ИВТЭ
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Сборник тезисов докладов

Открытый конкурс молодых ученых «Научная высота»

23 мая 2025

Екатеринбург

УДК 544
ББК 24.5
Н34

Научные рецензенты:

д.х.н. Медведев Д.А., д.х.н. Осинкин Д.А., д.х.н. Суздальцев А.В.,
к.х.н. Машковцев М.А., к.т.н., Ерпалов М.В.

Ответственный редактор:

д.х.н. Тарасова Н.А.

Редактор:

Черепанова В.А.

Графический дизайн:

Кауфман М.В.

Н34 **«Научная высота»:** сб. тезисов докладов открытого конкурса молодых ученых, Екатеринбург, 23 мая 2025 г. / отв. ред. Н.А. Тарасова – Екатеринбург : Издательский Дом «Ажур», 2025. – 51 с.

ISBN 978-5-91256-749-0

Данный сборник представляет собой собрание трудов молодых ученых, направленных на решение актуальных вопросов в областях физической химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. В материалах исследований отражены актуальные проблемы фундаментального и прикладного характера. Работы посвящены повышению эффективности электрохимических устройств посредством создания новых материалов, поиска оригинальных технологических решений и улучшения конструкции. Рассмотрены аспекты технологий переработки природного и техногенного сырья, а также представлены новые и обобщенные данные о физико-химических свойствах материалов.

Сборник представляет интерес для научных сотрудников и инженеров – специалистов в области физической химии и неорганического материаловедения, а также студентов, магистрантов и аспирантов профильных специальностей химических институтов университетов.

УДК 544
ББК 24.5

ISBN 978-5-91256-749-0

© Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН, 2025

Оглавление

Спектры комбинационного рассеяния света химически осажденных пленок PbS
Абдурахимова Р.К., Туленин С.С., Суздальцев А.В. 4

Исследование термодинамических свойств расплавов $CaCl_2$ и $CaCl_2$-KCl методами машинного обучения
Галашев А.Е, Закирьянов Д.О., Анисимов А.Ф. 6

Ряд напряжений металлов в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия
Архипов С.П., Зайков Ю.П., Архипов П.А. 9

Функциональные наноструктурированные пленки PbS:Y для фотодетекторных и термоэлектрических приложений в распределённой энергетике
Басалаев И.Д., Марков В.Ф. 11

Бор-допированные биостекла: синтез, физико-химические свойства и локальная структура
Гладких Ю.С., Першина С.В. 13

Ионный перенос в новом изовалентно замещенном Ca^{2+}/ Sr^{2+} → Ba^{2+} слоистом перовските на основе $BaLaInO_4$
Гнатюк В.Д., Абакумова Е.В., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. 16

Сложные оксиды на основе (Pr,Ba)FeO_3 как материалы симметричных электродов для твердооксидных электрохимических устройств
Гордеева М.А., Медведев Д.А. 18

Симметричные кислородные электроды на основе (La,Sr)(Fe,Ga,Mg)$O_{3-\delta}$ для твердотельных электрохимических устройств
Гордеев Е.В., Антонова Е.П., Осинкин Д.А. 20

Влияние параметров спекания на морфологию кермета NiO-YSZ
Ермаков Е.А., Соловьев А.В., Марков В.Ф. 23

Ионная проводимость в новом сложном оксиде $Ba_{0.95}La_{1.05}InO_{4.025}$
Завиралова В.Д., Абакумова Е.В., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. 25

Применение потенциала машинного обучения для изучения переноса тепла в расслаивающейся системе LiF-CsI
Закирьянов Д.О. 26

Синтез и определение термодинамических характеристик сплава интерметаллидов UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$
Кесикопулос В.А., Зайков Ю.П. 28

Исследование влияния значения pH раствора оксинитрата циркония на протекание двухстадийного гидролиза и на свойства частиц гидратированного оксида циркония
Смелов А. О., Поливода Д. О., Машковцев М. А. 30

Разработка катодного материала на основе литий-ванадиевых бронз для полностью твердотельного источника тока
Мацюк В.С., Щелканова М.С. 32

Способы повышения эффективности процесса герметизации ТОТЭ и ТОЭ
Никонорова В.А., Ерпалов М.В. 35

Подходы к очистке инертной газовой среды перчаточных боксов от азота для пирохимической переработки ОЯТ
Матвеев Р.А., Власов М.И., Зайков Ю.П. 37

Влияние введения сульфат-ионов перед процессом осаждения гидратированного оксида циркония на плотность керамики
Поливода Д.О., Смелов А.О., Машковцев М.А. 39

