г порошка на 75 мл этанола. Порошок предварительно перетирали в агатовой ступке. Полученные суспензии дополнительно дезагрегировали с помощью ультразвука в течение 30 минут в ультразвуковой ванне «Сапфир» (Россия). После ультразвуковой обработки проводили седиментационный анализ в течение 40 часов.

Седиментационный анализ показал, что размер частиц основной фракции всех порошков составляет менее 200 нм (рисунок 4), что хорошо согласуется с результатами СЭМ. Присутствие во всех порошках фракций субмикронного и микронного размера является фактором, обеспечивающим высокую компактируемость при изготовлении керамики. Проанализировав данные

седиментационного анализа, можно сделать вывод о том, что наибольшая доля частиц размером до 200 нм (70 %) содержится в порошке, полученном методом Печини. Содержание частиц до 200 нм полученных из водного раствора составляет 55 %, а из спиртового раствора 32 %. Для получения плотного электролита более подходящими являются порошки, полученные из водного и спиртового растворов, несмотря на то, что доля частиц до 200 нм в них меньше, чем в порошке, полученном методом Печини. Наличие в порошках крупных агрегатов от 2-3 до 10-30 мкм указывают на то, что в ходе проведения седиментационного анализа частицы объединяются в агломераты. При подготовке суспензии крупные агрегаты за короткое время выпадут в осадок, а меньший размер частиц дисперсной фазы обеспечивает большую устойчивость суспензии.

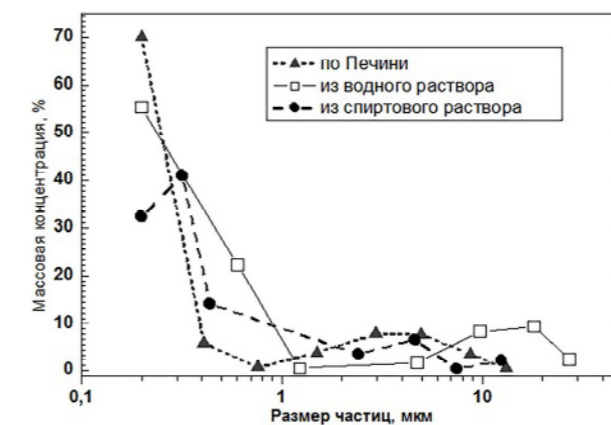


Рисунок 4. Распределение частиц по размеру, рассчитанное из данных седиментационных измерений.

Список литературы

1. Hills M.P., Schwandt C., Kumar R.V. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. № 10. P. H189—H194.
2. Горелов В.П., Балакирева В.Б., Кузьмин А.В., С.В. Плаксин // Неорг. материалы. 2014. Т. 50. N. 5. С. 535—542
3. Bao J., Ohno H., Kurita N., Okuyama Y., Fukatsu N. // Elec. Acta. 2011. V. 56. P. 1062—1068.
4. Babilo P., Uda T., Haile S.M. // J. Mater. Res. 2007. V. 22. № 5. P. 1322—1330.
5. Сафронов А.П., Калинина Е.Г., Котов Ю.А., Мурзакаев А.М., Тимошенкова О.Р. // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1-2. С. 162—169.
6. Zou Y., Zhou W., Sunarso J., Liang F., Shao Z. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 9195—9204.
7. Courtin E., Boy P., Piquero T., Vulliet J., Poirot N., Laberty-Robert C. // J. Power Sources. 2012. V. 206. P. 77—83.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ВАНАДАТОВ

Д.С. Харитонов^{1,2}, И.И. Курило^{1*}, И.М. Жарский¹

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

²KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

*e-mail: kurilo@belstu.by

Сплавы алюминия широко используются во многих областях промышленности благодаря своей прочности, тепло- и электропроводности, коррозионной стойкости и высоким декоративным качествам [1]. Это обеспечивает их широкое применение в авиа- и машиностроении, атомной энергетике, строительстве.

Наличие в сплавах алюминия интерметаллических частиц приводит к формированию на границе раздела фаз микрогальванических пар, а их эксплуатация в средах с высоким содержанием коррозионно-активных компонентов, например, хлорид- и сульфат-ионов, приводит к быстрому развитию локальных видов коррозии [1, 2]. Для защиты от коррозии сплавов алюминия долгое время применялись конверсионные покрытия, пигменты и водорастворимые ингибиторы на основе соединений хрома (VI). Однако после вступления в силу директивы комиссии Европейского Союза № 348/2013, предусматривающей практически полный запрет на применение соединений шестивалентного хрома [3], актуальной является разработка менее токсичных ингибиторов коррозии, среди которых можно выделить ингибиторы на основе ванадатов. Ванадаты предложены для защиты от коррозии медьсодержащих сплавов алюминия [2], нашедших широкое применение в аэрокосмической отрасли. Однако использование этих соединений в качестве ингибиторов коррозии марганецсодержащих сплавов алюминия с низким содержанием меди, которые применяются при изготовлении контурных радиаторов и теплообменников, практически не изучено.

Целью данного исследования являлось изучение коррозионного поведения марганецсодержащего сплава алюминия марки АМЦ в растворе хлорида натрия в присутствии ортованадата натрия.

Объектом исследований в данной работе является сплав алюминия марки АМЦ (АА3003). Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, масс. %: Si – 0,60; Fe – 0,7; Cu – 0,05–0,20; Mn – 1,00–1,50; Mg – 0,20; Zn – 0,1; Ti – 0,10; Al – баланс. В исследованиях использовали предварительно подготовленные образцы размером 20×20×2 мм. Подготовка образцов проводилась по методике, подробно описанной в работе [4].

Исследования проводили в 0,05 М растворе NaCl без добавки и с добавкой 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия (рН ≈ 6) на потенциостате Solartron 1287А в комплекте с модулем анализа импеданса Solartron 1260А. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала в диапазоне частот 10⁵–10² Гц с амплитудой колебаний 10 мВ. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке

с боковым креплением рабочего электрода, насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и платиновой сеткой в качестве вспомогательного электрода. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см². Подбор эквивалентных схем и расчет их параметров проводили с использованием программного обеспечения «ZView».

Для определения ионных форм ванадия в водных растворах с применением программного обеспечения «Medusa» были построены фазовые диаграммы (рисунок 1). Результаты показывают, что в водных растворах с рН ≈ 6 (рисунок 1а) возможно формирование монованадатов VO₂(OH)⁻, пированадатов HV₂O₇³⁻, триванадатов V₃O₉³⁻, тетраванадатов V₄O₁₂⁴⁻ и декаванадатов V₁₀O₂₈⁶⁻. Подщелачивание раствора на катодных участках поверхности сплава вследствие протекания процесса коррозии может приводить к формированию монованадата VO₃(OH)²⁻, а подкисление в анодных областях – к полимеризации ванадат-ионов с образованием различных форм поливанадатов.

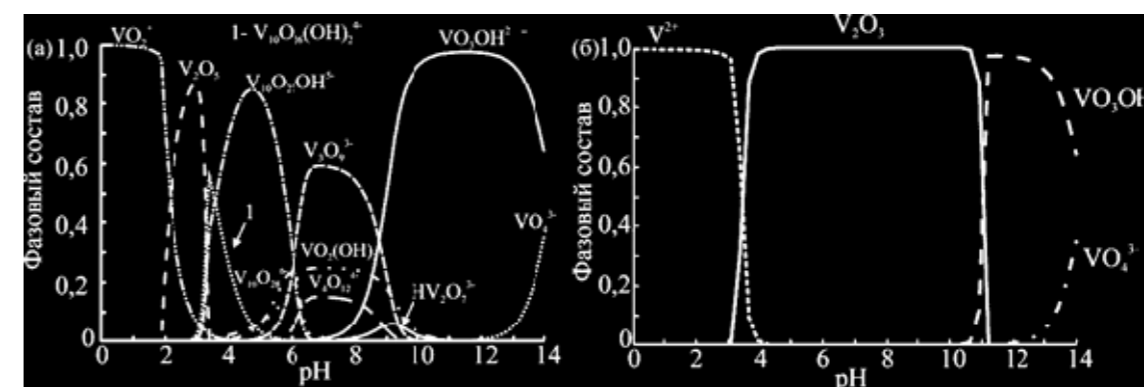
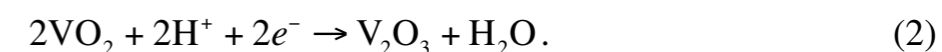
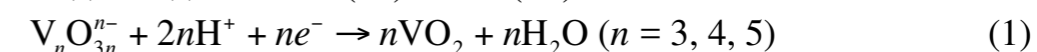


Рисунок 1. Фазовые диаграммы для соединений ванадия без учета (а) и при стационарном потенциале $-0,401$ В (б) в растворе состава, моль/дм³: Na₃VO₄ – 0,003, NaCl – 0,05.

При потенциале порядка $-0,400$ В, который устанавливается на границе металл/электролит после погружения сплава АМЦ в ванадатсодержащий раствор хлорида натрия, присутствующие в растворе соединения V(V) согласно диаграмме (рисунок 1б) могут самопроизвольно восстанавливаться на поверхности сплава до соединений V(III) или V(IV) по схеме:



Результаты импедансной спектроскопии после выдерживания сплава АМЦ в исследуемых растворах представлены на рисунке 2.

Анализ диаграмм Найквиста в 0,05 М растворах NaCl (рисунок 2а) показал, что на спектре импеданса для образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 часа, можно выделить два участка: полуокружность, отвечающую Рэндоловской части, и прямую под углом около 45° к оси абсцисс, характеризующую коррозионный процесс, протекающий с диффузионными ограничениями. При выдержке образцов в растворе в течение

8 часов наблюдается увеличение амплитуды спектра почти в три раза, что свидетельствует о возрастании сопротивления поверхности сплава за счет формирования более компактной защитной пленки. Спектры образцов, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 24 ч, представляет собой слабо искаженную полуокружность, что характерно для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда.

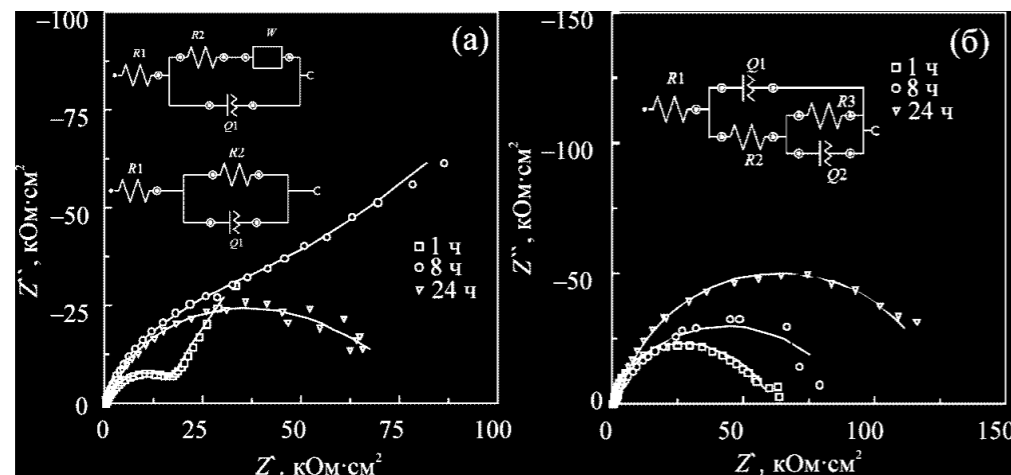


Рисунок 2. Спектры импеданса в виде диаграмм Найквиста после выдерживания в 0,05 М растворах NaCl без (а) и с добавкой 3 ммоль/дм³ Na₃VO₄ (б). Символами обозначены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентных схем.

Снижение амплитуды спектра с увеличением времени выдержки от 8 до 24 ч, по всей вероятности, связано с частичным разрушением защитной пленки, что приводит к увеличению скорости коррозии.

Диаграммы Найквиста для образцов, выдержанных в 0,05 М растворе хлорида натрия, содержащем 3 ммоль/дм³ ортованадата натрия, характеризуются двумя временными константами (рисунок 2б), что указывает на формирование на поверхности образцов адсорбированных пленок. Анализ диаграмм показывает, что при увеличении продолжительности выдержки образцов в ванадатсодержащем электролите наблюдается рост амплитуды спектра, что свидетельствует о возрастании общего сопротивления поверхности сплава и, как следствие, его большей коррозионной устойчивости.

Для определения параметров двойного электрического слоя на границе электрод–электролит использовали эквивалентные схемы, представленные на рисунке 2. В схемах R1 соответствует сопротивлению раствора, R2 – сопротивлению переноса заряда, Q1 – емкости барьерного слоя, W – диффузионному элементу Варбурга, R3 и Q2 – сопротивлению и емкости пленки на поверхности сплава соответственно. В предложенных эквивалентных схемах для описания емкостных параметров использовали элемент постоянной фазы Q, учитывающий дефекты поверхности сплава, возникающие в ходе процесса коррозии. Значения параметров эквивалентных схем представлены в таблице.

Таблица. Параметры эквивалентных схем спектров импеданса.

Время выдержки, ч	R1, Ом·см ²	Q1, μСм·с ⁿ /см ²	R2, кОм·см ²	Q2, μСм·с ⁿ /см ²	R3, кОм·см ²
0,05 М NaCl					
1	216,25	18,6	30,5	–	–
8	212,78	16,7	48,4	–	–
24	192,31	16,6	100,7	2,05	160,00
0,05 М NaCl + 3мМ Na ₃ VO ₄					
1	201,45	15,9	49,40	8,54	36,1
8	187,8	12,2	74,2	10,5	91,5
24	170,1	13,12	109,9	14,2	71,4

Полученные результаты показывают, что в ванадатсодержащих растворах значения сопротивления переноса заряда выше, чем в фоновом электролите. Наибольшие значения сопротивления переноса заряда получены при выдержке сплава АМЦ в ванадатсодержащих растворах в течение 24 часов.

Согласно полученным данным, механизм ингибирования коррозии сплава АМЦ соединениями ванадия, вероятно, состоит из двух стадий. На первой стадии, соединения ванадия в степени окисления +5 адсорбируются на поверхности сплава и частично восстанавливаются до соединений ванадия +4 и +3 по схемам (1, 2). Данный процесс наиболее вероятен на поверхности катодных интерметаллических частиц, которые присутствуют в структуре сплава, что снижает их электрохимическую активность и замедляет катодную реакцию восстановления кислорода. На второй стадии происходит полимеризация адсорбированных соединений ванадия с образованием поливанадатов различного состава [2].

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что в растворах NaCl, содержащих 3 ммоль/дм³ Na₃VO₄, наблюдается адсорбция соединений ванадия на поверхности сплава АМЦ, что приводит к снижению скорости его коррозии. Увеличение продолжительности выдержки образцов в этих растворах от 1 до 24 часов способствует формированию более компактных защитных ванадийсодержащих пленок и увеличению сопротивления переноса заряда от 4 · 10⁴ до 1 · 10⁵ Ом/см². Для всех образцов, выдержанных в ванадатсодержащих растворах хлорида натрия с рН 6, значения сопротивления переноса заряда выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при той же продолжительности эксперимента.

Список литературы

1. Белецкий В.М. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. М.: Коминтех, 2005.
2. Li J., Hurley B., Buchheit R. // J. Electrochem. Soc. 2015. V. 162. P. 219–227.
3. Pokorny P., Tej P., Szlag P. // Metalurgia. 2016. V. 55. P. 253–256.
4. Харитонов Д.С., Курило И.И., Жарский И.М. // Свиридовские чтения. 2016. Вып. 12. С. 117–128.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ IN SITU МЕТОДАМИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Ходимчук^{1,2*}, В.А. Ерёмин^{1,2}, М.В. Ананьев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: annakhodimcuk@gmail.com

Кинетика электродных процессов оказывает существенное влияние на эффективность работы твердооксидных электрохимических устройств. При использовании только метода изотопного обмена кислорода невозможно осуществить прямой учет влияния стадии переноса заряда на кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы в электродных системах $O_2, Pt | Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ (YSZ) и $O_2, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3\pm\delta}$ (LSM)–YSZ | YSZ. Решение этой комплексной задачи возможно только с помощью совместного применения методов изотопного обмена кислорода с уравниванием изотопного состава газовой фазы и электрохимической импедансной спектроскопии. Целью настоящей работы является определение закономерностей влияния электрического потенциала электрода на кинетику взаимодействия электродов $O_2, Pt | YSZ$ и $O_2, LSM-YSZ | YSZ$ с газообразным кислородом в условиях наложения разности электрических потенциалов ($\Delta U = \pm 1.2$ В) на электроды электрохимической ячейки в диапазоне температур 600–800 °С и давлений кислорода 0.33–2 кПа.

Для исследований в настоящей работе разработали вакуумную симметричную электрохимическую ячейку с разделенным газовым пространством (рисунок 1), конструкция которой позволяет проводить эксперимент по изотопному обмену кислорода в условиях наложения разности электрических потенциалов [1].

В качестве исследуемых систем были выбраны электрохимические ячейки на основе цирконий-иттриевого электролита в контакте с платиновыми и оксидными электродами. В исследуемых системах важную роль играет трехфазная граница «газ – электрод – электролит», которая является каталитически активной областью для процессов взаимодействия с кислородом газовой фазы.

Кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы со стороны одного из электродов вакуумной электрохимической ячейки с разделенным газовым пространством изучали методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы в интервале температур 600–800 °С и при давлении кислорода 0.33–2 кПа, разность электрических потенциалов между электродами вакуумной электрохимической ячейки варьировалась в интервале $\Delta U = \pm 1.2$ В. В тех же условиях эксперимента по трехэлектродной схеме подключения с помощью потенциостата-гальваностата Versastat 4000 (США)

проводились измерения электрохимического импеданса в диапазоне частот от 100 кГц до 0.05 Гц с амплитудой сигнала 20 мВ.

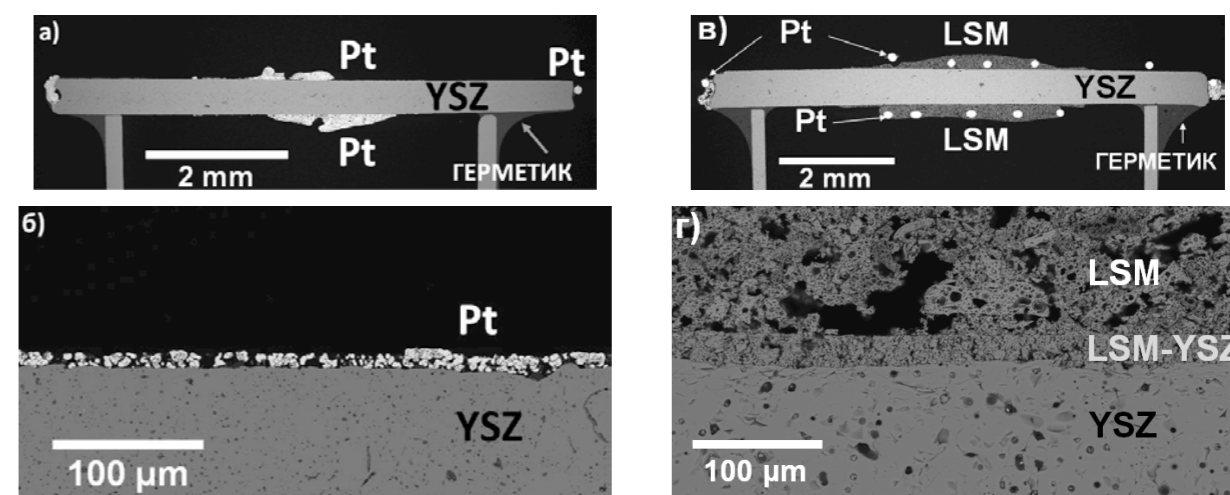


Рисунок 1. Вид симметричных ячеек с разделенным газовым пространством: сечение ячейки а) $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$, в) $O_2, LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ, O_2$; микроструктура б) платинового электрода, г) композитного электрода ячейки.

При анализе результатов, полученных методом изотопного обмена с уравниванием изотопного состава газовой фазы, обнаружено, что механизм обмена кислорода газовой фазы с электродом $O_2, Pt | YSZ$ принципиально отличается в зависимости от знака заряда электрода [2]. На рисунке 2 представлены зависимости скорости межфазного кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода (r_i) от перенапряжения платинового электрода электрохимической ячейки $O_2, Pt | YSZ | Pt, O_2$.

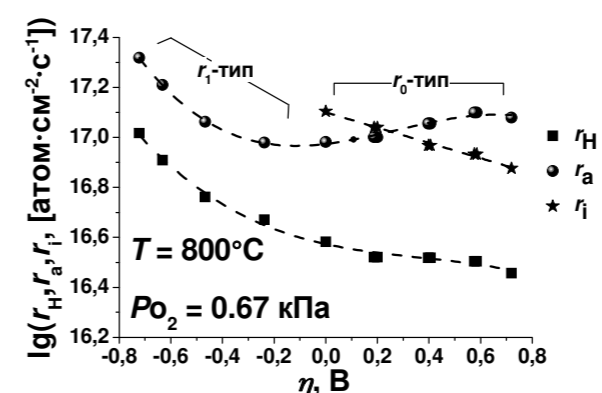


Рисунок 2. Зависимость скорости межфазного кислорода r_H , скорости диссоциативной адсорбции кислорода r_a и скорости инкорпорирования кислорода r_i от перенапряжения электрода электрохимической ячейки

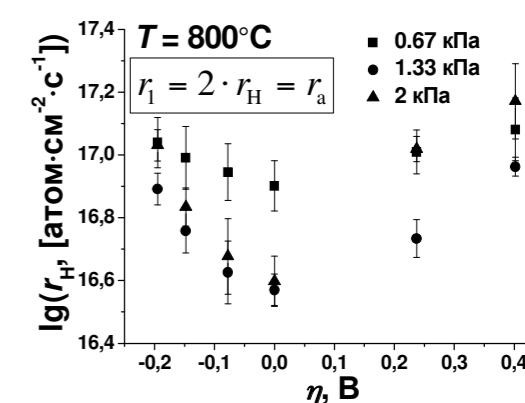


Рисунок 3. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода r_H от перенапряжения электрода электрохимической ячейки $O_2, LSM-YSZ | YSZ | LSM-YSZ, O_2$.

O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂.

Для платинового электрода электрохимической ячейки O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂ показано, что в области катодной поляризации электрода скоростьопределяющей стадией процесса обмена является адсорбция кислорода по r₁-типу, включающая в себя две формы кислорода на поверхности электрода с различной энергией связи. Данные, полученные в области анодной поляризации электрода, описываются в рамках двухступенчатой модели, включающей стадии диссоциативной адсорбции и инкорпорирования кислорода. С ростом перенапряжения электрода увеличивается вклад процесса обмена кислорода газовой фазы с поверхностью электролита, и скоростьопределяющей стадией процесса обмена становится стадия инкорпорирования кислорода, соответствующая внедрению кислорода в решетку электролита.

Для композитного электрода O₂, LSM–YSZ | YSZ показано, что во всем интервале приложенной разности электрических потенциалов скоростьопределяющей стадией процесса обмена кислорода является адсорбция кислорода по r₁-типу, рисунок 3. Предполагается, что r₁-тип адсорбции кислорода указывает на лимитирующую стадию диффузии адатомов кислорода на поверхности электрода LSM к зоне трехфазной границы.

По данным электрохимической импедансной спектроскопии было обнаружено, что в случае электрода O₂, Pt | YSZ наблюдается сложная кинетика восстановления кислорода, в то время как годограф импеданса композитного электрода O₂, LSM–YSZ | YSZ в координатах Найквиста имеет вид импеданса Геришера, рисунок 4.

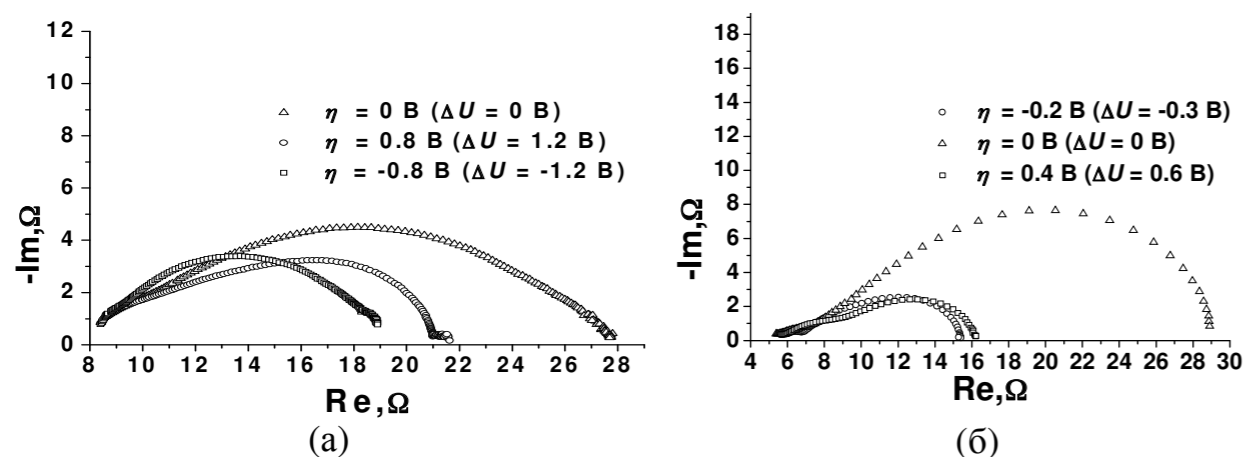


Рисунок 4. Годографы импеданса в координатах Найквиста (а) платинового электрода электрохимической ячейки O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂; (б) композитного электрода электрохимической ячейки O₂, LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ, O₂; T = 800 °С, P_{O₂} = 0.67 кПа.

На рисунке 5 представлены зависимости поляризационной проводимости платинового электрода электрохимической ячейки O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂ и композитного электрода электрохимической ячейки O₂, LSM–

YSZ | YSZ | LSM–YSZ, O₂ от перенапряжения электрода электрохимической ячейки.

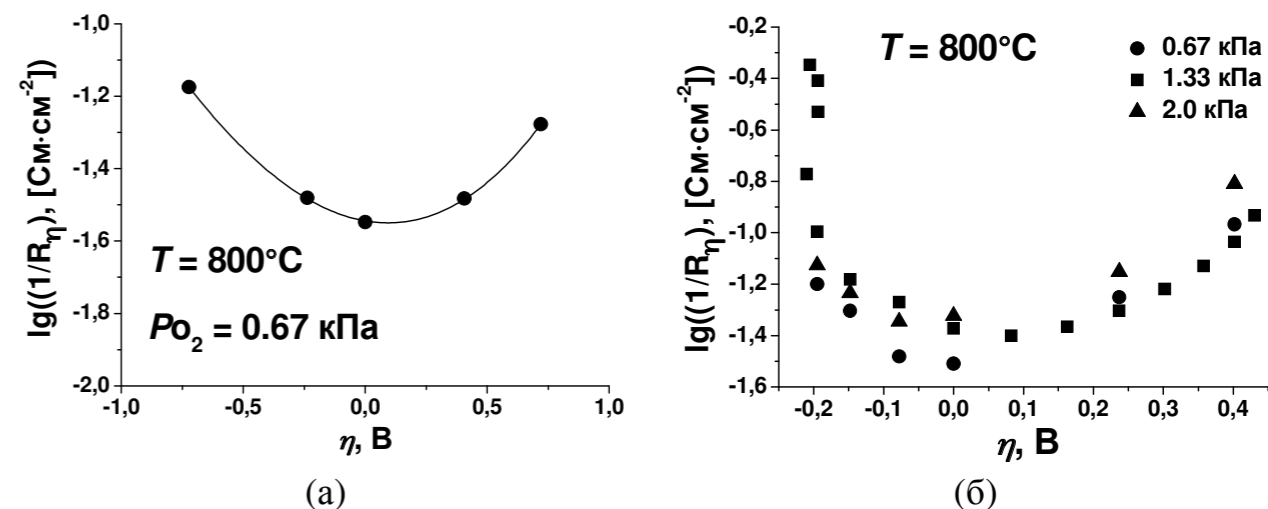


Рисунок 5. Зависимости поляризационной проводимости (а) платинового электрода электрохимической ячейки O₂, Pt | YSZ | Pt, O₂ и (б) композитного электрода электрохимической ячейки O₂, LSM–YSZ | YSZ | LSM–YSZ, O₂ от перенапряжения электрода электрохимической ячейки

Видно, что полученные зависимости для платинового и композитного электродов электрохимических ячеек ведут себя одинаково: зависимости поляризационной проводимости проходят через минимум, который находится в точке нуля разности электрических потенциалов. Следует отметить, что зависимости скорости межфазного обмена кислорода и поляризационной проводимости для композитного электрода LSM–YSZ от приложенной разности электрических потенциалов ведут себя симбатно, рисунки 3 и 5,б.

В работе обсуждаются соответствующие модели для описания кинетики изотопного обмена в системах «газообразный кислород – электрохимическая ячейка».

Работа выполнена в рамках реализации проекта № 02.G25.31.0198 при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в соответствии с постановлением Правительства РФ № 218 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Ходимчук А.В., Ананьев М.В., Ерёмин В.А. и др. Заявка на пат. № 2016145140 (Россия). 2017.
2. Ходимчук А.В., Ананьев М.В., Ерёмин В.А. и др. // Электрохимия. 2017. Т. 53. № 8. С. 940–949.

САМООРГАНИЗАЦИЯ, ИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ. К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ АВТОКОМПЛЕКСНОЙ МОДЕЛИ

В.А. Хохлов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
e-mail: V.Khokhlov@ihte.uran.ru

Фундаментальные исследования различных видов солевых расплавов (ионных расплавов с преобладающим кулоновским взаимодействием между частицами, например, жидких галогенидов щелочных металлов и их смесей; ионно-ковалентных расплавов, содержащих соединения поливалентных металлов с высокой комплексообразующей способностью; ионно-электронных расплавов, например, растворов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов в их расплавленных галогенидах; высокотемпературных наножидкостей на основе оксидно-солевых систем, содержащих, например, галогенидные расплавы и нерастворимые в них малоразмерные частицы оксидов металлов) показали, что в зависимости от состава, температуры, градиентов теплового, электрического и концентрационного полей в них возникают условия для появления сложных самоорганизующихся структур, которые заметно отличаются от ион-молекулярных группировок, характерных для водных растворов электролитов и супрамолекулярных ансамблей, в которых явления самоорганизации возникают в результате слабого ван-дер-ваальсова взаимодействия компонентов, в роли которых часто выступают молекулы органических веществ. Основные причины возникновения самоорганизующихся структур в ионных расплавах - это локальные флуктуации зарядовой плотности, концентрации частиц и температуры. Особую роль самоорганизация ионов, проявляющаяся в ионной сольватации и комплексообразовании, играет в околоскритических областях (вблизи температур фазовых переходов), в электрохимических системах на границах электродов с расплавленным солевым электролитом, в высокотемпературных системах с адсорбцией ионов солевого расплава на малоразмерных частицах нерастворимых в нем твердых веществ.

Выполненные к настоящему времени всесторонние исследования расплавленных солей и их смесей показали, что присутствие в этих системах сложных частиц (самоорганизующихся ионных сольватов, ассоциатов, комплексных ионов) оказывает существенное влияние на их физико-химические свойства, термодинамику и кинетику протекающих в них химических и электрохимических реакций.

Изменение различных физических свойств расплавленных электролитов при варьировании химического состава, концентрации и температуры адекватно отражает роль сил кулоновского и поляризационного взаимодействия ионов в образовании самоорганизующихся структур различных типов, часть из которых схематически представлена на рисунке 1, и оценке их

устойчивости даже с использованием минимального набора неэмпирических фундаментальных характеристик ионов, полученных из «первых принципов».

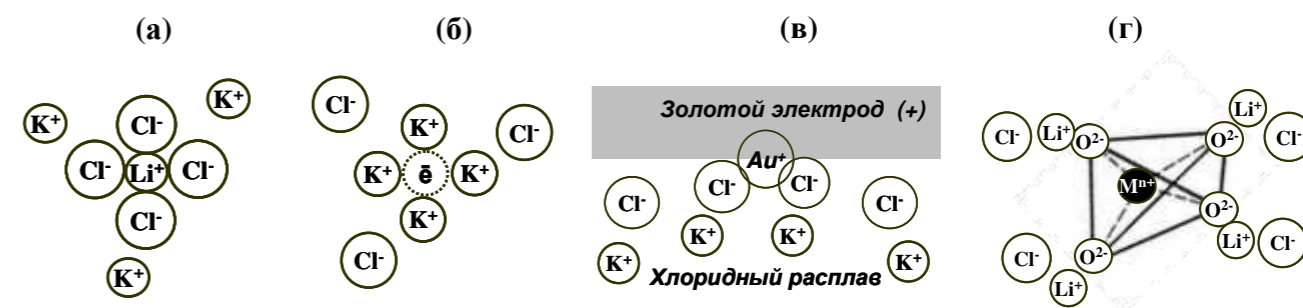


Рисунок 1. Примеры самоорганизующихся структур в системах с расплавленными солями: **а** - расплав LiCl-KCl; **б** - разбавленный раствор металлического калия в его расплавленном хлориде; **в** - межфазная граница золотого электрода с расплавленным хлоридом калия; **г** - наноразмерная оксидная частица в расплавленном хлориде лития.

Рассмотрено изменение представлений о строении и реальном ионном составе солевых расплавов, начиная от развитой М.И. Темкиным классической теории совершенных ионных растворов [1] до современных теоретически и экспериментально доказанных воззрений на межионное взаимодействие, включающих модель автокомплексного строения расплавленных галогенидов щелочных металлов, разработанную научной школой профессора М.В. Смирнова [2-5], и усовершенствованные подходы к молекулярно-динамическому моделированию структуры и свойств солевых расплавов, учитывающие поляризуемость составляющих их ионов [6].

Достигнутые к настоящему времени результаты фундаментальных исследований расплавленных солевых систем вполне обоснованно и адекватно описывают и объясняют реальные и закономерные отклонения их свойств от рассчитанных для «совершенных растворов».

Список литературы

1. *Temkin M.* // Acta Physicochim. U.R.S.S. 1945 V. 20. P. 411-420.
2. *Смирнов М.В., Шабанов О.М., Хайменов А.П.* // Электрохимия. 1966. Т. 2. С. 1240-1243.
3. *Смирнов М.В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
4. *Khokhlov V.A.* // Proc. 6th Intern. Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology: Shanghai University Press, 2001. P. 194-199.
5. *Степанов В.П.* Основные вопросы электрохимии расплавленных солей. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012.
6. *Salanne M., Madden P.A.* // Mol. Physics. 2011. V. 109. P. 2299-2315.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СУРЬМЫ И ВИСМУТА В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И СВИНЦА

А.С. Холкина^{1,2}, П.А. Архипов^{2*}, Н.Г. Молчанова²

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: arh@ihte.uran.ru

Расплавы смесей хлоридов щелочных металлов находят широкое применение в качестве электролитов для получения, рафинирования и синтеза ряда редких и цветных металлов. В частности, расплавленная смесь хлоридов калия и свинца может быть с успехом использована в технологии электролитического получения марочного свинца [1,2]. Для определения оптимальных технологических процессов необходимы фундаментальные знания об электрохимических свойствах и взаимодействии металлов с расплавленными хлоридными электролитами. В литературе имеются сведения об электродных потенциалах сурьмы и висмута в смеси хлоридов лития и калия [3,4], хлоридов натрия и алюминия [5], хлоридов натрия, калия и свинца [6]. Однако, в литературе отсутствуют данные об электродных потенциалах сурьмы и висмута в расплавленной смеси хлоридов калия и свинца. Цель настоящей работы - определение температурной зависимости условных стандартных потенциалов сурьмы и висмута в расплаве $KCl-PbCl_2$ (50-50 мол.%).

В работе представлены результаты измерений величин э.д.с. следующих гальванических элементов:



$X(SbCl_3)=0,0017; 0,0024$ м.д.

$X(BiCl_3)=0,001; 0,0021; 0,005$, м.д.

