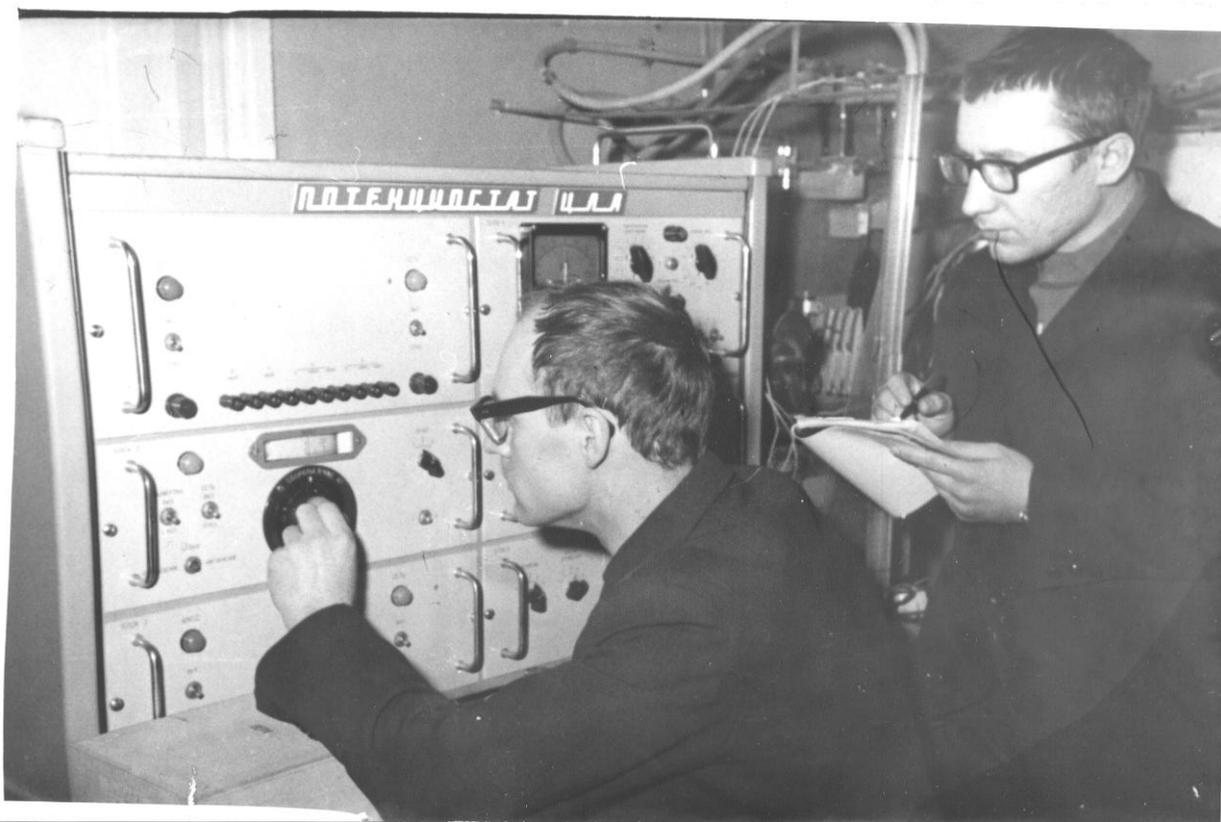


## Лаборатория межфазных явлений

Лаборатория организована 1 июля 1991 года по приказу директора Института академика А.Н. Барабоскина. Однако ее появление на свет было предопределено задолго до этого. В 1965 году заведующий лабораторией электрохимии расплавленных солей профессор М.В.Смирнов поручил двум молодым специалистам, выпускникам химического факультета УрГУ, В.А.Хохлову и В.П.Степанову заняться изучением физико-химических свойств галогенидных расплавов. Он обещал интересную работу, но не сулил больших денег. Сбылось и то, и другое.



В.А.Хохлов, В.П.Степанов (1965 г.)

Михаил Владимирович чётко сформулировал стратегию нового направления исследований – всесторонний охват и системность поиска закономерностей в изменении свойств солевых расплавов в зависимости от фундаментальных характеристик составляющих ионов и под влиянием внешних воздействий. Тогда же была обозначена и ближайшая задача – измерить ряд физико-химических параметров хлоридных расплавов лития, цезия, бария и лантана. С этого четырехугольника начиналась затем практически каждая новая методика.

В.П.Степанов сконцентрировал своё внимание на изучении межфазных явлений. В 1968 г. он защитил диссертацию на соискание учёной степени кандидата наук «Поверхностная активность катионов в бинарных хлоридных расплавах», в которой на примере все тех же четырех солей впервые была проанализирована форма изотерм поверхностного натяжения для бинарных смесей и адсорбционная активность катионов в зависимости от размерных и зарядовых отличий. На протяжении последующих 12 лет эти исследования были распространены на другие бинарные смеси как с общим анионом, так и с общим катионом. Главным результа-

том этого цикла работ стало установление закономерностей адсорбции заряженных частиц на границе ионного расплава с паром. Оказалось, что для смесей галогенидов щелочных металлов (ГЦМ) поверхностная активность компонентов линейно увеличивается по мере роста разности энергий связи между частицами смешиваемых солей. На рис.1 это продемонстрировано для смесей с общими катионами.