Синтез и транспортные свойства новых Ca-допированных слоистых перовскитов на основе $BaLaInO_4$
Пьянков Д.Н., Абакумова Е.В., Тарасова Н.А., Анимица И.Е. 41

Влияние природы электролитной компоненты в композитных электродах на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на кинетику электродного процесса: сравнительное исследование
Федорова К.А., Селиверстова О.Е., Гордеев Е.В., Антонова Е.П. 43

Температурная и концентрационная зависимость спектров оптического поглощения Nd(III) в смеси $FLiNaK\text{-}NdF_3\text{-}(Ce/\ La)F_3$
Чернышев С.В., Закирьянов Д.О., Власов М.И. 45

Исследование физико-химических свойств твердого электролита $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$, полученного разными методами синтеза
Эйнбаум И.Д., Калашнова А.В. 48

Особенности электрофизических и магнитных свойств кобальтитов празеодима-бария
Яговитин Р.Е., Иванов И.Л., Сунцов А.Ю. 50

Авторский указатель 52

Спектры комбинационного рассеяния света
химически осажденных пленок PbS

Абдурахимова Р.К.[2], Туленин С.С.[1], Суздальцев А.В.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Синтез и изучение оптических свойств узкозонных полупроводниковых материалов, обладающих свойствами поглощения в ближней и средней инфракрасной области спектра, являются актуальными для применения в сенсорах и устройствах распределенной энергетики. Одними из доступных и легко синтезируемых являются тонкие пленки на основе PbS, востребованные в области создания опто- и наноэлектронных устройств, термоэлектрических систем, фотоэлектрических преобразователей и устройств альтернативной энергетики [1].

Рамановская спектроскопия является одним из методов точного исследования состава и структуры пленок PbS. Однако, когда дело доходит до измерения и интерпретации полос, соответствующих фононам PbS, исследования часто противоречат друг другу (см. Рис. 1). Это во многом объясняется сильными фотоокислительными и тепловыми эффектами, возникающими под воздействием лазерного луча в процессе измерения спектров комбинационного рассеяния.

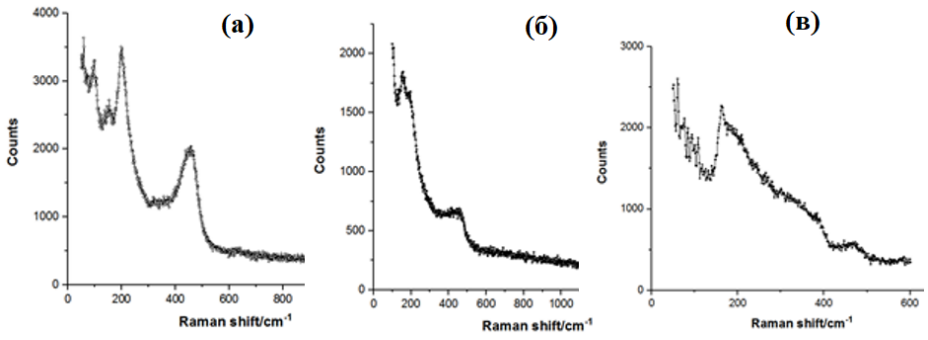
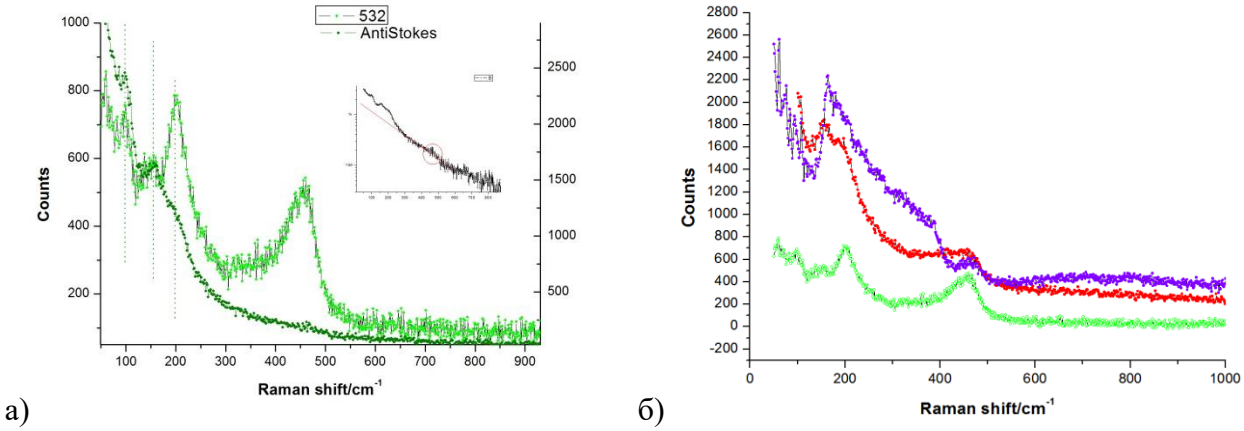


Рисунок. 1. Рамановские спектры PbS, где а – спектры полученные при 532 нм, б – спектры полученные при 633 нм, с – спектры полученные при 785 нм.