При исследовании равновесных потенциалов в качестве электролита применили расплав, состоящий из 50 мол. % $PbCl_2$ и 50 мол. % KCl . Для его приготовления использовали реактивы марки ЧДА, дополнительно очищенные от кислородсодержащих примесей электролизом с нерастворимым углеродным анодом. Металлические электроды готовили из висмута марки Ви00 сурьмы марки Су0. Ячейка для измерения э.д.с. гальванических элементов (1,2) состоит из кварцевого стакана, в который на специальную подставку из огнеупорного кирпича помещен алундовый тигель. На дне тигля находится расплавленный металлический электрод, закрытый электролитом. Съем потенциала осуществляется при помощи стержня из молибдена диаметром 1 мм, защищенного от расплава алундовой трубкой. В качестве электрода сравнения использовали хлорный электрод [7]. Температуру расплава контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Ячейку помещали в массивный блок, который нагревали до заданной температуры в печи сопротивления. Блок выполнял роль термостата. Заданное значение температуры поддерживали с

точностью ± 1 °С с помощью регулятора температуры Варта ТП707. Значение э.д.с. регистрировали мультиметром АРРА-109 с входным сопротивлением ~ 10 МОм. За установившееся значения равновесного потенциала считали значения, которые в течение 60 мин. оставались постоянными (± 1 мВ). Состав потенциалопределяющих ионов в электролите контролировали до и после измерения атомно-абсорбционным анализом.

Температурные зависимости э.д.с. гальванических элементов (1) и (2), полученные в настоящей работе представлены на рисунке 1 и рисунке 2.

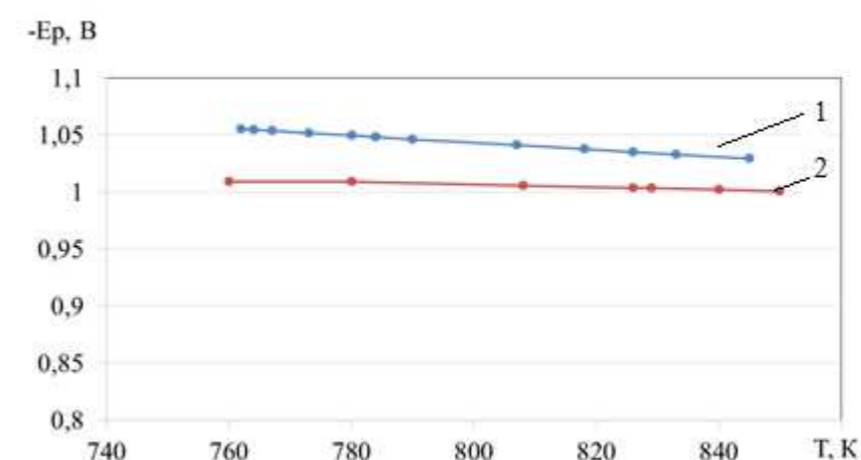


Рисунок 1. Температурная зависимость э.д.с. гальванического элемента (1) от концентрации $SbCl_3$ в расплаве, м.д.: 1 – 0,0017, 2 – 0,0024.

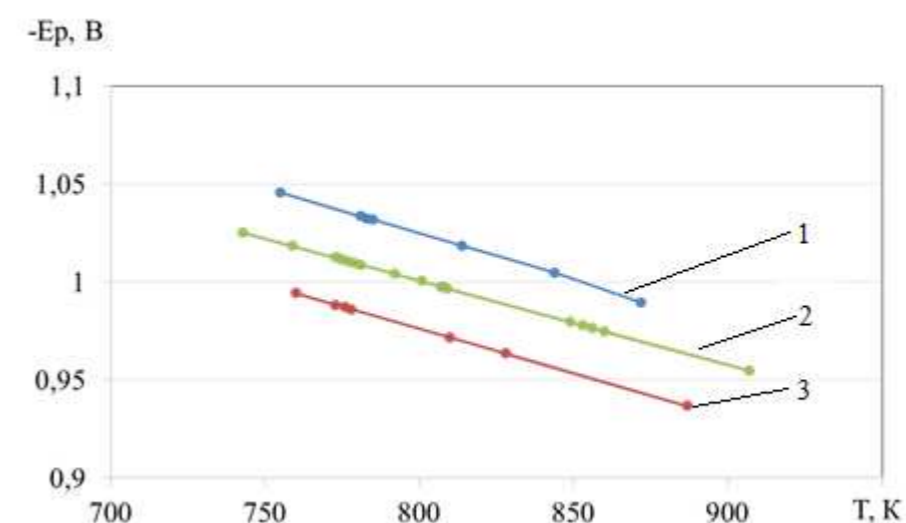


Рисунок 2. Температурная зависимость э.д.с. гальванического элемента (2) от концентрации $BiCl_3$ в расплаве, м.д.: 1 – 0,001; 2 – 0,0021; 3 – 0,005.

Видно, что политермы э.д.с. сурьмы и висмута имеют прямолинейный вид. По экспериментальным данным с использованием уравнения Нернста рассчитаны условные стандартные потенциалы сурьмы и висмута. Зависимости $E_{Sb(III)/Sb}^* = f(T)$ и $E_{Bi(III)/Bi}^* = f(T)$ хорошо описывается линейными уравнениями:

$$E_{Sb^{3+}/Sb}^* = - (1,296) + (5,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,002, V \quad (3)$$

$$E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (1,343) + (6,0 \cdot 10^{-4}) \cdot T \pm 0,007, \text{ В} \quad (4)$$

По результатам потенциометрических измерений можно рассчитать изменение энергии Гиббса при образовании трихлоридов сурьмы и висмута из элементов в эквимольном расплаве хлоридов калия и свинца:

$$\Delta G_{\text{SbCl}_3} = nFE_{\text{Sb}^{3+}/\text{Sb}}^* = - (375,2) + (144,8 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 0,5, \text{ кДж/моль} \quad (5)$$

$$\Delta G_{\text{BiCl}_3} = nFE_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^* = - (388,8) + (173,7 \cdot 10^{-3}) \cdot T \pm 2,1, \text{ кДж/моль} \quad (6)$$

Список литературы

8. P. A. Arkhipov, Yu. P. Zaykov, V. V. Ashikhin, Yu. R. Khalimullina, D. L. Tropnikov, Method of electrolytic lead obtaining Pat. RF No 2487199, issued 10.07.2013 (in Russian).
9. P. A. Arkhipov, Yu. P. Zaykov, and Yu. R. Khalimullina, "Electrolyzer for thin layermetallic lead electrolytic refining," Pat. RF No 2522920, issued 21.05.2014 (in Russian).
10. Laitinen H.A., Lui C.H. J. Amer. Chem. Soc. 1958. V.80. P.1015-1020.
11. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
12. Делимарский Ю.К., Марков Б.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Metallurgizdat, 1960.
13. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Metallurgiya, 1975.
14. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.

УДК 546.571:541.135

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВОВ Bi-Sb-Pb В РАСПЛАВЕ KCl-PbCl₂

А.С. Холкина^{1,2}, П.А. Архипов^{2*}, Ю.Р. Халимуллина²,

Ю.П. Зайков^{1,2}, Н.Г. Молчанова²

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: arh@ihthe.uran.ru

Для разработки технологии электрорафинирования сплавов в расплавленных хлоридных системах необходимо знание механизмов процессов, протекающих на жидкометаллических электродах. В литературе имеются сведения о растворении двойных сплавов Pb-Sb [1-3]. Исследуя электрохимическое разделение сплавов Pb-Sb (10,0 мас. % свинца) при 973-1073 К в эвтектическом расплаве KCl-NaCl при содержании 7,0 мас. % PbCl₂, авторы работ [1, 3] показали, что при снижении свинца в анодном сплаве до 0,03 мас. % процесс протекает со 100 %-ным анодным выходом по току [1], который уменьшается до 30-40 % при содержании Pb в сплаве менее 0,03 мас. %. При анодном растворении сплавов Pb-Sb в расплаве (48 мол. %)PbCl₂-(35 мол. %)KCl-(17 мол. %)NaCl при температуре 773 К максимальная поляризация анода, содержащего 0,7-46,0 мас. % свинца, при плотности тока 0,5 А/см² составляет соответственно 80-90 мВ, относительно свинцового электрода сравнения [2, 3]. Анодное поведение сплавов Pb-Bi исследовано в работах [4-6]. Авторы работы [4] измерили поляризацию свинцового анода в эквимольной смеси KCl-NaCl, эвтектическом расплаве KCl-LiCl, а также при добавлении 1,0 и 10,0 мас. % PbCl₂ к смеси KCl-LiCl. Установлено, что при добавлении в электролит ионов свинца, поляризационная кривая смещается в положительную сторону. Делимарский Ю.К. с соавторами исследовали разделение сплавов свинца с висмутом [5]. В своей работе они подтвердили результаты, полученные ранее А.Ф. Алабышевым и Е.М. Гельманом [6] и показали, что при пропускании через ячейку электрического тока, анодная поляризация через 90 минут от начала электролиза при $i_a=0,2$ А/см² достигает постоянного значения, равного 45-50 мВ. Авторы предположили, что источником анодной поляризации являются концентрационные изменения, происходящие во время электролиза на границе солевой и металлической фаз. Сведений о растворении тройных сплавов Bi-Sb-Pb в литературе не найдено.

Данная работа является продолжением цикла работ по изучению анодных процессов двойных сплавов Pb-Sb [7] и Pb-Bi [8]. По анализу поляризационных кривых было показано, что растворение двойных сплавов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроотрицательного компонента из объема жидкого сплава к поверхности электрода.

Анодное растворение сплавов Pb-Bi-Sb изучили методом отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, используя

гальваностат-потенциостат IPC-Pro. Поляризацию измеряли в момент выключения тока, амплитуда импульсов постоянного тока составляла от 0,001 до 1,0 А, время поляризации 7-8 секунд. Эксперименты по измерению анодной поляризации провели в электрохимической ячейке, описанной в работах [7, 8]. На дно ячейки помещали алундовый тигель. В тигель загружали рабочий электрод, электролит, электрод сравнения, вспомогательный электрод и алундовый чехол с термопарой. Газовое пространство ячейки герметизировали, эвакуировали воздух и заполняли очищенным аргоном. Далее ячейку помещали в печь сопротивления и нагревали до заданной температуры под избыточным давлением аргона. Роль вспомогательного электрода выполнял сплав такого же состава, расположенный на дне тигля. В качестве электролита для вспомогательного и рабочего электродов использовали расплавленную эквимольную смесь хлоридов калия и свинца. Измерения проводили относительно металлического свинца, находившегося в контакте с электролитом. Электролиты рабочего электрода и электрода сравнения разделяли диафрагмой из асбеста Гуча.

Результаты измерения анодной поляризации электродов из тройных сплавов при температуре 500 °С представлены на рисунке 1.

Для удобства анализа результатов значения поляризации пересчитаны относительно хлорного электрода сравнения Cl_2/Cl^- по уравнению, полученному в работе [9]:

$$E_{Pb^{2+}/Pb} = - (1,73) + (5,2) \cdot 10^{-4} \pm (0,005) V \quad (1)$$

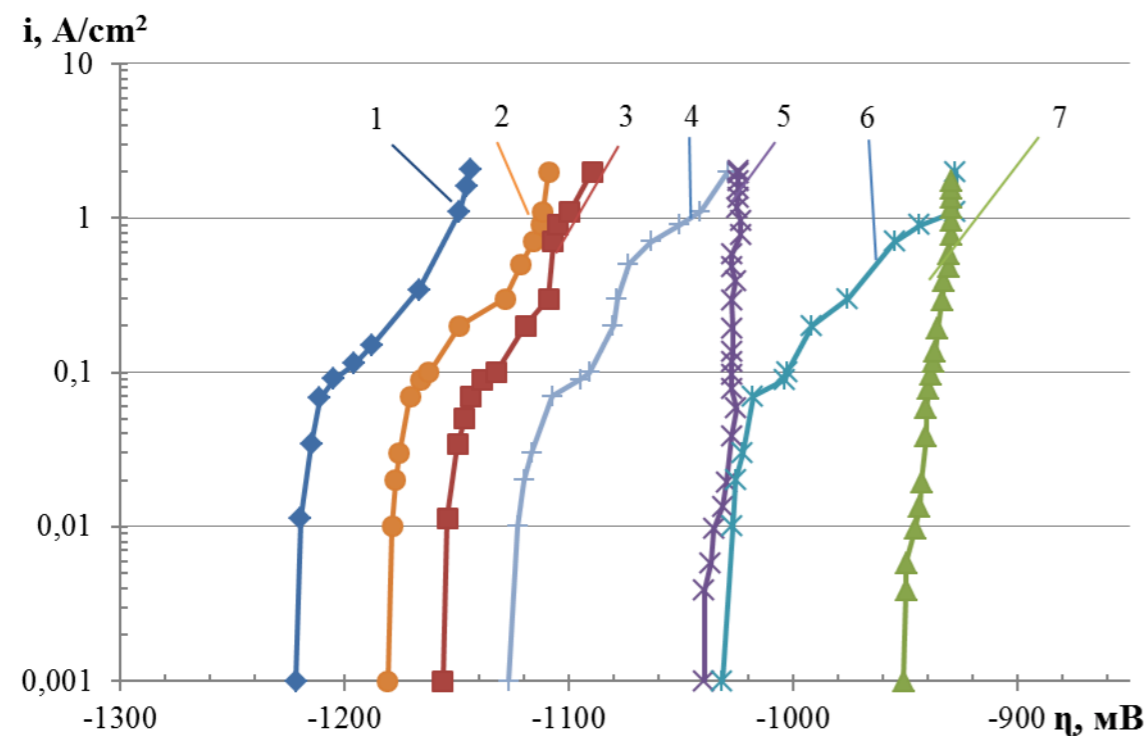


Рисунок 1. Анодная поляризация сурьмы, висмута и тройных сплавов Pb-Bi-Sb, мол. %: 1 – Pb-Sb-Bi (7-25-68); 2 – Pb-Sb-Bi (2-12-86); 3 – Pb-Sb-Bi (1,5-25-73,5); 4 – Pb-Sb-Bi (1-12-87); 5 – Sb; 6 – Pb-Sb-Bi (0,5-2-97,5); 7 – Bi.

Рабочим электродом (анодом) служил сплав заданного состава. Составы исследуемых сплавов приведены в таблице.

Таблица. Составы рабочих электродов сплавов Pb-Bi-Sb, мол. %.

№	висмут	сурьма	свинец
1	68,0	25,0	7,0
2	86,0	12,0	2,0
3	73,5	25,0	1,5
4	87,0	12,0	1,0
5	0,0	100,0	0,0
6	97,5	2,0	0,5
7	100,0	0,0	0,0

С уменьшением содержания свинца и сурьмы в тройных сплавах равновесный потенциал сдвигается в область более положительных значений и достигает 0.950 В, при отсутствии в нем свинца и сурьмы. На поляризационных кривых для тройных сплавов можно выделить два характерных участка. На первом участке при увеличении плотности тока от 0,001 до 0,1 А/см² (кривая 1), до 0,07 А/см² (кривая 2) и до 0,05 А/см² (кривая 3) растворение сплава протекает с незначительным отклонением потенциала от его равновесного значения. На втором участке кривой возрастание плотности тока 2,0 А/см² приводит к смещению значений потенциалов анода в положительную область и достигает значений -1.143, -1.109 и -1.090 В, соответственно, для кривых 1, 2, 3. На поляризационной кривой для сплава Pb-Sb-Bi(1-12-87) потенциал на втором участке достигает потенциала соответствующего потенциалу выделения сурьмы -1.025 В (кривая 4), а для сплава Pb-Sb-Bi(0.5-2-97.5) потенциал на втором участке достигает потенциала соответствующего потенциалу выделения висмута -0.930 В (кривая 5).

По виду концентрационной зависимости поляризационных кривых можно сделать предположение о диффузионном характере анодного процесса на жидких металлических сплавах в расплаве KCl-PbCl₂(50-50 мол. %). Механизм растворения может быть следующим. При малых отклонениях потенциала от равновесных значений происходит растворение металлического свинца по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом свинца в диффузионном слое со стороны сплава, возникающем из-за недостаточной скорости доставки электроотрицательного компонента сплава Pb-Sb-Bi в зону реакции из глубины сплава. В результате происходит возрастание содержания сурьмы и висмута на границе металлический сплав – солевой расплав. Величина потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что создает условия, при которых возможно растворение сурьмы по реакции:



Увеличение анодной поляризации обусловлено дефицитом сурьмы в диффузионном слое со стороны сплава. Возрастает содержание висмута на границе металлический сплав – солевой расплав. Значение потенциала анода сдвигается в положительную сторону, что приводит к растворению висмута по реакции:



Полученные данные по поляризации сплавов показывают, что эффективное удаление свинца из сплавов возможно даже при потенциалах, достаточно близких к потенциалу выделения электроположительного компонента.

Список литературы

1. Сажин Н.П., Кроль Л.Я., Ильченко В.В. и др. // Пирометаллургические методы рафинирования сурьмы. «Научные труды» (Гиредмет), М.: Metallurgizdat. 1959. Т. 1. С. 809-814.
2. Розловский А.А., Булдаков А.А., Г.Н. Ефимов и др. // Сб. «Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей». Киев. «Наукова думка». 1971. С. 157-161.
3. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Metallurgia, 1975.
4. Ничков И.Ф., Дмитриев В.Е., Распопин С.П. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1961. № 2. С. 81-85.
5. Делимарский Ю.К., Туров П.П., Гитман Е.Б. // Украинский химический журнал, 1955, Т. 21. С. 687-692.
6. Алабышев А.Ф., Гельман Е.М. // Цветные металлы, 1946. № 2. С. 37-42.
7. Зайков Ю.П., Архипов П.А., Плеханов К.А., Ашихин В.В., Халимуллина Ю.Р., Храмов А.П. // Известия ВУЗов. Цветная металлургия.-2008.-№ 4.-С.11-18.
8. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Скопов Г.В., Першин П.С., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. // Расплавы. 2010. № 6. С. 19-25.
9. Халимуллина Ю.Р., Зайков Ю.П., Архипов П.А., Ашихин В.В., Скопов Г.В., Першин П.С., Холкина А.С., Молчанова Н.Г. // Расплавы. 2010. № 5. С. 34-43.

УДК 112

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ РЗЭ В НАТРИЕВЫХ РАСПЛАВАХ

А.А. Хохряков, А.О. Вершинин*, А.С. Пайвин, В.В. Рябов

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skynet_online@inbox.ru

По структуре натриевооборотных расплавов имеется обширная информация, полученная в основном методами колебательной спектроскопии [1]. Метод электронной спектроскопии применялся только для изучения боратных стекол [2], в которых был определен Урбаховский край полосы поглощения.

В электронных спектрах расплавов $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ в ближней УФ области наблюдается широкая симметричная полоса, интенсивность и профиль которой меняется с составом расплава. Хорошо известно, что базовые единицы боратных расплавов состоят из группировок BO_3 и BO_4 . Ионы кислорода определяют состояние валентной зоны в натрийборатных расплавах. Из-за низкой симметрии полиэдров BO_4 р-состояния атомов кислорода расщепляются. Это приводит к образованию подзоны несвязывающего типа вблизи потолка валентной зоны. Потолок валентной зоны E_v образован $2p$ -орбиталями атомов кислорода, принадлежащих группировкам BO_4 . Зона проводимости E_c формируется борокислородными разрыхляющими орбиталями тригональных и тетрагональных группировок BO_3 и BO_4 . Энергетическая щель в чистом B_2O_3 составляет приблизительно $45,9 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. S-орбитали ионов натрия в натриевооборотном расплаве формируют подзоны вблизи дна зоны проводимости (E_c), разделенные небольшой запрещенной зоной энергии. В результате на спектрограммах удается наблюдать переходы типа $O2p \rightarrow 3s$ в более низкочастотной области. Разные энергетические состояния s зон вызваны разными координационными состояниями ионов натрия. Это приводит к тому, что в электронных спектрах натриевооборотных расплавов наблюдается две полосы поглощения типа $O2p \rightarrow 3s$. Действительно, разложение ассиметричной полосы поглощения дает две гаусовские компоненты. Заметим что интенсивность полосы $O2p \rightarrow 3s$ зависит от концентрации полиэдров BO_4 и ионов натрия в натриевооборотном расплаве, а ее изменение только от концентрации полиэдров BO_4 .

Зависимость интегральной интенсивности полосы поглощения $O2p \rightarrow 3s$ в расплаве $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от концентрации оксида натрия носит циклический характер. Эта зависимость представлена на (рисунок 1.).

В натриевооборотном расплаве в области составов $0 < x < 6$ образуются в основном некольцевые группировки из полиэдров BO_4 . Эти группировки формируются в наиболее неупорядоченной сетке расплава, где имеется наибольшая концентрация катионных вакансий. При $6 < x < 16$ некольцевые группировки в расплавах трансформируются в метоборатные группы по

реакции $\text{B}\text{O}_4^- \rightarrow \text{B}\text{O}_2\text{O}$, где O -мостиковый кислород. Формирование трехмерной структуры этой части расплава заканчивается.

При $x > 15$ начинают образовываться мостиковые связи между кольцевыми полиборатными группами (триборатные, диборатные, ди-триборатные). Необходимо отметить что этот процесс прерывается в области составов 25-25 мол. % из за реакции $\text{B}\text{O}_4^- \rightarrow \text{B}\text{O}_2\text{O}$, которая вызвана распадом одной из полиборатных групп (скорее всего тетраборатной). При $X > 40$ идет разложение почти всех типов полиборатных групп на более простые ортоборатные BO_3^{3-} и пиробороборатные BO_2^{2-} анионы.

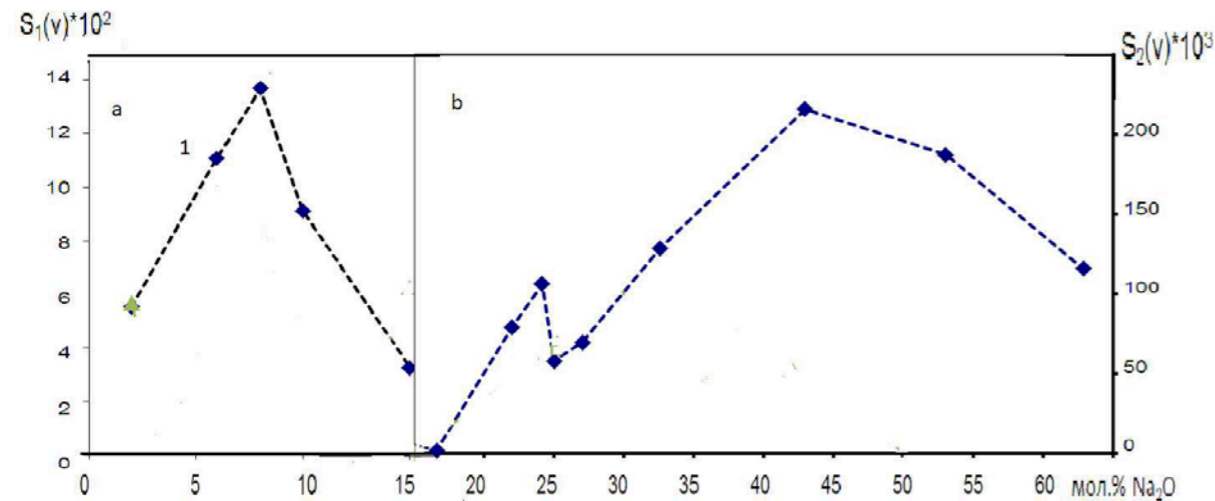


Рисунок 1. Зависимость интегральной площади полос поглощения $S_1(v)$ (a) и отражения $S_2(v)$ (b) электронных переходов $\text{O}2p \rightarrow 3s$ в расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от концентрации оксида натрия при температуре 1273К.

Введение в бинарные расплавы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ оксидов РЗЭ меняет их строение и физикохимические свойства. Для определения координационных характеристик ионов церия было использовано положение полос поглощения $f-d$ электронных переходов, а для ионов празеодима, неодима и самария – интенсивности гиперчувствительных переходов. Эти спектральные параметры оказались чувствительными к окружению. Стоит отметить, что изменения интенсивности гиперчувствительных переходов имеют особенности для каждого иона РЗЭ. На рисунке 2 приводятся спектральные параметры ионов церия, празеодима и самария в зависимости от концентрации натрия. Основные изменения спектральных характеристик ионов РЗЭ происходит в интервале 0-15 мол.% Na_2O , где координационное число ионов РЗЭ меняется с 6 до 8. Увеличение координационных чисел ионов модификаторов происходит на концентрационных участках, где наблюдается трансформация группировок BO_4^- в $\text{B}\text{O}_2\text{O}$. При $x > 15$ мол.% Na_2O в расплавах $\text{Re}_2\text{O}_3-x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ (Re – Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) происходит образование кольцевых полиборатных групп, концентрации которых в расплавах были установлены методами колебательной спектроскопии [1]. В этой области составов в электронных спектрах наблюдается рост интенсивности полосы $\text{O}2p \rightarrow 3s$, связанной с группировками

BO_4 . Этот рост прекращается при значениях $20 < x < 25$. Концентрационные границы этого интервала зависят от природы иона РЗЭ.

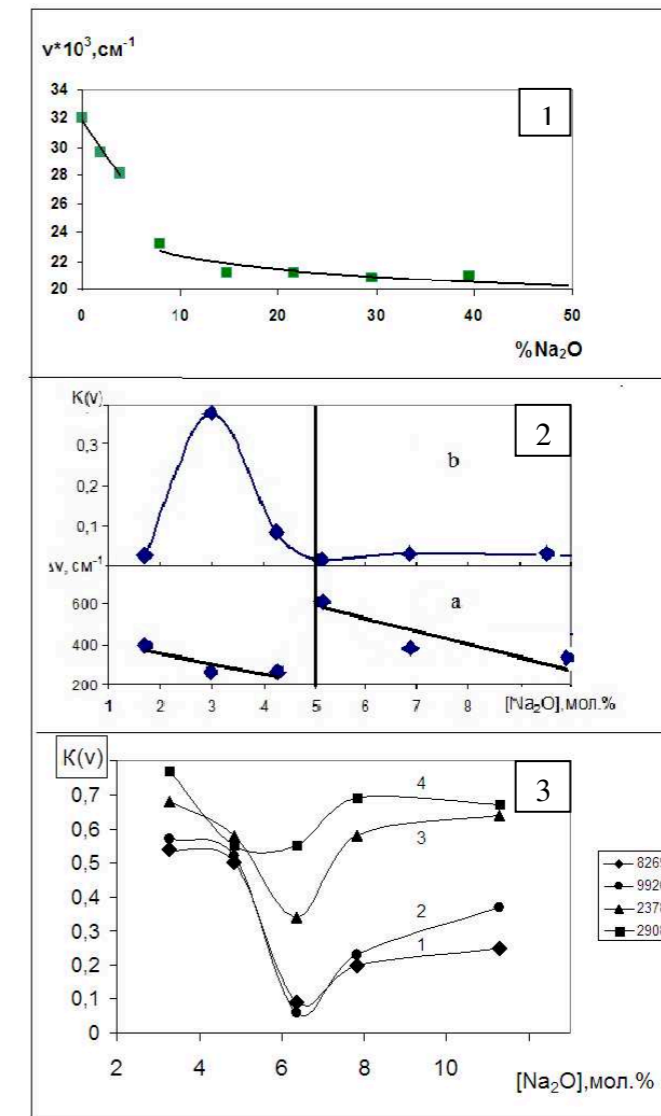


Рисунок 2. (1). Зависимость положения полосы поглощения ионов Ce(III) в расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от концентрации Na_2O . $T=1273\text{K}$, $[\text{Ce}_2\text{O}_3]=0,184$ мол.%. (2) Зависимость bathochromic сдвига (b) и интенсивности (a) полосы поглощения гиперчувствительного перехода $3\text{H}^4 \rightarrow 1\text{D}^2$ ионов Pr(III) в расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Pr}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от концентрации Na_2O при $T=1273\text{K}$ относительно терма иона в водном растворе, $[\text{Pr}_2\text{O}_3]=0,184$ мол.%. (3) Зависимость интенсивности электронных переходов иона Sm^{3+} от состава расплава $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$.

Начало преобразований полиэдров BO_4 связано с моментом соединения фрагментов кольцевых полиборатных групп и компенсирующих их зарядов ионов натрия с кольцевыми группировками, которые состоят уже из двух катионов модификаторов: ионов натрия и ионов РЗЭ с максимальными координационными числами. Эта величина обязана более значительному электростатическому и обменно-поляризационному взаимодействию ионов РЗЭ

с борокислородной сеткой расплава. Зарядовая плотность каналов компенсируется путем перевода части группировок BO_4 в метаборатные единицы BO_2O^- и соответственно увеличением координационного числа ионов натрия. После окончания процесса, который получил название в отечественной литературе полищелочной эффект, увеличение концентрации Na_2O приводит вновь к образованию кольцевых полиборатных групп. При этом окончательно формируется трехмерная борокислородная сетка расплава. При некоторой предельной концентрации оксида натрия, зависящей от природы иона РЗЭ наступает распад сетки расплава с разрушением полиборатных групп на более простые пироборатные ионы BO_2^{2-} и ортоборатные – BO_3^{3-} . При этом в расплавах не остается группировок содержащих полиэдры BO_4^- . На рисунке 3 показаны примеры циклических изменений координации атомов бора в натрийборатных расплавах содержащих ионы редкоземельных элементов.

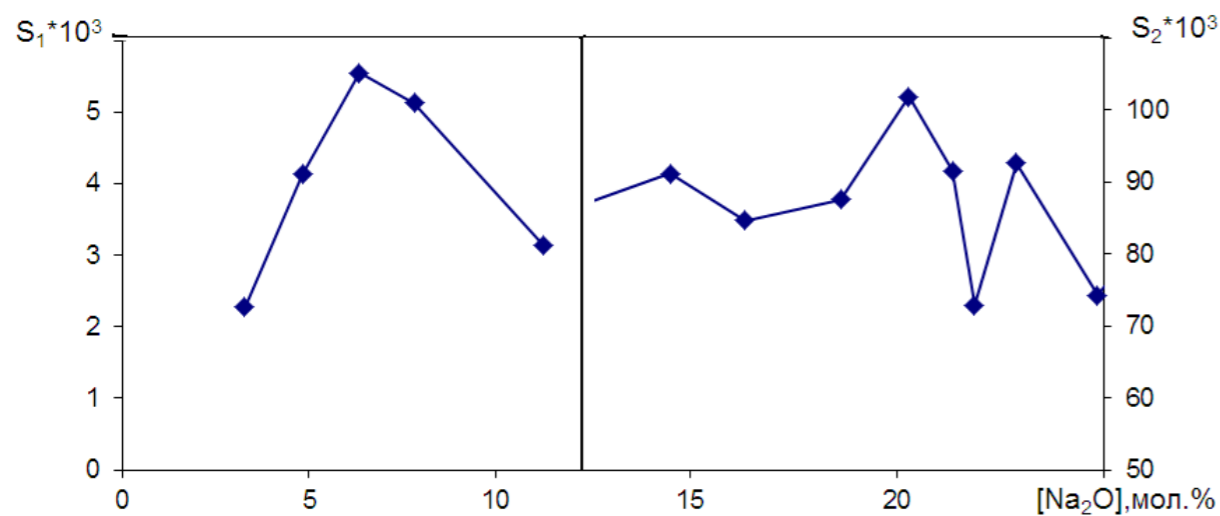


Рисунок 3. Зависимость интегральной площади $S = \int R(\nu) d\nu$ полос поглощения (S_1) и отражения (S_2) электронных переходов $O2p \rightarrow 3s$ в расплавах $x\text{Na}_2\text{O}-\text{Sm}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от состава. $T = 1273 \text{ K}$.

Список литературы

1. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург-Миасс: УрО РАН, 2009. 174с.
2. J.M.Stevens, the electrical properties of glass in: handbook der physic, band 20, EdS. Flugge (Springer, Berlin, 1963).

УДК 112

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЛЕГКИХ РЗЭ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

А.А. Хохряков, А.О. Вершинин*, А.С. Пайвин, В.Ю. Шишкин

¹Институт Metallургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skynet_online@inbox.ru

Ранее методом КР- спектроскопии [1] были определены координационные свойства ионов РЗЭ в расплавленном фториде калия. В настоящем сообщении приводятся сведения по электронным спектрам и координационным характеристикам ионов легких лантанидов в расплавленных фторидах щелочных металлов. Сравнение известных электронных спектров ионов церия в кубических кристаллах со спектрами этих ионов в расплавленных фторидах щелочных металлов позволило отнести наблюдаемую ассиметричную полосу поглощения к электронному переходу $^2F_{5/2} \rightarrow T_{2g}$ в группировке CeF_6^{3-} . Расщепление полосы поглощения этого перехода, вызванное низкой симметрией группировок CeF_6^{3-} , не носит последовательного характера, а разбивается на пары расплавов: LiF, NaF и KF, CsF, в которых наибольшую деформацию на полиэдры CeF_6^{3-} оказывают ионы лития и калия (рисунок 1).

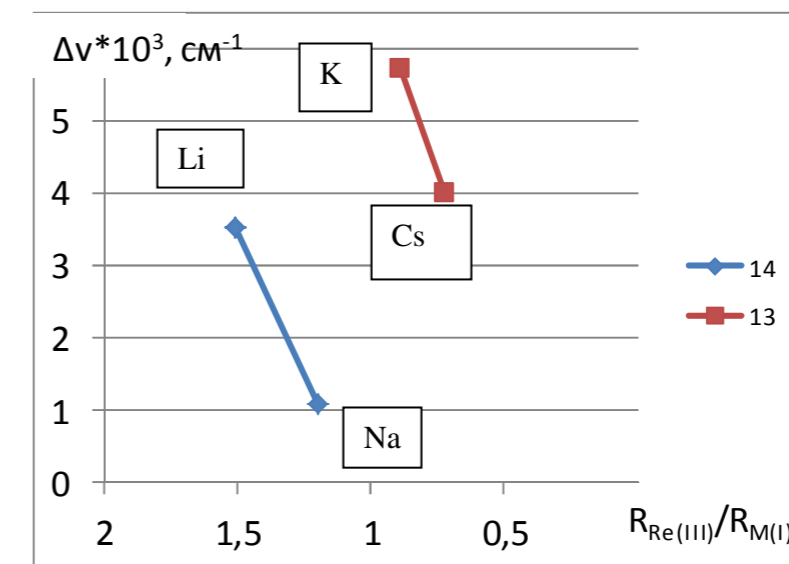


Рисунок 1. Зависимость параметров расщепления полосы поглощения ионов церия от отношения $R_{\text{Re(III)}}/R_{\text{M(I)}}$, где $R_{\text{Re(III)}}$ и $R_{\text{M(I)}}$ - ионные радиусы катионов церия и щелочных металлов (Li, Na, K, Cs). Индексами 13 и 14 обозначено второе к.ч. ионов РЗЭ

Скачок параметра расщепления при переходе от расплава NaF к KF вызван изменением состава второй координационной сферы. Для ее оценки были измерены спектры ионов Ce(III) в эквимольной смеси NaF-CsF, где $\Delta\nu=0$.

Комплексные группировки CeF_6^{3-} образуют в этом расплаве правильный октаэдр. Сохранение октаэдрической симметрии иона церия в расплаве возможно, если катионы щелочных металлов занимают позиции, характерные для кристаллов. Это создает условия для определения второго координационного числа ионов церия во фторидных расплавах. Произведенные оценки к.ч. ионов церия в расплавах LiF, NaF дают значение ≈ 14 , а в системах KF и CsF ≈ 13 .

Определить расщепление J-уровней термов легких РЗЭ (Pr,Nd,Sm,Eu) оказалось невозможным из-за их незначительности. Тем не менее, удалось из набора электронных переходов ионов РЗЭ выделить такие, которые активны к изменению ближайшего окружения ионов РЗЭ. В литературе такие переходы получили название гиперчувствительных $\Delta J \geq 2$.

На рисунке 2 показана зависимость коэффициентов поглощения $k(\nu)$ ионов Pr(III),Nd(III),Sm(III),Eu(III) от параметра $R_{\text{Re(III)}}/R_{\text{M(I)}}$.