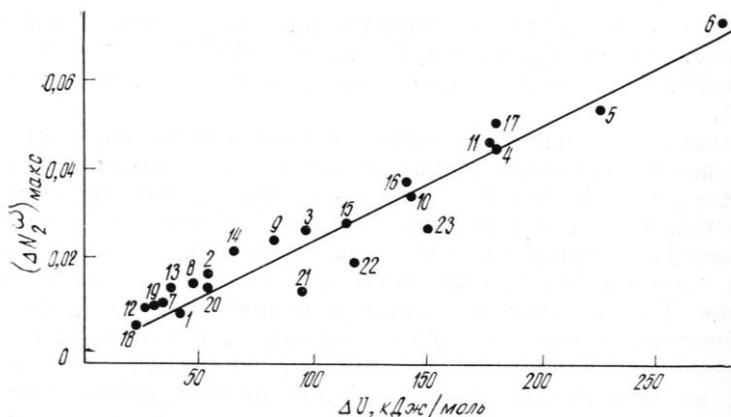


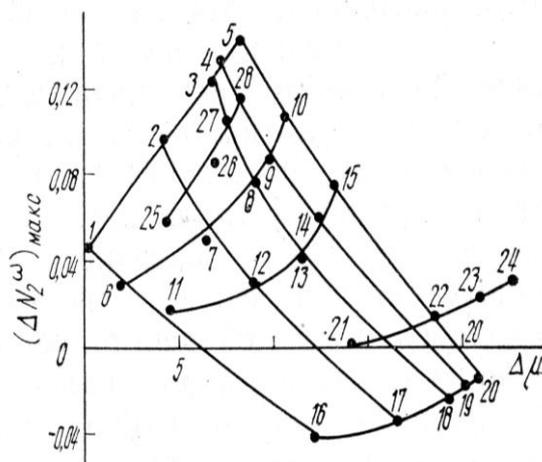
Рис.1 Соотношение между максимальным отличием состава поверхностного слоя от объема бинарных смесей ГЦМ с общими катионами и разностью энергий связи частиц компонентов расплавов в объеме фазы при 1100К.

- 1-LiCl-LiBr; 2-LiBr-LiI; 3-LiCl-LiI; 4-LiF-LiCl; 5-LiCl-LiBr; 6-LiF-LiI; 7-NaCl-NaBr; 8-NaBr-NaI; 9-NaCl-NaI; 10-NaF-NaCl; 11-NaCl-NaBr; 12-KCl-KBr; 13-KBr-KI; 14-KCl-KI; 15-KF-KCl; 16-KF-KBr; 17-KF-KI; 18-CsCl-CsBr; 19-CsI-CsBr; 20-CsCl-CsI; 21-CsCl-CsF; 22-CsF-CsBr; 23-CsF-CsI.

Аномально адсорбируются катионы поливалентных металлов: чем больше их ионный момент, тем меньше «выжимающее» действие (рис.2). В этом проявляется действие ковалентной составляющей энергии связи частиц.

Рис.2.Зависимость максимальной избыточной концентрации галогенидов щелочных ГЦМ в поверхностном слое их смесей с галогенидами поливалентных металлов от разности между ионными потенциалами катионов при 1100К.

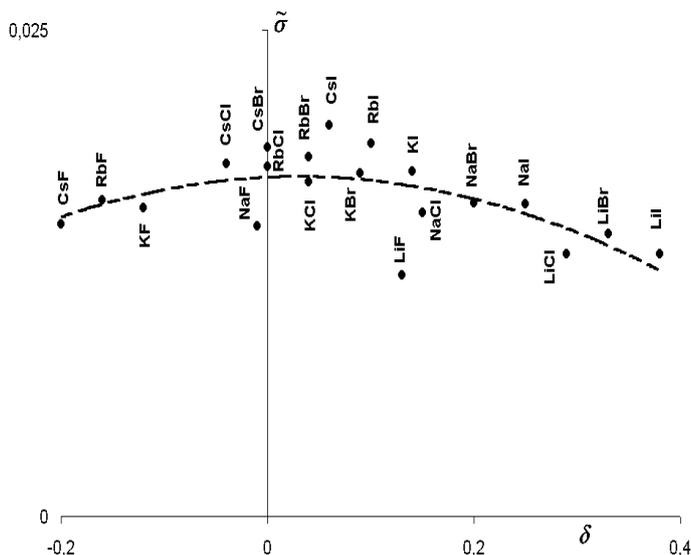
- 1-BaCl<sub>2</sub>-LiCl; 2-BaCl<sub>2</sub>-NaCl; 8-SrCl<sub>2</sub>-KCl; 9-BaCl<sub>2</sub>-LiCl; 5-BaCl<sub>2</sub>-CsCl; 6-SrCl<sub>2</sub>-LiCl; 7-SrCl<sub>2</sub>-NaCl; 3-BaCl<sub>2</sub>-KCl; 4-SrCl<sub>2</sub>-RbCl; 10-SrCl<sub>2</sub>-CsCl; 11-CaCl<sub>2</sub>-LiCl; 12-CaCl<sub>2</sub>-NaCl; 13-CaCl<sub>2</sub>-KCl; 14-CaCl<sub>2</sub>-RbCl; 15-CaCl<sub>2</sub>-CsCl; 16-MgCl<sub>2</sub>-LiCl; 17-MgCl<sub>2</sub>-NaCl; 18-MgCl<sub>2</sub>-KCl; 19-MgCl<sub>2</sub>-RbCl; 20-MgCl<sub>2</sub>-CsCl; 21-LaCl<sub>3</sub>-LiCl; 22-LaCl<sub>3</sub>-NaCl; 24-LaCl<sub>3</sub>-CsCl; 25-BaBr<sub>2</sub>-NaBr; 26-BaBr<sub>2</sub>-KBr; 27-BaBr<sub>2</sub>-RbBr; 28-BaBr<sub>2</sub>-CsBr.



По прошествии нескольких десятилетий Н.К.Ткачѐв дал новую интерпретацию полученным экспериментальным данным. Выбрав в качестве аргумента разность размеров катиона и аниона соли, он установил, что величины поверхностного натяжения жидких ГЦМ укладываются на кривую с максимумом (рис.3). Из этого был сделан вывод о существенной роли пространственного разделения зарядов на межфазной границе в энергии образования поверхности расплав – пар.

Учёт этого вклада, возрастающего по мере роста разности в размерах катиона и аниона соли, является новым моментом в развитии теории поверхностных явлений, развиваемой в лаборатории в настоящее время д.х.н. Н.К.Ткачёвым и его учеником М.А.Кобелевым.

Рис.3. Зависимость приведенной величины поверхностного натяжения ( $\tilde{\sigma} \equiv \frac{\sigma a^3}{e^2} = A - B\delta^2$ ) от параметра относительной размерной разности катиона и аниона соли.