Для получения более точных результатов в работе рассмотрены различные режимы съемки, которые позволяют надежно выделить целевые структурные линии среди всего потока данных с Рамановского спектрометра.

Осаждение пленок PbS проводили на поверхности коммерческого кремния с помощью гидрохимического синтеза, суть которого заключается в погружении подложек в реакционную ванну, содержащую щелочь и соли соответствующих металлов при температуре 80°C [2, 3].

Влияние параметров съёмки на спектры комбинационного рассеяния света полученной пленки PbS приведены на Рис. 2.



а) б)

Рисунок 2. Рамановские спектры PbS *а* – спектры снятые в режимах стокс и антисток;

б – спектры полученные при различных лазерах

Из представленных данных следует, что понижение уровня возбуждения приводит к минимизации процессов фотоокисления, а уменьшение энергии источника понижает вероятность окисления поверхности (низкая мощность лазера дает возможность снизить фотоэффект в процессе съемки).

Список литературы

1. Castillo-Sánchez B.Y., González L.A. Chemically deposited PbS thin films by reaction media with glycine for use in photovoltaics // Mat. Sci. Semicond. Proc. 2021. V.121. pp.105405.

2. Abdurakhimova R.K., S.S. Tulenin, N.M. Leonova, A.S. Shmygalev, A.V. Suzdaltsev. Production of PbS/Si structures by the hydrochemical deposition: composition, structure and properties // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. V. 34, p. 2113.

3. Maskaeva L.N., Lekomtseva E.E., Bogatova P.S., Markov V.F., Mostovshchikova E.V., Voronin V.I. Structure, optical, and photoelectric properties of lead-sulfide films doped with strontium and barium // Semiconductors. 2020. V. 54, pp. 1230-1240.

Исследование термодинамических свойств расплавов $CaCl_2$ и $CaCl_2$-KCl методами машинного обучения

Галашев А.Е. [1,2], Закирьянов Д.О.[1], Анисимов А.Ф.[1]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

Исследование моделей различных аппаратов методом конечных элементов, в том числе работающих с жидкими солями, является востребованным направлением теоретической работы. Однако для проведение таких исследований необходимо обладать набором достаточно точных данных о свойствах использованных в модели веществ. Такие данные не всегда доступны, а получение их экспериментальными путями может быть нецелесообразно из соображений экономии и безопасности. Преодолеть данную проблему можно прибегнув к теоретическим методам исследования, например, первопринципному моделированию и методам машинного обучения.

В рамках данной работы были рассмотрены следующие системы: $CaCl_2$ (32 Ca, 64 Cl) и $CaCl_2$-KCl (90 Cl, 40 Ca, 10 K, соотношение KCl к $CaCl_2$ 1 к 4). Можно выделить три этапа работы для каждой из исследуемых систем. Первый этап представлял собой выполнение ab initio молекулярно-динамического (МД) моделирования, основанного на аппарате теории DFT [1, 2] в обобщённо-градиентном приближении. Был использован функционал PBE [3]. Для учёта дисперсионных взаимодействий принималась во внимание поправка D3 [4]. Расчёты проводились в пакете CP2K [5]. Математическим базисом вычислений служили встроенные базисные наборы (DZVP-MOLOPT-SR-GTH). Для описания электронной структуры использовались GTH-псевдопотенциалы [6]. Для начала, средняя плотность системы устанавливалась в NPT расчёте длительностью 3000 временных шагов при атмосферном давлении. После этого, проводилась наработка набора данных для обучения потенциала. С этой целью выполнялся DFT расчёт длительностью более 10000 временных шагов для $CaCl_2$ и ~5000 временных шагов для $CaCl_2$-KCl в NVT ансамбле. Размеры кубической ячейки моделирования при этом были выбраны таким образом, чтобы плотность системы совпала с плотностью, полученной в NPT расчёте. Размер одного временного шага составлял 1 фс во всех рассмотренных случаях.