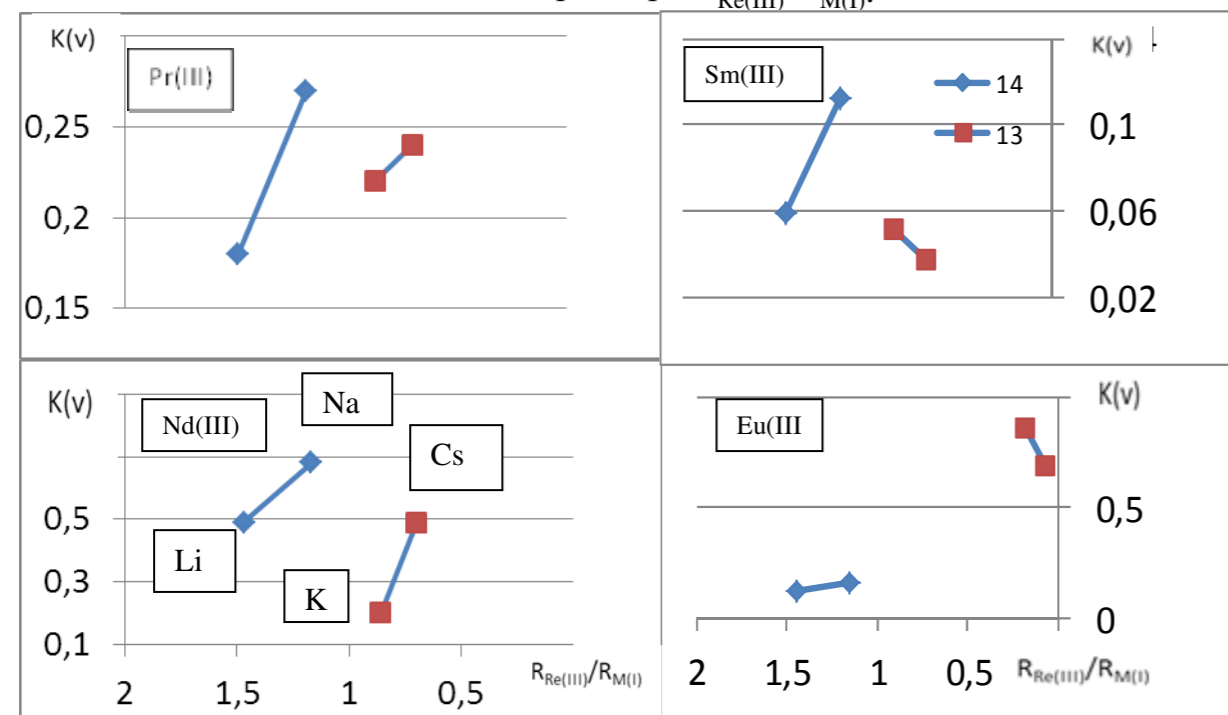


Рисунок 2. Зависимость $k(\nu)$ ионов РЗЭ от отношения $R_{\text{Re(III)}}/R_{\text{M(I)}}$.

Из рисунка 2 видно, что интенсивности полос гиперчувствительных переходов ионов РЗЭ растут при переходе от расплавов LiF к NaF. Причиной роста интенсивности является повышение симметрии группировок ReF_6^{3-} [2]. Аналогичные изменения происходят с группировками ReF_6^{3-} в расплавах KF и CsF (Re=Pr,Nd) (рисунок 2). Эти спектральные характеристики согласуются с результатами, полученными выше для группировок CeF_6^{3-} . Стоит отметить, что для комплексных группировок ReF_6^{3-} (Re=Sm,Eu) интенсивности гиперчувствительных переходов меняются противоположным образом. Наблюдаемое снижение интенсивности связано с понижением симметрии этих группировок, вызванных уменьшением размеров полиэдров по отношению к размерам координационного поля катионов вследствие лантаноидного сжатия.

Из-за взаимодействия между катионами изменяется конфигурация окружения. Это является основной причиной изменения их симметрии.

Резкие скачки коэффициентов поглощения $k(\nu)$ расплавов, содержащих ионы легких РЗЭ, наблюдается при переходе от расплавов NaF к KF. Эти изменения коэффициентов поглощения хорошо согласуются с изменениями параметров расщепления ионов церия в аналогичных расплавах и также связаны с изменением состава второй координационной сферы. Таким образом, в расплавленных фторидах щелочных металлов реализуются группировки вида: $[[\text{ReF}_6]\text{Li}_{14}]$, $[[\text{ReF}_6]\text{Na}_{14}]$, $[[\text{ReF}_6]\text{K}_{13}]$, $[[\text{ReF}_6]\text{Cs}_{13}]$.

Таблица. Энергии гиперчувствительных переходов ионов легких РЗЭ, см^{-1} .

Ионы РЗЭ	Переход	LiF	NaF	KF	CsF
Pr(III)	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_0$	20886	20868	-	-
	$^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$	16990	16811	-	-
Nd(III)	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{7/2}$	19168	19139	19109	19020
	$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$	17218	17212	17417	17206
Sm(III)	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{1/2}$	7092	6944	6945	7176
	$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{5/2}$	10303	10517	10329	10679
Eu(III)	$^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$	21406	21027	21889	21701

Из таблицы видно, что для большинства электронных переходов наблюдается низкочастотное смещение в рядах пар расплавов LiF→NaF и KF→CsF. Эти смещения связаны с уменьшением межэлектронных взаимодействий (нефелоксетический эффект), которое вызвано ростом степени ковалентности связи в группировках ReF_6^{3-} .

Необходимо отметить, сильное «размазывание» профиля спектральных полос поглощения некоторых ионов РЗЭ в расплавах KF и CsF. Уменьшение координационного числа ионов РЗЭ и сильная поляризуемость ионов калия и цезия приводит к уширению полос поглощения, что приводит к затруднению определения их максимумов, в частности у ионов самария и празеодима. Дополнительным негативным фактором, влияющим на качество спектров является близость линий поглощения.

Список литературы

1. Dracopoulos V. Gilbert B. and Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of fluoride-potassium fluoride binary melts $\text{LnF}_3\text{-KF}$ (Ln=La,Ce,Nd,Sm,Dy,Yb)//J.Chem.Soc.,Faraday Trans.,1998,94(17),2601-2604.
2. D.E. Henrie, R.L.Fellows, G.R. Choppin, Hypersensitivity in the electronic transitions of lanthanide and actinide complexes// Coord. Chem.Rev. 1976 v.18 p.199-224.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $BaCe_{1-x}Re_xO_{3-x/2}$ (Re=Y, Nd, Sm, Gd)

И.В. Хромушин^{1*}, Т.И. Аксенова¹, А.В. Кузьмин²

¹Институт ядерной физики, Министерство Энергетики Республики Казахстан, Алматы

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: khromushin@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований протонпроводящих оксидных материалов $BaCe_{1-x}Re_xO_{3-x/2}$ (Re = Nd, Sm, Y и Gd), ($x = 0.07, 0.1$ и 0.15) методами термодесорбции, дифференциального термического анализа и термогравиметрии. Однофазные керамические образцы в виде дисков толщиной ~ 1 мм предварительно отжигали на воздухе при температуре 650°C в течение 7 часов.

Исследования процессов термодесорбции газов из церата бария, допированного Nd, Sm и Gd ($x = 0.1$), были проведены на установке газовой выделенной, подробно описанной в [1]. Условия проведения экспериментов по термодесорбции следующие: вакуум в камере не хуже 10^{-8} мм рт. ст., скорость нагрева образцов $42^\circ\text{C}/\text{мин}$. В ходе эксперимента регистрировали выход молекул кислорода и воды.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) был выполнен на термоанализаторе EXSTAR TG/DTA 6300, Япония в диапазоне температур от 20 до 1200°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве продувочного газа использовался азот высокой частоты, полученный посредством газификации жидкого азота.

На рисунке 1 представлены спектры выделения молекулярного кислорода из образцов церата бария, допированного Nd, Sm и Gd ($x = 0.1$).

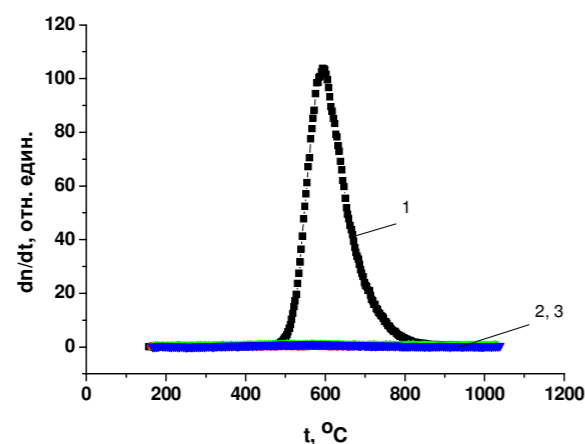


Рисунок 1. Выход молекулярного кислорода из образцов $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$, отожженных на воздухе (влажность $\sim 40\%$) при температуре 650°C . Здесь M: 1 – Nd; 2 – Sm; 3 – Gd.

Из рисунка видно, что O_2 выделяется только из образцов $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$, но не выделяется из образцов $BaCe_{0.9}Sm_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$.

Оказалось, что количество молекулярного кислорода, выделяющегося из образцов $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$, зависит от степени допирования и увеличивается с ростом концентрации допанта x , причем эта зависимость имеет квадратичный характер. Следует отметить, что выхода кислорода из $BaCe_{1-x}(Gd, Sm)_xO_{3-\delta}$ не наблюдалось для x в диапазоне от 0.0 до 0.15 .

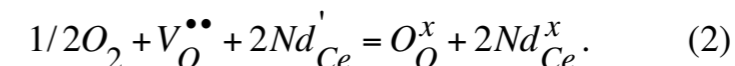
Приведенные выше результаты могут быть объяснены смешанной валентностью неодима Nd(III)-Nd(IV) в церате бария, которая изменяется с парциальным давлением и температурой, как в [2].

Действительно, в случае смешанной валентности неодима в церате

$$[Nd'_{Ce}] + [Nd^x_{Ce}] = x, \quad (1)$$

где x – степень катионного допирования неодимом. Отсюда следует, что при одних и тех же степенях допирования x концентрация трехвалентного неодима в церате $[Nd'_{Ce}] = x - [Nd^x_{Ce}]$ будет меньше, чем в церате, допированном элементом M(III) таким, как самарий и гадолиний, где $[M'_{Ce}] = x$. В соответствии с выражением (1), в случае допирования неодимом концентрация кислородных вакансий в оксиде также должна быть ниже.

При отжиге церата на воздухе процесс обмена кислородом между допированным неодимом цератом бария и газовой фазой может быть описан следующим уравнением



Если после отжига церат бария, допированный неодимом, охладить до комнатной температуры, а затем нагревать с постоянной скоростью при низком парциальном давлении кислорода, например, в вакууме, как в экспериментах по термодесорбции, то в соответствии с принципом Ле Шателье реакция (2) сместится влево. В результате такой реакции должен появиться кислород, что и наблюдается в виде выхода кислорода из $BaCe_{1-x}Nd_xO_{3-\delta}$ в экспериментах по термодесорбции (рисунок 1). Кроме того, в качестве продуктов обратной реакции в соответствии с (2) образуется кислородная вакансия, а ион неодима восстанавливается до Nd^{3+} .

При одинаковой степени допирования в процессе отжига на воздухе в условиях невысокой влажности равновесная концентрация протонов в церате бария, допированном неодимом, также должна быть ниже, чем в церате, допированном катионами с постоянной валентностью 3, поскольку в первом случае концентрация кислородных вакансий ниже. В этом случае количество воды, выделяющейся в экспериментах по термодесорбции из церата бария, допированного неодимом, должно быть меньше, чем количество воды, выделяющееся из церата, допированного катионом с постоянной валентностью 3.

Как видно из рисунка 2, количество воды, выходящей из $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$, действительно меньше, чем из $BaCe_{0.9}Sm_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$, что также согласуется с выводом о смешанной валентности неодима в $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-\delta}$.

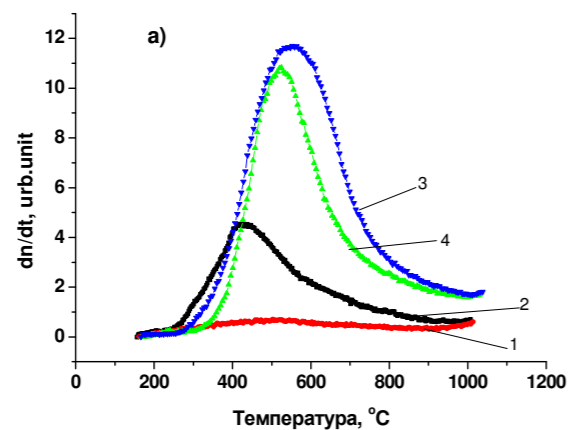


Рисунок 2. Выход молекул воды из $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ после отжига на воздухе (влажность $\sim 40\%$) при температуре 650°C (M: 1 – недопированный BaCeO_3 ; 2 – Nd; 3 – Sm; 4 – Gd).

На рисунке 3 приведены данные ДТГ недопированных и допированных (15%) церата бария.

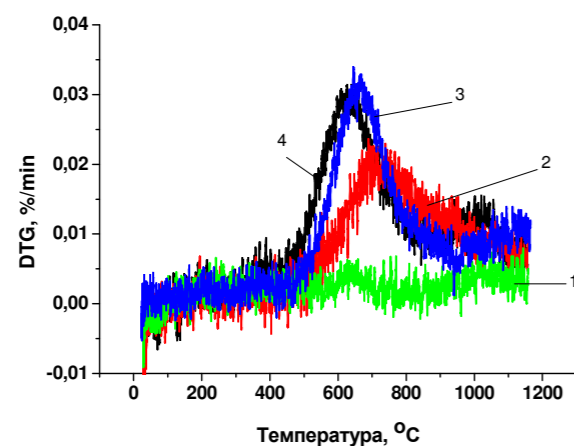


Рисунок 3. ДТГ образцов $\text{BaCe}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$: 1 – без допанта; (M: 2 – Nd; 3 – Y; 4 – Gd).

Как видно из рисунка, потеря массы образца церата бария, допированного неодимом, меньше чем потеря массы образцов, допированных Y и Gd, причем различие в потерях массы образцов оказалось выше ожидаемого. Это невозможно объяснить только различием молекулярного веса воды и атомного веса кислорода, который наряду с водой выходит из образцов, допированных Nd. Причины такой большой разницы пока непонятны. Такую же потерю массы, как на образцах, допированных неодимом (15%), можно было бы наблюдать на образцах цератов бария, допированных катионом со стабильной валентностью 3, в случае если бы степень катионного допирования была близкой к 12%.

Дифференциальный термический анализ показал, что в диапазоне температур $200 - 1000^\circ\text{C}$ наблюдаются три фазовых перехода при температурах

около 270 , 392 и 950°C (рисунок 4). Следует отметить, что на недопированных цератах бария фазовые переходы проявляются более четко, чем на допированных. Согласно литературным данным [3,4], переходы, обнаруженные при температурах 270 , 392°C обусловлены последовательными превращениями орторомбической решетки $Pnnc$ в $Incn$ ($\sim 270^\circ\text{C}$), а затем в ромбоэдрическую $F32/n$ (392°C).

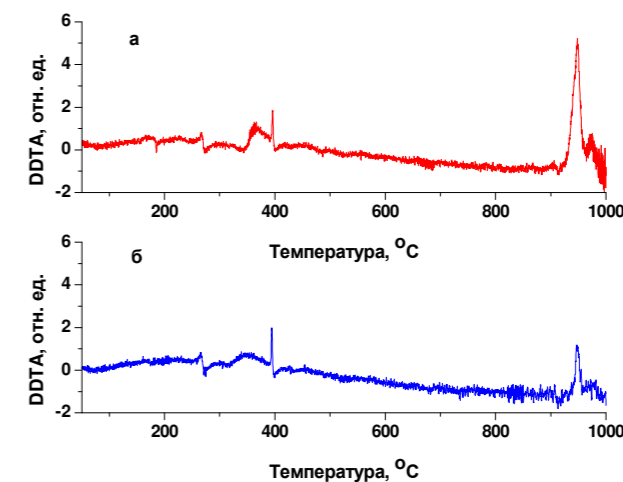


Рисунок 4. ДДТА образцов BaCeO_3 : а – неотожженный; б – после отжига на воздухе при 650°C .

Переход при температуре 950°C , согласно [3,4], обусловлен превращением ромбоэдрической фазы в кубическую со структурой $Pm\bar{3}m$. Ранее нами было показано, что данный переход сопровождался десорбцией незначительного количества молекулярного кислорода [1]. Предполагалось, что кубическая структура способствовала более высокой подвижности кислорода по сравнению со структурами с низкой симметрией, что и обуславливало выход кислорода. Следует отметить, что при повторных измерениях на тех же образцах фазовый переход при температуре 950°C , в отличие от двух низкотемпературных переходов, не проявлялся.

Работа выполнена при поддержке МОН Республики Казахстан (проект 0378/ГФ4).

Список литературы

1. Aksenova T.I, Khromushin I.V, Zhotabaev Zh.R., Bukenov K.D., Berdauletov A.K, Medvedeva Z.V. // Solid State Ionics. 2003. V. 162–163. P. 31–36.
 2. Oishi M., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J., Kitamura N., Amezawa K., Kawada T., Uchimoto Y. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 529–535.
 3. Knight K.S. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 275–294.
- Кузьмин А.В., Горелов В.П., Ваганов Е.Г., Корзун И.В., Казанцев В.А., Аксенова Т.И., Хромушин И.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41, №5. С. 620–626.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР НА ТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ БЕЗ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ПОДАЧИ ОКИСЛИТЕЛЯ

А.В. Хрустов*, А.К. Демин, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a_khrustov@ihite.uran.ru

Одним из преимуществ энергоустановок основанных на твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ) перед традиционными способами генерации электричества является отсутствие движущихся частей, что приводит к бесшумности работы и потенциально высокой продолжительности необслуживаемой работы. Топливный газ, как правило, подается под давлением из баллона или трубопровода. Однако необходимость принудительной подачи воздуха (окислительного газа) в ТОТЭ приводит к необходимости включения в установку нагнетающих компрессоров. Компрессоры имеют ограниченный срок службы вносят дополнительные риски выхода из строя электрохимического генератора и являются потребителями электроэнергии. Альтернативой принудительной подаче воздуха в ТОТЭ является использование подачи воздуха в рабочую зону ТОТЭ при помощи конвективных потоков.

Создание энергоустановки с подачей окислителя при помощи конвекции требует проведения расчетов выделения и распределения тепла, движения газовых потоков. Необходимо добиться требуемого количества проходящего воздуха, автотермического режима работы и приемлемых температурных градиентов в ТОТЭ. Значительные перепады температуры нежелательны, поскольку на участках с более высокой температурой происходит более быстрая деградация материалов и увеличивается риск потери герметичности, а на участках с меньшей температурой ниже удельные характеристики. Поэтому чем меньше перепад температуры в пределах элементов, тем в более "комфортных" условиях он работает.

Разработана тепловая модель, включающая три тепловыделяющих зоны: батарея трубчатых элементов, реактор парциального окисления (РПО) и дожигатель обедненной топливной смеси [1]. Чаще всего в качестве первичного топлива в энергоустановке на ТОТЭ используют метан. В топливном процессе происходит образование синтез-газа – смеси СО и Н₂ за счет взаимодействия метана с кислородом воздуха (реактор парциального окисления).

Расчёт равновесной смеси, выходящей из РПО, не представляет трудностей. Зная величины расходов метана и воздуха, поступающих в РПО, тепловой эффект реакции можно рассчитать по формуле:

$$N_{Q,RPO} = K_1 \frac{q_{CO} \Delta H_{CO} + q_{H_2} \Delta H_{H_2} + q_{CH_4} \Delta H_{CH_4}}{V_A}, \quad (1)$$

где q – объёмные расходы компонентов в н.л/ч, пропорциональные их долям в конвертированной смеси, ΔH – энтальпии реакций окисления соответствующих компонентов в Дж/моль, $V_A = 22,4$ л/моль, $K_1 = 1/3600$ с/ч.

Для практических целей с хорошей точностью можно использовать приближённую формулу для теплового потока, генерируемого в РПО:

$$N_{Q,RPO} = K_2 q_{CH_4} \left(\frac{q_{air}}{q_{CH_4}} - 2,23 \right), \quad (2)$$

где $K_2 = 1,32$ Вт•(ч/н.л). Видно, что $N_{Q,RPO}$ увеличивается с увеличением q_{air} , если $q_{CH_4} = const$, уменьшается с увеличением q_{CH_4} при $q_{air} = const$ и пропорционально q_{CH_4} при отношении $q_{air}/q_{CH_4} = const$.

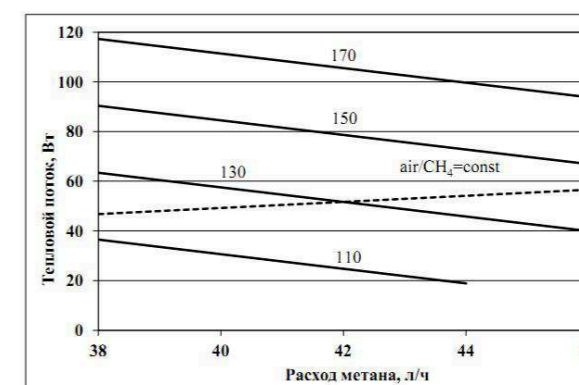


Рисунок 1. Тепловой поток РПО в зависимости от расхода метана и расхода воздуха на парциальное окисление. Числа на линиях – расход воздуха в л/ч.

Из графика по приведенным зависимостям теплового потока, генерируемого в РПО, от расхода метана для разных расходов воздуха (рисунок 1) следует, что тепловой поток больше всего зависит от величины потока воздуха. Это позволяет в широких пределах изменять тепловой поток РПО. Пунктиром на графике в качестве примера показана зависимость теплового потока от расхода метана при отношении $q_{air}/q_{CH_4} = 3.1$, что соответствует отношению $q_{O_2}/q_{CH_4} = 0.63$.

Тепловой поток, генерируемый батареей ТОТЭ, можно рассчитать по формуле:

$$N_{Q,B} = n * I * \left(U_{tn} - \frac{U}{n} \right), \quad (3)$$

где n – число элементов в батарее, I – ток, U – выходное напряжение батареи и U_{tn} – термонеutralное напряжение для смеси в анодном пространстве ТОТЭ. В результате парциального окисления метана образуется смесь, отношение водородсодержащих компонентов к углеродсодержащим в которой 2/1. Термонеutralное напряжение для этой смеси можно рассчитать по формуле:

$$U_{\text{tn}} = \frac{1/3 \Delta H_{\text{CO}} + 2/3 \Delta H_{\text{H}_2}}{2F}, \quad (4)$$

где ΔH_{CO} и ΔH_{H_2} – энтальпии реакций окисления CO и H₂, соответственно, F – постоянная Фарадея. При температуре 700 – 800°C $U_{\text{tn}} = 1.346$ В.

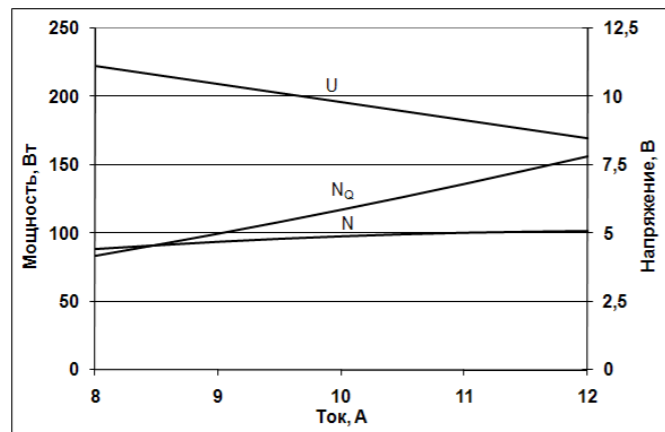


Рисунок 2. Тепловой поток, электрическая мощность и выходное напряжение батареи в зависимости от тока батареи.

Зависимости теплового потока, генерируемого батареей ТОТЭ, а также напряжения на батарее и ее электрической мощности от тока батареи показывают (рисунок 2), что при незначительном изменении мощности (в пределах 5%) можно за счет изменения тока батареи сильно изменить её тепловой поток (более чем в два раза в условиях, показанных на графике). При изменении тока заметно изменяется выходное напряжение, хотя и в меньшей степени, чем ток.

В дожигателе в виде тепла выделяется та часть химической энергии метана, которая не превратилась в тепло в РПО и электроэнергию и тепло в батарее. Химическая энергия потока метана, подаваемого в установку, составляет:

$$N_{\text{CH}_4} = -K_1 \frac{q_{\text{CH}_4} \Delta H_{\text{CH}_4}}{V_A}, \quad (5)$$

и с учётом уравнений (1-3) формулу для расчёта теплового потока, генерируемого дожигателем, можно представить в виде:

$$N_{Q,ab} = K_3 V_{\text{CH}_4} (1 - 0.102 V_{\text{air}} / V_{\text{CH}_4}) - 1.35 n I, \quad (6)$$

где $K_3 = 12.9$ Вт·(ч/н.л).

Из формулы (6) следует, что тепло, выделяющееся в дожигателе, растёт с увеличением расхода метана и уменьшается с увеличением тока и отношения воздух/метан в смеси, подаваемой в РПО. Даже в узких пределах изменения расхода метана тепловой поток дожигателя изменяется в разы (рисунок 3). Сильно влияет на изменение теплового потока дожигателя и изменение потока воздуха в РПО, причём тем значительней, чем меньше расход метана.

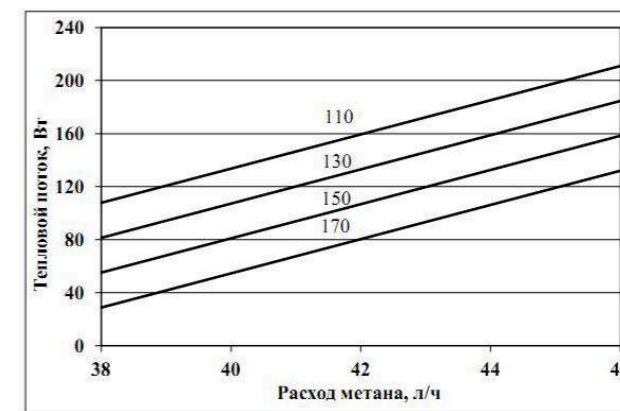


Рисунок 3. Зависимость теплового потока дожигателя от расхода метана и расхода воздуха на парциальное окисление. Числа на линиях – расход воздуха на парциальное окисление в л/ч.

Дальнейшее моделирование проведено при помощи программного комплекса Comsol Multiphysics, основанного на передовых численных методах. Полученные значения тепловыделения учитывались в модели в качестве граничных условий распределенных источников тепла. Учитывались влияние гравитации, пограничного слоя, конвективного обмена теплом между жидкостью и твердыми телами с одновременным расчетом теплопередачи в твердых телах и излучения.

В результате работы была создана и оптимизирована геометрическая модель блока трубчатых ТОТЭ с реактором парциального окисления метана и дожигателем (рисунок 4) с подачей воздуха при помощи конвекции.

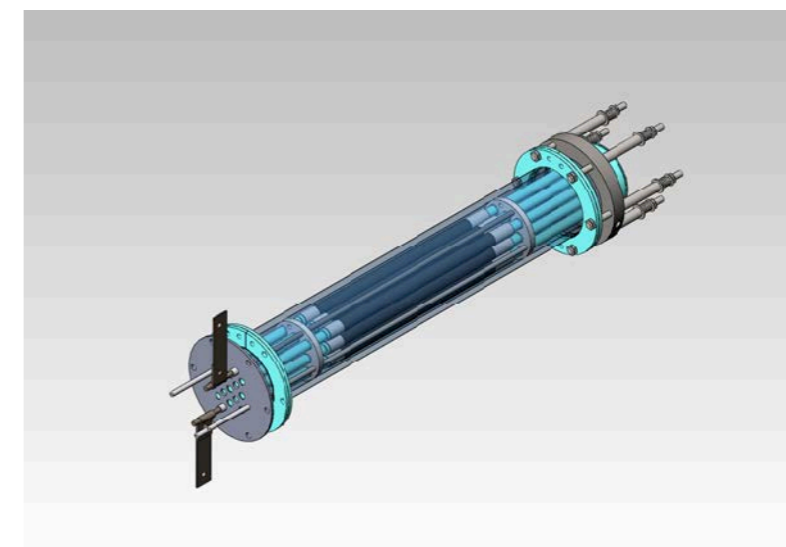


Рисунок 4. Внешний вид батареи ТОТЭ. Корпус батареи показан полупрозрачным.

Список литературы

1. Демин А.К., Чуйкин А.Ю., Горшков М.Ю., Ефремов А.Н., Хрустов А.В. // Электрохимическая энергетика 2009. Т.13. № 4. С. 187-191.

ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ: РОЛЬ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ

В.И. Цидильковский*, Л.П. Путилов
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая, 20, 620137, Екатеринбург, Россия
*e-mail: VTsidilkovski@ihte.uran.ru

Выявление механизмов дефектообразования и растворимости водорода является ключевой проблемой физики и химии протонпроводящих оксидов (ПО). В последние годы значительные усилия прикладываются для установления связи между электронной структурой и образованием дефектов в ПО.

В докладе предлагается краткий обзор современного состояния теории дефектообразования и растворимости водорода в ПО и обсуждаются проблемы, возникающие при традиционной трактовке этих явлений. Рассматривается роль фононной подсистемы и вырожденных состояний дефектов, демонстрируется важная роль глубоких уровней в запрещенной зоне в дефектообразовании. Обсуждаются результаты спектроскопических исследований и *ab initio* расчетов глубоких уровней в ПО.

В основной части доклада рассматриваются эффекты, обусловленные образованием связанных на акцепторах состояний малых дырочных поляронов (локализованных на ионах кислорода вблизи допанта) в акцепторно-допированных перовскитах ABO_3 . Подобные акцепторные центры могут быть достаточно глубокими и существенно влиять на дефектообразование и процессы переноса в ПО [1,2]. Учет вклада глубоких акцепторных центров в термодинамику приводит не только к новой трактовке дефектообразования [1], но и к новым эффектам. Так реакция окисления перовскитов, не содержащих катионы с переменной валентностью, при достаточной глубине акцепторных уровней может быть экзотермической [2]. Приводятся новые результаты авторов, касающиеся влияния корреляций между связанными на акцепторах дырочными поляронами и кислородными вакансиями на дефектообразование и окисление. Демонстрируется, что энергетическая структура глубоких центров является одним из важных факторов, определяющих растворимость водорода, окисление и транспортные свойства протонпроводящих оксидов.

Работа частично поддерживалась исследовательской программой УрО РАН (проект 15-20-3-6) и Министерством образования и науки РФ (контракт N 14.Z50.31.0001).

Список литературы

1. Tsidilkovski V.I., Putilov L.P. // J. Solid State Electrochem. 2016. V.20. P.629-643.
2. Putilov L.P., Tsidilkovski V.I. // J. Solid State Chem. 2017. V. 247. P. 147-155.

ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

А.А. Черник*, И.В. Макарова
Белорусский государственный технологический университет, Беларусь, г. Минск
*e-mail: alexachernik@gmail.com

Электрохимическое полирование (ЭХП) применяют для удаления заусенцев и округления острых кромок, подготовки поверхности изделия под нанесение гальванических покрытий, удаление оксидных пленок, окалины небольшой толщины и дефектных покрытий, а также для очистки поверхности от органических и минеральных загрязнений [1]. Различают механическое, химическое, электрохимическое полирование. Достоинством электрохимического полирования является высокое качество и производительность. Перспективным методом ЭХП поверхностей металла является полирование в импульсном режиме. Его достоинством является возможность обработки деталей сложных конфигурации, достижения параметра шероховатости до 0,01 мкм, возможность полной автоматизации процесса [2, 3].

Объектом исследования явилась коррозионностойкая сталь 03X18H11. Электрохимическое полирование проводилось в стационарном и импульсном режимах (время импульса 2 с, время паузы 1 с). Использовались плоские образцы размерами 30×25×2 с исходной микрошероховатостью поверхности R_a 0,25–0,4 мкм, которую обеспечивали шлифованием наждачной бумагой с размером зерна 0,28–0,40 мкм. Полирование осуществляли с двух сторон. Электролиз проводили в ячейке емкостью 0,5 дм³. В качестве катодов использовали сталь марки 03X18H11. Состав электролитов полирования представлен в таблице 1. После проведения эксперимента образец промывали ($t = 1-3$ мин), высушивали и взвешивали. Для измерения микротвердости и получения микрофотографий использовали цифровой микротвердомер AFFRI-MVDM8 при нагрузках на индентор 200 г по ГОСТ 2999-75. Определение твердости одного и того же образца производили трехкратным замером с последующим вычислением среднего значения величины. Шероховатость определяли с помощью профилографа-профилометра Абрис ПМ 7. Измерение параметров шероховатости поверхности производили по системе средней линии в соответствии с номенклатурой и диапазонами значений, предусмотренными ГОСТ 2789-73. Для проведения электролиза использовали модульный выпрямитель Flex Kraft. В стационарном и импульсном ($t_n=1с$; $t_{имп}=2с$) режимах электролиз проводили при температурах 50–55°С. Температура поддерживалась с помощью водяной бани БВ-04.

По результатам гравиметрических измерений определили зависимость съема металла от времени электрополирования (рисунок 2).

Из зависимости, приведенной на рисунке 2 видно, что с увеличением продолжительности электролиза съем металла линейно возрастает. И его

значение в большей степени определяется видом токовой нагрузки (переменная либо постоянная), чем составом раствора. С увеличением времени от 5 до 17 минут съём металла увеличивается на 60 % во всех исследуемых растворах.

Таблица 1. Состав электролитов полирования.

Концентрация компонентов, масс. %	Электролит №1	Электролит №2	Электролит №3
Серная кислота	50	50	50
Фосфорная кислота	50	50	50
Молочная кислота	40	–	–
Винная кислота	–	50	–
Уротропин	–	–	50

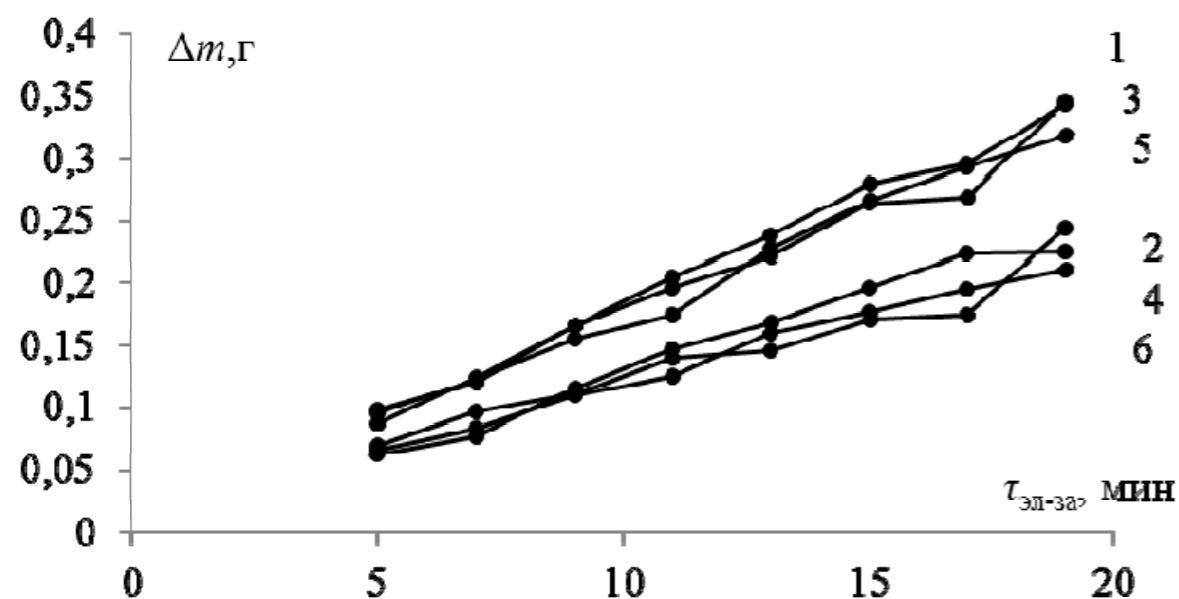


Рисунок 2. Зависимость потенциала от времени при импульсном режиме электролиза.