Но тогда, в далеких уже шестидесятых, продолжалось накопление экспериментальных данных. Одновременно с поверхностным натяжением измерялась и плотность солевых расплавов, что было необходимо как для расчёта свойств поверхности, так и для подтверждения связи этих свойств с процессами комплексообразования в солевых смесях. К этой работе на разных этапах привлекались Т.А.Пузанова, С.А.Озорнин, Т.Мукатов, Е.В.Носкевич, В.И.Минченко.

Принципиально важный результат этих исследований состоял в формулировании основных принципов смешения двух жидких галогенидов с общими ионами: а) мольный объём смеси превышает аддитивно рассчитанный, если прочность образующихся комплексов превышает прочность автокомплексов в индивидуальных расплавах, и б) чем сильнее межчастичное взаимодействие, тем значительнее расширение смесей (рис.4).

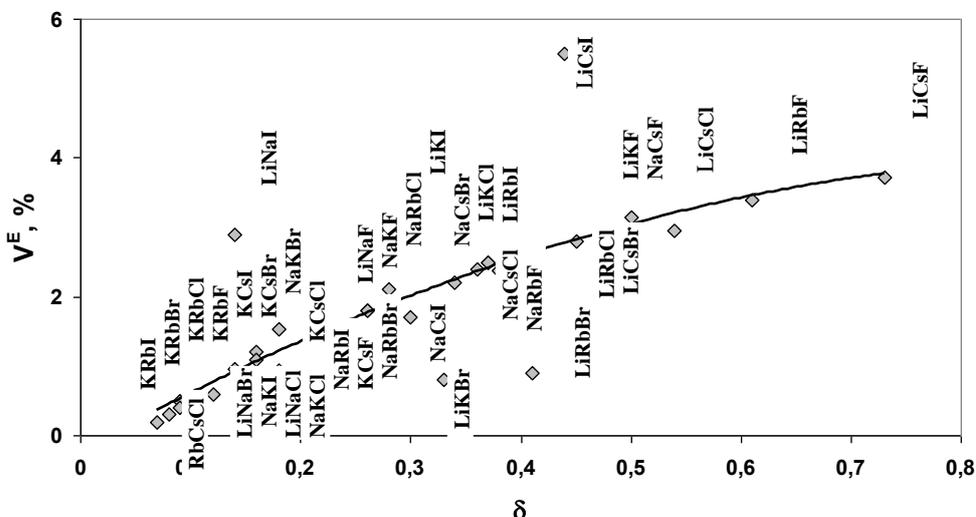
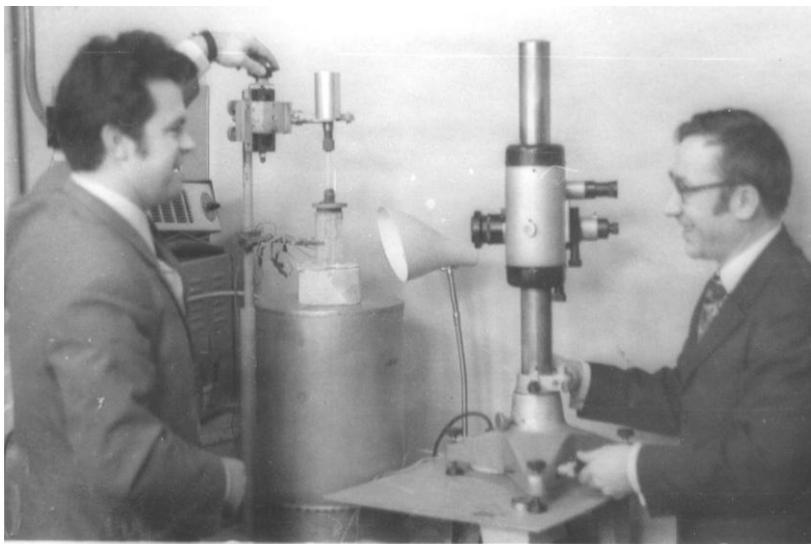


Рис.4. Зависимость максимальных относительных отклонений мольного объёма от аддитивности при 1100 К от размерного фактора  $\delta = (r_k'' - r_k')/r_a$  для бинарных смесей галогенидов щелочных металлов с общим анионом.

Мощной поддержкой этих выводов стали результаты измерения скорости звука в ионных расплавах, выполненных В.И.Минченко, выпускником радиофака УПИ. Базовое образование позволило ему создать уникальную установку для акустических измерений, а физико-химическая школа М.В.Смирнова дала специальные знания для разработки стратегии и тактики исследования.

Уникальная установка для измерения скорости ультразвука в расплавах (в центре), ее создатель В.И.Минченко (слева) и В.П.Степанов. (1969 г.)



Собранный В.И.Минченко материал по скорости ультразвука и сжимаемости подтвердил вывод о том, что отклонения систем от идеального поведения увеличиваются по мере усиления комплексообразования.

Данные о мольных объёмах помогли решить ещё одну важную задачу - моделирование ионных расплавов. Профессор М.В.Смирнов и его аспиранты А.П.Хайменов и О.М.Шабанов представили расплав ГЦМ в виде автокомплексов  $RX_n^{(n-1)-}$  и свободных катионов во второй координационной сфере  $(n-1)R^+$ . Такая модель объясняла практически все экспериментальные результаты, полученные к тому времени.



В.П.Степанов, В.А.Хохлов и М.В.Смирнов (1978 г.).

Однако неопределённость в распределении ионов друг относительно друга не давала возможности делать количественные расчёты характеристик расплавов. Между тем величина мольного объёма однозначно фиксировала межчастичные расстояния. Они и были положены в основу разработанного алгоритма оценки термодинамических характеристик как объёма, так и поверхностного слоя ионных расплавов. Огромным подспорьем в этой работе стала только что запущенная в эксплуатацию первая институтская ЭВМ «Искра». Без этой громоздкой и по нынешним меркам очень медленно работающей машины на получение такого массива данных нужно было бы потратить около 40 лет.