Вторым этапом являлось выполнение процедуры машинного обучения. В данной работе для этого применялся пакет DeepMD [7]. Радиус отсечения потенциала взаимодействия был выбран равным 6 Å. Начальные и конечные коэффициенты потерь в рассматриваемых

системах для (1) энергий, (2) сил и (3) вириалов составляли (1) 0.02 и 1.0, (2) 1000 и 1.0, а (3) 0.02 и 1.0, соответственно. Были получены два потенциала машинного обучения со следующими параметрами ошибок:

Параметр	$CaCl_2$	$CaCl_2$-KCl
Energy RMSE/Natom, eV	$8.00 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-3}$
Force RMSE, eV/Å	$3.67 \cdot 10^{-2}$	$7.65 \cdot 10^{-2}$
Virial RMSE/Natom, eV	$7.87 \cdot 10^{-2}$	$5.55 \cdot 10^{-3}$

Третий этап заключался в непосредственном моделировании системы с полученным потенциалом машинного обучения в пакете LAMMPS [8]. Основными интересующими нас параметрами исследуемых веществ являлись теплоёмкость, вязкость, радиальная функция распределения (РФР) и температурная зависимость плотности. Выбраны следующие условия моделирования каждого из составов: NPT ансамбль, атмосферное давление, температуры 1100 К и 1500 К, моделирование продолжалось 500000 временных шагов, длина временного шага составляла 1 фс. Плотность получена непосредственно из МД расчета, РФР - по выходным данным с помощью авторской программы на python, удельная теплоёмкость определена как производная энтальпии по температуре.

В результате работы были получены и применены потенциалы машинного обучения для МД моделирования солей $CaCl_2$ и $CaCl_2$-KCl. Использование этих потенциалов в пакете LAMMPS привело к следующим результатам: плотность для $CaCl_2$ получилась равной 2.13 г/см^3 при 1100 К, 1.99 г/см^3 при 1500 К, теплоёмкость 0.97 Дж/(К · г). Для $CaCl_2$-KCl плотность имеет значение равное 2.05 г/см^3 при 1100 К, 1.91 г/см^3 при 1500 К, а теплоёмкость 1 Дж/(К · г). РФР для обеих систем находится в хорошем согласии с литературными данными.

Список литературы

1. Argaman N, Makov G. Density functional theory: an introduction // Am J Phys. 2000. 68. 69–79.

2. Geerlings P, De Proft F, Langenaeker W. Conceptual density functional theory // Chem Rev. 2003. 103. 1793–1874.

3. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys Rev Lett. 1996. 77. 3865–3868.

4. Grimme S, Hansen A, Brandenburg JG, Bannwarth C. Dispersion-corrected mean-feld electronic structure methods // Chem Rev. 2016. 116. 5105–5154.

5. Hutter J, Iannuzzi M, Schifmann F, VandeVondele J. Cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems // WIREs Comput Mol Sci. 2013. 4. 15–25. https://doi.org/10.1002/wcms.1159
6. Goedecker S, Teter M, Hutter J. Separable dual-space gaussian pseudopotentials // Phys Rev B. 1996. 54. 1703–1710.
7. Wang H, Zhang L, Han J, Weinan E. DeePMD-Kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // Comput Phys Commun. 2018. 228. 178–184.
8. Thompson AP, Aktulga HM, Berger R, *et al.* LAMMPS - a fexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso and continuum scales // Comput Phys Commun. 2022. 271. 108171.

УДК 544.6.018

Ряд напряжений металлов в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия

Архипов С.П., Зайков Ю.П., Архипов П.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Расплавленные смеси фторидов щелочного металла и бериллия могут с успехом применяться в качестве как топливной соли, так и теплоносителя в жидко-солевых ядерных реакторах (ЖСР) [1]. Солевой расплав должен быть стабильным и совместимым с конструкционным материалом теплообменников, обладать хорошими теплообменными и гидродинамическими свойствами, иметь низкое давление пара в широком рабочем диапазоне температур (от 500 °С до более 850 °С) и не взаимодействовать с топливом в случае утечки. При высокой температуре расплав фторидной соли может растворять защитный оксидный слой на поверхности конструкционных сплавов и контактировать с металлом. Следовательно, конструкционные материалы должны быть термодинамически устойчивыми к коррозии под действием солевого расплава. С этой точки зрения для лучшего понимания и прогнозирования возможных коррозионных процессов, происходящих как в топливной солевой смеси, так и в соли теплоносителе ЖСР необходимы знания о расположении металлов в ряду напряжений для солевого расплава LiF – BeF_2, построенного из экспериментальных данных.