На графике зависимости потенциала от времени (рисунок 2) электролиза в импульсном режиме в электролите с уротропином область потенциала растворения наиболее электроположительная и составляет ~2,6 В, что может свидетельствовать об адсорбционном действии данного ингибитора травления.

В таблице 2 представлены оптимальные условия и характеристики поверхности нержавеющей стали сталь 03X18H11.

Таким образом, выяснили, что значение микротвердости нержавеющей стали уменьшается при электрохимическом полировании в 1,5 раза, что связано, вероятно, с удалением верхнего наклепочного слоя. При импульсном электролизе съём металла в 1,5–2 раза меньше, чем при стационарном электролизе.

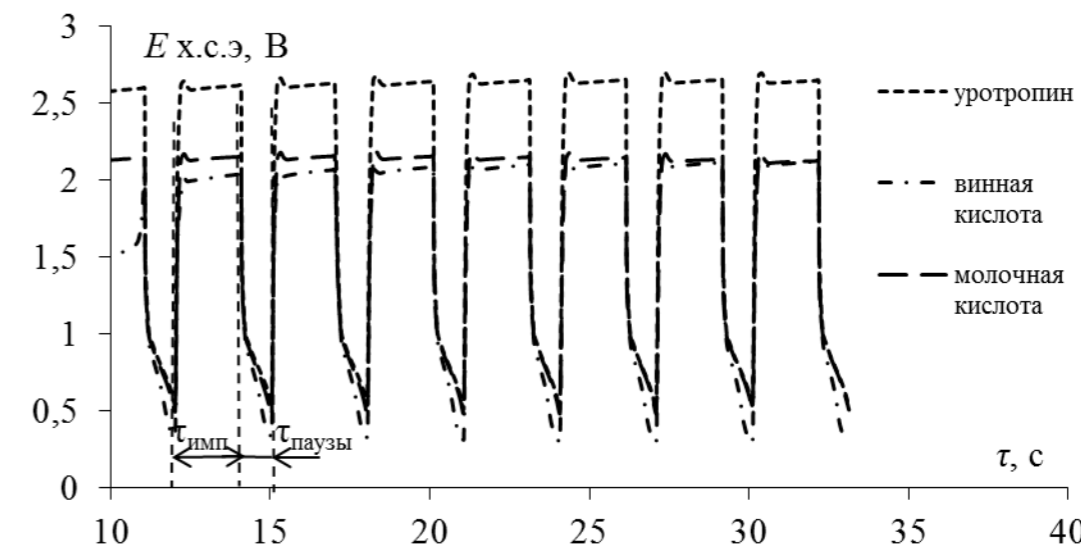


Рисунок 2. Зависимость потенциала от времени полирования при импульсном режиме электролиза.

Таблица 2. Оптимальные условия электролиза и характеристик поверхности нержавеющей стали (сталь 03X18H11) после 17 минут полирования ($R_a \approx 0,015$ мкм).

Параметр	Уротропин	Винная кислота	Молочная кислота
Исходная поверхность микротвердость: 309 HV			
Стационарный режим			
Δm, г	0,32	0,29	0,31
Микротвердость, HV	176	171,6	187
Импульсный режим			
Δm, г	0,19	0,22	0,21
Микротвердость, HV	183	173,6	185

Список литературы

1. Chandrasekar M.S., Pushpavanam M. // Electrochim Acta. 2008. V. 53. P. 3313–3322.
2. Lin C.-C., Hu C.-C., Lee T.-C. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. P. 448–454.
3. Chen S.C., Tu G.C., Huang C.A. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 2065–2071.

СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ И ГАЛЬВАНО-ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ

Я.Б. Чернов¹, Е.С. Филатов^{1,2*}, Н.К. Ткачев¹, Н.И. Шуров

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия,

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия,

*e-mail: e.filatov@ihte.uran.ru

В подавляющем большинстве случаев при эксплуатации аппаратов и деталей машин и механизмов разрушение их начинается с поверхности или в приповерхностных слоях, поэтому в решении проблемы надежности конструкций важную роль играет химико-термическая обработка, которая позволяет путем легирования поверхностных слоев изделий придавать им требуемый комплекс свойств.

Создание защитных покрытий является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем повышения прочности, износостойкости, жаростойкости, коррозионной устойчивости металлов и сплавов. Применение защитных покрытий часто позволяет заменять дорогостоящие и редкие металлы менее дефицитными материалами без существенного изменения работоспособности деталей, узлов и конструкций.

В последние годы все большее внимание привлекают диффузионные защитные покрытия, так как прочность связи их с основным металлом в результате проникновения наносимого элемента в кристаллическую решетку защищаемого материала за счет диффузии значительно превышает прочность связи не диффузионных покрытий. Кроме того, для интенсификации процесса нами предложен способ с использованием гальвано – термодиффузионного синтеза покрытий. В его основе лежит совмещение электролиза и термодиффузионного процесса образования интерметаллического соединения на поверхности защищаемого металла. Также было показано, что при применении определенных режимов электролиза, можно синтезировать ультрадисперсные порошки металлов, а также их бинарных сплавов.

В Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ) уже более 50 лет проводятся работы по нанесению диффузионных покрытий жидкостным методом без электролиза в ионных и ионно-электронных расплавах. В монографиях (0, 0) обобщены результаты этих работ полученные в первые десятилетия. Они касаются в основном бестокового переноса металлов в ионных расплавах.

На основе собственных исследований и критического анализа других работ, сотрудниками Института установлен фундаментальный характер явления направленного самопроизвольного переноса металлов их ионами в солевых расплавах без электролиза. Изучены движущие силы переноса, его термодинамика и кинетика, фазовый состав и свойства диффузионных

покрытий (0, 0). Было установлено, что происходит самопроизвольный перенос более электроотрицательного металла на более электроположительный в данном солевом растворителе, причем в том случае, когда металлы образуют интерметаллиды или растворы. В противном случае перенос не наблюдается или происходит по другому механизму, например, за счет разности температур.

При выборе технологии нанесения покрытий на металлы исходят из выбора расходного материала, скорости насыщения, глубины и структуры слоев и требований к защитным покрытиям по жаростойкости, коррозионной устойчивости, термостойкости, износостойкости. Технологичность метода определяется номенклатурой обрабатываемых деталей, условиями их работы, размерами изделий и допусками, серийностью производства, возможностью приобретения оборудования, экономической рентабельностью.

В таблице сведены экспериментальные результаты Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН по самопроизвольному переносу химических элементов на различные металлические подложки в ионных и ионно-электронных солевых расплавах.

Таблица. Самопроизвольные электрохимические процессы переноса в ионных и ионно-электронных расплавах

Элемент покрытия	Материал основания (подложки)
Ионные расплавы - диффузионные сплавы	
<i>Li</i>	Cu, Al, Ag
<i>Be</i>	Zr, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Cu, Ag
<i>B</i>	Be, Ti, Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni, сталь
<i>N</i>	Ti, (Ti)сталь
<i>Mg</i>	Cu, Ni
<i>Al</i>	Ti, Mn, Nb, Mo, W, Fe, Ni, Cu, сталь
<i>Si</i>	Ti, V, Nb, Mo, W, Fe, Re
<i>Ca</i>	Cu, Pb
<i>Sc</i>	Al
<i>Ti</i>	Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, C
<i>V</i>	Nb, Fe, Co, Steels, (C)сталь
<i>Cr</i>	Nb, Mo, Fe, Co, Ni, сталь
<i>Mn</i>	Nb, Mo, W, Fe, Co, Ni
<i>Fe</i>	Co, Ni, Pd, Pt
<i>Co</i>	Pd, Pt
<i>Ni</i>	Mo, W
<i>Cu</i>	Ni
<i>Zn</i>	Fe, Steels, (Cu)сталь
<i>Y</i>	Re
<i>Zr</i>	V, Nb, Ta, Mo, W, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, сталь
<i>Mo</i>	Ni <i>Продолжение таблицы</i>
<i>Cd</i>	Ag

<i>In</i>	Pd, Ni, Cu, Ag
<i>La</i>	Ir, Ni, сталь
<i>La-Ce</i>	Ir
<i>Nd</i>	Ir
<i>Sm</i>	Co
<i>Eu</i>	Ir
<i>W</i>	Ni
<i>B-Al</i>	Fe
<i>B-Si</i>	Mo, W, Ni, сплав Ni, сталь
<i>Al-Si</i>	Mo
<i>Al-Cr</i>	Mo, Nd, Ni, сплав Ni
<i>Al-Ti</i>	Nb, Fe, Cu, сплав Ni
<i>Zr-Si</i>	Ni, сплав Ni, Fe, сталь
<i>W-Si</i>	Ni, сплав Ni, Fe, сталь
<i>B-C-Si-Cr-Fe</i>	Ni
Ионно-электронные расплавы - диффузионные сплавы	
<i>B</i>	Fe, Ti, Zr
<i>C</i>	Nb, Ta, Ti, Zr
<i>N</i>	Ti, Ta
<i>Al</i>	Fe, сталь
<i>Si</i>	Fe, Ni, Ti, Zr, Nb, Mo, W
<i>V</i>	Fe, сталь
<i>Cr</i>	Fe, сталь
<i>Mn</i>	Ti
<i>Co</i>	Fe, сталь
<i>Ni</i>	Fe, сталь
<i>Cu</i>	Ni
<i>Mo</i>	Fe, сталь
<i>Ni-Cr</i>	Fe, сталь

На примере процесса борирования сталей и сплавов с применением электролиза получены результаты, показывающие возможность получения качественных покрытий с использованием значительно более дешевых компонентов расплава (CaCl_2) и оксида бора (B_2O_3) [3]. Также при применении особых параметров процесса доказана возможность синтеза ультрадисперстных порошков гексаборидов щелочноземельных металлов [4].

Полученные результаты по массопереносу металлов и неметаллов показали, что ионные и ионно-электронные расплавы могут быть использованы как среды для получения новых материалов, диффузионных покрытий, порошковых сплавов и соединений. В настоящее время перспективными методами являются получение диффузионных покрытий в порошковых средах

и в солевых расплавах (электролизом и без электролиза) для повышения жаростойкости металлов и сплавов (Be, Al, Cr, Si, Al+Cr) коррозионностойкости (Zn, Al, Ti, Al+Cr, Al+Ti), износостойкости (B, Cr, B+Si), а также ультрадисперсных металлических порошков. В дальнейшем с повышением технического уровня развития промышленности и машиностроения будет возрастать и роль защитных покрытий в надежности и увеличении срока службы деталей машин и механизмов.

Список литературы

- Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.*: Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука. 1991. 176 с.
- Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.*: Борирование сталей в ионных расплавах. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 224 с.
- Каримов К.Р., Шуров Н.И., Чернов Я.Б., Филатов Е.С.* Электрохимический способ получения порошка гексаборида кальция, Патент РФ № 2539593. Приоритет 3д екабря 2013 г. Зарегистрирован 20 января 2015 г.
- Чернов Я.Б., Чебыкин В.В., Каримов К.Р., Шуров Н.И., Филатов Е.С.* Способ электролизного борирования стальных изделий в расплаве, содержащем оксид бора. Патент 2478737 Российская Федерация, От 10.04.2013 г., МПК С23С9/10 (2006.1).

ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУВЕНИРНОЙ ПРОДУКЦИИ

А.А. Чернышев^{1,2*}, А.Е. Новиков¹, Р.З. Габдуллин³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

ЗАО «Опытное конструкторское бюро «НОВАТОР», Екатеринбург, Россия

*e-mail: aac-vp@yandex.ru

Художественные изделия, как правило, обладают сложным рельефом и обилием мелких деталей. Гальванопластика является наиболее точным методом воспроизведения рельефа поверхности при относительно малых затратах на технологическую оснастку. Наиболее трудоемкой операцией является изготовление оригинала. Однако, благодаря использованию компьютерного 3D-моделирования трудоемкость значительно снижается. Трехмерная модель оригинала позволяет создавать управляющие программы для станков с ЧПУ, использование которых устраняет необходимость использования высококвалифицированного ручного труда.

Одним из самых ответственных этапов гальванопластики с использованием ЧПУ является изготовление формы. Материал формы должен наряду с высокой химической стойкостью обладать механической прочностью, хорошо обрабатываться резаньем, образуя ломкую стружку. Учитывая вышесказанное, было выбрано листовое органическое стекло марки СО-95 толщиной 8 мм. Прозрачность оргстекла облегчает контроль качества нанесения проводящего слоя. Необходимая точность фрезерования обеспечивается с помощью фрезерного станка с ЧПУ Roland MDX-40A, обладающего механическим разрешением 0,002 мм/шаг и частотой вращения шпинделя до 15000 об/мин. Во избежание оплавления оргстекла обработку проводили в два этапа: грубая обработка и финишная обработка. Грубая обработка осуществлялась концевой двухзаходной фрезой диаметром 2 мм, подача фрезы по высоте составляла 200 мм/мин, подача по длине и ширине 400 мм/мин. Финишную обработку выполняли конической фрезой диаметром 0,2 мм, углом при вершине 36° и диаметром хвостовика 3 мм. Подача по ХУ составляла 400 мм/мин, по Z – 200 мм/мин.

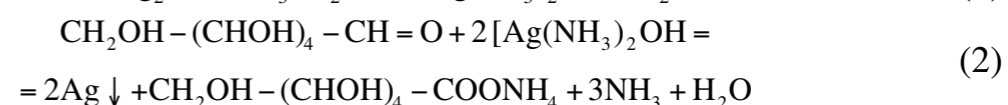
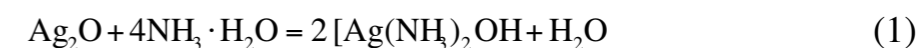
В связи с применением органического стекла исключается использование традиционных для гальванопластики методов нанесения проводящего слоя, таких как графитирование. Учитывая, что в дальнейшем изделие будет подвергнуто гальваническому серебрению, в качестве проводящего слоя использовали химически осажденный металл.

Традиционно используется химическое никелирование и химическое меднение, однако оба этих процесса сопровождаются газовой выделением, что приводит к возможному вздутию проводящего слоя. Использование химического серебрения исключает выделения газа, тем самым способствует к

созданию более качественной проводящей подложке. Так же немаловажной характеристикой токопроводящего слоя, является прочность сцепления металлизированного слоя с основой. Низкая адгезия проводящего слоя, при осаждении основного массива металла (затяжке), может привести к образованию различного рода дефектов, таких как складки, затяжки, вздутия. Слишком высокая адгезия вызывает сложность при отделении осажденного металла от формы.

Перед химическим серебрением участки, не подлежащие металлизации, изолировали гальванотехнической лентой, затем форму обезжирили содой с последующей промывкой в проточной воде. Сенсибилизацию поверхности проводили в растворе, содержащем 5 г/л SnCl₂ и 40 г/л HCl (конц.). Химическое серебрение проводили путем полива раствора (AgNO₃ – 5 г/л; NaOH – 5 г/л; глюкоза – 5 г/л) на поверхность формы для гальванопластики.

Для получения аммиачного комплекса, необходимого для протекания реакции химического серебрения, к раствору AgNO₃ приливали 25% раствор аммиака до растворения выпадающего осадка Ag₂O (1). Реакция химического серебрения (2) протекала до полного разложения раствора. Для гарантированного покрытия, токопроводящим слоем операцию химической металлизации проводили 2-3 раза. Контроль качества токопроводящего слоя осуществляли визуально.



Полученный электропроводящий слой подвергали электролитическому формованию из сульфатного электролита блестящего меднения с добавкой RV, позволяющего получать осадки меди с необходимыми механическими характеристиками.

Для исключения образования шлама, использовали медный анод марки МФ, продолжительность осаждения металла составила 48 часов при катодной плотности тока 250 А/м². Необходимо отметить, что в первый час осаждения металла плотность тока до рабочего уровня увеличивали постепенно. Первые 10-15 минут задавали плотность тока равную 16 А/м², после чего ее постепенно увеличивали до рабочей плотности тока. Для эффективной работы блескообразующей добавки применяли перемешивание сжатым воздухом с помощью микрокомпрессора.

После электроосаждения гальванокopию отделяли от формы и лицевую сторону подвергали полированию бязевым кругом с использованием пасты ГОИ. Остатки полировальной пасты удаляли в бензине с последующим электрохимическим обезжириванием в течение трех минут в растворе Na₃PO₄·12H₂O (30 г/л) и Na₂CO₃ (30 г/л) при плотности тока 500 А/м².

Гальваническое серебрение проводили из электролита цианистого серебрения: AgCl – 30 г/л (по металлу); K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O – 200 г/л; K₂CO₃ – 25 г/л при плотности тока 70 А/м² в течение 15 минут.

В ходе проведенного эксперимента отработана технология мелкосерийного производства сувенирной продукции. Установлено, что форма из органического стекла может быть использована для производства изделий с низким рельефом без поднутрений. Выбранные режимы фрезерования позволяют с достаточной точностью воспроизвести 3D-модель в материале.

Использованная технология нанесения проводящего слоя с помощью химического серебрения позволила получить токопроводный слой с достаточной адгезией без отслоений и вздутий.

В ходе производства сувенирной продукции, эмпирическим путем был подобран электролит и режим электролиза для осаждения меди. Применение сульфатного электролита меднения с добавкой RV обеспечило необходимые механические свойства осажденного металла. За 48 часов электролиза средняя толщина осевшего металла составила 1,5 мм. Полученной толщины достаточно для комфортного отделения осадка от формы-матрицы без механических повреждений полуфабриката изделия.

Применение современных технологий в гальванопластике позволяет снизить трудоемкость производства сувенирных изделий при сохранении высокого качества, но для успешного их внедрения в производство требуется обоснованный выбор материала форм, режущего инструмента и режимов обработки. Использование электролитов с блескообразующими и выравнивающими добавками позволяет получить изделия с хорошими механическими свойствами.

УДК 544.653.21.3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОНЗЫ $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$: НОВОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

М.С. Щелканова^{1*}, Г.Ш. Шехтман¹, Б.Д. Антонов¹, М.И. Куликова²

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт новых материалов и технологий УрФУ, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru

Одним из основных направлений исследований, посвященных разработке литий-ионных источников тока, является создание высокоэффективных катодных материалов, имеющих высокую интеркаляционную емкость по литию.

В статье [1] описывается новый перспективный катодный материал для литий-ионных источников тока на основе литий-ванадиевой бронзы $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$. В картотеке PDF 2 имеются рентгеновские данные для фазы $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$, согласно литературным данным [2], её структура близка структуре LiVO_3 . Однако свойства $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ практически не изучены, а синтез данного соединения, описанный в [1], представляется весьма трудоемким. Поэтому разработка более простой методики получения бронзы $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$, исследование её физико-химических свойств и испытание лабораторного макета литий-ионного источника тока с катодом на основе $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ представляют значительный интерес.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Rigaku DMAX-2200 (Japan) в фильтрованном Cu K_α - излучении ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$; $2\theta = 10 - 120^\circ$). Исследование структуры, морфологии, распределения и формы частиц синтезированного материала проведено с помощью растровой электронной микроскоп-системы (электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU). Термический анализ выполнен на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Импеданс-спектры $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$, а также зарядные и разрядные кривые регистрировали на модульной электрохимической станции AutoLab 302N (Metrohm, Нидерланды), оснащенной частотным анализатором.

Для получения $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ стехиометрическую смесь NH_4VO_3 и Li_2CO_3 растворяли в дистиллированной воде и выпаривали досуха. Полученную массу выдерживали в течение 8 часов при 450°C . Как видно из рисунка 1, рефлексы на рентгенограмме полученного вещества идентичны стандарту $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ картотеки PDF2 52-0572. Рассчитанные значения параметров и объема элементарной ячейки синтезированной фазы приведены в таблице.

Применение предложенной нами методики синтеза позволило упростить схему получения $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ по сравнению с применявшейся в [1] за счёт исключения стадии очистки от побочного продукта реакции (Li_3VO_4), Кроме того, была значительно снижена температура синтеза с 680 до 450°C и сокращено время с 24 до 8 часов. На изображении РЭМ (рисунок 2) видно, что

материал, полученный предложенным методом, представляет собой однородный тонкодисперсный порошок со средним размером частиц значительно меньше 1 мкм.

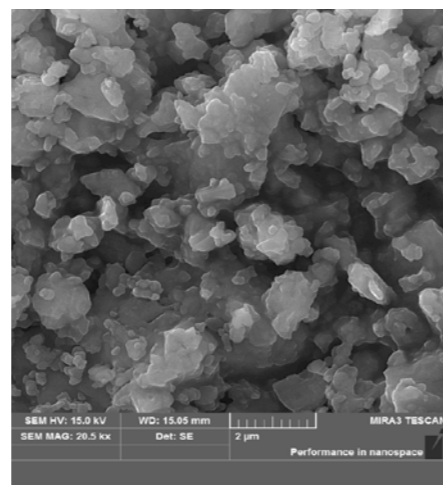
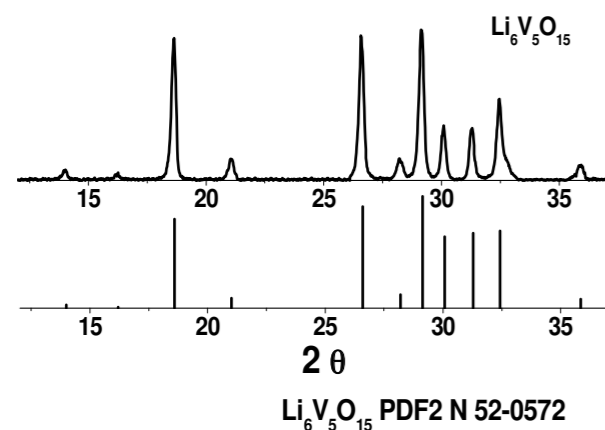


Рисунок 1. Дифрактограмма синтезированного $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ и штрих-дифрактограмма для стандарта $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ картотеки PDF2 52-0572

Рисунок 2. Микрофотографии РЭМ образца $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$

Таблица. Параметры элементарной ячейки для $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$.

Фаза	Тип ячейки	Объем элементарной ячейки, Å^3	a, Å	b, Å	c, Å	β , $^\circ$
$\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$	Моноклинная C2/c	472.91	10.16027	8.42992	5.89018	110,38

Величина общей электропроводности $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ была исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 200-400° С, а величину электронной проводимости определяли поляризационным методом с блокирующими платиновыми электродами в интервале температур 20-400° С. Согласно полученным результатам, в высокотемпературной области исследованный материал является смешанным электронно-ионным проводником с преобладанием ионной составляющей, а ниже ~230°С доминирует электронная составляющая. Температурная зависимость $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ общей и электронной составляющей проводимости приведена на рисунке 3. Температурная зависимость ионной составляющей линейна в координатах Аррениуса.

На температурной зависимости электронной составляющей при ~230°С наблюдается излом, сопровождающийся резким увеличением энергии активации в высокотемпературной области. В режиме нагрев-охлаждение поведение электропроводности полностью воспроизводится. Подобное резкое изменение наклона аррениусовской зависимости, имеющее место при 400 °С,

обнаружили авторы работ [3,4] для соединения LiVO_3 , имеющего близкую структуру. Такое поведение электропроводности авторы [4,5] объясняют фазовым переходом сегнетоэлектрик-параэлектрик. Близость кристаллических структур и химической природы LiVO_3 с одной стороны и $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ с другой дают основание полагать, что аналогичное явление может иметь место и в нашем случае. На кривых ДСК $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ в исследованном интервале температур тепловые эффекты отсутствуют, таким образом, резкий рост энергии активации вблизи 230°С также, по-видимому, не связан со значительным изменением кристаллической структуры.

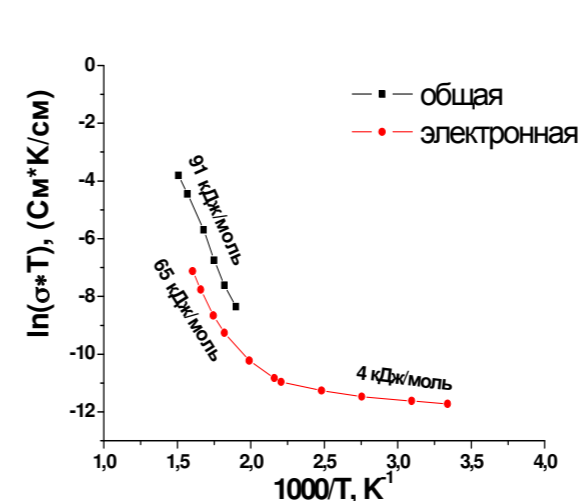


Рисунок 3. Зависимости общей и электронной составляющей проводимости от обратной температуры для $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$.

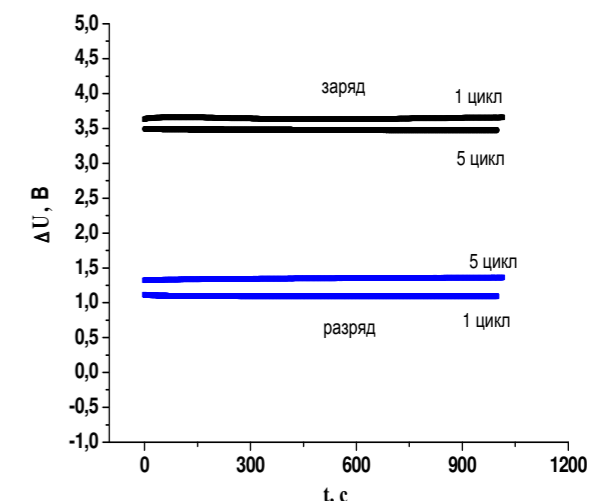


Рисунок 4. Напряжение заряда и разряда ячейки $\text{Li} | \text{LiPF}_6 | \text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ при плотности тока 100 мкА/см^2 , температура 25 °С.

Для оценки возможности применения исследуемой бронзы в качестве катодного материала литий-ионного источника тока была собрана электрохимическая ячейка $\text{Li} | \text{LiPF}_6 | \text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$. Катод представлял собой никелевую сетку с нанесённым порошком $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$, в который для увеличения электронной проводимости добавляли 10 массовых % ацетиленовой сажи, анодом служил металлический литий. В качестве электролита был выбран 1.5-молярный раствор гексафторфосфата лития LiPF_6 в смеси этиленкарбонат/этилметилкарбонат/диметилкарбонат (2:2:6 об. частей). При разряде на аноде такого источника тока ионизируется литий по реакции $\text{Li} - \bar{e} = \text{Li}^+$. Катодный процесс сводится к восстановлению пятизарядного катиона ванадия $\text{V}^{5+} + \bar{e} = \text{V}^{4+}$ с одновременным переносом катиона лития из электролита в электрод.

Напряжение разомкнутой цепи такого источника тока имеет значение около 2.5 В. Циклирование ячейки было выполнено в гальваностатическом режиме при плотности тока 100 мкА/см^2 . Результаты измерений представлены на рисунке 4. Видно, что кривые заряда и разряда близки к симметричным. Это

свидетельствует о том, что исследованная бронза $\text{Li}_6\text{V}_5\text{O}_{15}$ в принципе может выполнять роль катодного материала в макете литий-ионного источника тока.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Состав вещества» на базе ИВТЭ УрО РАН за оказание аналитической поддержки исследования.

Список литературы

1. Hua, S., Zhong, G., Jiang, N. // J. Power Sources. 1996.V. 63. P. 93-96.
2. Zheng H., Liufei C., Liang C., Yafei K., Haihui Z., Chaopeng F., Zhongxue C. // J. Physical Chemistry. 2016. V.120. P. 3242-3249.
3. Ch. Muller, J.C. Valmalette, J.L. Soubeyroux, F. Bouree, J.R. Gavarri //J. Solid State Chemistry. 2001. V. 156. P. 379-389.
4. R. T. Patil, N. B. Patil, A. P. Kashid, S. H. Chavan // J. Ferroelectrics. 1991. V. 115. P. 97-104.
5. Shannon, R.D., Calvo, C. Can. // J. Chem. 1973. V. 51. P. 265-273.

УДК 544.653.21.3

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ВАНАДИЕВОЙ БРОНЗЫ $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ НА ЕЁ МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

М.С. Щелканова^{1*}, Г.Ш. Шехтман¹, С.В. Плаксин¹, А.А. Панкратов¹, Е.В. Заболоцкая², Т.Г. Остапова³, В. А. Загайнов³

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

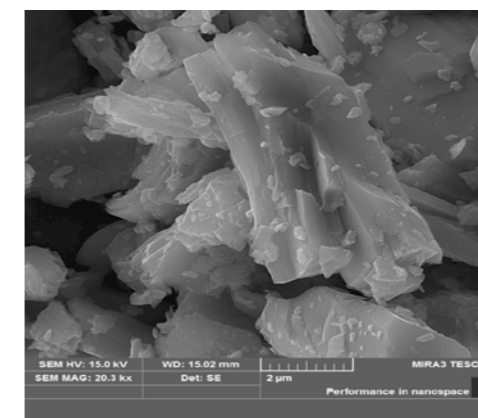
³ Институт новых материалов и технологий УрФУ, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shchelkanova.mariya@mail.ru

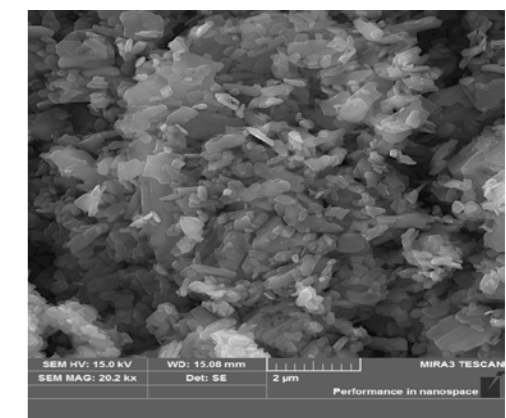
В последнее время множество работ посвящено созданию высокоэффективных катодных материалов на основе литий-ванадиевой бронзы $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ для литий-ионных источников тока. Согласно литературным данным, электрофизические и электрохимические свойства бронзы зависят от метода синтеза [1]. В данной работе исследована взаимосвязь между методом синтеза, морфологией и электрическими свойствами литий-ванадиевой бронзы $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, полученной двумя методами: твердофазным (1) и растворным (2).

Твердофазный синтез бронзы $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ осуществляли спеканием смеси NH_4VO_3 и Li_2CO_3 при 595°C в течение 12 часов. Для синтеза растворным методом стехиометрические количества Li_2CO_3 и NH_4VO_3 растворяли в дистиллированной воде при перемешивании и нагревании и выпаривали досуха. Полученный осадок выдерживали при 400°C . Рентгенограмма материала, полученного как первым, так и вторым методом соответствовала штрих-дифрактограмме для стандарта $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ картотеки PDF2 № 72-1193 (моноклинная структура, $a = 6.68 \text{ \AA}$, $b = 3.60 \text{ \AA}$, $c = 12.03 \text{ \AA}$, $\beta = 107.83^\circ$ [2]).

Микроструктура бронзы $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, синтезированной разными методами, приведена на рисунке 1. При твердофазном синтезе получен неоднородный порошок с размером зерна от 1 до 7 мкм. При растворном методе синтеза получается равномерный продукт с размером зерна около 100 нм.



Твердофазный синтез



Растворный синтез

Рисунок 1. Микрофотографии РЭМ образцов $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

Величину электронной проводимости определяли на постоянном токе с блокирующими платиновыми электродами при напряжении 20 - 40 мВ в

интервале температур 20-500° С. Температурные зависимости электронной составляющей проводимости приведены на рисунке 2. Как видно, зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для обоих образцов линейны и подчиняются закону Аррениуса, энергия активации электропроводности образца 1 равна 9 кДж/моль, а образца 2 – 16 кДж/моль. В режиме нагрев-охлаждение поведение электропроводности полностью воспроизводится.

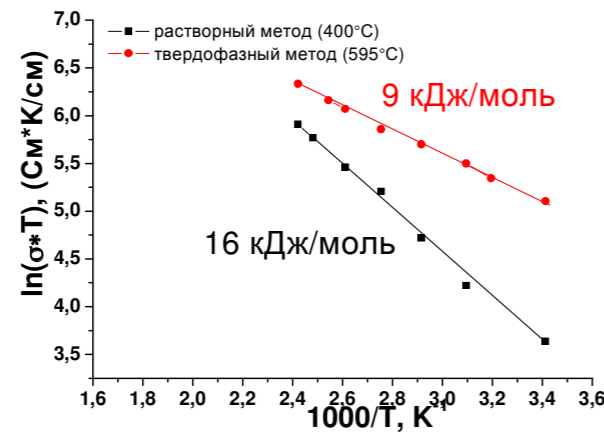
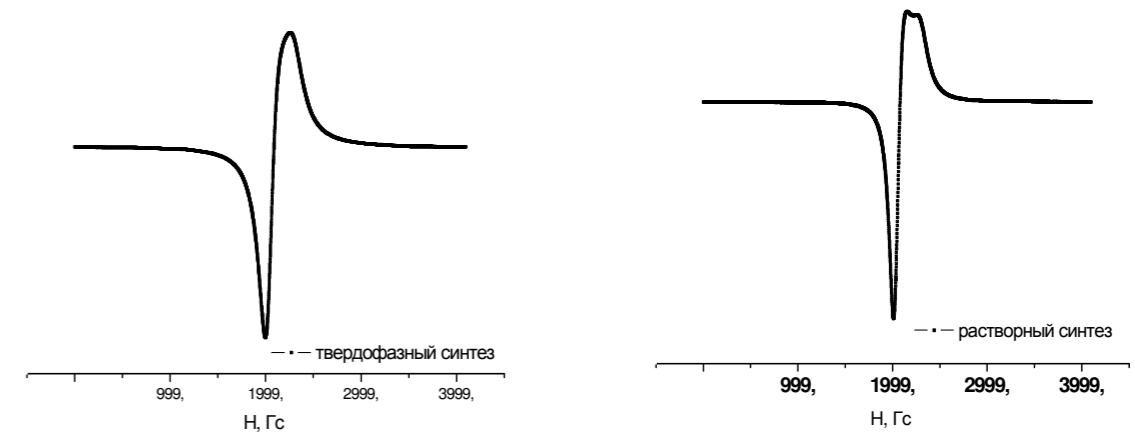


Рисунок 2. Зависимости электронной составляющей проводимости от обратной температуры для $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, полученной твердофазным и растворным методом.

В бронзе $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ часть атомов ванадия находится в зарядовом состоянии +4 [3], и общую формулу её можно записать как $\text{Li}_{1+x}\text{V}_x^{4+}\text{V}_{3-x}^{5+}\text{O}_8$. Электронная проводимость бронзы зависит от соотношения ванадия в разных степенях окисления. Наличие в материале ионов с некомпенсированным спином можно установить методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Спектры ЭПР образцов 1 и 2 были зарегистрированы при комнатной температуре с помощью спектрометра Adam1 CMX 8400 в X - диапазоне.

Для обоих образцов обнаружен асимметричный синглет с $g_{\parallel}=1.94$, $g_{\perp}=1.97$ рисунок 3. Подобный сигнал характерен для ионов V^{4+} [4, 5]. Для образца 2, полученного растворным методом (рисунок 3,б), линия ЭПР несколько сужена по сравнению с образцом 1, синтезированным по твердофазной методике (рисунок 3,а). Это говорит о том, что в образце 2 парамагнитных центров меньше чем в образце 1. Для определения числа парамагнитных центров были рассчитаны интегральные интенсивности обоих спектров. Интегральная интенсивность пропорциональна количеству неспаренных спинов. Определение числа парамагнитных центров проводилось путем сравнения с эталонным образцом - безводным CrCl_3 . Путем расчета было установлено, что для образца 1 количество V^{4+} составляет 4%, а для образца 2 – 2% от общего содержания ванадия. Меньшей концентрацией V^{4+} может объясняться более низкая электропроводность образца, полученного растворным методом.