В конце 60-х годов встал вопрос о свойствах поверхностного слоя солевого расплава в контакте не с паровой, а с металлической фазой. К тому времени основное внимание исследователей было сосредоточено на роли металлической фазы в поведении границы раздела, причём солевая фаза была, как правило, неизменной. Решалась сформулированная академиком А.Н.Фрумкиным проблема потенциала нулевого заряда (ПНЗ) и его связи с работой выхода электронов. Для ряда жидких металлов и сплавов электрокапиллярным методом и измерениями ёмкости двойного электрического слоя были получены значения ПНЗ, установлена их температурная зависимость. Основной вклад в эти сведения внесли С.В.Карпачёв, А.Г.Стромберг, В.А.Кузнецов, Ю.К.Делимарский, Е.А.Укше. Влияние солевой фазы на величину ПНЗ не изучалось, и тому была, как считалось, веская причина. Дело в том, что величины ПНЗ можно сравнивать между собой, если измерения вести относительно одного электрода сравнения. А поскольку рабочий электролит при такой постановке задачи будет меняться от опыта к опыту, неопределённым становится скачок потенциала в месте контакта электролитов разного состава. Попытки некоторых авторов избежать этой неопределённости путём использования в электроде сравнения того же электролита, что и в рабочем электроде, но с добавлением потенциалопределяющих ионов, привели, как выяснилось позже, к нарушению порядка расположения ПНЗ. Причина этого очевидна, поскольку, в соответствии с уравнением Нернста, потенциалы самих электродов сравнения для разных электролитов, могут различаться на сотни милливольт.



А.В.Лошагин, В.А.Хохлов, В.П.Степанов, Г.В.Буров, В.Н.Стрекаловский (1975 г.)

В то же время теоретические расчёты, выполненные Кохом под руководством М.В.Смирнова, показали, что диффузионные потенциалы на границе раздела двух электролитов разного состава, не превышают десятков милливольт. Было принято решение во всех исследованиях использовать свинцовый электрод сравнения, где основой электролита служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия. Это гарантировало небольшую величину диффузионного потенциала, по крайней мере, в исследованиях хлоридных расплавов в ряду от лития к цезию из-за близости подвижностей их катионов.

Проблема диффузионного потенциала стала предметом горячих дискуссий, зачастую выходивших за стены лабораторий. Свою правоту приходилось доказывать экспериментами. И здесь проявилась и принципиальность, и мудрость М.В.Смирнова, а также мощь его школы. Им была разработана программа специальных исследований по этому вопросу.

В.А.Хохлов, Е.Г.Шкуро, К.А.Александров, В.Я.Кудяков, В.Ю.Шишкин укрепили наши позиции, показав, что на границе двух галогенидов щелочных металлов диффузионный потенциал действительно мал. Н.П.Кулик защитила диссертацию по результатам тончайших исследований его величины на пористой диафрагме, разделяющей расплавы хлоридов, бромидов и иодидов щелочных металлов.

Ввиду остроты момента, много сил было положено на организацию высокоточных электрокапиллярных измерений. В ход пошли калиброванные кварцевые капилляры, чистейшие металлы и соли. В.И.Минченко спроектировал и изготовил точнейший ёмкостной манометр. Была продумана и осуществлена специальная система подготовки металлов. А на острие поиска оказались А.Ф.Шаров и А.Я.Коркин. Это их работоспособность, вера в идею и талант экспериментатора позволили получить интересные и достоверные результаты. Это признал А.Н.Фрумкин, рекомендовав первую работу по электрокапиллярным явлениям в хлоридах разного состава для опубликования в Докладах академии наук СССР. Они были замечены академиком Я.М.Колотыркиным, который попросил опубликовать их в сборнике «Физическая химия. Современные проблемы» 1985 г. Часть этих исследований вошла в монографию А.Н.Фрумкина «Потенциалы нулевого заряда».

Основные выводы по этому циклу работ сводятся к следующему. На границе с металлом адсорбируются те же компоненты солевого расплава, что и на границе с паром, но в большем количестве из-за особенностей взаимодействия между адсорбентом и адсорбатом. Толщина поверхностного солевого слоя в контакте с электродом превышает молекулярные размеры. Потенциал нулевого заряда металла зависит от природы солевой фазы (рис.5).

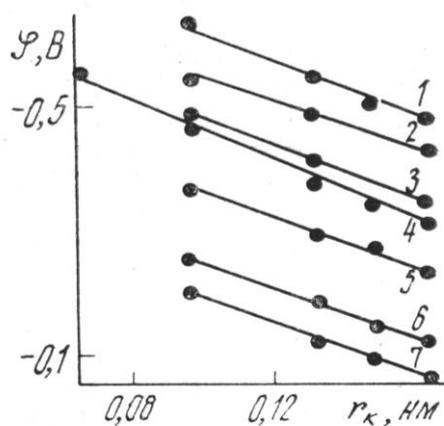


Рис.5. Зависимость ПНЗ жидких металлов в расплавленных галогенидах щелочных металлов от радиуса щелочного катиона. 1-In-RCI; 2-Rb-RI; 3-Pb-RBr; 4-Pb-RCI; 5-Bi-RI; 6-Bi-RBr; 7-Bi-RCI;



Группа В.П.Степанова (1978 г.)

В том, что полученные закономерности есть результат различной адсорбционной активности ионов соли, а не следствие существования диффузионного потенциала, научную общественность удалось убедить серией экспериментов в бинарных солевых смесях. Для них было найдено, что ПНЗ резко смещается при малых добавках поверхностно активного компонента электролита, оставаясь практически неизменным при больших его концентрациях. Это отметил в своей последней монографии и А.Н.Фрумкин.

«Вспоминая историю этого вопроса, я до сих пор испытываю чувство благодарности к Александру Наумовичу и ко всем учёным, которые постарались разобраться в сути дела, - замечает В.П.Степанов, - Я горжусь, что наш коллектив не дрогнул под давлением критики».



Интересные результаты получил С.И.Докашенко при измерении ёмкости двойного слоя на жидких металлах в ионных расплавах. Им, в частности, обнаружено существенное экранирующее влияние стенок капилляра, в котором находится рабочий металл, на измеряемую величину, не известное ранее изменение ёмкости с температурой, а также несовпадение величин потенциала минимума ёмкости и ПНЗ. До работ Станислава Ивановича совпадение этих величин считалось незыблемой истиной, но оказалось, что потенциал минимума ёмкости есть функция частоты используемого при измерениях переменного напряжения и только при нулевой частоте приближается к ПНЗ (рис.7).