В настоящей работе проведено обобщение ранее полученных нами экспериментальных данных для формирования ряда напряжений металлов в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия.

Ряд напряжений металлов (таблица 1) составлен из электрохимических равновесий обобщенного уравнения:

$$Me^{n+} + n\,e^{-} \leftrightarrow Me, \qquad (1)$$

Точкой отсчёта ряда напряжений был выбран гипотетический насыщенный газовый фторный электрод F_2 / F^-, – как наиболее универсальный электрод для равновесий в чисто фторидном расплаве. Для расширения области равновесных потенциалов к экспериментально измеренным равновесиям были добавлены расчетные значения потенциалов молибденового, вольфрамового и литиевого электродов (рисунок 1).

Таблица 1. Ряд напряжений металлов в расплаве 0,73LiF – 0,27BeF_2, составленный из экспериментальных данных.

Металл	-E^*, В		
	650 °C	700 °C	750 °C
U^{3+} / U	4,269	4,191	4,125
Cr^{2+} / Cr	3,298	3,258	3,211
Fe^{2+} / Fe	2,953	2,931	2,905
Pb^{2+} / Pb	2,752	2,726	2,699
Ni^{2+} / Ni	2,592	2,571	2,546
F_2 / F^-	0	0	0

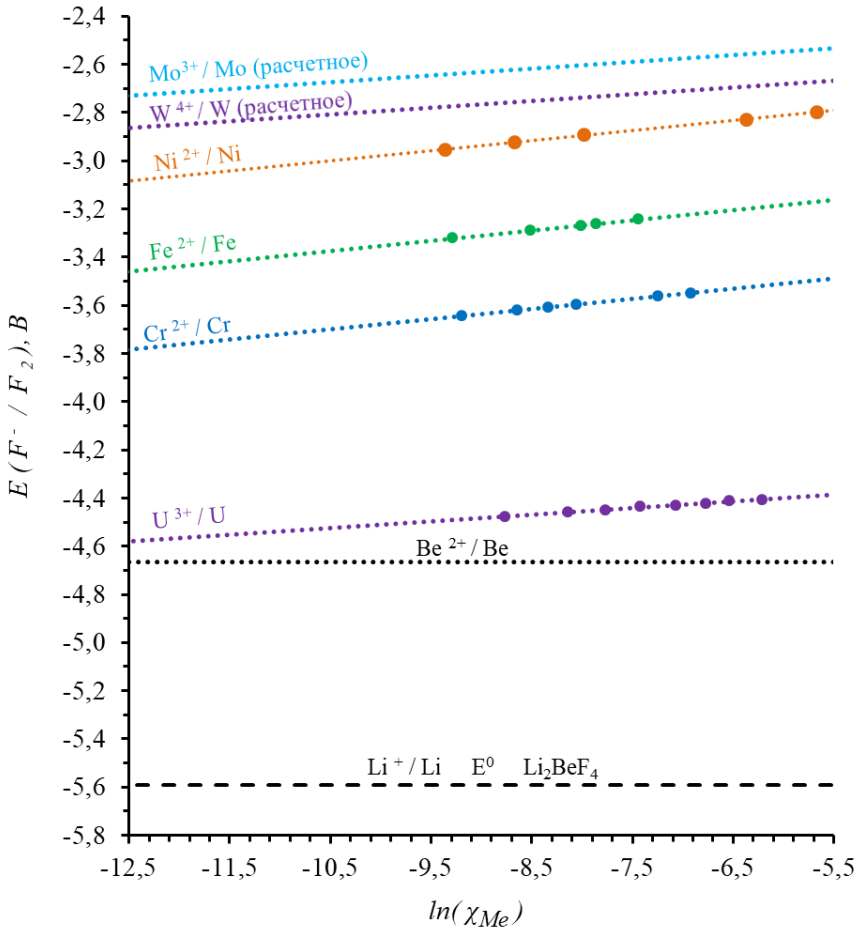


Рисунок 1. Изотермы равновесных потенциалов в расплаве 0,73LiF – 0,27BeF_2 при T = 700 °C в широкой области активностей окисленной формы.

Список литературы

1. Beneš O., Konings R. J. M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications //Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Т. 130. №. 1. С. 22-29.