а – твердофазный синтез
б – растворный синтез
Рисунок 3. ЭПР спектры для $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

Для оценки влияния метода синтеза бронзы $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ на качество работы катода в полностью твердофазном источнике тока была собрана электрохимическая ячейка $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 | \text{Li}^+ \text{твёрдый электролит} | \text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. В качестве твёрдого электролита использовался твёрдый раствор состава $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($x = 0.63$). Комплекс экспериментальных методик был выполнен на потенциостате-гальваностате-импедансметре Р-5Х «Элинс».

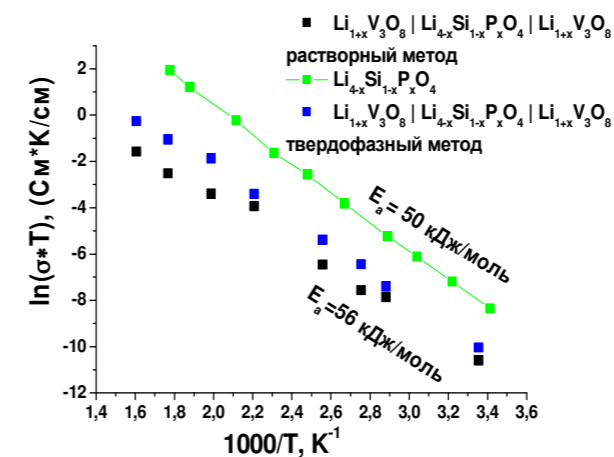
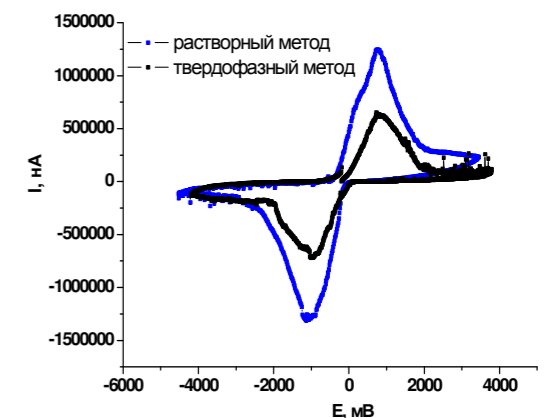


Рисунок 4. Температурная зависимость проводимости электролита $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ и электрохимической ячейки $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 | \text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4 | \text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, ячейка $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8 | \text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4 | \text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, записанная при 340 °С.



Исследование методами импеданса и импульсной потенциометрии в интервале температур от 20 до 350°С показало, что температурная зависимость величины, обратной внутреннему удельному сопротивлению ячейки, линейна в координатах Аррениуса (рисунок 4), эффективная энергия активации

составляет 56 кДж/моль и близка энергии активации твёрдого электролита (50 кДж/моль). Бронза, полученная твердофазным методом, имеет более высокую проводимость, поэтому сопротивление ячейки с электродами, изготовленными из неё, несколько ниже по сравнению с ячейкой с электродами из бронзы, полученной растворным способом (рисунок 4).

Вольтамперометрическое исследование проводилось в диапазоне потенциалов -4 В ... +4 В со скоростью развёртки потенциала 20 мВ/сек при 340 °С. После 54 циклов развёртки и гальваностатической нагрузки на электрод, кривые приняли вид, изображённый на рисунке 5. На кривых видны пики электрохимических процессов, протекающих в положительной области при потенциале примерно 1.26 В, в отрицательной -1.30 В для обоих образцов. При равных значениях потенциалов величина тока электрохимического процесса оказывается в два раза больше для образца, полученного растворным методом. Это говорит о том, что кинетика введения/извлечения лития, для такого образца более благоприятна. Это подтверждается данными работ [6,7], в которых показано, что на кинетику внедрения лития в бронзу $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ благоприятно влияет уменьшение размера кристаллитов бронзы, что может быть достигнуто использованием растворных методов синтеза, исключающих высокотемпературную обработку. Кроме этого, бронза, полученная растворными методами, характеризуется большим межслоевым пространством и способна включать большее количество Li^+ . Это становится возможным благодаря повышенной гибкости цепей из-за большей подвижности VO_6 октаэдров.

Таким образом, твердофазный синтез обеспечивает большую электронную проводимость $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ за счет большего содержания V^{4+} , однако растворный метод позволяет создать бронзу с микроструктурой более благоприятной для интеркаляции лития, что в конечном итоге должно оказывает большее влияние на рабочие характеристики источника тока.

Список литературы

1. David McNulty, D. Noel Buckley, Colm O'Dwyer // J.Power Sources. 2014. Vol. 267. P. 831-873.
2. A. D. Wadsley // J.Acta Crystallogr. 1957. Vol. 10. P. 261.
3. Слободин Б.В. Ванадаты s-элементов. Екатеринбург: УрО РАН. 2008.
4. В.Ф. Ануфриенко, М.А. Чупина, Л.Н. Курина, Н.В. Савельева // Неорганические материалы. 1974. Т.Х. № 1. 87-905.
5. В.А. Иоффе, И.Б. Патрина//Физика твердого тела. 1968. Т. 10. 815-821.
6. G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang// J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137. P. 2365-2370.
7. J. Dai, S. F.Y. Li, Z. Gao, K.S. Siow. //J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 3057-3062.

УДК 544.6.018

ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Г.Ш. Шехтман*, Б.Д. Антонов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shekhtman@ihte.uran.ru

Одним из перспективных твёрдых электролитов с натрий-катионной проводимостью является NASICON, имеющий формулу $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$. Он представляет собой один из твёрдых растворов в системе $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$. Конечными компонентами в этой системе являются $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Влияние кристаллохимических замещений различного типа на ионную проводимость первого из названных соединений исследовано очень подробно [1]. Что касается второго, то в литературе имеются сведения о том, что оно химически устойчиво к действию металлического натрия и имеет натрий-катионную проводимость порядка $10^{-3} \text{ См}\times\text{см}^{-1}$ при 300°С [2], исследованы транспортные свойства и структура твёрдых растворов в системе $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ [3]. Влияние на проводимость $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ гетеровалентных замещений в подрешётке циркония к настоящему времени не изучены. В настоящей работе приводятся результаты исследования натрий-катионной проводимости твёрдых растворов $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$, образующихся при замещении в $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ катионов циркония ионами ниобия с компенсацией заряда дефицитом натрия.

Исходными веществами для синтеза исследованных материалов служили Na_2CO_3 («х.ч.»), SiO_2 («ч.д.а.»), ZrO_2 («ч.д.а.») и Nb_2O_5 («ч.д.а.»). Предварительно просушенные исходные вещества смешивали в требуемом соотношении совместным перетиранием в фарфоровой ступке и спекали в алуновом тиглях при 900°С в течение 6-8 ч. для удаления CO_2 . После этого реакционные смеси гомогенизировали и спекали при 1000°С 8-10 ч, а затем при 1200°С 20-24 ч. с тщательным перетиранием смесей через каждые 8 ч. Образцы для измерений прессовали из порошка с размером частиц менее 50 мкм и спекали при 1200°С в течение 6-8 ч. Электропроводность измеряли с серебряными электродами в интервале 300-700°С с помощью моста переменного тока Р 5083. Сопротивление электролита определяли анализом частотной дисперсии импеданса.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, при $x = 0,05-0,20$ образцы представляют собой твёрдые растворы, сохраняющие ромбоэдрическую [4] структуру $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Для чистого соединения параметры элементарной ячейки составляют $a = 9,1885\text{Å}$, $c = 22,2034\text{Å}$, что хорошо совпадает с данными [3]. При $x > 0,20$ на рентгенограммах присутствуют линии силиката $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$, интенсивность которых растёт с увеличением x .

Литературные данные по электропроводности чистого $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ противоречивы. Согласно [4], его проводимость при 300°С составляет $3,5\cdot 10^{-4} \text{ См}\times\text{см}^{-1}$, энергия активации $33,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В [5] эти величины при той же температуре составляют соответственно $1,1\cdot 10^{-3} \text{ См}\times\text{см}^{-1}$ и $64 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. По

нашим данным электропроводность $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ при 300°C составляет $10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ при энергии активации $34 \pm 0,14 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Температурные зависимости электропроводности синтезированных материалов приведены на рисунке 1. Как видно, в пределах однофазной области твёрдых растворов электропроводность возрастает с увеличением x вследствие образования натриевых вакансий. Электронная составляющая проводимости, измеренная для одного из наиболее электропроводных образцов ($x = 0,20$) не превышает долей процента общей электропроводности. Начало снижения проводимости совпадает с появлением в образцах второй фазы, которая, по-видимому, имеет низкую электропроводность.

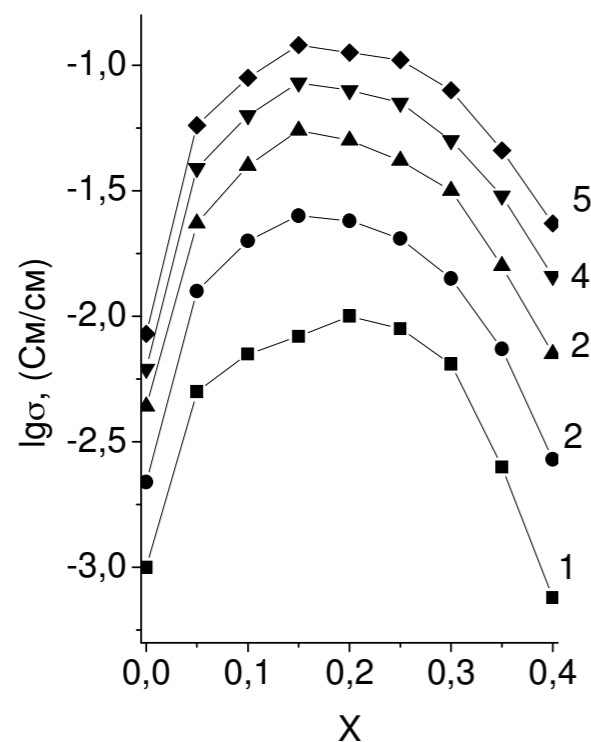


Рисунок 1. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов системы $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$. 1 - 300; 2 - 400; 3 - 500; 4 - 600; 5 - 700°C .

Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов в исследованной концентрационной области системы $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$ линейны в координатах Аррениуса (рисунок 2). Энергия активации проводимости до $x = 0,25$ практически не зависит от состава, а при появлении второй фазы начинает резко возрастать (рисунок 3). Таким образом, электропроводность увеличивается за счёт возрастания предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса при неизменной энергии активации, т.е. основным фактором, ответственным за увеличение электропроводности, является рост концентрации носителей тока – натриевых вакансий. Аналогичная картина наблюдалась в системе $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{3-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$ [3].

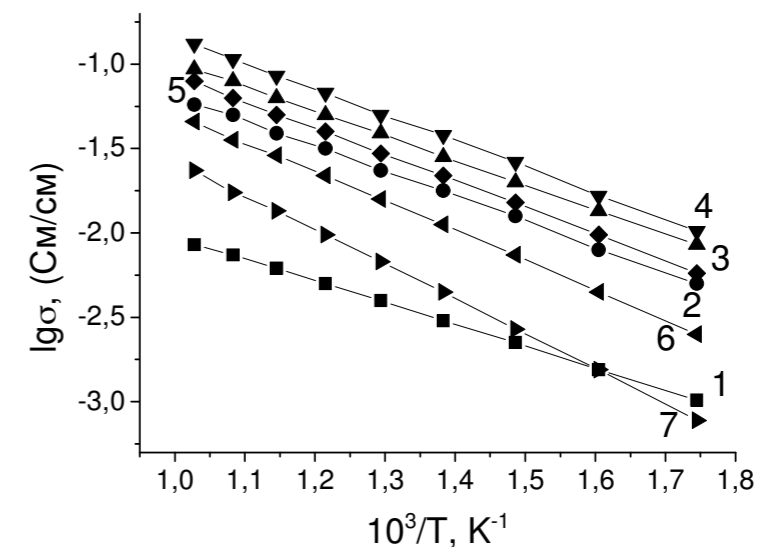


Рисунок 2. Температурные зависимости удельной электропроводности твёрдых электролитов в системе $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$; $x = 0(1); 0,05(2); 0,10(3); 0,15(4); 0,30(5); 0,35(6); 0,40(7)$.

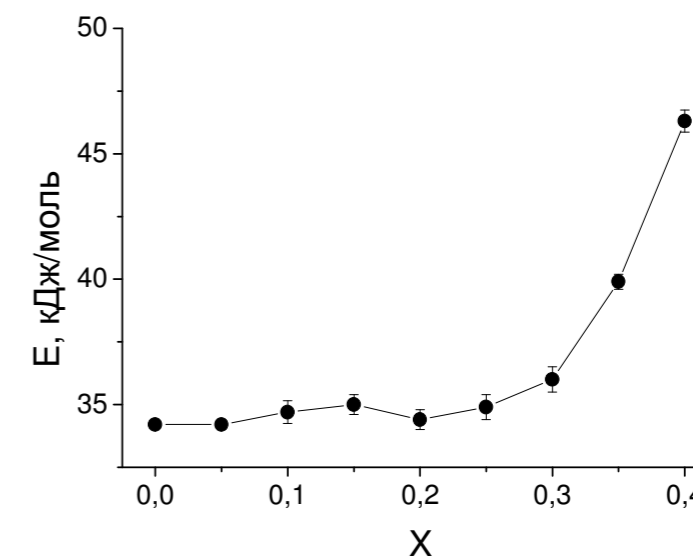


Рисунок 3. Концентрационная зависимость энергии активации проводимости твёрдых электролитов системы $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

В отличие от системы $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{3-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$, в которой твёрдые растворы образуют непрерывный ряд, в системе $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$ образование твёрдых растворов имеет место в ограниченной области содержаний Nb^{5+} . Это является одной из причин того, что в системе с ниобием максимальные значения проводимости ниже, чем в фосфорсодержащей системе, поскольку в последней можно создать более высокую концентрацию натриевых вакансий. Однако и при одинаковых значениях x в системе с фосфором электропроводность выше. Так, при 300°C для $x = 0,10$ она составляет $1,3 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, для $x = 0,15 - 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$, а в системе с ниобием при той же температуре и при тех же

значениях «х» соответственно $7,1 \cdot 10^{-3}$ и $8,3 \cdot 10^{-3}$ См \times см⁻¹. Следует отметить также более высокую величину средней энергии активации проводимости твёрдых электролитов, исследованных в данной работе (34,5 кДж \cdot моль⁻¹) по сравнению с электролитами системы $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{3-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$ (26,8 кДж \cdot моль⁻¹). Причиной более низкой подвижности катионов натрия в системе $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Nb}_x\text{Si}_3\text{O}_{12}$ может быть неблагоприятное изменение каналов их миграции. Радиусы ионов Si^{4+} и P^{5+} составляют соответственно 0,40 и 0,31 Å (для тетраэдрической координации), а радиусы ионов Zr^{4+} и Nb^{5+} - 0,86 и 0,78 Å (для октаэдрической координации) [6]. Таким образом, в обоих случаях радиус замещаемого четырёхзарядного катиона меньше замещающего его пятизарядного, поэтому замещение типа $\text{M}^{4+} + \text{Na}^+ \rightarrow \text{Me}^{5+} + \text{V}_{\text{Na}}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Zr}; \text{Me} = \text{P}, \text{Nb}$) как в первом, так и во втором случае должно сопровождаться сужением каналов миграции катионов натрия. Согласно [3], в кристаллической решётке твёрдых электролитов $\text{Na}_{4-x}\text{Zr}_2\text{Si}_{3-x}\text{P}_x\text{O}_{12}$ можно выделить четыре типа каналов миграции, из которых предпочтительными являются два. Можно полагать, что замещение ионов циркония катионами ниобия приводит к некоторому уменьшению размера этих каналов. Для более обоснованных заключений относительно размеров и геометрии каналов миграции в твёрдых электролитах $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ необходимы прецизионные структурные исследования.

Список литературы

1. Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G., Vijaya Kumar B., Velchuri Radha, Vithal M. // J. Mater. Sci. 2011. V.46. P. 2821-2837.
2. Takeuchi T., Betourine E., Sinclair D.C., Tabuchi M., West A.R., Kageyama H. // Solid State Ionics. 1999. V. 120. P. 33-41.
3. Tran Qui D., Capponi J.J., Joubert J.C., Shannon R.D. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 219-229.
4. Hong H. Y-P. // Mat. Res. Bull. 1976. V.11. P.173-182.
5. Saito Y., Asai T., Nakamura O., Yamamoto Y. // Solid State Ionics. 1989. V. 35. P. 241-245.
6. Shannon R.D. // Acta Cryst. 1976. V. A32. P.751-767.

УДК 544.6.018

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ KFeO_2 , ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ТИТАНА

Г.Ш. Шехтман^{1*}, Н.В. Проскурнина², В.И. Воронин², В.А. Блатов³,
Н.А. Кабанова³, А.А. Кабанов³

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Самарский государственный университет, Самара, Россия

*e-mail: shekhtman@ihte.uran.ru

Эффективность применения твёрдых электролитов в электрохимических устройствах определяется рядом факторов, главным из которых является высокая ионная проводимость. В свою очередь одним из основных условий, определяющих наличие высокой ионной проводимости в твёрдых телах, является наличие в кристаллической решётке трёхмерной сети пересекающихся сквозных каналов, размер которых достаточен для миграции носителей тока. Исследование тонких деталей кристаллической структуры и возможных путей миграции ионов в твёрдых телах имеет большое значение с точки зрения оценки перспективности исследуемых веществ в качестве базисных соединений при синтезе новых твёрдых электролитов, а также для выбора путей оптимизации транспортных характеристик известных твёрдых ионных проводников.

Одним из перспективных классов твёрдых электролитов являются твёрдые растворы со структурой, производной от β -кристобалита, на основе феррита калия KFeO_2 . Ранее нами была детально исследована кристаллическая структура KFeO_2 в широком интервале температур [1]. Расчёты показали, что существует определённая корреляция между взаимным расположением и размерами каналов миграции с одной стороны и калий-катионной проводимостью с другой. В продолжение изучения взаимосвязи структурных особенностей твёрдых электролитов данного структурного типа и их транспортных свойств нами было проведено детальное исследование кристаллической структуры и её связи с ионной проводимостью для твёрдого электролита $\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$, имеющего наиболее высокую электропроводность в системе $\text{KFeO}_2\text{-TiO}_2$. На основании полученных данных сопоставлены транспортные свойства чистого и допированного феррита калия.

В качестве основного метода исследования кристаллической структуры была выбрана высокотемпературная нейтронография. Уточнение структурных параметров выполнено методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программы Fullprof. На основе полученных структурных данных проведён расчёт возможных путей миграции катионов калия с использованием пакета компьютерных программ ToposPro [2], специально разработанных для исследования суперионных проводников [3].

В отсутствие добавок KFeO_2 имеет орторомбическую структуру (β -форма), а при 700°C переходит в кубическую (γ -форма). $\text{K}_{0,9}\text{Fe}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$ до 430°C

сохраняет структуру низкотемпературной формы $KFeO_2$, а при $480^\circ C$ переходит в кубическую модификацию. Анализ структуры показал наличие в кристаллической решётке как $KFeO_2$, так и твёрдого раствора, пяти сквозных каналов, по которым возможна миграция катионов калия. Каналы в β -форме неэквивалентны, а при $\beta \rightarrow \gamma$ переходе в результате внутривещной перестройки структуры становятся эквивалентными. Эти каналы формируют трехмерную карту миграции и представляют возможные пути перескоков между двумя неэквивалентными позициями калия K1 и K2.

Основываясь на теории функционала плотности (DFT) с использованием метода упругой эластичной ленты (NEB) для каждого канала была рассчитана энергия миграции. Для низкотемпературной β -формы недопированного $KFeO_2$ полученные значения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия миграции для пяти каналов в β -форме $KFeO_2$.

Тип элементарного канала	Энергия миграции, эВ	Тип перехода
I	0,094	K2 – K2
II	0,120	K1 – K2
III	0,083	K2 – K2
IV	0,271	K1 – K2
V	0,095	K1 – K1

Введение катионов титана приводит к возрастанию энергетической неэквивалентности каналов миграции, поскольку в данном случае помимо геометрического фактора на подвижность носителей тока влияет их взаимодействие с катионами иновалентной примеси. Расчёт высоты энергетического барьера для разных путей переноса ионов калия даёт величины от 0,05 до 0,85 эВ. Наиболее неблагоприятными оказываются каналы, включающие позиции катионов калия, лежащие вблизи примесных ионов титана вследствие сильного электростатического взаимодействия между катионами K^+ и Ti^{4+} . Экспериментальная величина энергии активации проводимости допированного образца, определённая из температурной зависимости его электропроводности, в той температурной области, где образец сохраняет структуру низкотемпературной формы $KFeO_2$, составляет 0,27 эВ (таблица 2), поэтому следует полагать, что позиции катионов калия, расположенные вблизи ионов титана, практически не участвуют в ионном переносе, т.е. образуются комплексы типа примесный ион – вакансия.

Таблица 2. Энергия активации ионной проводимости $KFeO_2$ и $K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$.

Образец	Энергия активации (эВ)	
	$KFeO_2$	0,54 (300-700°C)
$K_{0,9}Fe_{0,9}Ti_{0,1}O_2$	0,27 (300-430°C)	0,22 ($t > 480^\circ C$)

Использованный в данной работе метод расчёта энергии активации проводимости основан на структурных данных и фактически даёт величину энергии миграции носителей тока. Интересно отметить, что экспериментально определённая величина энергии активации проводимости допированного образца в низкотемпературной области, где он сохраняет структуру β -формы $KFeO_2$, практически равна максимальной величине энергии миграции в низкотемпературной β -модификации недопированного феррита калия (0,27 эВ, табл. 1). Экспериментально определённая величина энергии активации ионной проводимости $KFeO_2$ в той же температурной области приблизительно в два раза выше и составляет 0,54 эВ (таблица 2). Объясняется это тем, что данная величина помимо энергии миграции включает энергию образования дефектов. Полученные результаты говорят о том, что значения энергии миграции катионов K^+ в чистом и допированном образцах близки, и небольшое изменение параметров элементарной ячейки, имеющее место при замещении иона Fe^{3+} катионом Ti^{4+} , практически не сказывается на их подвижности. При этом следует отметить очень низкую величину энергии миграции β - $KFeO_2$. Таким образом, низкая ионная проводимость $KFeO_2$ в отсутствие добавок связана главным образом с высокой энергией образования дефектов.

Энергия активации проводимости в области существования высокотемпературных модификаций для чистого и допированного феррита калия практически одинакова (таблица 2). Это свидетельствует о том, что в кубических модификациях размер каналов миграции практически не влияет на подвижность носителей тока, поскольку значительно превышает критическое значение. Более высокая электропроводность допированного образца объясняется более высокой концентрацией вакантных позиций в калиевой подрешётке вследствие замещения трёхзарядного железа четырёхзарядным титаном. Тем не менее, энергия миграции катионов калия при $\beta \rightarrow \gamma$ переходе уменьшается от 0,27 до 0,22 эВ, что является отражением структурных изменений, заключающихся в выравнивании размеров каналов миграции.

Таким образом, полученные данные говорят о том, что для исследованного твёрдого электролита корреляция транспортных свойств и размеров каналов миграции ионов K^+ , безусловно, имеет место, но геометрические затруднения в данном случае не играют определяющей роли в ионном переносе.

Работа выполнена с использованием УНУ «НМК ИФМ» в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Поток», № 01201463334).

Список литературы

1. Воронин В.И., Блатов В.А., Шехтман Г.Ш. //ФТТ. 2013. Т. 55. С. 968-974.
2. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.// Cryst. Growth Des. 2014. V.14. P.3576-3586.
3. Anurova N.A., Blatov V.A. // Acta Cryst. 2009. V. B.65. P. 426-434.

ПЕРЕРАБОТКА НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

В.Ю. Шишкин*, Ю.П. Зайков, А.М. Потапов, В.А. Ковров

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.shishkin@ihte.uran.ru

Стратегическое развитие атомной энергетики базируется на принципах, естественной безопасности ядерных реакторов, режима нераспространения, организации замкнутого топливного цикла атомных электростанций, воспроизводства ядерного горючего, экономической эффективности по сравнению с другими энергетическими источниками.

Переработка ОЯТ (отработавшее ядерное топливо) в водных растворах имеет существенные неустраняемые недостатки: необходимость длительного времени выдержки топлива до переработки, большие объемы жидких радиоактивных отходов и др. Принципиальное решение этих проблем возможно при использовании солевых расплавов в качестве сред для переработки отработанного ядерного топлива. Солевые расплавы обладают целым рядом уникальных физических и химических свойств: высокой тепло- и электропроводностью, термической и радиационной стойкостью и др. Это позволяет использовать их в качестве сред для переработки высокоактивного ОЯТ реакторов на быстрых нейтронах с минимальным временем выдержки.

В настоящее время в ИВТЭ УрО РАН ведутся исследовательские работы по нескольким направлениям:

1. Вскрытие отработавшего нитридного топлива и перевод его основных компонентов в виде хлоридов в эвтектический расплав LiCl-KCl с помощью хлоридов электроположительных металлов.
2. Изучение электрохимического поведения урана и редкоземельных элементов при выделении их из хлоридных расплавов на твердых и жидких катодах.
3. Окисление нитридного ОЯТ и восстановление полученных оксидов металлическим литием, выделяющимся на катоде в процессе электролиза расплава LiCl-Li₂O.

Основной компонент нитридного топлива - мононитрид урана является электронным проводником. В отличие от остальных целевых элементов ОЯТ (Pu, Np, Am, Cm) уран образует и другие устойчивые соединения с азотом (U₂N₃, UN₂, UNCl), они - диэлектрики.

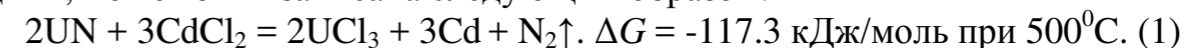
Электрохимическое рафинирование компактного мононитрида урана в расплавленной смеси хлоридов лития и калия с выделением металлического урана на жидком кадмиевом катоде не дало положительных результатов из-за частичной пассивации поверхности анода соединениями - UNCl, U₂N₃ и образованием значительных количеств анодного шлама.

Химическое растворение мононитрида урана в солевом расплаве с использованием хлоридов электроположительных металлов сопровождается

выделением газообразного азота, который взаимодействует с мононитридом урана с образованием целого спектра нитридов, что существенно затрудняет протекание необходимых реакций.

В качестве хлорирующих агентов в настоящее время нами изучены хлориды кадмия и свинца.

Основная реакция хлорирования мононитрида урана, с участием хлорида кадмия, может быть записана следующим образом:



Если мы хотим, чтобы кадмий оставался в жидком состоянии и не испарялся, конденсируясь на холодных частях прибора, то температура реакции не должна превышать 500⁰С. Проведенные исследования при 500⁰С показали, что выход трихлорида урана в солевой расплав, в данном случае, не превышает 30%. На дне реакционного контейнера, наряду с застывшим слитком кадмия, каждый раз обнаруживали черный осадок, рентгенофазовый анализ которого показал наличие нитридов урана (кроме мононитрида), а также нитридхлорида. Моделирование процесса с помощью совокупности реакций образования перечисленных продуктов показало, что одним из способов увеличения выхода трихлорида и уменьшения количества образующихся побочных продуктов является повышение температуры процесса до 750⁰С. В этом случае удается достичь полной конверсии мононитрида в трихлорид урана. При этих условиях образующийся в результате реакции кадмий полностью испаряется из реакционного сосуда и количественно собирается в холодной части аппарата.

Использование дихлорида свинца позволяет существенно снизить температуру процесса хлорирования, поскольку изменение энергии Гиббса при протекании реакции (2)



существенно отрицательнее, чем в случае с кадмием. Проведенные опыты показали, что при 500⁰С выход хлоридов урана в расплав достигает 80%. В данном случае, в расплаве, наряду с трихлоридом, присутствует заметное количество тетрахлорида урана. На дне тигля обнаружен черный осадок, в небольшом количестве. Рентгенофазовый анализ показал, что это нитриды урана (мононитрид и нитридхлорид не обнаружены). Выделившийся в процессе реакции свинец находился в виде большого числа мелких шариков разного размера. Как и в случае с кадмием увеличение температуры процесса положительно влияет на выход хлоридов урана в солевой расплав, и уже при 600⁰С происходит практически полная конверсия.

Другой путь получения раствора хлоридов целевых компонентов в солевом расплаве основан на удалении азота из системы путем перевода нитридов в оксиды обработкой влажным воздухом при относительно небольших температурах. Получающиеся оксиды восстанавливаются литием, выделяющимся на катоде в процессе электролиза расплава хлорида лития с небольшими добавками его оксида. На аноде выделяется газообразный кислород (нерасходуемый анод: платина, золото) или углекислый газ (графитовый анод).

В ИВТЭ проведены исследования как катодного, на примере диоксида урана, так и анодного процессов. Показано, что порошкообразный диоксид урана полностью восстанавливается до металла при температуре 650⁰С и концентрации оксида лития около 1 мол.%. В качестве материала нерасходуемых анодов исследовались платина, золото и керамика на основе оксида никеля с добавками оксида лития. Показано, что платина и оксид никеля работают в качестве кислород-выделяющих анодов и обладают приемлемой коррозионной стойкостью в расплавленном хлориде лития с содержанием оксида лития до 1 мол.% при плотности тока до 0,3 А/см².

Полученный катодный продукт освобождался от электролита вакуумной отгонкой, обрабатывался хлоридами электроположительных металлов в расплаве галогенидов лития и калия с образованием соответствующих растворов хлоридов целевых компонентов.

После получения хлоридного расплава возникает необходимость выделения целевых компонентов. Это можно выполнить, например, электролизом на твердом катоде в двух режимах: 1). выделение практически всего металлического урана, 2). выделение всего урана и части РЗМ, полагая, что при этом выделяются и актиниды (Pu, Np, Am, Cm), поскольку их потенциалы выделения находятся между ураном и РЗМ.

В первом случае оставшийся в расплаве уран и актиниды можно попробовать сразу отделить на жидких катодах. Во втором случае выделенный металл, после отгонки электролита можно использовать в качестве анода для рафинирования урана снова на твердом катоде и разделения на жидком катоде актинидов и РЗМ.

Для успешного разделения на жидких катодах и анодах в настоящее время проводятся исследования термодинамических свойств растворов урана и РЗМ в жидких сплавах целого ряда металлов.

Основным общим недостатком жидких сплавов при температурах 450-500С является низкая растворимость целевых компонентов порядка 1-2 мас.%, и, в связи с этим, их низкое извлечение из солевого расплава. Разработка биполярного электрода позволит улучшить ситуацию, так в этом случае в разных отделениях электролизера один и тот же сплав будет являться анодом и катодом, а целевые компоненты будут диффундировать, передвигаясь в жидком сплаве из одного отделения электролизера в другое и низкая растворимость всё-таки, скорее всего, сможет обеспечить протекание необходимых массовых потоков.

УДК 541.13

НЕСУЩАЯ КЕРАМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАК ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

С.Н. Шкерин^{1*}, А.В. Никонов², О.И. Гырдасова³, А.С. Липилин²

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: shkerin@mail.ru

Применение ячеек с несущим электродом позволяет повысить удельную мощность за счет уменьшения омических потерь в электролите, толщина которого при этом может быть уменьшена. Однако пористые слои как собственно несущего электрода, так и токового коллектора приводят к появлению предельных токов на вольтамперной кривой ячейки. Эти предельные токи как раз и обусловлены газовой диффузией внутри пористых слоев. Их значения даже на уровне 2-2.5 А см⁻² – это сложная технологическая задача. Существующий уровень развития материаловедения электродных материалов позволяет (рисунок 1) достичь существенно большей удельной мощности, если будет решена сформулированная проблема.

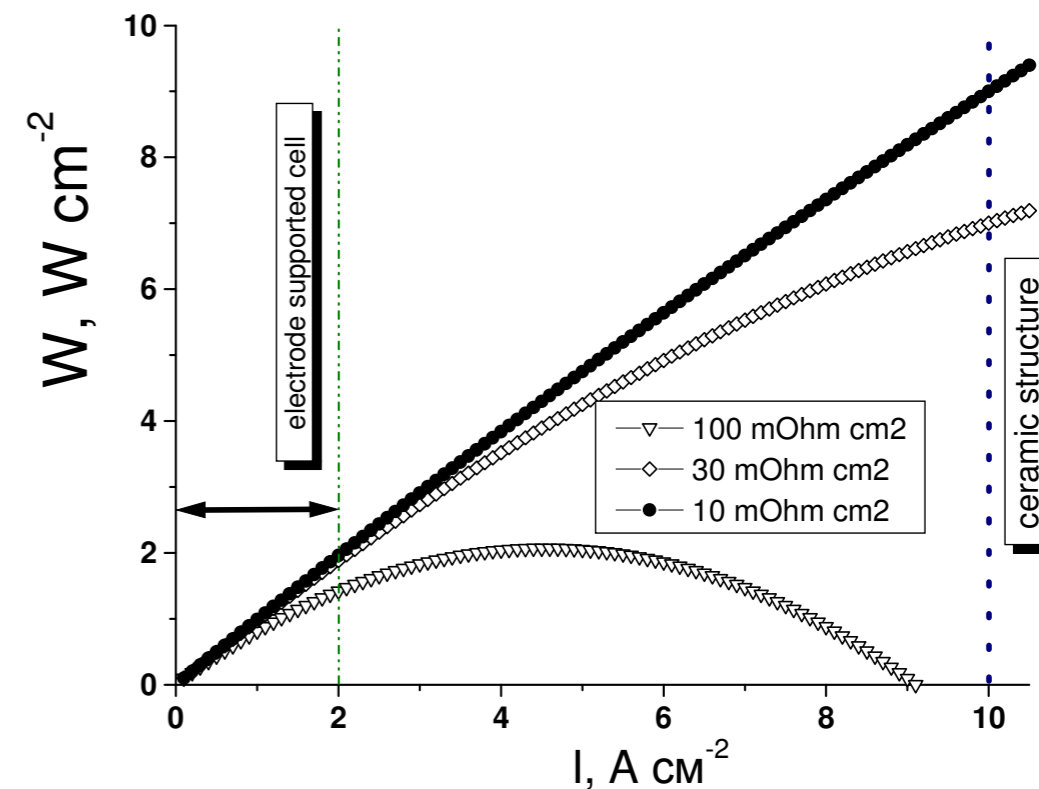


Рисунок 1. Кривые мощность – плотность тока для трех значений удельного (на единицу поверхности) сопротивления ячейки.

В докладе рассматривается техническое решение – многослойная керамическая структура (МКС) и его материаловедческое обеспечение в применении к электролиту на основе LaGaO_3 (рисунок 2). Ранее получение МКС описано в применении к материалам на основе диоксида циркония [2].

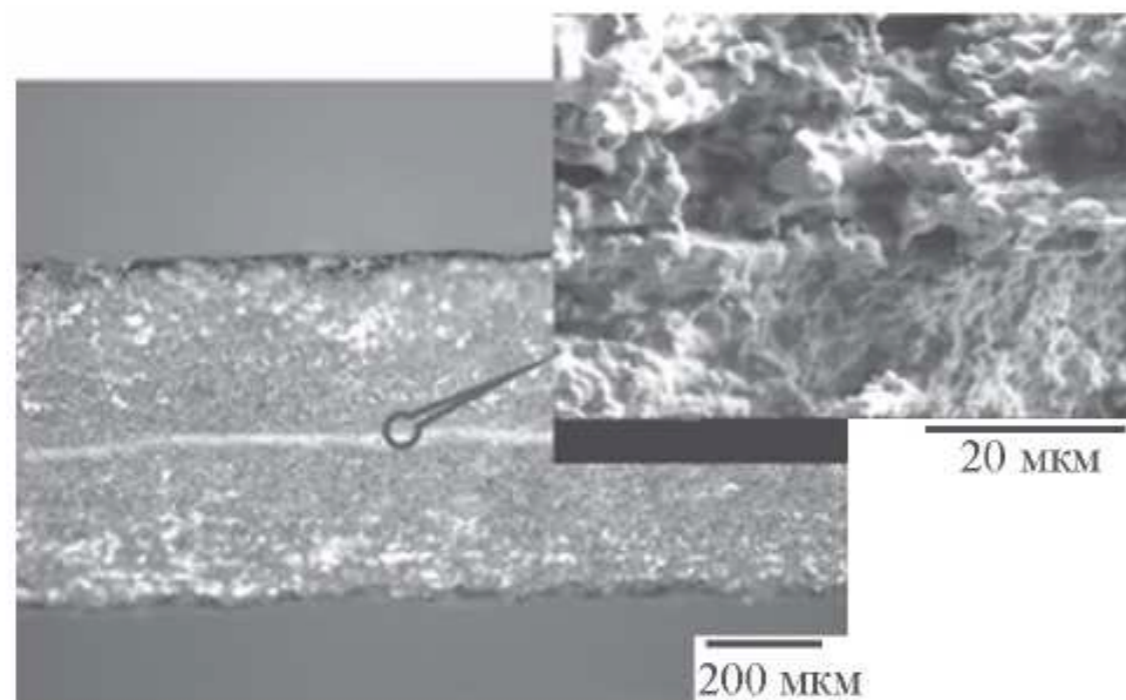


Рисунок 2. Керамическая структура 24|4|24, где четыре слоя твердого электролита помещены между двумя блоками по 24 слоя из материала со смешанной проводимостью. Рисунок цитировано по [1].