Результаты этого периода вошли в цикл работ, удостоенных Государственной премии

С.И. Докашенко (2003 г.)

1988 года. Результаты этого периода вошли в цикл работ, удостоенных Государственной премии 1988 года.

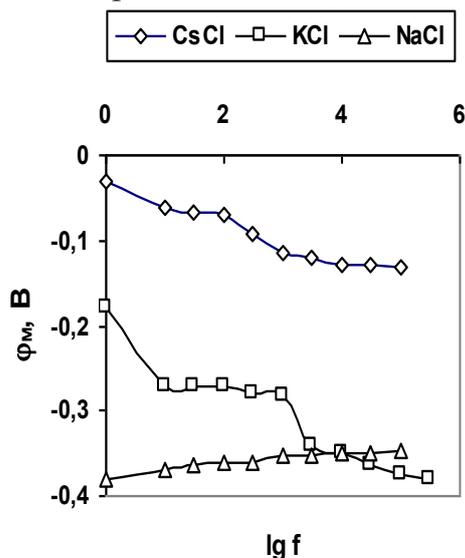


Рис.7 Зависимость потенциала минимума емкости от частоты переменного напряжения для поликристаллического золота в хлоридах щелочных металлов при 1090 К (крайние левые точки на кривых - значения потенциалов нулевого заряда в системах).

В литературе всегда уделялось большое внимание изучению процесса адсорбции на поверхности твердых тел. Поверхность твердого тела обычно рассматривается как заряженная стенка. За пределами внимания исследователей оставался вопрос о природе связи адсорбированных частиц с электродом и роли в этой связи электронного строения твердого материала. Между тем, Моркосом уже были получены экспериментальные данные в водных растворах, ставящие под сомнение электростатическую модель адсорбции. Многочисленные сторонники этой модели либо игнорировали работы Моркоса, либо критиковали, утверждая, что в анодной области потенциалы электроды у Моркоса были окислены. Абсурдность критики очевидна, поскольку на любой поверхности электрода на анодной ветви ЭКК имеется дефицит электронов.



Академик Е.Б. Александров, д.х.н. В.П. Степанов, академик А.Н. Барабошкин (1985 г.)

С помощью современных физических методов (таких, как сканирующая туннельная микроскопия) было показано, что адсорбированные на поверхности атомы и ионы образуют упорядоченные структуры. Под влиянием внешних факторов в адсорбционных слоях происходят различные фазовые переходы, проявляющиеся в перестройке или самих слоев, или поверхности твердого тела. Эти структурные превращения оказывают существенное влияние на макросвойства границы

раздела фаз. В частности, результатом этого может быть покрытие электрода своеобразной пленкой, которая изменит смачивание электрода электролитом и стойкость материалов, повысит напряжение выделения продуктов электролиза. Имеющиеся литературные источники содержат убедительные доказательства самого факта структурных превращений на межфазной границе, описание типа перехода.

К середине восьмидесятых годов с приходом в группу В.С.Беляева и Ю.Г.Пастухова появилась возможность расширить фронт исследований - перейти от жидкометаллических к твердым электродам. Молодым специалистам было поручено разработать методики измерения энергий образования и растяжения поверхности твёрдых электродов в солевых расплавах. Такие методики были созданы на базе уникальных на то время установок. В лаборатории получены первые в мире результаты по межфазной энергии и производной натяжения по потенциалу для золотого электрода в жидких галогенидах щелочных металлов.

Результаты были неожиданными. Оказалось, что зависимость энергии поверхности от потенциала может передаваться как классической электрокапиллярной кривой, так и кривой с двумя максимумами (рис.8). Проявление второго максимума становится всё более отчётливо по мере увеличения размера катиона соли и уменьшения температуры. Все кривые обратимы относительно потенциала и температуры и находятся в области двойнослойной поляризации.

Позже эти исследования были распространены на галогенидные расплавы, содержащие двухвалентный катион (Л.М.Бабушкина) и на ряд других металлов в карбонатных расплавах (И.В.Рукавишникова), а также на графитовые материалы в галогенидах щелочных металлов (А.Т.Филиев, Л.В. Ситников, Л.Б. Бабушкина).



Первомай (В.П. Степанов и А.Н.Барабошкин , 1997 г.)

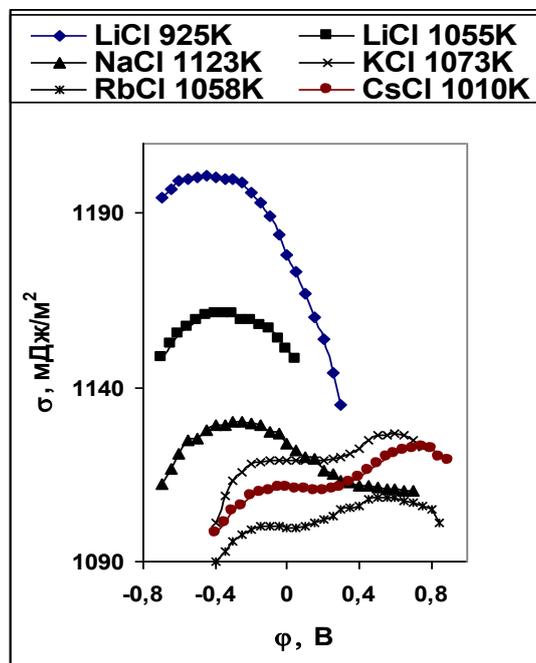


Рис.8. Электрокапиллярные кривые для поликристаллического золота в расплавах хлоридов щелочных металлов.

Цикл работ выполнен С.И.Докашенко и Е.В.Кирилловой, которые показали, что и в импедансных исследованиях также проявляется второй минимум на ёмкостных кривых.

Все эти работы помогли установить закономерности адсорбции анионов на заряженной твёрдой поверхности в зависимости от природы солевой фазы, температуры, потенциала и деформации. Стало ясно, что в определённой области потенциалов адсорбция перестаёт носить электростатический характер. Разработана модель адсорбции, основанная на возможности нефарадеевского переноса зарядов анионов в валентную зону металла электрода и образовании комплексных группировок, что является причиной перезаряда поверхности в анодной области поляризации (рис.9).