Функциональные наноструктурированные пленки PbS:Y
для фотодетекторных и термоэлектрических приложений
в распределённой энергетике

Басалаев И.Д.[1,2], Марков В.Ф.[1,3]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[3]*Уральский институт Государственный противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург, Россия*

Современные тенденции в развитии распределённых энергетических систем требуют внедрения высокочувствительных, энергоэффективных и миниатюрных компонентов для мониторинга, преобразования и управления энергетическими потоками. Одним из перспективных материалов для таких задач являются наноструктурированные плёнки сульфида свинца (PbS), обладающие уникальными фотоэлектрическими и термоэлектрическими свойствами. Благодаря узкой запрещённой зоне и высокой чувствительности в ближнем инфракрасном диапазоне [1], PbS является привлекательным кандидатом для создания фотодетекторов и термосенсоров, применимых в составе автономных или слаботочных энергоустройств.

В данной работе рассмотрен гидрохимический метод синтеза наноструктурированных плёнок PbS:Y, обеспечивающий формирование однородных слоёв с регулируемой морфологией и толщиной. Путём подбора условий синтеза (температура, pH, концентрация комплексообразующих агентов) достигнуто целенаправленное управление нуклеацией и ростом кристаллитов. Проведено морфологическое и оптическое исследование полученных образцов, а также оценены их чувствительность к инфракрасному излучению и потенциальный термоэлектрический отклик, которые демонстрируются на рисунке ниже.

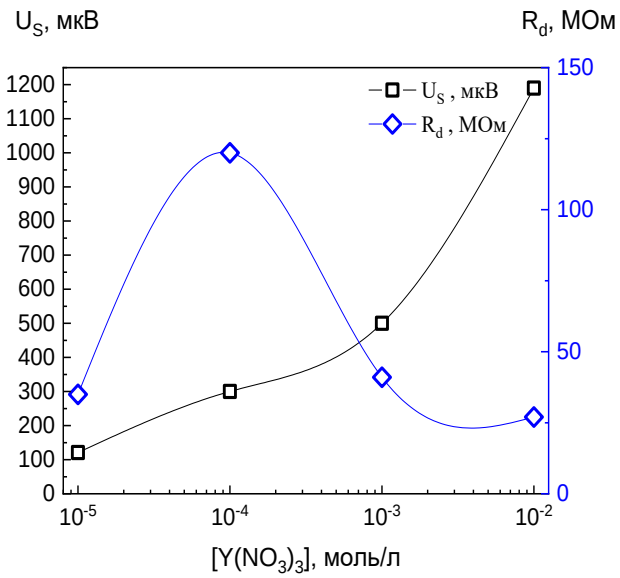


Рисунок 1. Зависимость отклика (U_S) и темнового сопротивления (R_d) фотоэлемента на основе PbS:Y от концентрации $Y(NO_3)_3$ в реакционной смеси во время синтеза.

Результаты фотоэлектрических исследований демонстрируют потенциал наноструктурированных плёнок PbS:Y в качестве функциональных слоёв для фоточувствительных элементов, температурных сенсоров и миниатюрных термоэлектрических преобразователей, интегрируемых в распределённые энергетические системы. Такие решения способствуют повышению энергоэффективности и интеллектуализации энергоустановок, особенно в условиях ограниченного энергопотребления или удалённого расположения.

Список литературы

1. Садовников С.И., Рempель А.А. Кристаллическая структура наноструктурированных пленок PbS при температурах 293–423 K // Физика твердого тела. 2009. Т. 51. С. 2237-2245

Бор-допированные биостекла:
синтез, физико-химические свойства и локальная структура

Гладких Ю.С., Першина С.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Главным преимуществом биоактивных стёкол перед другими биоматериалами является более высокая совместимость за счет образования прочных связей с костью и формирования слоя гидроксиапатита (ГА) [1, 2]. Силикатные биостекла наиболее изучены в отличие от боросиликатных, которые обладают улучшенными свойствами, т.к. вводимый B_2O_3 ускоряет образование ГА на поверхности стекла [3]. Однако в литературе отсутствуют сведения о систематическом влиянии B_2O_3 на термическое поведение, плотность и локальную структуру биостекол системы SiO_2–Na_2O–CaO–P_2O_5. Стоит отметить, что дополнительный стеклообразователь B_2O_3 оказывает благоприятное влияние на технологию получения стекол, снижая температуру синтеза и склонность расплава к кристаллизации, что, в свою очередь, расширяет ряд стеклообразных составов.

Цель работы – установить корреляцию состав – структура – свойства биоактивных стёкол серии $(46.1\text{-}x)SiO_2$–$24.3Na_2O$–$26.9CaO$–$2.6P_2O_5$–xB_2O_3 при x от 0 до 15 мол.%.