Данная работа выполнена в рамках проекта РФФИ (грант 17-79-30015), который, как мы надеемся, будет поддержан.

Список литературы

1. Никонов А.В., Павздерин Н.Б., Шкерин С.Н., Гырдасова О.И., Липилин А.С. // Журн. Прикл. Химии. 2017. V. 90, № 3. P. 307–311.
2. V.V. Ivanov, A.S. Lipilin, Yu.A. Kotov, V.R. Khrustov, S.N. Shkerin, S.N. Paragin, A.V. Spirin, A.S. Kaygorodov // J. Power Sources. 2006. V. 159. P. 605–612.

УДК 544.6.018.47-036.5

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И НАПРАВЛЕННОМУ ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

А.Б. Ярославцев^{1,2*}, Д.В. Голубенко¹, И.А. Стенина¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Прогресс современных технологий сопровождается постоянным увеличением энергопотребления [1]. В связи с загрязнением окружающей среды и быстрым расходом запасов нефти и газа остро встает вопрос о поиске альтернативных, в первую очередь, возобновляемых источников энергии. Среди таковых следует отметить энергию солнца и ветра, которые, однако, характеризуются периодичностью работы и должны использоваться в паре с накопителем энергии, среди которых главную роль играют топливные элементы и литий-ионные аккумуляторы [2].

Большая часть производимых топливных элементов являются низкотемпературными и используют мембраны Нафтион, которые не лишены недостатков. Для улучшения их свойств широко используется модификация с получением гибридных мембран, содержащих наночастицы допантов, преимущественно неорганической природы. Одновременно с этим широко ведется поиск новых типов мембран с высокой проводимостью и селективностью, отличающихся более низкой стоимостью.

Транспортные свойства ионообменных мембран определяются их структурой пор и каналов. В соответствии с хорошо известной моделью Гирке в мембранной матрице образуются поры, стенки которых содержат функциональные группы. Эти поры заполнены молекулами сорбированной воды вместе с противоионами, образующимися при диссоциации функциональных групп. В случае катионообменных мембран в водородной форме в порах содержатся молекулы воды и протоны, последние из которых локализованы вблизи стенок пор, формируя двойной электрический слой. Этот слой определяет проводимость мембран. Электронейтральный раствор в центре пор обуславливает проводимость по катионам и перенос неполярных молекул, определяющих кроссовер топлива и окислителя через мембрану.

Модификация гомогенных мембран типа Нафтион наночастицами неорганических допантов позволяет в ряде случаев повысить их проводимость и селективность транспортных процессов. В соответствии с моделью ограниченной эластичности стенок пор это определяется расширением каналов, лимитирующим проводимость мембран. В то же время существенную роль играет и природа поверхности. Так, наилучшей проводимости и селективности удается достичь в случае, если поверхность пор содержит группы, диссоциирующие по кислотному механизму [3]. Важным свойством таких мембран является повышенная проводимость при низкой влажности. Это

может позволить упростить конструкцию топливных элементов и повысить их мощность.

Одним из главных недостатков мембран Нафион является их высокая стоимость. Именно поэтому в электродиализных установках, широко используемых для процессов водоочистки, концентрирования и в пищевой промышленности, используются существенно более дешевые мембраны типа МК-40, состоящие из ионита (сульфированный полистирол) и наполнителя – пластификатора (полиэтилен). Однако гетерогенная природа таких мембран определяет бимодальное распределение в них пор и, соответственно, определяющуюся этим более низкую селективность переноса. Это делает такие мембраны непригодными для использования в альтернативной энергетике. До некоторой степени их селективность можно повысить, используя модификацию неорганическими допантами.

В то же время более перспективным представляется другое направление, связанное с полимеризацией ионита в готовой полимерной пленке. Один из подходов основан на обработке дешевых углеводородных полимеров высокоэнергетическим облучением. Генерирующиеся при этом в полимерной матрице радикалы оказываются достаточно стабильными и могут быть использованы для прививочной полимеризации стирола. Полученный сополимер достаточно легко сульфировается, что приводит к получению из полимерной пленки мембраны, обладающей высокой протонной проводимостью и селективностью переноса [4,5]. Так, недавно нами было показано, что подобные мембраны, полученные на основе полиэтиленовой пленки, оказались высокоселективными и могут использоваться для получения электроэнергии с помощью обратного электродиализа. Использование данного подхода позволяет в широком диапазоне варьировать степень прививки и создавать мембраны с ионообменной емкостью от 0,54 до 2,66 ммоль/г с увеличением степени прививки полистирола от 7 до 71%, отличающиеся высокой протонной проводимостью [6].

В качестве альтернативы можно рассматривать метод прямой полимеризации с использованием растворимости мономеров в полимерных пленках. Так, с его помощью получены ионообменные мембраны на основе поливинилиденфторидной матрицы с внедренным сульфированным полистиролом путем термически-иницируемой полимеризации [7]. Этот метод также использован для получения мембран на основе пленок полиэтилена, сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полипропилена [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-79-30054).

Список литературы

1. Фортон В.Е., Попель О.С. Энергетика в современном мире. Долгопрудный: "Интеллект", 2011.
2. Стенина И.А., Сафронова Е.Ю., Левченко А.В., Добровольский Ю.А., Ярославцев А.Б. // Теплоэнергетика. 2016. С.4–18.

3. Ярославцев А.Б. // Российские нанотехнологии. 2012. Т.7. С. 8-18.
4. Safronova E.Yu., Golubenko D.V., Shevlyakova N.V., D'yakova M.G., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. // J. Membrane Sci. 2016. V. 515. P. 196–203.
5. Ponce-González J., Whelligan D.K., Wang L., Bance-Soualhi R., Wang Y., Peng Y., Peng H., Apperley D.C., Sarode H.N., Pandey T.P., Divekar A.G., Seifert S., Herring A.M., Zhuang L., Varcoe J.R. // Energy Environ. Sci. 2016. V.9. P. 3724-3738.
6. Golubenko D.V., Safronova E.Y., Ilyin A.B., Shevlyakova N.V., Tverskoi V.A., Dammak L., Grande D., Yaroslavtsev A.B. // Mat. Chem. Phys. 2017. V.197.P.192-199.
7. Abdrashitov E.F., Bokun V.Ch., Kritskaya D.A., Sanginov E.A., Ponomarev A.N., Dobrovolsky Y.A. // Solid State Ionics. 2013. V. 251. P. 9-12.
8. Бокун В.Ч., Крицкая Д.А., Абдрашитов Э.Ф., Пономарев А.Н., Сангинов Е.А., Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А. // Электрохимия. 2015. Т. 51. С. 504–511.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МФ-4СК И ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Ф.А. Ярошенко^{1*}, В.А. Бурмистров¹, Д.М. Галимов²

¹Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

²Южно-Уральский государственный университет, Челябинск, Россия

*e-mail: fedor_yaroshenko@mail.ru

В последнее время большое внимание уделяется синтезу гибридных мембран [1]. Одним из перспективных полимеров для получения таких материалов является перфторированная сульфокатионитная мембрана МФ-4СК [2]. В качестве модифицирующей добавки используются оксиды SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 и кислые соли гетерополикислот $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [3-5]. Одной из перспективных добавок является полисурьмяная кислота (ПСК) состава $\text{H}(\text{H}_3\text{O})\text{Sb}_2\text{O}_6\text{H}_2\text{O} \cdot 0,2\text{H}_2\text{O}$ [6,7], в структуре которой содержатся подвижные протоны [8]. Однако число работ, посвященных исследованию физико-химических свойств гибридных материалов, содержащих ПСК, немногочисленно.

В связи с этим целью работы явилось исследование протонной проводимости гибридных мембран на основе МФ-4СК и ПСК при различных внешних условиях.

Мембраны были получены методом *in situ* путем внедрения допанта в матрицу мембраны по методике, описанной в [3-5]. Мембраны выдерживали в насыщенном растворе оксихлорида сурьмы (V) в соляной кислоте. После этого проводили гидролиз в избытке дистиллированной воды, целью которого являлся перевод оксихлорида сурьмы (V) в ПСК.

Полученные образцы представляли собой эластичные пленки, цвет которых менялся при введении ПСК от прозрачного для МФ-4СК до белого для МФ-4СК + ПСК. Размер частиц ПСК в мембране, согласно данным РЭМ, составил 50 нм. Измерения протонной проводимости образцов в зависимости от относительной влажности (RH) проводили по методике, описанной в [4], на цилиндрической ячейке с графитовыми электродами с помощью импедансметра Elns Z – 1500J в диапазоне частот 1 – $2 \cdot 10^6$ Гц. Образцы подвергали кондиционированию для приведения к стандартным условиям [4].

Эффективность синтеза и равномерное распределение частиц ПСК в мембранах МФ-4СК + ПСК были подтверждены данными РЭМ (рисунок 1). Формирование и рост частиц ПСК осуществляется в порах мембраны, которые, согласно модели Гирке, представляют собой обратные мицеллы. Можно предположить, что введение частиц ПСК в мембраны повлияет на их протонную проводимость.

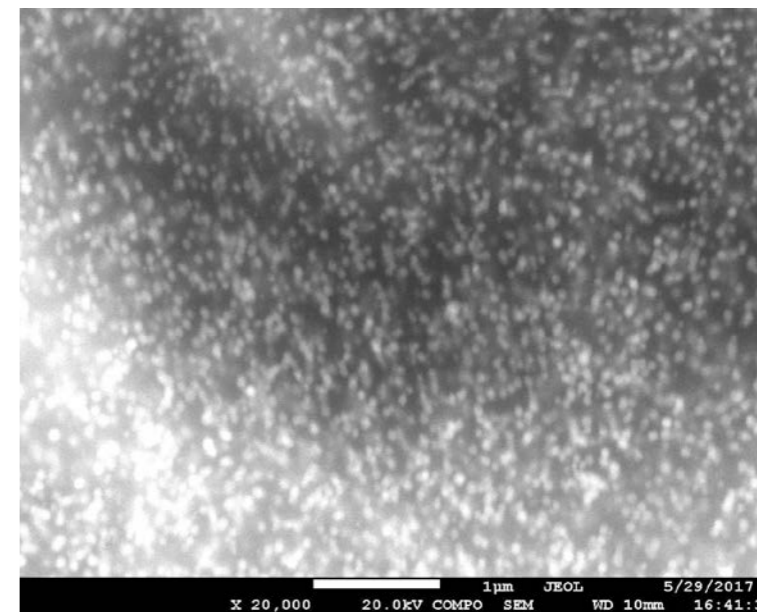


Рисунок 1. Электронная микрофотография фрагмента гибридной мембраны МФ-4СК + ПСК.

Как показали проведенные исследования, величина действительной части диэлектрической проницаемости образцов на низких частотах имеет большие значения $>10^4$ и уменьшается с увеличением частоты. Это обусловлено смещением протонов в пределах ограниченного размера мицелл, образованием двойного электрического слоя [9], а при увеличении частоты - уменьшением вклада ионно - миграционной поляризации.

При увеличении влажности в измерительной ячейке от 10 до 95% наблюдается возрастание ϵ' более, чем на порядок (рисунок 2.). По-видимому, это обусловлено увеличением концентрации протонов, принимающих участие в процессах поляризации.

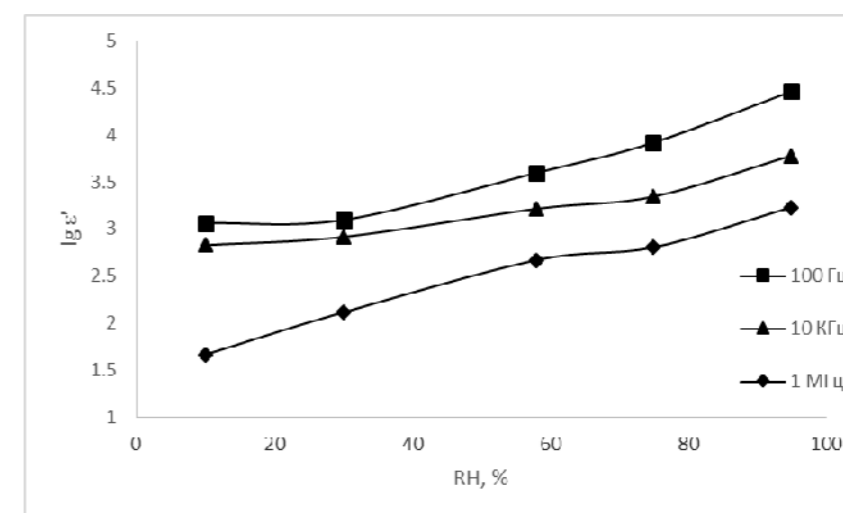


Рисунок 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости гибридной мембраны МФ-4СК + ПСК от влажности при фиксированных частотах.

Мнимая часть диэлектрической проницаемости имеет при низких частотах большие значения (рисунок 3.), которые увеличиваются при повышении относительной влажности от 10 до 95% более, чем на порядок. Увеличение частоты приводит к монотонному уменьшению величины ϵ'' , и при частотах больше 1 КГц наблюдаются максимумы, которые смещаются в область более высоких частот (рисунок 3). Такая зависимость ϵ'' указывает на увеличение подвижности протонов и сквозной проводимости при возрастании относительной влажности воздуха.

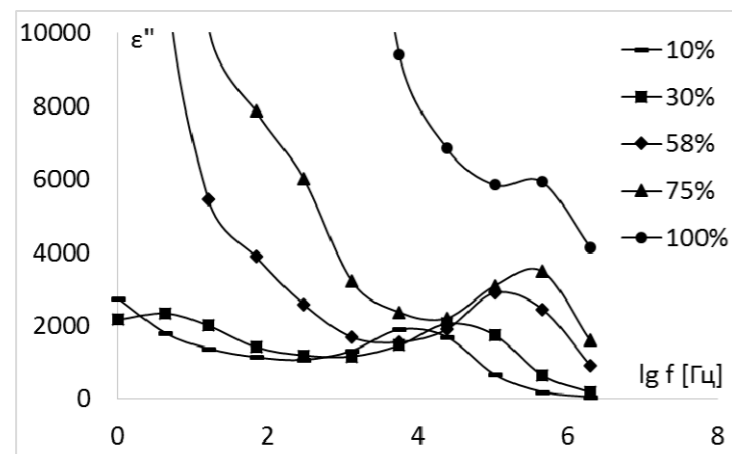


Рисунок 3. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости гибридной мембраны МФ-4СК/ПСК от частоты при различных RH.

На годографах импеданса полученных образцов для различных RH наблюдаются вертикальные линии (рисунок 4) с одинаковым углом наклона к оси действительных значений импеданса. Данный вид годографов может быть описан эквивалентной схемой, состоящей из параллельного соединения емкости (C) и сопротивления (R), где $1/R$ соответствует проводимости мембраны.

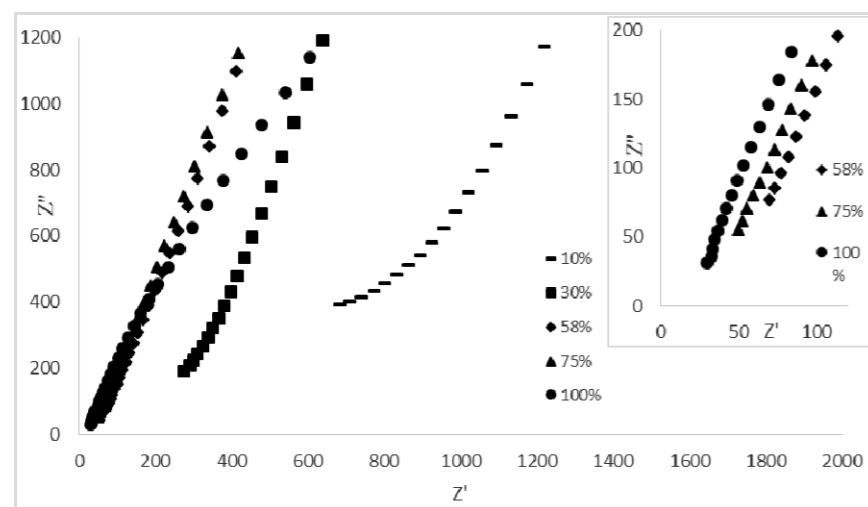


Рисунок 4. Годограф импеданса гибридной мембраны МФ-4СК-ПСК при различных влажностях.

Величина протонной проводимости синтезированных мембран была найдена экстраполяцией годографов импеданса на ось активных сопротивлений. Как следует из полученных данных, протонная проводимость возрастает с увеличением влажности (рисунок 5). При влажности 10% проводимость мембран МФ-4СК+ПСК более чем на порядок отличается от проводимости образца МФ-4СК (рисунок 5).

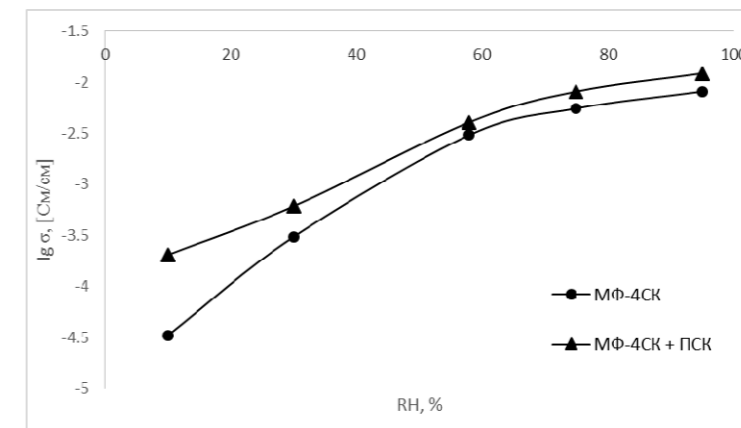


Рисунок 5. Зависимость проводимости гибридных мембран МФ-4СК+ПСК от относительной влажности.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что допирование мембран МФ-4СК полисульфамной кислотой позволяет увеличить протонную проводимость исходных образцов. Это обусловлено увеличением концентрации и подвижности протонов при модифицировании мембран.

Список литературы

1. Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 11. С. 1255–1276.
2. Сафронова Е.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 1. С. 3–16.
3. Кузнецова Е.В., Сафронова Е.Ю., Иванов В.К., Юрков Г.Ю., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 4. С. 276–281.
4. Сафронова Е.Ю., Сафронов Д.В., Лысова А.А., Бобрешова О.В., Стенина И.А., Ярославцев А.Б. // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 310–314.
5. Ярославцев А.Б., Караванова Ю.А., Сафронова Е.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2011. Т. 1. № 1. С. 3–10.
6. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A. // Russian Journal of Electrochemistry, 2015, Vol. 51, No. 5, pp. 391–396.
7. Yaroshenko F.A., Burmistrov V.A. // Inorganic Materials, 2015, Vol. 51, No. 8, pp. 783–787.
8. Бурмистров В.А., Клещев Д.Г., Конев В.Н., Плетнев Р.Н. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 261, № 2. С. 366 – 368.
9. Ярошенко Ф.А., Бурмистров В.А. // Вестник Челябинского государственного университета. 2015. №22 (377). Физика. Вып. 21. 136 – 142.

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Е.А. Ильина^{1*}, А.А. Расковалов¹, А.П. Сафронов²¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург, Россия

*e-mail: koksharova.zh@mail.ru

В настоящее время перспективным твердым электролитом для литиевых источников тока считается соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ). Данный твердый электролит со структурой граната обладает не только высокой литий-ионной проводимостью $3,0 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, но и устойчивостью к металлическому литию [1]. Позже в литературе [2] было представлено описание тетрагональной структуры $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, общая проводимость которой ~ на 2-3 порядка ниже, чем у кубической [2]. Однако с помощью горячего прессования можно достигнуть повышения общей проводимости данной модификации до $2,3 \cdot 10^{-5}$ См/см при комнатной температуре. [3]. Стоит также отметить, что стабилизация кубической фазы LLZ возможна только за счёт допирования данного соединения [4]. Тогда как тетрагональную модификацию достаточно легко синтезировать и ее электропроводность при 290 °С достигает $1,6 \cdot 10^{-2}$ См/см [2]. Это означает, что тетрагональная форма LLZ также имеет практическую ценность, например, для среднетемпературных ХИТ. Несмотря на большой интерес к данному соединению его термодинамические параметры до сих пор не известны. Знание о термодинамических функциях LLZ позволит решить такие практические задачи, как например оптимизация условий синтеза, прогноз взаимодействия с различными веществами. Возможность прогнозирования химического взаимодействия $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с материалами электродов в интервале рабочих температур ХИТ может быть решена с помощью использования методологии термодинамического моделирования (ТМ). Для этого в базе данных должны быть данные об энтальпии образования данного сложного оксида. Экспериментально возможно определение энтальпии растворения $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Целью данной работы являлось нахождение энтальпии образования соединения LLZ из элементов.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ синтезировали цитрат-нитратным методом [5]. По данным рентгено-фазового анализа (РФА), был получен однофазный продукт тетрагональной модификации. Размер зерен порошка составлял ~ 2-3 мкм.

Перед калориметрическим экспериментом было проведено растворение навески $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в HCl, для того чтобы определить происходит ли растворение сложного оксида. Полученный осадок был высушен и исследован с помощью РФА, с целью определения его фазового состава. Показано, что цирконий остался в виде оксида, а литий и лантан образовали хлориды.

Калориметрические измерения проводились с использованием Calvet-калориметра ДАК-1-1 (Черноголовка, РФ) при 25 °С с объемом ячейки 10 см³ и чувствительностью 10^{-6} Дж с⁻¹. Калибровка калориметра проводилась с

использованием энтальпии растворения хлорида калия в воде при 25 °С. Предварительно взвешенные порошки помещали в тонкие стеклянные ампулы, которые после этого герметизировали в вакууме. Калориметрическую ячейку заполняли 1 М раствором HCl (~ 8 мл) и ампулу помещали в специальный держатель. Через несколько часов, когда устанавливалось тепловое равновесие, ампулу ломали, и оксидный порошок растворялся в среде HCl. Зависимость термоЭДС от времени регистрировалась в процессе растворения, обеспечивая кривую тепловыделения. Интеграция кривых тепловыделения дала величину энтальпии растворения. Обычно полное растворение 10 мг образца занимает около 2 ч. Экспериментальная погрешность калориметрических измерений не превышала 2 %. Было взято несколько навесок порошков и проведена серия измерений.

Расчет энтальпии образования LLZ из простых оксидов осуществляли с помощью термодинамических циклов. Измеренные и рассчитанные удельные и молярные энтальпии сведены в таблицу. Стоит отметить, что в многочисленных работах по литиевым гранатам, установлено, что данные соединения всегда содержат небольшое количество примеси в виде карбоната лития, поэтому необходимо сделать поправку на карбонат лития. Нами ранее был предложен простой и удобный способ определения массовой доли данной примеси в подобных системах [6]. Поэтому перед калориметрическими измерениями, было установлено, что синтезированный электролит содержит примерно 2 масс. % карбоната лития. С учетом этой поправки пересчитаны удельная и молярная энтальпии растворения сложного оксида (таблица).

Таблица. Величины удельной и молярной энтальпий растворения в 1М HCl при 25 °С, используемые в работе.

Соединение	Удельная энтальпия, Дж г ⁻¹	Молярная масса, г моль ⁻¹	Молярная энтальпия, кДж моль ⁻¹	Источник
ZrO ₂	0	123.222	0	принимается за 0, так как не растворимо
La ₂ O ₃	-1667 ± 10	325.837	-543.1 ± 3.3	измерено в [1]
Li ₂ CO ₃	-470 ± 10	73.891	-34.7 ± 0.7	измерено
Li ₂ O	-	29.879	-257.4 ± 2.0	рассчитано из измерений $\Delta dH_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ + Li ₂ CO ₃ (примесь)	-1816 ± 31	-	-	измерено
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	-1843 ± 31	839.744	-1547.6 ± 26.0	рассчитано

С помощью полученных экспериментально данных были рассчитаны энтальпии образования LLZ из оксидов (-168.0 кДж/моль) и элементов (-7152.6 кДж/моль). Определённая нами энтальпия образования даёт возможность с

помощью термодинамического моделирования прогнозировать химическое взаимодействие $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ с материалами электродов. Данный прогноз поможет при создании литиевого химического источника тока с перспективным твердым электролитом $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00409 мол_а.

Список литературы

1. *Murugan R., Thangadurai V., Weppner W.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. P. 7778–7781.
2. *Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J.* // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. P. 2046–2052.
3. *Wolfenstine J., Rangasamy E., Allen J.L., Sakamoto J.* // *J. Power Sources.* 2012. V. 208. P. 193–196.
4. *Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J.* // *Solid State Ionics.* 2012. V. 206. P. 28–32.
5. *Il'ina E.A., Andreev O.L., Antonov B.D., Batalov N.N.* // *J. Power Sources.* 2012. V. 201. P. 169–173.
6. *Il'ina E.A., A.A. Raskovalov A.A., Shevelin P.Y., Voronin V.I. et. al.* // *Materials Research Bulletin.* 2014. V. 53. P. 32–37.

УДК 544.623, 544.6.018

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СТЕКЛА $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 8\text{B}_2\text{O}_3\cdot 27\text{SiO}_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$

Е.А. Ильина^{1*}, Н.С. Саетова¹, К.В. Дружинин^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: koksharova.zh@mail.ru

Твердые электролиты широко используются в устройствах высокотемпературной электрохимической энергетики. Особое место среди этих материалов занимают соединения с проводимостью по катионам лития, необходимые для создания литиевых источников тока, превосходящих по энергоемкости все известные электрохимические системы. Твердые литий-проводящие электролиты перспективны для использования в низкотемпературных полностью твердофазных и среднетемпературных источниках тока с расплавленным литиевым анодом, а также в качестве литий-проводящей фазы-загустителя для расплавленного солевого электролита литиевых тепловых источников тока. Одним из твердых электролитов, обладающих высокой литий-ионной проводимостью ($3,0\cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С) в сочетании с устойчивостью к металлическому литию, является соединение $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) [1]. LLZ обладает структурой граната и имеет две кристаллические модификации: кубическую [2] и тетрагональную [3]. Установлено, что проводимость кубического LLZ при комнатной температуре ~ на 2-3 порядка выше, чем тетрагонального, однако стабилизация кубической кубической фазы LLZ возможна только за счёт допирования данного соединения [4]. Тогда как тетрагональную модификацию достаточно легко синтезировать и ее электропроводность при 290 °С достигает $1,6\cdot 10^{-2}$ См/см [3].

В литературе описано использование спекающих добавок в виде стекол для уменьшения температуры и времени спекания и увеличения проводимости LLZ с кубической структурой [5, 6]. В данной работе в качестве спекающей добавки выбрано стекло системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Ранее было проведено систематическое исследование ряда стекол с различным содержанием оксида лития, по результатам которого был выбран состав $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ (LBS), обладающий проводимостью $3,6\cdot 10^{-6}$ См/см при комнатной температуре [7]. Целью данной работы являлось изучения влияния добавки стекла LBS на физико-химические свойства тетрагональной и кубической модификаций $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$.

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12}$ синтезировали цитрат-нитратным методом [8, 9]. По данным рентгено-фазового анализа (РФА), был получен однофазный продукт. Стекло $65\text{Li}_2\text{O}\cdot 27\text{B}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ было получено традиционным способом закаливания расплава [7]. LLZ тетрагональной и кубической модификаций смешивали со стеклом LBS и гомогенизировали в планетарной мельнице FRITTSCH с агатовыми шарами. Таблетки получали

прессованием порошкообразного материала при давлении 240 МПа, после чего их спекали в течение 1 часа при различных температурах 900 – 1150 °С.

В ходе работы были получены композиционные электролиты в системе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} - x$ масс.% стекла $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ($x = 1 - 10$) и $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1,89}\text{Al}_{0,15}\text{O}_{12} - y$ масс.% стекла $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ($y = 1 - 10$). Методом РФА изучен их фазовый состав. Дифференциальная сканирующая калориметрия была использована для определения наличия стеклофазы в полученных образцах. Поверхность композитов была изучена с помощью растровой электронной микроскопии. Электропроводность измеряли методом электрохимического импеданса в интервале температур 25 – 250 °С на воздухе. В ходе работы была осуществлена проверка устойчивости к металлическому литию лучших составов в исследуемых системах, критерием устойчивости композита являлась стабильность его электрического сопротивления во времени.

Список литературы

1. Zeier W.G. // Dalton Trans. 2014. V. 43. P. 16133–16138.
2. Murugan R., Thangadurai V., Weppner W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2007. V. 46. P. 7778–7781.
3. Awaka J., Kijima N., Hayakawa H., Akimoto J. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 2046–2052.
4. Rangasamy E., Wolfenstine J., Sakamoto J. // Solid State Ionics. 2012. V.206. P. 28–32.
5. Janani N., Deviannapoorani C., Dhivya L., Murugan R. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 51228–51238.
6. Yang C., Yi-Qiu L., Xiang-Xin G. // Chin. Phys. B. 2013. V. 22. P. 0782011–0782015.
7. Saetova N.S., Raskovalov A.A., Antonov B.D., Yaroslavtseva T.V. et. al. // J. Non-Cryst. Solids. 2016. V. 443. P. 75–81.
8. Il'ina E.A., Andreev O.L., Antonov B.D., Batalov N.N. // J. Power Sources. 2012. V. 201. P. 169–173.
9. Raskovalov A.A., Il'ina E.A., Antonov B.D. // J. Power Sources. 2013. V. 238. P. 48–52.

Авторский указатель

A	Sobyanin V.A. 42	Балакирева В.Б. 102, 399	Гаврилова Л.Я. 145
Arkhipov P.A. 52	Suleymanov S.I. 38	Баталов Н.Н. 361, 540	Гайдамака А.А. 168
B	T	Батухтин В.П. 546	Галашев А.Е. 156, 288, 617
Bae S.-E. 6	Takahashi H. 45	Бахтина Е.А. 185	Галиева И.И. 171
Bagryantseva I.N. 35	Trofimov A.A. 49	Беланова Е.А. 633	Галимов Д.М. 840
Baikov Yu.M. 8, 12, 28, 45	Tsiakaras P. 602	Белова К.Г. 80	Гаркушин И.К. 175, 460
Belyaev V.D. 42	U	Беляков С.А. 106, 770	Гасимова А.М. 458
C	Uskov S.I. 42	Блатов В.А. 715, 829	Гафуров М.М. 179, 391, 604
Chernyshev A.A. 16, 20	W	Блинова Т.А. 108	Гильдерман В.К. 183
Choi S. 6	Wu Y.-S. 465	Бове А.Л. 519, 521, 532	Гнеденков А.С. 468
Cho Y.-H. 6	Y	Богдан Н.О. 430	Гнеденков С.В. 468, 583
D	Yang C.-C. 465	Богданович Н.М. 194, 306, 354, 369, 566, 571	Голосов О.А. 185
Darintseva A.B. 16	Yeon J.-W. 6	Бородулина И.А. 258, 262, 297	Голубенко Д.В. 837
E	Z	Бородянский К.Б. 681	Горбова Е.В. 220
Egorov V.M. 8	Zaikov Y.P. 20	Борукаева И.А. 422	Горелов В.П. 102, 190, 338, 399, 802
F	Zaykov Yu.P. 52	Боумейстер Х. 591	Горшков В.С. 465
Frolova D.Y. 49	A	Бочарова И.В. 420	Горшков М.Ю. 194
I	Агарков Д.А. 55, 112, 124	Бредихин С.И. 55, 112, 124	Григоров И.Г. 197
Ilkin V.G. 16	Адамокова М.Н. 311	Бронин Д.И. 194, 306	Гриценко С.Д. 201
Isakov A.V. 20	Адамокова М.Н. 58, 94, 487	Брюзгина А.В. 114, 243	Гришенкова О.В. 266
Ismailova F.O. 38	Аксенова Т.И. 798	Бузько В.Ю. 117, 119	Грызлов Д.Ю. 523
K	Александрова О.А. 61	Булина Н.В. 258, 297	Гунцов А.В. 205
Kazieva L.A. 38	Алиев А.Р. 64, 68, 72	Бурашникова М.М. 201	Гусев А.А. 208
Kholkina A.S. 52	Алиев З.А. 64, 68, 72	Бурмистров В.А. 121, 331, 840	Гусева А.Ф. 165, 438
Kim J.-Y. 6	Алябышева И.В. 372	Бурмистров И.Н. 55, 112, 124	Гынгазов С.А. 690
Kirillov V.A. 42	Амиров А.М. 179, 391, 604	Бурчаков А.В. 127, 175, 454	Гырдазова О.И. 835
Kuloshvili T.S. 49	Ананьев А.В. 273	Бутрим В.Н. 292	D
N	Ананьев М.В. 76, 90, 142, 240, 369, 591, 612, 684, 747, 778	Бушуев А.Н. 130, 358, 727	Дабижа О.Н. 212
Nikitin V.S. 24	Анимица И.А. 80	Буянова Е.С. 430	Данилова В.О. 201
Nikulin E.I. 8, 28, 45	Анимица И.Е. 84, 372, 543, 733	B	Данилов Н.А. 215, 711
Novikov A.E. 16	Антихович И.В. 86	Вакарин С.В. 667	Даринцева А.Б. 490
O	Антонова Е.П. 90, 194	Вахромеева А.Е. 134	Дедюхин А.С. 480
Ostanina T.N. 24	Антонов Б.Д. 183, 281, 441, 552, 817, 825	Ваховин Г.К. 215, 441, 763	Деменева М.И. 171
P	Аписаров А.П. 292, 318	Вейсага Г. 463	Деменева Н.В. 112
Park T.-H. 6	Архипов П.А. 784, 787	Вершинин А.О. 791, 795	Демин А.К. 215, 220, 441, 602, 670, 711, 763, 802
Ponomareva V.G. 32, 35	Атаев М.Б. 179, 391	Ветрова Д.А. 138, 386	Демьяненко Т.А. 538
Potemkin D.I. 42	Ахмедов И.Р. 64, 68, 72	Власов М.И. 142	Добровольский И.И. 480
R	Ашинова О.Б. 94, 311	Вовкотруб Э.Г. 254, 552, 641, 645	Добрыднев С.В. 61
Rudoj V.M. 24, 49	Ащуйко В.А. 463	Волкова Н.Е. 145	Докутович В.Н. 223, 281, 284, 677
S	B	Волкова О.В. 148	Долматова Е.А. 171
Shabanov O.M. 38	Багрянцева И.Н. 168	Волкович А.В. 151, 268	Долматов В.С. 227
Snytnikov P.V. 42	Бажин В.Ю. 366	Волкович В.А. 480, 677	Дрогобужская С.В. 227
	Байков Ю.М. 98, 472	Воробьев А.С. 156	Дружинин К.В. 231, 847
	Бакасова А.М. 309	Воронин В.И. 829	Дубровский А.Р. 234
		Воропаева Д.Ю. 526	Дунаев Д.В. 741
		Воротников В.А. 161	Дунюшкина Л.А. 237, 407, 766, 770
		Востротина Е.Л. 165, 438	Дяденко М.В. 612
		Вылков А.И. 670	E
		G	Егорова Е.М. 460
		Габдуллин Р.З. 814	Егорова Ю.А. 240