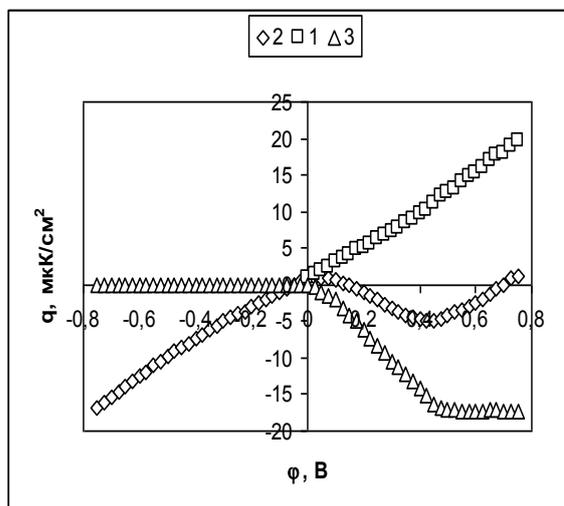


Рис.9. Зависимости плотности полного (1), свободного (2) и перенесенного (3) зарядов на поверхности твердого золота от разности потенциала электрода и ПНЗ в расплаве хлорида цезия при 945 К.

Этот эффект трактуется как своеобразный двумерный фазовый переход, приводящий к формированию ковалентных связей на поверхности электрода и образованию определённого типа соединений, зависящего от электронного строения материала электрода, размеров и зарядов ионов электролита. Графики рис.10 показывают, что кривая заряд – потенциал для золота в хлориде цезия при низкой температуре имеет S-образный ход, демонстрирующий перезаряд поверхности в анодной области потенциалов. На меди в этих же условиях кривая монотонна. Это связано со способностью золота образовывать sp-гибридные орбитали в присутствии избытка галогенидных анионов, тогда как у меди этого типа гибридизации не наблюдается. Результат открывает возможность управления каталитической активности электродов.

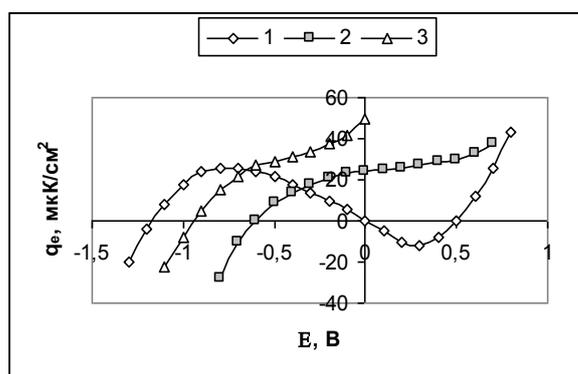


Рис.10. Кривые заряд-потенциал для систем: 1- Au-CsCl (933К); 2-Au-CsCl (1272К); 3-Cu-CsCl (943К) в условиях упругой деформации

ПНЗ твёрдых электродов, находящихся в состоянии деформации, оказались отрицательнее значений, характерных для недеформируемых электродов в тех же условиях. Однако общие закономерности в изменении ПНЗ жидких металлов от температуры, состава солевой фазы и частоты переменного сигнала сохраняются и для твёрдых электродов.

И.В.Рукавишниковой удалось установить влияние газовой атмосферы над карбонатными расплавами на адсорбционный процесс (рис.11).

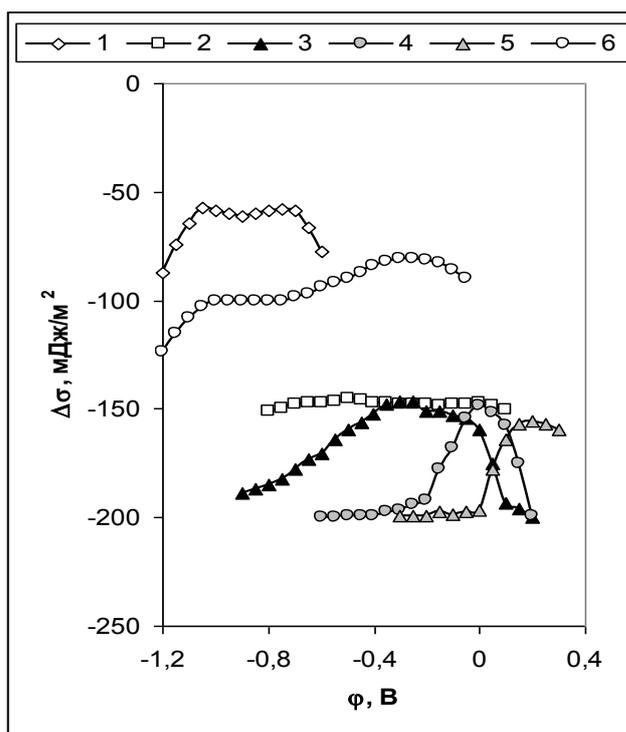


Рис.11. Зависимость приращения межфазной энергии золотого электрода в расплаве эвтектики карбонатов лития и калия при 923 К под атмосферами: 20%CO<sub>2</sub>+80%Н<sub>2</sub> (1), Ar (2), CO<sub>2</sub> (3), 67%CO<sub>2</sub>+33%O<sub>2</sub> (4), O<sub>2</sub> (5), 3%Н<sub>2</sub>+40%CO<sub>2</sub>+57%N<sub>2</sub> (6).

Показано, что переход от восстановительной атмосферы к нейтральной и окислительной сопровождается изменением формы электрокапиллярной кривой для золотого электрода, сдвигом потенциала нулевого заряда в сторону потенциала кислородного электрода, уменьшением угла смачивания. Результаты объяснены смещением равновесия в системе расплав – газ, изменением характера адсорбции и интенсификацией электрохимических процессов на электроде. Результат важен для понимания причин неустойчивой работы электродов в топливных элементах и для выяснения роли фарадеевских процессов в энергетическом состоянии поверхности раздела фаз.