Стекла получали методом закаливания расплава на воздухе при 1450 °C в течение 1 ч, с последующим отжигом при температурах на 30 °C ниже температуры стеклования (T_g), которая была определена индивидуально для каждого состава методом ДСК. В результате были получены монолитные образцы без кристаллических включений, что было подтверждено с помощью РФА. На их рентгенограммах имеется только гало аморфной фазы. Плотность стекол вычисляли по измеренной массе и объему. Их характеристические температуры, такие как T_g, начала (T_c) и пика кристаллизации (T_p) были изучены методом ДСК. Локальную структуру стекол исследовали с помощью ИК-спектроскопии методом прессования с KBr и КР-спектроскопии. На основе данных ДСК была выбрана температура кристаллизации – 800 °C, при которой все составы были закристаллизованы в течение 2 ч. После термообработки был изучен их фазовый состав и микроструктура с EDX анализом.

Установлено, что увеличение концентрации B_2O_3 приводит к снижению T_g от 541 °C (x = 0) до 477 °C (x = 15). Полученное значение характеристических температур для недопированного стекла согласуются с литературными данными [2]. Величины T_c и T_p также уменьшаются с ростом содержания добавки, при этом увеличивается термическая стабильность стёкол. Изменение термических свойств исследуемых стекол зависит от их

состава и обусловлено изменением локальной структуры. Так, на ИК и КР спектрах появляются новые полосы, приписываемые колебаниям BO_3 структурных групп, при этом полосы колебаний силикатных группировок смещаются и их интенсивность уменьшается (рисунок а, б). На ИК-спектрах прослеживается смещение пиков и увеличение их интенсивностей при 1260 и 1446 $см^{-1}$, соответствующих колебаниям связей в боратных треугольниках. Появление BO_3 на КР-спектрах присваивается полосам 942 и 1460 $см^{-1}$. Группировки BO_3 замещают тетраэдры SiO_4, деполимеризуя силико-фосфатную сетку, что отражается на изменении плотности образцов. Снижение степени связности сетки стекла из-за замещения тетраэдров SiO_4 плоскими треугольниками BO_3 объясняет более низкую плотность бор-содержащих стекол при высоком содержании допанта B_2O_3.

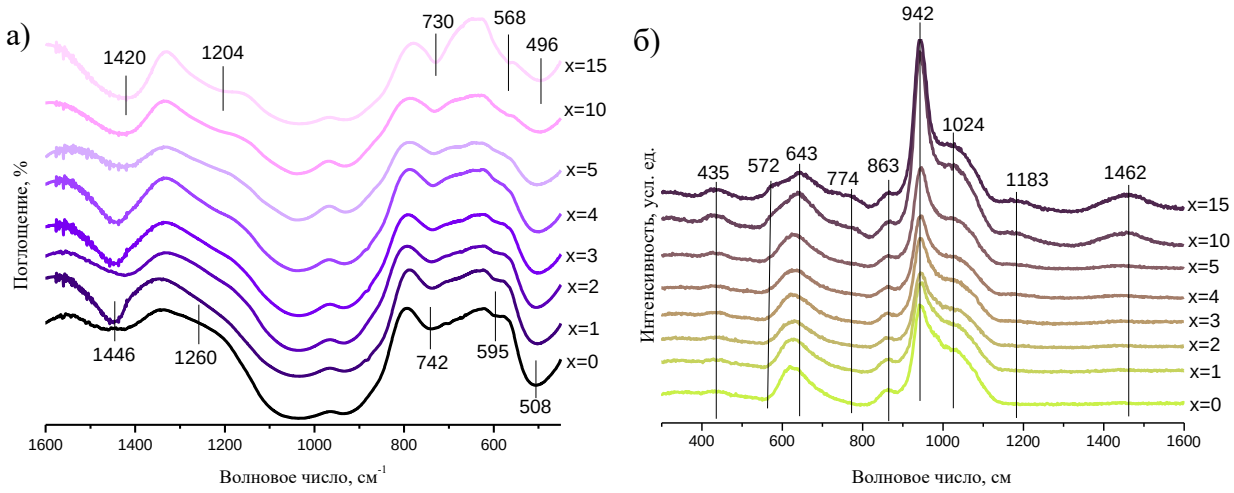


Рисунок 1. ИК-спектры (*а*) и КР-спектры (*б*) стекол системы SiO_2–Na_2O–CaO–P_2O_5–B_2O_3

Таким образом, введение B_2O_3 в систему SiO_2–CaO–Na_2O–P_2O_5 постепенно «разрыхляет» сетку стекла, понижая плотность образцов, что коррелирует с результатами спектроскопических методов. В свою очередь, деполимеризация сетки стекла, как ожидается, будет увеличивать биоактивность бор-допированных стекол, что в дальнейшем планируется исследовать. На основе полученных результатов будет выбран оптимальный состав для регенеративной медицины.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Список литературы