Елшина В.А.	246, 254	Кадырова Г.И.	227	Кременецкий В.Г.	382, 386	Матейшина Ю.Г.	737, 741
Елшина Л.А.	246, 251, 254, 498	Казаковцева Н.А.	320, 511, 513	Кротов В.Е.	388, 731	Матыс В.Г.	463
Елькин О.В.	130, 358, 727	Казиева Л.А.	323	Кубатаев З.Ю.	391, 604	Махаев Е.А.	234
Емельянова У.А.	175	Какагасанов М.Г.	64, 68, 72, 391	Кудряшова Н.А.	395	Махмутов А.Р.	465
Еремеев Н.Ф.	571	Калашнова А.В.	302	Кузнецов С.А.	401, 404	Машталяр Д.В.	468
Еремина Н.В.	258, 262, 297	Каленова М.Ю.	273	Кузнецов В.Я.	227, 417	Медведев Д.А.	215, 220, 441, 711, 763
Еремин В.А.	90, 684	Калинина Е.Г.	306, 309	Кузнецов И.В.	273	Мелех Б.Т.	472
Ерёмин В.А.	778	Калинина Л.А.	108	Кузнецов М.В.	106	Мельникова А.А.	755
Ё		Карацукова Р.Х.	94, 311	Кузнецов Н.Т.	494	Мельчаков С.Ю.	476, 480
Ёлохова А.А.	114, 243	Карданова Р.А.	422	Кузнецов С.А.	138, 227, 234, 382, 386, 588, 700	Мерзлякова А.Н.	482
Ж		Каримов К.Р.	314	Кузьмина А.А.	695	Мещерских А.Н.	484, 745
Жаркинова С.Т.	612	Карфидов Э.А.	320	Кузьмин А.В.	90, 161, 369, 399, 484, 529, 612, 697, 745, 747, 798, 802	Микрюков М.Ю.	707
Жарский И.М.	240, 774	Касьянова А.В.	441	Куимов В.М.	407, 766, 770	Минченко Л.М.	426
Жиренкина Н.В.	276	Катаев А.А.	318, 631	Кулик Н.П.	409	Мирзоева Ф.Ю.	487
Жиркова Ю.Н.	151, 268	Катышев С.Ф.	731	Куликова М.И.	817	Мирошниченко М.Н.	343, 347
Жук С.И.	266, 426	Каширцев В.В.	292	Кулова Т.Л.	523, 695	Михайлова А.Г.	490
Журавлёв В.И.	151, 268	Келлерман Д.Г.	106	Кумков С.И.	413, 621	Мокрушин А.С.	494
З		Кириллова Е.В.	326	Куншина Г.Б.	417, 420, 609	Молочников Л.С.	197
Заболоцкая Е.В.	821	Киселева Е.А.	328	Курило И.И.	774	Молчанова Н.Г.	251, 751, 759, 784, 787
Заварзин С.В.	273	Киселев Е.А.	465	Курумчин Э.Х.	591, 747	Москаленко Н.И.	612
Загайнов В.А.	302, 821	Ковалева Е.Г.	197	Кушхов Х.Б.	311	Муллабаев А.Р.	335
Зайков Ю.П.	266, 292, 318, 335, 426, 515, 546, 548, 621, 631, 633, 667, 704, 707, 751, 787, 832	Ковалев И.Н.	331	Кушхов Х.Б.	58, 94, 117, 119, 422, 487	Мурадымов Р.В.	254, 498
Закирова А.Ф.	718	Коваленко Л.Ю.	331	Л		Мурашкина А.А.	763
Закиров И.Ф.	276, 502, 718	Коврова А.И.	338	Лаптев М.В.	426	Мустаева И.А.	502
Закирьянова И.Д.	281, 284, 286, 318, 519	Ковров В.А.	335, 832	Лебедев В.А.	428	Мушкарин К.Г.	268
Закирьянов Д.О.	278	Кожевников В.Л.	433	Левина А.А.	430	Мушников П.Н.	504
Залкинд О.А.	227	Козлов П.В.	633	Леонидова О.Н.	436	Н	
Захаров В.В.	148	Козулин Д.А.	130, 727	Леонидов И.А.	433, 436	Наумов В.С.	507
Звёздкина И.В.	361	Колосов В.Н.	343, 347	Липилин А.С.	835	Никитина А.О.	292
Звёздкин М.А.	361	Колпакова Н.А.	351	Лобачевская Н.И.	538	Никитина Е.В.	320, 511, 513
Зиниград М.И.	681	Кольчугин А.А.	354, 571	Лопатин Д.А.	165, 438	Никифоров А.Ф.	731
Зуев А.Ю.	661	Кольчугин А.А.	309	Лукьянова Я.М.	677	Николаева Е.В.	281, 519, 521
И		Компан М.Е.	472	Лягаева Ю.Г.	215, 354, 441, 711, 763	Николаева И.А.	127
Иваненко В.И.	417	Конашук А.С.	579	М		Николаев А.Ю.	515, 548, 704, 707, 751
Иваничкина К.А.	288	Кондратьев Д.А.	130, 358, 727	Майков М.А.	511, 513	Николаенко И.В.	309
Иванов В.А.	476	Коновалов И.М.	151	Макаревич Н.А.	446, 450	Николкин В.Н.	185
Ильина Е.А.	552, 609, 844, 847	Конопелько М.А.	361	Макарова А.Э.	145	Никонов А.В.	835
Имшинецкий И.М.	468	Константинова Е.И.	433	Макарова И.В.	807	Никулин А.Д.	502
Исаев В.А.	266	Корзун И.В.	223, 281, 521	Макарова М.А.	628	Новиков А.Е.	814
Исаков А.В.	266, 292, 426	Королева М.С.	354, 363, 663	Макарова О.В.	234	Новиков А.И.	227
Искакова А.А.	741	Корона Д.В.	84	Макаров Д.А.	700	Новикова С.А.	523, 526
Исмаилов М.Ш.	476	Косенко А.В.	681	Малышев Г.М.	454	Новикова Ю.В.	161, 529
Истомина Е.И.	363	Косов А.В.	667	Мамедов А.Н.	458	Новоселова А.В.	413, 532, 677
Исупов В.П.	208, 258, 262, 297	Косов Я.И.	366	Мамхегова Р.М.	58	О	
К		Косых А.С.	369, 697	Манякова А.А.	460	Обабков Н.В.	276, 502, 718
Кабанов А.А.	829	Кочанова С.А.	328	Масленников С.А.	480	Обходская Е.В.	690
Кабанова Н.А.	829	Кочедыков В.А.	223, 284	Матвеев Д.В.	112	Окунев М.А.	234
		Кочетова Н.А.	372, 543	Матвеев Е.С.	372	Орлов В.М.	343, 347
		Кошевар В.Д.	575			Осинкин Д.А.	535, 538
		Кошелева Е.В.	108			Осипенко А.Г.	677
		Красиков С.А.	376			Останина Т.Н.	171, 240
		Краснов А.Г.	380				

Останин Н.И. . . .	171	Роздяловская Т.А. . . .	624, 628	Тимофеев А.Н. . . .	292	Цидильковский В.И. . . .	599, 602, 806
Остапова Т.Г. . . .	302, 821	Руденко А.В. . . .	631, 633	Титова С.М.	718	Цыбров Ф.М.	55
Отческих Д.Д. . . .	165, 438	Рябов В.В.	791	Ткачева О.Ю.	318, 631, 633, 721	Ч	
П		С		Ткачев Н.К.	320, 558, 810	Чеботарев В.П. . . .	674
Павленина Е.И. . . .	231	Сабитова Ж.К. . . .	351	Толкачева А.С. . . .	482, 723	Чеканников А.А. . . .	695
Пайвин А.С.	791, 795	Савко Р.А.	208	Толстобров И.В. . . .	130, 358, 727	Чемезов О.В.	546
Панкратов А.А. . . .	251, 306, 667, 759, 821	Садовская Е.М. . . .	571	Трифонов К.И. . . .	731	Черепанов В.А. . . .	114, 243
Пантюхина М.И. . . .	540	Садыков В.А.	571	Тропин Е.С.	90, 591	Черник А.А.	86, 240, 575, 684, 807
Партин Г.С.	84, 543	Саетова Н.С.	609, 847	Тюпа Н.В.	309	Чернов Я.Б.	314, 810
Патеюк Т.П.	212	Сальников В.В. . . .	635, 638	У		Чернышев А.А. . . .	490, 814
Патракеев М.В. . . .	433, 436, 711	Салюлев А.Б.	641, 645, 649, 653, 657	Уваров Н.Ф.	733, 737, 741	Чернышев А.П. . . .	737
Пашков Л.С.	276	Самедзаде Г.М. . . .	458	Улихин А.С.	737, 741	Чернышев В.А. . . .	278
Пелегов Д.В.	465	Сафронов А.П. . . .	844	Урицкий М.З.	745	Чуйко Г.Ю.	117, 119
Пентин М.А.	108	Сахер С.	591	Урусова А.С.	114, 243	Ш	
Першин А.С.	546	Сачков В.И.	690	Усольцева Т.И. . . .	583	Шабанов Н.С.	179
Першина С.В.	552, 555, 609, 759	Севастьянов В.Г. . .	494	Усольцев М.Э.	480	Шак А.В.	276, 718
Першин П.С.	548, 751	Седнев А.Л.	661	Утелбаев Б.Т.	376	Шевелин П.Ю. . . .	540, 615
Пестерева Н.Н. . . .	165, 438, 733	Секушин Н.А.	363, 380, 663	Ушакова Ю.Н.	108	Шерстобитова Е.А. .	612
Петрова С.А.	430	Семерикова О.Л. . . .	667	Ф		Шехтман Г.Ш.	302, 817, 821, 825, 829
Пешкина К.Г.	558	Симоненко Е.П. . . .	494	Фарленков А.С. . . .	90, 142, 161, 369, 591, 684, 747, 763	Шишкин В.Ю.	832
Пийр И.В.	363, 380	Симоненко Н.П. . . .	494	Федотов Ю.С.	112	Шишкин В.Ю.	335, 653, 657, 795
Пикалова Е.Ю. . . .	306, 309, 354, 562, 566, 571, 711	Синебрюхов С.Л. . .	468, 583	Филатов А.А.	548, 707, 751	Шкерин С.Н.	106, 482, 723, 835
Пикалов С.М.	562, 571	Скундин А.М.	523, 695	Филатова Е.О.	579	Школьников Е.И. . .	328
Пискайкина М.М. . .	380	Скутина Л.С.	670	Филатов Е.С.	314, 511, 513, 810	Шогенова М.А. . . .	58
Письменная А.С. . .	575	Слаутин Б.Н.	465	Филонова Е.А. . . .	562, 571, 755	Шур В.Я.	426, 465
Плаксин С.В.	302, 566, 635, 638, 667, 759, 821	Слободюк А.Б. . . .	583	Фомина Л.Н.	759	Шуров Н.И.	546, 810
Плетнева Е.Д.	759	Смирнов С.Е.	674	Х		Щ	
Плеханов М.С. . . .	579	Смирнов С.С.	674	Хакимова Л.Р.	763	Щелканова М.С. . .	817, 821
Подгорбунский А.Б. .	583	Смоленский В.В. . .	413, 532, 677	Халимуллина Ю.Р. . .	787	Щетинский А.В. . .	480
Понкратов А.А. . . .	197	Соболев А.А.	681	Халиуллина А.Ш. . . .	407, 766, 770	Э	
Пономарёва В.Г. . . .	168	Соболев А.Н.	695	Халмирзаева Д.У. . .	145	Эльтерман В.А. . . .	251
Попова А.В.	588	Солодянкин А.А. . .	684	Харитонов А.В. . . .	628	Ю	
Поротникова Н.М. . .	90, 591, 747	Сомов С.И.	688	Харитонов Д.С. . . .	774	Юрин Д.В.	276
Потапов А.М.	649, 653, 657, 832	Сорокина Т.А. . . .	532	Хартон В.В.	112	Я	
Проскурнина Н.В. . .	829	Сосновский С.А. . .	690	Хвостов С.С.	185	Яковлева Е.В.	504
Прохорова Т.Ю. . . .	343	Стенина И.А.	523, 695, 837	Хлынова Н.М.	205	Яловенко Д.В. . . .	124
Пузырев И.С.	529, 595	Степанова Д.П. . . .	197	Ходимчук А.В. . . .	90, 538, 591, 684, 778	Ямщиков Л.Ф.	476, 480
Путилов Л.П.	599, 602, 806	Степанов В.П.	409	Холкина А.С.	784, 787	Ярославцев А.Б. . . .	526, 695, 837
Пуцылов И.А.	674	Строева А.Ю.	90, 161, 369, 399, 697	Холкин А.Л.	465	Ярошенко Ф.А. . . .	121, 840
Пылаев Д.В.	480	Стулов Ю.В.	700	Хохлов В.А.	223, 281, 653, 657, 782	Яскельчик В.В. . . .	684
Р		Суздальцев А.В. . .	515, 548, 704, 707, 751	Хохряков А.А.	791, 795		
Рабаданов К.Ш. . . .	179, 391, 604	Сулейменов Э.Н. . .	376	Храмов А.П.	546		
Раевски И.П.	208	Суродин А.С.	504	Храмцов Я.В.	723		
Расковалов А.А. . . .	555, 609, 612, 615, 844	Суслов Е.А.	540	Хромушин И.В. . . .	798		
Рахманова О.Р. . . .	617	Сучугов А.В.	454	Хрустов А.В.	802		
Редькин А.А.	621	Т		Ц			
Ремизов М.Б.	633	Таланкина А.Ю. . . .	284	Цагова Д.М.	487		
Решетова Е.Н.	628	Тарасова Н.А.	80	Цветков Д.С.	661		
Рогожкина Д.Е. . . .	127	Тартаковский И.И. .	55	Циакарас П.	215, 220		
		Тарутин А.П.	711				
		Тимофеева Е.А. . . .	715				

Оглавление

ELECTROCHEMICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF ACTINIDES AND LANTHANIDES IN HIGH TEMPERATURE MOLTEN SALTS <i>S.-E. Bae, T.-H. Park, S. Choi, J.-Y. Kim, Y.-H. Cho, J.-W. Yeon</i>	6
PROTONIC TRANSPORT IN SELF-ORGANIZED NANOSTRUCTURED HYDROXIDE EUTECTICS AT 250-400 K <i>Yu.M. Baikov, V.M. Egorov, E.I. Nikulin</i>	8
VARIOUS TYPES OF HYDROGEN SPECIES STATE IN OXIDES FROM PHYSICAL, CHEMICAL OR JOINT VIEW POINTS: NORMAL OR EXOTIC <i>Yu.M. Baikov</i>	12
INFLUENCE OF THE ADDITIVES ON HYDROGENATION DURING GALVANIC ZINC COATING FROM ALKALINE BATH <i>A.A. Chernyshev, V.G. Ilkin, A.B. Darintseva, A.E. Novikov</i>	16
SYNTHESIS OF TANTAL POWDERS BY SECONDARY REDUCTION IN KCL-NACL MELTS <i>A.A. Chernyshev, A.V. Isakov, Y.P. Zaikov</i>	20
EFFECT OF PARAMETERS OF PULSE POTENTIAL MODE ON CONCENTRATION CHANGES IN VOLUME OF LOOSE DEPOSIT AND ITS PROPERTIES <i>V.S. Nikitin, T.N. Ostanina, V.M. Rudoj</i>	24
CRYSTALLINE HYDRATES OF POTASSIUM HYDROXIDE AS NEW ADVANCED PROTONIC CONDUCTORS FOR 250 – 420 K <i>E.I. Nikulin, Yu.M. Baikov</i>	28
INTERMEDIATE TEMPERATURE PROTON CONDUCTORS BASED ON CESIUM DIHYDROPHOSPHATE <i>V.G. Ponomareva</i>	32
PROTON CONDUCTIVITY AND STRUCTURAL PROPERTIES OF $\text{CSH}_2\text{PO}_4 - \text{BA}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ <i>V.G. Ponomareva, I.N. Bagryantseva</i>	35
STRUCTURAL RELAXATION IN THE ACTIVATED MOLTEN CHLORIDE ELECTROLYTES OF POLYVALENT METALS <i>O.M. Shabanov, S.I. Suleymanov, L.A. Kazieva, F.O. Ismailova</i>	38
LOW TEMPERATURE CATALYTIC STEAM CONVERSION OF LIGHT HYDROCARBONS INTO METHANE-RICH GAS MIXTURES FOR POWER PLANT FEEDING APPLICATIONS <i>P.V. Snytnikov, S.I. Uskov, D.I. Potemkin, V.D. Belyaev, V.A. Kirillov, V.A. Sobyenin</i>	42
NONARRHENIUS BEHAVIOR OF CERTAIN SOLID PROTONIC CONDUCTORS AT 200–420 K: COMPOUNDS OF ACIDIC SALT, HYDRATES OF POTASSIUM HYDROXIDE, INDIVIDUAL ALKALI <i>H. Takahashi, Yu.M. Baikov, E.I. Nikulin</i>	45

DENSITY OF ELECTROCATALYTIC CENTERS ON ELECTRODES WITH NiO, CO_3O_4 AND NiCO_2O_4 COATINGS <i>A.A. Trofimov, V.M. Rudoj, T.S. Kuloshvili, D.Y. Frolova</i>	49
SB/PB AND BI/PB SEPARATION COEFFICIENTS IN THE EQUIMOLAR POTASSIUM AND LEAD CHLORIDE MELT <i>A.S. Kholkina, P.A. Arkhipov, Yu.P. Zaykov</i>	52
IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕГО ИНТЕРФЕЙСА АНОД-ЭЛЕКТРОЛИТ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА: ЭФФЕКТ ТОКОВОЙ НАГРУЗКИ <i>Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, И.И. Тартаковский, Ф.М. Цыбров, С.И. Бредихин</i>	55
ПОЛУЧЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ ВОЛЬФРАМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ <i>М.Н. Адамокова, Х.Б. Куишхов, Р.М. Мамхегова, М.А. Шогенова</i>	58
ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ ДЛЯ АНОДОВ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>О.А. Александрова, С.В. Добрыднев</i>	61
ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ $\text{LiNO}_3 - \text{LiClO}_4$, $\text{NaNO}_3 - \text{NaClO}_4$, $\text{KNO}_3 - \text{KClO}_4$ <i>А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</i>	64
ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$ <i>А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</i>	68
ВНУТРИОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ СИСТЕМ $\text{NaNO}_3 - \text{NaNO}_2$, $\text{KNO}_3 - \text{KNO}_2$ <i>А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов, М.Г. Какагасанов, З.А. Алиев</i>	72
НЕРАВНОЦЕННОСТЬ АДСОРБЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В КИНЕТИКЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА С ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ <i>М.В. Ананьев</i>	76
ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ПРОТОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ФАЗАХ СО СТРУКТУРНЫМ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕМ КИСЛОРОДНОЙ ПОДРЕШЕТКИ <i>И.А. Анимица, Н.А. Тарасова, К.Г. Белова</i>	80
ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЕСДЕНА-ПОППЕРА $\text{BaLa}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{InO}_{3.95}$ И $\text{BaSr}_{0.2}\text{Nd}_{0.9}\text{In}_{0.9}\text{O}_{3.9}$ <i>И.Е. Анимица, Д.В. Корона, Г.С. Партин</i>	84
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МИКРОМОНТАЖНЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ <i>И.В. Антихович, А.А. Черник</i>	86

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА <i>Е.П. Антонова, А.С. Фарленков, Е.С. Тропин, А.В. Ходимчук, Н.М. Поротникова, В.А. Еремин, А.Ю. Строева, А.В. Кузьмин, М.В. Ананьев</i>	90
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БОРИДОВ ХРОМА В ГАЛОГЕНИДНО-ОКСИДНЫХ РАСПЛАВАХ <i>О.Б. Ашинова, Х.Б. Куишов, М.Н. Адамокова, Р.Х. Карацуква</i>	94
МОДЕЛЬНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: ПОВЕДЕНИЕ ПРОТОНА И ИСТОРИЯ ФЕНОМЕНОЛОГИИ <i>Ю.М. Байков</i>	98
ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС И ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА ВАСЕОЗ <i>В.Б. Балакирева, В.П. Горелов</i>	102
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $CaV_{1-x}MO_xO_{3-\Delta}$ <i>С.А. Беляков, С.Н. Шкерин, М.В. Кузнецов, Д.Г. Келлерман</i>	106
ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДПРОВОДЯЩИХ ИОННЫХ СОЛЕЙ <i>Т.А. Блинова, М.А. Пентин, Л.А. Калинина, Е.В. Кошелева, Ю.Н. Ушакова</i>	108
КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ БАТАРЕЙ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>С.И. Бредихин, Д.А. Агарков, И.Н. Бурмистров, Н.В. Деменева, Ю.С. Федотов, Д.В. Матвеев, В.В. Хартон</i>	112
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЁРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ИТТРИЯ СОСТАВА $yFe_{1-x}CO_xO_3$ <i>А.В. Брюзгина, А.А. Ёлохова, А.С. Урусова, В.А. Черепанов</i>	114
СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНА $IN(III)$ В КЛАСТЕРАХ $(INCL_3)_N$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ <i>В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Куишов</i>	117
СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНА $IN(III)$ В КЛАСТЕРАХ $(INCL_3)_N$ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ <i>В.Ю. Бузько, Г.Ю. Чуйко, Х.Б. Куишов</i>	119
РЕЛАКСАЦИЯ ПРОТОНОВ В ДИСПЕРСНОЙ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ <i>В.А. Бурмистров, Ф.А. Ярошенко</i>	121
МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНЫЙ БЛОК ТОТЭ ЭЛЕКТРОЛИТ-ПОДДЕРЖИВАЮЩЕЙ КОНСТРУКЦИИ <i>И.Н. Бурмистров, Д.А. Агарков, Д.В. Яловенко, С.И. Бредихин</i>	124
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ ИЗ ХРОМАТОВ И ЙОДИДОВ КАЛИЯ И РУБИДИЯ <i>А.В. Бурчаков, Д.Е. Рогожкина, И.А. Николаева</i>	127

СИНТЕЗ СПЛАВА-ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ-ПРАЗЕОДИМ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ $NaCl-KCl-PrCl_3$ <i>А.Н. Бушуев, О.В. Елькин, И.В. Толстобров, Д.А. Кондратьев, Д.А. Козулин</i>	130
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $ND-ME-FE-O$ ($ME=SR, CA$) <i>А.Е. Вахромеева</i>	134
ВЛИЯНИЕ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ $Nb(V)/Nb(IV)$ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНОМ РАСПЛАВЕ <i>Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов</i>	138
ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ И ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ АТМОСФЕР НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ $La_{1-x}Sr_xCO_{3-x/2}$ <i>М.И. Власов, М.В. Ананьев, А.С. Фарленков</i>	142
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМАХ $LN - ME - M - O$ ($LN = PR, GD, SM, ME = BA, SR, M = FE, CO$) <i>Н.Е. Волкова, А.Э. Макарова, Д.У. Халмирзаева, Л.Я. Гаврилова</i>	145
КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТХИТ <i>О.В. Волкова, В.В. Захаров</i>	148
КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ БАРИЯ В ЖИДКОМ СВИНЦЕ И ГАЛЛИИ <i>А.В. Волкович, В.И. Журавлёв, Ю.Н. Жиркова, И.М. Коновалов</i>	151
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДЕФЕКТНОГО СИЛИЦЕНА НА СЕРЕБРЯНОЙ ПОДЛОЖКЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО С ИОНОМ ЛИТИЯ <i>А.С. Воробьев, А.Е. Галашев</i>	156
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ $VAZRO_3$ <i>В.А. Воротников, Ю.В. Новикова, А.Ю. Строева, А.С. Фарленков, А.В. Кузьмин</i>	161
ТРАНСПОРТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В МОНОФАЗНЫХ И КОМПОЗИТНЫХ ОБЪЕКТАХ НА ОСНОВЕ $ME^{Z+}_{2/Z}\{WO_4\}$ ($Z_{ME} \geq 2$) <i>Е.Л. Востротина, Д.А. Лопатин, Д.Д. Отческих, А.Ф. Гусева, Н.Н. Пестерева</i>	165
ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ОДНО- И ДВУЗАМЕЩЕННЫХ ФОСФАТОВ РУБИДИЯ <i>А.А. Гайдамака, И.Н. Багрянцева, В.Г. Пономарёва</i>	168
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА ПРОЦЕСС ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ НИКЕЛЯ <i>И.И. Галиева, Т.Н. Останина, Н.И. Останин, Е.А. Долматова, М.И. Деменева</i>	171
РАСЧЕТ ЛИКВИДУСА СИСТЕМЫ $NAF-RAF_2$ ИЗОКОНЦЕНТРАЦИОННЫМ МЕТОДОМ ПО ДАННЫМ РЯДА $NAF-MEF_2$ ($ME - CA, SR, BA$) <i>И.К. Гаркушин, А.В. Бурчаков, У.А. Емельянова</i>	175

ДЕФАЗИРОВКИ КОЛЕБАНИЙ ТИОЦИОНАТ ИОНА В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-KSCN	
<i>М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, Н.С. Шабанов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров</i>	179
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $(PR_{1-x}LA_x)_2SR_yNI_{1-z}CU_zO_4$	
<i>В.К. Гильдерман, Б.Д. Антонов</i>	183
ЭМПИРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В СВИНЦЕ	
<i>О.А. Голосов, В.Н. Николкин, Е.А. Бахтина, С.С. Хвостов</i>	185
ПОЛИМОРФИЗМ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $ZRO_2-Y_2O_3$	
<i>В.П. Горелов</i>	190
ОКСИДНЫЕ КАТОДЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ АПАТИТА $LA_{10}SI_6O_{27}$	
<i>М.Ю. Горшков, Н.М. Богданович, Е.П. Антонова, Д.И. Бронин</i>	194
МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
<i>И.Г. Григоров, А.А. Понкратов, Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников, Д.П. Степанова</i>	197
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА С ДОБАВКОЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА	
<i>С.Д. Гриценко, В.О. Данилова, М.М. Бурашников</i>	201
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА ДИФФУЗИОННЫХ ЗАДАЧ С ПОДВИЖНОЙ ФАЗОВОЙ ГРАНИЦЕЙ	
<i>А.В. Гунцов, Н.М. Хлынова</i>	205
СИНТЕЗ ПЕРОВСКИТА Pb_2InNbO_6 ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ И ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЕЧЕННЫХ ПРЕКУРСОРОВ	
<i>А.А. Гусев, И.П. Раевски, В.П. Исупов, Р.А. Савко</i>	208
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ИОННАЯ СОЛЬ – КЛИНОПТИЛОЛИТ	
<i>О.Н. Дабижа, Т.П. Патеев</i>	212
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН В РЕЖИМЕ РАБОТЫ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	
<i>Н.А. Данилов, Ю.Г. Лягаева, Г.К. Вдовин, Д.А. Медведев, А.К. Демин, П. Циакарас</i>	215
ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ УСТРОЙСТВ НА ТВЕРДОКСИДНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ	
<i>А.К. Демин, Е.В. Горбова, Д.А. Медведев, П. Циакарас</i>	220
ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ТРИФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ FLINAK	
<i>В.Н. Докутович, И.В. Корзун, В.А. Кочедыков, В.А. Хохлов</i>	223

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОРОШКОВ И ПОКРЫТИЙ КАРБИДА КРЕМНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ	
<i>В.С. Долматов, С.В. Дрогобужская, А.И. Новиков, О.А. Залкин, Г.И. Кадырова, В.Я. Кузнецов, С.А. Кузнецов</i>	227
ВЫБОР СОСТАВА КАТОДА АЛЮМИНИЙ-ИОННОГО ИСТОЧНИКА ТОКА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА	
<i>К.В. Дружинин, Е.И. Павленина</i>	231
СОЗДАНИЕ РОТОРА КРИОГЕННОГО ГИРОСКОПА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИОБИЯ ИЗ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ	
<i>А.Р. Дубровский, М.А. Окунев, Е.А. Махаев, О.В. Макарова, С.А. Кузнецов</i>	234
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛЕНОК ТВЕРДОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИМПЕДАНСНЫМ МЕТОДОМ	
<i>Л.А. Дунюшкина</i>	237
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА МОРФОЛОГИЮ ФОРМИРУЕМОГО НАНОПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
<i>Ю.А. Егорова, И.М. Жарский, М.В. Ананьев, Т.Н. Останина, А.А. Черник</i>	240
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДОГО РАСТВОРА $YBaCo_xFe_{1-x}CuO_{5+\delta}$	
<i>А.А. Ёлохова, А.В. Брюзгина, А.С. Урусова, В.А. Черепанов</i>	243
СИНТЕЗ, АТТЕСТАЦИЯ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ	
<i>В.А. Елишина, Л.А. Елишина</i>	246
СИНТЕЗ МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ	
<i>Л.А. Елишина, В.А. Эльтерман, Н.Г. Молчанова, А.А. Панкратов</i>	251
МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ 2D И 3D УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТРИЦАХ	
<i>Л.А. Елишина, Р.В. Мурадымов, В.А. Елишина, Э.Г. Вовкотруб</i>	254
ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ	
<i>Н.В. Еремина, В.П. Исупов, Н.В. Булина, И.А. Бородулина</i>	258
СИНТЕЗ ПЕНТААЛЮМИНАТА ЛИТИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
<i>Н.В. Еремина, В.П. Исупов, И.А. Бородулина</i>	262
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$	
<i>С.И. Жук, А.В. Исаков, О.В. Грищенко, В.А. Исаев, Ю.П. Зайков</i>	266
ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ	
<i>В.И. Журавлёв, А.В. Волкович, Ю.Н. Жиркова, К.Г. Мушкарин</i>	268

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА $PuPd_3$ И ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В СОЛЕВОЙ ЭВТЕКТИКЕ $ZnCl_2 - 2KCl$ <i>С.В. Заварзин, А.В. Ананьев, М.Ю. Каленова, И.В. Кузнецов</i>	273
ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛСТОСЛОЙНЫХ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ZrO_2 <i>И.Ф. Закиров, Н.В. Жиренкина, Н.В. Обабков, Л.С. Паиков, А.В. Шак, Д.В. Юрин</i>	276
РАСЧЕТ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА $Pb_3O_2X_2$ ($X = Cl, Br, I$) <i>Д.О. Закирьянов, В.А. Чернышев,</i>	278
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ А- И Г- МОДИФИКАЦИЙ Al_2O_3 В КАРБОНАТНОМ И КАРБОНАТНО-ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВАХ <i>И.Д. Закирьянова, И.В. Корзун, В.А. Хохлов, В.Н. Докутович, Е.В. Николаева, Б.Д. Антонов.</i>	281
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ $NdOCl$ В МАТРИЦЕ БРОМИДА КАЛИЯ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ <i>И.Д. Закирьянова, А.Ю. Таланкина, В.Н. Докутович, В.А. Кочедыков</i>	284
РАМАН-СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОКСИДНО-СОЛЕВОГО РАСПЛАВА $CaCl_2 - PbCl_2 - PbO$ <i>И.Д. Закирьянова.</i>	286
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ И ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ В ДУХСЛОЙНЫЙ СИЛИЦЕН <i>К.А. Иваничкина, А.Е. Галашев</i>	288
ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА IR-RE-IR МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ <i>А.В. Исаков, В.В. Каширцев, А.П. Аписаров, А.О. Никитина, Ю.П. Зайков, В.Н. Бутрим, А.Н. Тимофеев</i>	292
МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ <i>В.П. Исупов, Н.В. Еремина, И.А. Бородулина, Н.В. Булина</i>	297
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЦИРКОНАТА ЛИТИЯ <i>А.В. Калашинова, Г.Ш. Шехтман, С.В. Плаксин, Т.Г. Остапова, В.А. Загайнов.</i>	302
ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ КАТОДОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК TOTЭ <i>Е.Г. Калинина, Н.М. Богданович, Д.И. Бронин, Е.Ю. Пикалова, А.А. Панкратов</i>	306
ФОРМИРОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ЦЕРИЕВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА TOTЭ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ <i>Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова, А.А. Кольчугин, И.В. Николаенко, Н.В. Тюпа, А.М. Бакасова</i>	309

ЭЛЕКТОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ <i>Р.Х. Карацуклова, Х.Б. Куишов, М.Н. Адамокова, О.Б. Ашинова</i>	311
АЛИТИРОВАНИЕ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ <i>К.Р. Каримов, Я.Б. Чернов, Е.С. Филатов</i>	314
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ V_2O_5 С РАСПЛАВАМИ $KF-AlF_3$ И $KF-NaF-AlF_3$ <i>А.А. Катаев, О.Ю. Ткачева, И.Д. Закирьянова, А.П. Аписаров, Ю.П. Зайков</i>	318
СЕЛЕКТИВНОЕ РАСТВОРЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА В РАСПЛАВЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>Н.А. Казаковцева, Е.В. Никитина, Н.К. Ткачев, Э.А. Карфидов</i>	320
ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ АЛЮМИНИЯ <i>Л.А. Казиева</i>	323
ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ АДсорбции ХЛОРИД-ИОНА НА МЕДИ <i>Е.В. Кириллова</i>	326
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С ВОДНЫМ И ОРГАНИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ <i>Е.А. Киселева, С.А. Кочанова, Е.И. Школьников</i>	328
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ВАНАДИЕВОСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ <i>Л.Ю. Коваленко, В.А. Бурмистров, И.Н. Ковалев</i>	331
РАСТВОРИМОСТЬ Li_2O В РАСПЛАВЕ $LiCl-KCl$ <i>В.А. Ковров, А.Р. Муллабаев, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков</i>	335
АКТИВАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКИ $Se_2Te_4O_{11}$ НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В КОНТАКТЕ С ЭЛЕКТРОЛИТОМ $ZrO_2 + 10 \text{ МОЛ.} \% Y_2O_3$ <i>А.И. Коврова, В.П. Горелов.</i>	338
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСПЛАВА НА РОСТ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА ПРИ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТА КАЛИЯ <i>В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко, Т.Ю. Прохорова</i>	343
О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА ЭЛЕКТРОННО-ОПОСРЕДОВАННОЙ РЕАКЦИЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ВОССТАНОВИТЕЛЯ КАЛЬЦИЯ <i>В.Н. Колосов, В.М. Орлов, М.Н. Мирошниченко.</i>	347
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПО ПИКУ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЯ ВИСМУТА ИЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ С ПАЛЛАДИЕМ <i>Н.А. Колпакова, Ж.К. Сабитова</i>	351

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ПЕРОВСКИТОВ В КОНТАКТЕ С ТВЕРДЫМИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ <i>А.А. Кольчугин, Е.Ю. Пикалова, Ю.Г. Лягаева, Н.М. Богданович, М.С. Королева</i>	354
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СИСТЕМЫ CO-ER В ГАЛОГЕНИДНОМ РАСПЛАВЕ <i>Д.А. Кондратьев, И.В. Толстобров, А.Н. Бушуев, О.В. Елькин</i>	358
ТЕХНОЛОГИЯ КАРБОНАТНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ДЛЯ ЗАХВАТА CO₂ В СИСТЕМАХ РЕГЕНЕРАЦИИ ВОЗДУХА <i>М.А. Конопелько, М.А. Звёздкин, И.В. Звёздкина, Н.Н. Баталов</i>	361
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-МЕДЬ-, МАГНИЙ-НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ НИОБАТОВ ВИСМУТА <i>М.С. Королева, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, Е.И. Истомина</i>	363
СИНТЕЗ ЛИГАТУРЫ АЛЮМИНИЙ-ЭРБИЙ ИЗ ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ <i>Я.И. Косов, В.Ю. Бажин</i>	366
НИКЕЛЬ-КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ С ПРОТОННЫМ ПЛЁНОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ LA_{1-x}SR_xSCO_{3-Δ} <i>А.С. Косых, А.Ю. Строева, М.В. Ананьев, А.С. Фарленков, Н.М. Богданович, А.В. Кузьмин</i>	369
ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ <i>Н.А. Кочетова, И.В. Алябьева, Е.С. Матвеев, И.Е. Анимца</i>	372
ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СИСТЕМУ ОКСИДНЫЙ РАСПЛАВ – ГАЗОВАЯ ФАЗА <i>С.А. Красиков, Б. Т. Утелбаев, Э.Н. Сулейменов</i>	376
СМЕШАННАЯ ЭЛЕКТРОННО-ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ТИТАНАТАХ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА, ДОПИРОВАННЫХ SC, IN, MG, ZN <i>А.Г. Краснов, И.В. Пийр, Н.А. Секушин, М.М. Пискайкина</i>	380
АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ МЕТОДА ГРАНИЧНЫХ ОРБИТАЛЕЙ <i>В.Г. Кременецкий, С.А. Кузнецов</i>	382
МЕХАНИЗМ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС-ПАРЫ TI(IV)/TI(III): ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ <i>В.Г. Кременецкий, Д.А. Ветрова, С.А. Кузнецов</i>	386
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ UO₂ – ThO₂ – ZrO₂ В СОЛЕВОМ РАСПЛАВЕ <i>В.Е. Кротов</i>	388