Великолепную по своей тонкости работу выполнила В.Н.Локетт (Баталова). На основании результатов цикла исследований свойств низкоиндексных граней золота в контакте с расплавленными хлоридами щелочных металлов она установила закономерности реконструкции поверхности, а также изменения поверхностных энергии и натяжения, плотности заряда, потенциала нулевого заряда от ориентации граней, температуры, упругой деформации (рис.12). Результат важен для понимания природы электрокаталитических свойств металлов при высоких температурах. Эта работа победила в конкурсе работ молодых учёных на соискание премии им. А.Н.Фрумкина.

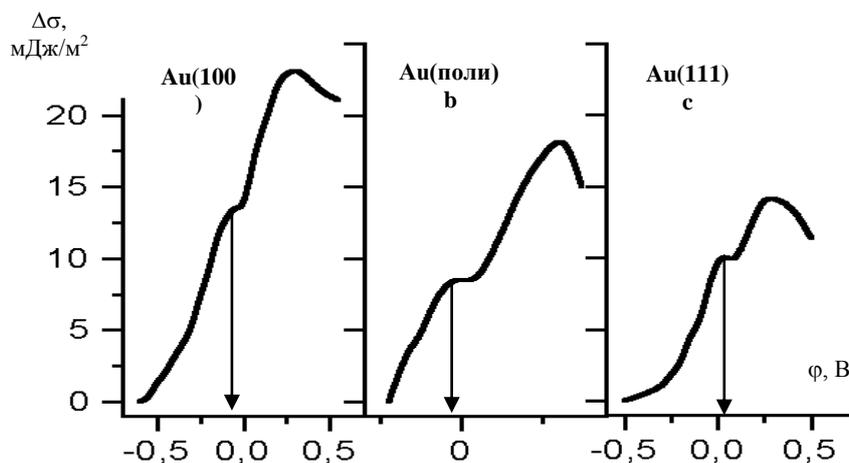


Рис.12. Сравнение ЭКК для граней монокристалла золота (100) (а) и (111) (с), и поликристаллического золота (b) в хлориде цезия при T=930K. Стрелками обозначены пнз, рассчитанные дифференцированием ЭКК.



Лауреат конкурса молодых ученых им. А.Н.Фрумкина 2003 г. В.Н. Локетт (Баталова)

Определённые успехи получены при исследовании поверхности твёрдых оксидов, проведённых В.В.Сальниковым. Методом РФЭС изучены электронные спектры ряда сложных оксидов со структурой перовскита. Исследован состав поверхности, зарядовое состояние катионов, входящих в состав элементарной ячейки, а также изменение распределения электронов в электронных спектрах в результате допирования одной из подрешеток. Определены энергии связи внутренних уровней элементов (La4d; Ca2p; Fe2p; Ni2p; Mn2p; Cr2p; O1s- линий). Для оксида состава  $\text{La}_{0.8-x}\text{Ce}_x\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  проанализированы изменения отдельных линий спектра от количества вводимого Ce. На основании проведенного анализа сделаны следующие выводы: элементы, входящие в А-подрешетку, находятся в зарядовом состоянии  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ . Элементы, В-подрешетки в зарядовом состоянии,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . Добавка модифицирующего элемента (Mn, Fe, Ni, Cu) не изменяет силу связи La-O, Ca-O. Напротив, допирование церием влияет на силу связи La-O, Sr-O

Эллипсометрические исследования выполняет В.В.Сальников. (2003 г.)



Легирование по подрешетке атомов А дает больший вклад в изменение проводимости по сравнению с легированием по подрешетке атомов В. Замещение лан-

тана на церий снижает проводимость в системе. Увеличение содержания Се ( $x > 0.15$ ) приводит к нарушению периодичности расположения атомов подрешетки-B, к появлению микроучастков второй фазы  $\text{CeO}_2$  в объеме твердого раствора и по границам зерен. В ряде случаев легирующий компонент может выделяться по границам зерен (например Cu или Ce), влияя на величину электропроводности. В этой связи предложена модель поверхностного переноса, включающая дополнительные возможности в изменение проводимости материала за счет образования межчастичных прослоек (оксида меди, либо церия).

Методом эллипсометрии проведены исследования по влиянию дефектов твердого электролита  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (монокристалл) на адсорбционные свойства границы газ/твердое тело. Концентрацию дефектов типа  $\text{F}^+$  и  $\text{F}^-$  центров в электролите задавали путем восстановления монокристаллов легированного диоксида циркония в атмосфере водорода при  $T=1473$  К в течение 3 и 5 часов. В условиях вакуума и области температур 297-623 К с разным временем восстановления определены оптические постоянные  $n$ ,  $k$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ . Показано, что в исследованной области температур оптические константы кристаллов зависят от времени восстановления в атмосфере и их изменение обусловлено изменением стехиометрии кристалла. Кроме того, на поверхности кристалла (время восстановления в атмосфере  $\text{H}_2$ , 3 часа) изучена адсорбция диоксида углерода. В области давлений  $\text{CO}_2$   $0\text{-}20 \times 10^2$  Па и температур 297-623 К адсорбция диоксида углерода увеличивается с ростом температуры. Важным аспектом данного исследования является то обстоятельство, что в адсорбции  $\text{CO}_2$  на поверхности кристалла легированного диоксида циркония принимают участие точечные дефекты типа F-центров (кислородная вакансия, захватившая один или два электрона).

Другим важным направлением исследований явилось изучение оптических и электрических свойств сложных оксидных соединений структуры перовскита, являющихся перспективными материалами при использовании их в качестве материала катализатора при высокотемпературном разложении метана в синтез-газ. Была выполнена работа по изучению электрических и оптических свойств перовскита состава  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$  в области концентраций легирующей добавки ( $x=0,03$ ;  $0,04$ ;  $0,1$ ;  $0,34$ ). Показано, что в области малых концентраций ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на аррениусовской зависимости электропроводности от величины  $x$  наблюдается аномалия. Изучение методом эллипсометрии оптических свойств данного соединения в указанной области концентраций добавок кальция показало существование корреляции в изменении вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости,  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  и изменения свойств электропроводности от значения  $x$ .

Новые перспективы в развитии научного направления лаборатории появились с приходом в лабораторию Н.К.Ткачёва. Развиваемое им исследование посвящено решению проблем взаимной растворимости веществ, выявление роли кулоновского дальнего действия и эффекта исключенного объема в фазовых переходах, установление влияния внутреннего электронного строения ионов с частично заполненным d-состоянием на конфигурацию области несмешиваемости в твердой и жидкой фазе. Другим важным направлением исследований стала разработка теории двойного электрического слоя в классических ионных системах, находящихся на линии сосуществования жидкость-пар, в особенности, вблизи критической точки. Большой интерес к этой проблематике связан с той глубокой взаимосвязью формы равновесия пространственной неоднородности в распределении плотности и самопроизвольным зарядением поверхности ниже критической точки.



Лауреат премии Ленинского комсомола, д.х.н. Н.К.Ткачев (справа) и аспирант М.А.Кобелев, 2005 г.

С помощью двух упрощенных моделей бинарных ионных расплавов, а именно: 1) бинарной примитивной модели с валентными различиями ионов, но имеющих одинаковый радиус, принадлежащих к различным компонентам смеси и 2) бинарной примитивной модели с различиями в размерах были исследованы описан механизм жидкофазной несмешиваемости. Впервые удалось получить явное описание положения критической точки смешивания при средне-сферическом (MSA) описании таких систем. Смещение купола несмешиваемости к тому или иному компоненту прямо интерпретировано как своеобразное и ранее не описанное проявление кулоновского типа критичности.

Также было проведено исследование фазовых диаграмм подобных модельных смесей в области жидкость-пар. Перечислены возможные типы фазовых диаграмм жидкость-пар для модели заряженных твердых сфер

В том числе выявлены и описаны трехфазные равновесия по типу гетероазетропных смесей. Исследовано многообразие фазовых диаграмм смешанных кристаллических систем с кооперативным эффектом Яна-Теллера. Установлено, что ян-теллеровский механизм взаимодействия между орбитально вырожденными ионами способен описать не только равновесия фаз различной симметрии и концентраций, но и несколько весьма специфичных трехфазных равновесий. Для жидкофазных систем, содержащих ионы с орбитальным вырождением предложена модель раствора с распределением случайных полей. Предложено полуколичественное объяснение некоторых фрагментов экспериментальных фазовых диаграмм для смешанных ян-теллеровских систем со структурой шпинели на основе  $Mn_3O_4$ .

Проведен анализ функционала Гинзбурга-Ландау пространственно-неоднородного несимметричного дебай-хюккелевского электролита находящегося вблизи критической точки жидкость-пар. Показано, что в случае несимметричного по размерам или валентности электролита двойной слой возникает как следствие пространственной неоднородности системы. Соответственно этому, нарушается и симметрия стандартного разложения Ландау. Получены наглядные формулы для поверхностного натяжения, контактной разности потенциалов, распределения заряда и электрической емкости несимметричных электролитов.

Экспериментальные проблемы исследования свойств ионных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов были решены

И.В.Рукавишниковой и В.Н.Локетт. Ими выполнены пионерские работы, посвященные измерению плотностей фаз ряда расслаивающихся ионных расплавов из галогенидов щелочных металлов (KBr, KI, RbBr, RbI, CsCl, CsBr, CsI) с фторидом лития в широком интервале температур. Найдено, что плотности как верхней, так и нижней фаз убывают с увеличением температуры, причем плотность тяжелой фазы уменьшается с увеличением температуры всегда более заметно, чем в случае легкой фазы. Для всех систем найдено линейное уменьшение разности плотностей фаз.

Методом отрыва цилиндра измерено межфазное натяжение на границе “жидкость-жидкость” в расплавленных смесях фторида лития с галогенидами калия, рубидия и цезия в области расслаивания. Установлено его закономерное уменьшение с увеличением температуры, которое можно аппроксимировать зависимостью  $\sigma = T^{-3/2}$ , что согласуется с классическими представлениями о температурной зависимости межфазного натяжения на границе раздела фаз. Межфазное натяжение возрастает с увеличением радиуса катиона в ряду  $K^+ < Rb^+ < Cs^+$ ; а также с увеличением радиуса аниона в ряду  $Cl^- < Br^- < I^-$ .

Позднее объектами изучения явлений расслаивания стали солевые смеси, содержащие помимо галогенидов щелочных металлов соли серебра, для химической связи которых характерно наличие ковалентной составляющей. В системах NaCl-AgI, LiCl-AgBr для сосуществующих фаз были измерены в зависимости от температуры плотность (Н.П.Кулик, К.Г.Пешкина), электропроводность (С.И.Докашенко, Л.Б.Бабушкина), скорость звука (В.И.Минченко), а также контактная разность потенциалов на межфазной поверхности в расплавленных смесях NaCl-AgI, LiCl-AgBr, LiBr-AgI (Н.П.Кулик, О.Ю.Кошкина). Рассчитанные на основании экспериментальных данных критические показатели параметров порядка, оказались меньше величин для смесей галогенидов щелочных металлов (0,5; 1,0; 0,5 для плотности, скорости звука и сжимаемости, соответственно), соответствующим значениям, вычисленным в рамках модели жестких сфер с учетом только кулоновских сил.



Л.В.Ситников  
(2013 г.)

Прикладные разработки лаборатории связаны с изучением смачивания и каталитической активности твердых поверхностей в среде ионных расплавов и электроактивных газов для решения проблем высокотемпературных топливных элементов и электролитического получения металлов. Так, измерение контактного угла на границе жидкого алюминия и криолит-глиноземного расплава с твердыми материалами позволяет выбрать среди них наиболее перспективные для использования в качестве катодов или анодов в производстве алюминия. С помощью этой методики Н.П.Кулик, Л.М.Бабушкиной и Л.В.Ситниковым были протестированы углеграфиты различной структуры и композиты на основе диборида титана, ферритов и станнатов никеля и цинка. Результаты экспериментов, дополненные данными вольтамперометрии и микрорентгеноструктурного анализа, позволяют получить детальную картину смачивания и пропитки электродов электролитами на начальной стадии, столь существенной для дальнейшей работы электролизной ванны.

По материалам своих исследований сотрудники лаборатории опубликовали более 200 статей в научных журналах, выпущены три монографии.



Заведующий лабораторией межфазных явлений д.х.н., профессор В.П.Степанов, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РФ.