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУНО-ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА (1-X)KNO₃-XAL₂O₃ <i>З.Ю. Кубатаев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, М.Г. Какагасанов</i>	391
ОГРАНИЧЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ УПРУГИХ ЧАСТИЦ В САМОСОГЛАСОВАННОМ ПОЛЕ – МОДЕЛЬ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА <i>Н.А. Кудряшова</i>	395
ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ОКСИДЫ: РОЛЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ИНТЕРФЕЙСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСЕ <i>А.В. Кузьмин, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, А.Ю. Строева</i>	399
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ <i>С.А. Кузнецов</i>	401
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ И ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ <i>С.А. Кузнецов</i>	404
СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЛЁНОЧНОГО ПРОТОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА CAZR_{0,9}Y_{0,1}O_{3-Δ} НА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДАХ <i>В.М. Куимов, А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина</i>	407
СКОРОСТЬ ЗВУКА, ПЛОТНОСТЬ И СЖИМАЕМОСТЬ РАСПЛАВОВ LiCl-AGBr В ОБЛАСТИ РАССЛАИВАНИЯ <i>Н.П. Кулик, В.П. Степанов</i>	409
ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И НЕОДИМА В РАСПЛАВЛЕННОЙ СИСТЕМЕ U-ND (GA-12 МАС.% AL)/3LiCl-2KCl <i>В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, С.И. Кумков</i>	413
ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ЛИТИЙПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ LI_{3x}LA_{2/3-x}TiO₃ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СПЕКАНИЯ <i>Г.Б. Кунишина, В.Я. Кузнецов, В.И. Иваненко</i>	417
УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА LI_{1+x}ALXTi(GE)_{2-x}(PO₄)₃ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ <i>Г.Б. Кунишина, И.В. Бочарова</i>	420
ПОДБОР ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИЗНОЙ ВАННЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ГОЛЬМИЯ С МЕТАЛЛАМИ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА <i>Х.Б. Кушхов, Р.А. Карданова, И.А. Борукаева</i>	422
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКИХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ <i>М.В. Лантев, С.И. Жук, А.В. Исаков, Л.М. Минченко, В.Я. Шур, Ю.П. Зайков</i>	426

ПОКАЗАТЕЛЬ КОМПЛЕКСУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ	
<i>В.А. Лебедев</i>	428
СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБАТА ЛАНТАНА	
<i>А.А. Левина, Н.О. Богдан, С.А. Петрова, Буянова Е.С.</i>	430
ВЛИЯНИЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ИОНОВ МАРГАНЦА НА ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ И ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА КАЛЬЦИЯ	
<i>И.А. Леонидов, Е.И. Константинова, М.В. Патракеев, В.Л. Кожевников.</i>	433
ИОННЫЙ И ЭЛЕКТРОННЫЙ ПЕРЕНОС В ГРАНАТАХ $Ca_{2.5-x}Na_{2x}M_2V_3O_{12}$ (M = MG, ZN)	
<i>О.Н. Леонидова, М.В. Патракеев, И.А. Леонидов</i>	436
ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $SM_{2-x}CA_xW_3O_{12-0.5x}$ (X=0, 0.02, 0.06)	
<i>Д.А. Лопатин, Е.Л. Востротина, Д.Д. Отческих, Н.Н. Пестерева, А.Ф. Гусева</i>	438
ВЛИЯНИЕ СОДОПИРОВАНИЯ Y И YB НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЦЕРАТО-ЦИРКОНАТА БАРИЯ	
<i>Ю.Г. Лягаева, А.В. Касьянова, Г.К. Вдовин, Б.Д. Антонов, Д.А. Медведев, А.К. Демин.</i>	441
ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	
<i>Н.А. Макаревич</i>	446
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ $V_2O_5 - K_2O$	
<i>Н.А. Макаревич</i>	450
СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК Li_2CrO_4-KI-RbI	
<i>Г.М. Малышев, А.В. Бурчаков, А.В. Сучугов</i>	454
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ Li_2O-TiO₂ МЕТОДОМ ЭДС С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	
<i>А.Н. Мамедов, Г.М. Самедзаде, А.М. Гасымова.</i>	458
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF-NaI-CSi ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, Na, CSi, F, I	
<i>А.А. Манякова, Е.М. Егорова, И.К. Гаркушин</i>	460
ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРЕ НА ОСНОВЕ МЕТАВАНАДАТА АММОНИЯ	
<i>В.Г. Матыс, Г. Вейсага, В.А. Ашуйко</i>	463
СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗОФОСФАТА ЛИТИЯ И ИХ АТТЕСТАЦИЯ	
<i>А.Р. Махмутов, Б.Н. Слаутин, Е.А. Киселев, В.С. Горшков, С.-С. Yang, Y.-S. Wu, А.Л. Холкин, В.Я. Шур, Д.В. Пелегов</i>	465

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ MA8	
<i>Д.В. Машталяр, С.Л. Синебрюхов, А.С. Гнеденков, И.М. Имшинецкий, С.В. Гнеденков</i>	468
ТВЕРДЫЕ СМЕСИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ	
<i>Б.Т. Мелех, М.Е. Компан, Ю.М. Байков</i>	472
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ PR-GA-AL	
<i>С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, В.А. Иванов, М.Ш. Исмаилов</i>	476
РАСТВОРИМОСТЬ НЕОДИМА В РАСПЛАВАХ ГАЛЛИЙ-ИНДИЙ	
<i>С.Ю. Мельчаков, Л.Ф. Ямщиков, В.А. Волкович, С.А. Масленников, И.И. Добровольский, М.Э. Усольцев, А.В. Щетинский, А.С. Дедюхин, Д.В. Пылаев.</i>	480
СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Ca_5M_4V_6O_{24}$, ГДЕ M – ZN И MG	
<i>А.Н. Мерзлякова, А.С. Толкачева, С.Н. Шкерин</i>	482
РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ДАТЧИКА АКТИВНОСТИ КИСЛОРОДА	
<i>А.Н. Мецгерских, А.В. Кузьмин</i>	484
ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНО-КАРБОНАТНЫЙ РАСПЛАВ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛОШНЫХ ПОКРЫТИЙ ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА И МОЛИБДЕНА	
<i>Ф.Ю. Мирзоева, Х.Б. Куишов, М.Н. Адамокова, Д.М. Цагова</i>	487
ДИНАМИКА РОСТА ДЕНДРИТНОГО ОСАДКА МЕДИ ИЗ СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	
<i>А.Г. Михайлова, А.А. Чернышев, А.Б. Даринцева</i>	490
ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ 2D-НАНОМАТЕРИАЛЫ СОСТАВОВ $XZrO_2 - (1-x)Y_2O_3$, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ	
<i>А.С. Мокрушин, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, В.Г. Севастьянов, Н.Т. Кузнецов</i>	494
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВОГО И АЛЮМИНИЙ-ГРАФИТОВОГО МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ В 3% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ	
<i>Р.В. Мурадымов, Л.А. Елишина</i>	498
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СТЕКЛА НА СВОЙСТВА ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ	
<i>И.А. Мустаева, И.Ф. Закиров, А.Д. Никулин, Н.В. Обабков</i>	502
ВЛИЯНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ УРАНА	
<i>П.Н. Мушников, А.С. Суродин, Е.В. Яковлева</i>	504

ХИМИЯ ТОРИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВА БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ТОРИЯ <i>В.С. Наумов</i>	507
ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВОВ МЕДИ В РАСПЛАВАХ КАРБОНАТОВ <i>Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева, Е.С. Филатов, М.А. Майков</i>	511
КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИХЛОРИДЫ НЕОДИМА, ЦЕРИЯ, УРАНА <i>Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева, Е.С. Филатов, М.А. Майков</i>	513
КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ И СУСПЕНЗИЙ $KF-ALF_3-AL_2O_3$ <i>А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i>	515
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СУСПЕНЗИЙ $Al-AL_2O_3$ В КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВАХ <i>Е.В. Николаева, А.Л. Бове, И.Д. Закирьянова</i>	519
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $CaCl_2-MgCl_2-VO$ <i>Е.В. Николаева, А.Л. Бове, И.В. Корзун</i>	521
ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА-ЛИТИЯ <i>С.А. Новикова, Д.Ю. Грызлов, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, И.А. Стенина</i>	523
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАНЫ NAFION C ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ БЕЗВОДНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМ <i>С.А. Новикова, Д.Ю. Воропаева, А.Б. Ярославцев</i>	526
ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК YSZ ЭЛЕКТРОЛИТА МЕТОДОМ ОКУНАНИЯ ИЗ СУСПЕНЗИЙ <i>Ю.В. Новикова, И.С. Пузырев, А.В. Кузьмин</i>	529
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ $Dy(III)$ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ $3LiCl-2KCl$ <i>А.В. Новоселова, В.В. Смоленский, А.Л. Бове, Т.А. Сорокина</i>	532
РОЛЬ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В ДЕГРАДАЦИИ НИКЕЛЬ-КЕРМЕТНЫХ АНОДОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ <i>Д.А. Осинкин</i>	535
ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ СТРОНЦИЯ В $SrFe_{0.75}Mo_{0.25}O_{3-\Delta}$ НА СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТО-МОЛИБДАТА, КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ТОТЭ <i>Д.А. Осинкин, Н.И. Лобачевская, Т.А. Демьяненко, А.В. Ходимчук</i>	538
СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ $Li_xV_2O_5$ ($x=0,1\div 0,3$) <i>М.И. Пантюхина, П.Ю. Шевелин, Е.А. Суслов, Н.Н. Баталов</i>	540

ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СЛОЖНООКСИДНЫХ ФАЗАХ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ $LaMOx$ <i>Г.С. Партин, Н.А. Кочетова, И.Е. Анимица</i>	543
ПРОНИКНОВЕНИЕ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНОГО РАСПЛАВА С УГЛЕРОДНЫМ КАТОДНЫМ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫМ ОГНЕУПОРНЫМ МАТЕРИАЛАМИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ГЛИНОЗЕМА В ЛАБОРАТОРНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРЕ <i>А.С.Першин, Ю.П.Зайков, О.В.Чемезов, Н.И.Шуров, В.П.Батухтин, А.П.Храмов</i>	546
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ЦИРКОНИЕМ В РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ $KF-ALF_3$ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ <i>П.С. Першин, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков</i>	548
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Li_7La_3Zr_2O_{12}-LiPO_3$ <i>С.В. Першина, Е.А. Ильина, Б.Д. Антонов, Э.Г. Вовкотруб</i>	552
СТЕКЛООБРАЗНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $WO_3-P_2O_5$ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ <i>С.В. Першина, А.А. Расковалов</i>	555
СТАТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ <i>К.Г. Пешкина, Н.К. Ткачев</i>	558
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>С.М. Пикалов, Е.Ю. Пикалова, Е.А. Филонова</i>	562
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ДЕФИЦИТНОГО СЛОИСТОГО НИКЕЛАТА НЕОДИМА, ДОПИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ <i>Е.Ю. Пикалова, Н.М. Богданович, С.В. Плаксин</i>	566
СТРУКТУРА, ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СЛОИСТЫХ НИКЕЛАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ДОПИРОВАННЫХ КАЛЬЦИЕМ <i>Е.Ю. Пикалова, Н.М. Богданович, В.А. Садыков, Е.М. Садовская, А.А. Кольчугин, С.М. Пикалов, Е.А. Филонова, Н.Ф. Еремеев</i>	571
ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ПЕРЕД СОЗДАНИЕМ ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ <i>А.С. Письменская, А.А. Черник, В.Д. Кошевар</i>	575
ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА УГЛЕРОДНЫХ СУБСТРАТАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОГО НАСЛАИВАНИЯ <i>М.С. Плеханов, А.С. Конашук, Е.О. Филатова</i>	579
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЕНТАФТОРДИСТАННАТОВ MSn_2F_5 ($M = K, Cs$) <i>А.Б. Подгорбунский, Т.И. Усольева, А.Б. Слободюк, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков</i>	583

ЭЛЕКТРОХИМИЯ РЕДОКС ПАРЫ Nb(V)/Nb(IV) В РАСПЛАВАХ NaCl-KCl-K₂NbF₇ И KCl-K₂NbF₇ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ <i>А.В. Попова, С.А. Кузнецов</i>	588
КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ СО СЛОЖНЫМ ОКСИДОМ НА ОСНОВЕ НИКЕЛИТА ПРАЗЕОДИМА <i>Н.М. Поротникова, М.В. Ананьев, А.В. Ходимчук, С. Сахер, Е.С. Тропин, А.С. Фарленков, Х. Боумейстер, Э.Х. Куррумчин</i>	591
ПРОИЗВОДНЫЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ В СИНТЕЗЕ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ <i>И.С. Пузырев</i>	595
РАЗЛИЧНЫЕ ТИПЫ СВЯЗАННЫХ СОСТОЯНИЙ ИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ИХ РОЛЬ В ГИДРАТАЦИИ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ПЕРОВСКИТОВ АВ_{1-x}R_xO_{3-Δ} <i>Л.П. Путилов, В.И. Цидильковский</i>	599
МОДЕЛИРОВАНИЕ ТОГЭ НА ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ МЕМБРАНЕ: ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ РЕАГЕНТОВ <i>Л.П. Путилов, В.И. Цидильковский, А.К. Демин, Р. Tsiakaras</i>	602
СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ГЕТЕРОФАЗНЫХ СТЕКОЛ К,СА/CH₃COO, LK,CS/ CH₃COO <i>К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев</i>	604
ПОЛНОСТЬЮ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ВАНАДАТ-ВОЛЬФРАМАТНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА <i>А.А. Расковалов, Е.А. Ильина, С.В. Першина, Н.С. Саетова, Г.Б. Кунишина</i>	609
КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛОГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>А.А. Расковалов, А.В. Кузьмин, С.Т. Жаркинова, Н.И. Москаленко, Е.А. Шерстобитова, М.В. Ананьев, М.В. Дяденко</i>	612
МОЛЕКУЛЯРНО ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОННО-ЭЛЕКТРОННОГО РАСПЛАВА CuCl-CuCl₂ <i>А.А. Расковалов, П.Ю. Шевелин</i>	615
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АЛЮМИНИЕВУЮ ПЛЕНКУ НА ЖЕЛЕЗЕ. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ <i>О.Р. Рахманова, А.Е. Галашев</i>	617
ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ КРИОЛИТОВ <i>А.А. Редькин, С.И. Кумков, Ю. П. Зайков</i>	621
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ЦИНКА В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ <i>Т.А. Роздяловская</i>	624

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В РАСПЛАВЕ CaCl₂-KCl С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ CaO <i>Т.А. Роздяловская, Е.Н. Решетова, М.А. Макарова, А.В. Харитонова</i>	628
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД СКАНДИЯ <i>А.В. Руденко, О.Ю. Ткачева, А.А. Катаев, Ю.П. Зайков</i>	631
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СТЕКОЛ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ УТИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ <i>А.В.Руденко, О.Ю.Ткачева, М.Б. Ремизов, П.В. Козлов, Е.А. Беланова, Ю.П. Зайков</i>	633
ПРОВОДИМОСТЬ МЕМБРАН 0.75SR_{0,9}Tl_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-Δ}-0.25Ce_{0,8}(Sm_{0,8}Sr_{0,2})_{0,2}O_{2-Δ} И 0.75SR_{0,9}Pr_{0,1}Tl_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-Δ}-0.25Ce_{0,8}(Sm_{0,8}Sr_{0,2})_{0,2}O_{2-Δ} <i>В.В. Сальников, С.В. Плаксин</i>	635
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН (1-X)SR_{0,9}Pr_{0,1}Tl_{0,5}Fe_{0,5}O_{3-Δ}-XCe_{0,8}(Sm_{0,8}Sr_{0,2})_{0,2}O_{2-Δ} (X=0.5, 0.75) <i>В.В. Сальников, С.В. Плаксин</i>	638
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КРС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕТРАХЛОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ГАФНИЯ С ДИХЛОРИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб</i>	641
О ПРИМЕНЕНИИ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КРС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ <i>А.Б. Салюлев, Э.Г. Вовкотруб</i>	645
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОГО ХЛОРИДА КАДМИЯ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР <i>А.Б. Салюлев, А.М. Потапов</i>	649
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (3LiCl-2KCl) – CdCl₂ <i>А.Б. Салюлев, А.М. Потапов, В.Ю. Шишкин, В.А. Хохлов</i>	653
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ (LiCl – KCl)ЭВТ <i>А.Б. Салюлев, А.М. Потапов, В.Ю. Шишкин, В.А. Хохлов</i>	657
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА NOBaCO₂O_{6-Δ} <i>А.Л. Седнев, Д.С. Цветков, А.Ю. Зуев</i>	661
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В Вl₂Cu_{0,5}Mg_{0,5}Nb₂O₉ СО СТРУКТУРОЙ ПИРОХЛОРА <i>Н.А. Секушин, М.С. Королева</i>	663
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ МЕДИ, ЕЕ ОКСИДОВ И ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ <i>О.Л. Семеринова, С.В. Вакарин, А.В. Косов, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков</i>	667

ПОЛУЧЕНИЕ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ (1-Y)SRMG_{0.25}NI_{0.75}MOO₆-YA, (A=SRMOO₄, NIO)	
<i>Л.С. Скутина, А.И. Вылков, А.К. Демин</i>	670
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	
<i>С.Е. Смирнов, И.А. Пуцылов, С.С. Смирнов, В.П. Чеботарев</i>	674
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО GA-IN СПЛАВА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ЛАНТАНА В СИСТЕМЕ «ЖИДКИЙ МЕТАЛЛ – РАСПЛАВЛЕННАЯ СОЛЬ»	
<i>В.В. Смоленский, А.В. Новоселова, В.А. Волкович, В.Н. Докутович, Я.М. Лукьянова, А.Г. Осипенко</i>	677
МИКРОДУГОВОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ	
<i>А.А. Соболев, К.Б. Бородянский, А.В. Косенко, М.И. Зиниград</i>	681
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ-ИНТЕРКОННЕКТОРАХ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>А.А. Солодянкин, М.В. Ананьев, В.А. Еремин, А.С. Фарленков, А.В. Ходимчук, В.В. Яскельчик, А.А. Черник</i>	684
КОНВЕРСИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА В АНОДНОМ ПРОСТРАНСТВЕ ТРУБЧАТОГО ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	
<i>С.И. Сомов</i>	688
ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ZRO₂-Y₂O₃ КЕРАМИКИ, ИЗГОТОВЛЕННОЙ ИЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УСЛОВИЯХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАЗРЯДА	
<i>С.А. Сосновский, С.А. Гынгазов, В.И. Сачков, Е.В. Обходская</i>	690
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ LI₄Ti₅O₁₂/C И LI₄Ti₅O₁₂/TiO₂	
<i>И.А. Стенина, А.Н. Соболев, А.А. Кузьмина, А.А. Чеканников, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин, А.Б. Ярославцев</i>	695
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСИСТЕМ С ПЛЕНОЧНЫМ ПРОТОННЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ НА ОСНОВЕ LASCO₃	
<i>А.Ю. Строева, А.С. Косых, А.В. Кузьмин</i>	697
КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ CR(III)/CR(II) В РАСПЛАВЕ NaCl-KCl-CrCl₃ С ДОБАВКАМИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>Ю.В. Стулов, Д.А. Макаров, С.А. Кузнецов</i>	700
ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОКСИДНО-УГОЛЬНОГО АНОДА C-SC₂O₃ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СПЛАВОВ AL-SC	
<i>А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков</i>	704

ИЗВЛЕЧЕНИЕ SC И ZR ИЗ ИХ ОКСИДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ	
<i>А.В. Суздальцев, А.А. Филатов, М.Ю. Микрюков, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков</i>	707
СЛОИСТЫЕ КОБАЛЬТИТЫ НА ОСНОВЕ YBaCO₄O_{7+δ}: ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ	
<i>А.П. Тарутин, Н.А. Данилов, Ю.Г. Лягаева, Е.Ю. Пикалова, Д.А. Медведев, М.В. Патракеев, А.К. Демин</i>	711
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ AG⁺-ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ТЕРНАРНЫХ И КВАТЕРНАРНЫХ СЕРУ- И СЕЛЕН-СОДЕРЖАЩИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ	
<i>Е.А. Тимофеева, В.А. Блатов</i>	715
СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ZRO₂-Y₂O₃ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ ДРЕВЕСИНЫ	
<i>С.М. Титова, Н.В. Обабков, И.Ф. Закиров, А.Ф. Закирова, А.В. Шак</i>	718
ЛЕГКОПЛАВКИЕ РАСПЛАВЛЕННЫЕ СМЕСИ НАТРИЕВОГО И КАЛИЕВОГО КРИОЛИТОВ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ	
<i>О.Ю. Ткачева</i>	721
ПОИСК СТРУКТУРНЫХ АНАЛОГОВ МАЙЕНИТА	
<i>А.С. Толкачева, С.Н. Шкерин, Я.В. Храмов</i>	723
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИТТРИЯ ИЗ РАСПЛАВА NaCl-KCl-YCl₃ НА НИКЕЛЕВУЮ ПОДЛОЖКУ	
<i>И.В. Толстобров, О.В. Елькин, А.Н. Бушуев, Д.А. Козулин, Д.А. Кондратьев</i>	727
СВОЙСТВА СОЛЕВОЙ СРЕДЫ ХЛОРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ	
<i>К.И. Трифонов, С.Ф. Катъшев, А.Ф. Никифоров, В.Е. Кротов</i>	731
РАСЧЕТ ТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТНЫХ СИСТЕМ	
<i>Н.Ф. Уваров, Н.Н. Пестерева, И.Е. Анимица</i>	733
ЭФФЕКТ ПСЕВДОЕМКОСТИ: НА ПУТИ ОТ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА К АККУМУЛЯТОРУ	
<i>Н.Ф. Уваров, А.П. Чернышев, Ю.Г. Матейшина, А.С. Улихин</i>	737
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ Г-AL₂O₃ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ [(C₄H₉)₄N]VF₄-AL₂O₃	
<i>А.С. Улихин, Д.В. Дунаев, Н.Ф. Уваров, А.А. Исакова, Ю.Г. Матейшина</i>	741
ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА В АКЦЕПТОРНО-ДОПИРОВАННОМ HFO₂	
<i>М.З. Урицкий, А.В. Кузьмин, А.Н. Мецкерских</i>	745
ПРОЦЕССЫ ИНКОРПОРИРОВАНИЯ ВОДЫ, ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ НА ОСНОВЕ СКАНДАТА ЛАНТАНА	
<i>А.С. Фарленков, М.В. Ананьев, Н.М. Поротникова, А.В. Кузьмин, Э.Х. Курумчин</i>	747

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ЛИГАТУР AL-ZR ИЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ <i>А.А. Филатов, Н.Г. Молчанова, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков.</i>	751
ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА $SR_2Ni_{0.7}Mg_{0.3}MOO_6$ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНОДОВ ТОГЭ <i>Е.А. Филонова, А.А. Мельникова</i>	755
ПОЛИМОРФИЗМ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ДВУОКСИДИ ЦИРКОНИЯ В ОБЛАСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ <i>Л.Н. Фомина, Н.Г. Молчанова, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, С.В. Першина, Е.Д. Плетнева.</i>	759
ПРОТОННЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ $LaVO_4$: ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ЛАНТАНА НА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ <i>Л.Р. Хакимова, Ю.Г. Лягаева, А.С. Фарленков, Г.К. Вдовин, А.А. Мурашкина, Д.А. Медведев, А.К. Демин</i>	763
ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\lambda}$ НА КОМПОЗИТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ $Ni-CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\lambda}$ <i>А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов</i>	766
ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ $CaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\lambda}$ <i>А.Ш. Халиуллина, Л.А. Дунюшкина, В.М. Куимов, С.А. Беляков</i>	770
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ ВАНАДАТОВ <i>Д.С. Харитонов, И.И. Курило, И.М. Жарский.</i>	774
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ IN SITU МЕТОДАМИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА И ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ <i>А.В. Ходимчук, В.А. Ерёмин, М.В. Ананьев</i>	778
САМООРГАНИЗАЦИЯ, ИОННАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ. К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ АВТОКОМПЛЕКСНОЙ МОДЕЛИ <i>В.А. Хохлов</i>	782
ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СУРЬМЫ И ВИСМУТА В ЭКВИМОЛЯРНОМ РАСПЛАВЕ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И СВИНЦА <i>А.С. Холкина, П.А. Архипов, Н.Г. Молчанова</i>	784
АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ СПЛАВОВ BI-SB-Pb В РАСПЛАВЕ $KCl-PbCl_2$ <i>А.С. Холкина, П.А. Архипов, Ю.Р. Халимуллина, Ю.П. Зайков, Н.Г. Молчанова</i>	787
ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ РЗЭ В НАТРИЕВЫХ РАСПЛАВАХ <i>А.А. Хохряков, А.О. Вершинин, А.С. Пайвин, В.В. Рябов</i>	791

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ ЛЕГКИХ РЗЭ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ <i>А.А. Хохряков, А.О. Вершинин, А.С. Пайвин, В.Ю. Шишкин.</i>	795
ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $BASE_{1-x}RE_xO_{3-x/2}$ (RE=Y, ND, SM, GD) <i>И.В. Хромушин, Т.И. Аксенова, А.В. Кузьмин</i>	798
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР НА ТРУБЧАТЫХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ БЕЗ ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ ПОДАЧИ ОКИСЛИТЕЛЯ <i>А.В. Хрустов, А.К. Демин, А.В. Кузьмин, В.П. Горелов</i>	802
ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ: РОЛЬ ГЛУБОКИХ ЦЕНТРОВ <i>В.И. Цидильковский, Л.П. Путилов</i>	806
ЭЛЕКТРОПОЛИРОВАНИЕ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ <i>А.А. Черник, И.В. Макарова</i>	807
СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ И ГАЛЬВАНО-ТЕРМОДИФФУЗИОННЫМ МЕТОДОМ <i>Я.Б. Чернов, Е.С. Филатов, Н.К. Ткачев, Н.И. Шуруп</i>	810
ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СУВЕНИРНОЙ ПРОДУКЦИИ <i>А.А. Чернышев, А.Е. Новиков, Р.З. Габдуллин.</i>	814
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БРОНЗЫ $Li_6V_5O_{15}$: НОВОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА <i>М.С. Щелканова, Г.Ш. Шехтман, Б.Д. Антонов, М.И. Куликова.</i>	817
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ЛИТИЙ-ВАНАДИЕВОЙ БРОНЗЫ $Li_{1+x}V_3O_8$ НА ЕЁ МИКРОСТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ <i>М.С. Щелканова, Г.Ш. Шехтман, С.В. Плаксин, А.А. Панкратов, Е.В. Заболоцкая, Т.Г. Остапова, В. А. Загайнов.</i>	821
ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ В СИСТЕМЕ $Na_{4-x}Zr_{2-x}Nb_xSi_3O_{12}$ <i>Г.Ш. Шехтман, Б.Д. Антонов</i>	825
ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ $KFeO_2$, ДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ ТИТАНА <i>Г.Ш. Шехтман, Н.В. Проскурнина, В.И. Воронин, В.А. Блатов, Н.А. Кабанова, А.А. Кабанов</i>	829
ПЕРЕРАБОТКА НИТРИДНОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ <i>В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков, А.М. Потапов, В.А. Ковров.</i>	832
НЕСУЩАЯ КЕРАМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КАК ТЕХНИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ <i>С.Н. Шкерин, А.В. Никонов, О.И. Гырдасова, А.С. Литилин.</i>	835

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН И НАПРАВЛЕННОМУ ИЗМЕНЕНИЮ ИХ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ

А.Б. Ярославцев, Д.В. Голубенко, И.А. Стенина837

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ НА ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МФ-4СК И ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Ф.А. Ярошенко, В.А. Бурмистров, Д.М. Галимов840

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Е.А. Ильина, А.А. Расковалов, А.П. Сафронов844

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СТЕКЛА $65Li_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot 27SiO_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА $Li_7La_3Zr_2O_{12}$

Е.А. Ильина, Н.С. Саева, К.В. Дружинин847



TITOVLAB:
SPECIAL POWDERS

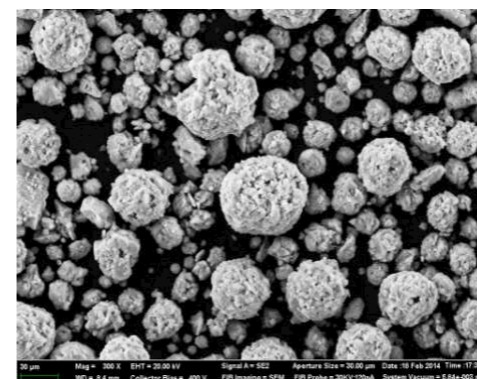
Научно-производственное предприятие ООО "Т:СП" с 1989 года работает в области малотоннажной химии. Целью деятельности предприятия является создание новых материалов (в том числе наноразмерных), разработка технологий производства, а также непрерывное совершенствование технологий с целью улучшения соотношения цена/качество.

ООО «Т:СП» - инжиниринговая компания обладающая компетенциями и опытом решения полного комплекса задач при создании материалов мирового уровня, т.е. полного комплекса **R&D в материаловедении и химической технологии.**

ООО "Т:СП" имеет большой опыт работы с северо-американским, европейским и отечественным рынком оксидных материалов.

Наше предприятие более 25 лет производит порошковые материалы на основе оксида циркония для различных видов термического напыления и является их единственным производителем в России.

Среди наших потребителей - большинство российских предприятий, использующих оксид циркония для нанесения термобарьерных покрытий, катализаторов или керамики.



ООО «Т:СП» имеет все необходимые виды государственной регистрации, а также сертификат соответствия системы менеджмента качества EN ISO 9001 : 2008.

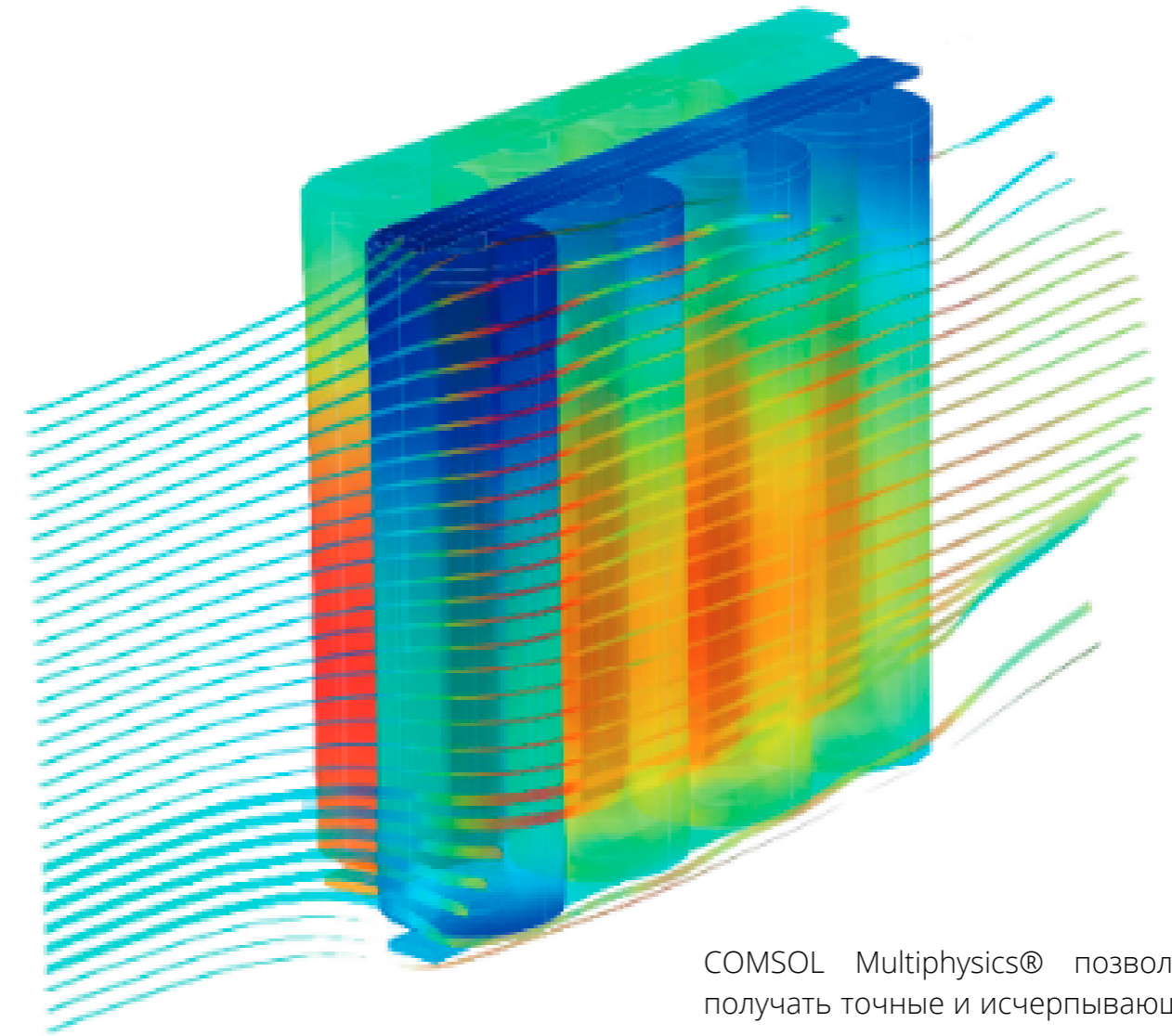
Нашим предприятием были разработаны технологии производства десятков видов различных материалов, в том числе соединений **оксидов редкоземельных металлов**, используемых для **покрытий и каталитических систем.**

Нами накоплен опыт создания и промышленного масштабирования технологий производства различных материалов, обладающих комплексом заранее заданных потребительских свойств, – многофазных, многокомпонентных, различного химического и фазового состава, формы и размеров частиц, удельной поверхности, в том числе термостабильной, заданного размера и объема пор и т.д.



www.titovlab.com

Адрес: 620902, Россия,
г. Екатеринбург, с. Горный Щит,
ул. Зеленая, комплекс зданий 2Д
Телефоны: +7 (343) 266-04-71,
+7 (343) 266-04-74
Email: titovlab@yandex.ru



ВЕРИФИЦИРУЙТЕ И ОПТИМИЗИРУЙТЕ ВАШИ РАЗРАБОТКИ

COMSOL Multiphysics®

Современный мощный инструмент
численного моделирования
электрохимических систем

COMSOL Multiphysics® позволяет получать точные и исчерпывающие данные о моделируемых мультифизических процессах. В пакете реализованы комплексные математические модели химических источников тока, электрохимических методов анализа, процессов коррозии, электроосаждения, для решения которых используются эффективные численные алгоритмы и удобный пользовательский интерфейс.

Воспользуйтесь преимуществами мультифизического моделирования уже сегодня! Получите пробную версию COMSOL Multiphysics® здесь: comsol.ru/contacts

Научное издание

Сборник докладов
первой международной конференции по интеллектоемким технологиям
в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных
и твердых электролитов)

Рекомендовано к изданию ученым советом ИВТЭ УрО РАН и НИСО УрО РАН

Верстка авторская

Отв. за выпуск Д.А. Медведев

Подписано в печать 04.09.2017 г. Формат 100×70 1/16.

Бумага типографская. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 55. Уч.-изд. л. 38,0

Тираж 130 экз. Заказ № 05/09-1

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН)
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20