1. Hench L. L., Polak J. M. Third-generation Biomedical Materials // Science. 2002. V. 295 (5557). P. 1014–1017.

2. Jones J.R. Reprint of: review of bioactive glass: from Hench to hybrids // Acta Biomater. 2015. V. 23. P. 53–82.

3. Rahaman M.N., Day D.E., Sonny Bal B. et al. Bioactive glass in tissue engineering // Acta Biomater. 2011. V. 7 (6). P. 2355–2373.

Ионный перенос в новом изовалентно замещенном Ca^{2+}/ Sr^{2+} → Ba^{2+} слоистом перовските на основе $BaLaInO_4$

Гнатюк В.Д.[1,2], Абакумова Е.В.[1,2], Тарасова Н.А.[1,2], Анимица И.Е.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Одной из важнейших задач, стоящих перед человечеством на сегодняшний день, является переход к более экологически безопасным видам топлива и достижение углеродной нейтральности. В настоящее время активно ведется разработка устойчивых и высокоэффективных функциональных материалов для их применения в различных устройствах как накопители и преобразователи энергии. Наиболее перспективными электрохимическими устройствами для аккумулирования и преобразования энергии служат твердооксидные топливные элементы.

Особый исследовательский интерес представляют сложнооксидные соединения со структурой перовскита ABO_3 или производной от нее, так называемые фазы Раддлесдена-Поппера с общей формулой $A_{n+1}B_nX_{3n+1}$. Эти фазы обладают более низким рабочим интервалом температур (350-650 °C) и способностью к ионному переносу (O^{2-}, H^+) в широком интервале температур из-за собственного кислородного разупорядочения и наличия кислородных вакансий. Наличие в структурах Раддлесдена-Поппера пространства в солевом блоке определяет возможность катионов к изменению их координационных чисел и включения в структуру значительных концентраций протонов в виде ОН−групп во влажной атмосфере, что обуславливает способность РП-фаз к проявлению протонной проводимости. Это делает их перспективными с точки зрения создания на их основе компонентов для электрохимических устройств.

В прошлых исследованиях в качестве протонных проводников были изучены монослойные перовскиты $AA'BO_4$ (n = 1) $BaNdScO_4$, $SrLaInO_4$ и другие составы на их основе. Недавно была описана фаза $BaLaInO_4$ со структурой Раддлесдена-Поппера, представляющая новый класс протонных проводников. Для нее было показано, что донорное и акцепторное допирование катионных подрешеток позволяет увеличить ионную проводимость. Можно сделать вывод, что проведение изовалентного замещения катионной подрешетки $BaLaInO_4$ является актуальным с точки зрения более глубокого изучения закономерностей ионного переноса в блочно-слоевых структурах.

В настоящем исследовании был проведен синтез Sr^{2+}, Ca^{2+}- допированных составов на основе $BaLaInO_4$, пройдена рентгенофазовая аттестация образцов и изучены физико-химические свойства, включая возможность интеркаляции воды и способность к ионному переносу.

Сложные оксиды на основе (Pr,Ba)FeO_3 как материалы симметричных электродов для твердооксидных электрохимических устройств

Гордеева М.А.[1], Медведев Д.А.[2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

Твердооксидные топливные элементы симметричной конфигурации (сТОТЭ) являются перспективными устройствами для генерации энергии. Симметричная конструкция подразумевает использование в качестве анодного и катодного слоев материала одного и того же состава. Подобный подход является выгодным как с точки зрения экономики, так и с точки зрения упрощения технологического процесса. Однако требования к таким материалам значительно выше, так как они должны одновременно обеспечивать высокие характеристики в окислительных и восстановительных атмосферах. Среди таковых можно перечислить приемлемую фазовую устойчивость, высокие значения электропроводности, хорошие термомеханические и электрохимические характеристики как на кислороде, так и на водороде. В рамках данного исследования была проведена оценка ключевых характеристик материалов на основе (Pr,Ba)FeO_3, допированных по B-подрешетке Ni, Cu и Co, с целью определения состава, наиболее подходящего для применения в сТОТЭ.

Для получения порошков состава PBFM (где M=Ni, Co и Cu) был использован стандартный цитрат-нитратный метод синтеза. Из порошков дополнительно были изготовлены керамические балочки для измерения электропроводности 4-х зондовым методом на постоянном токе. Были сформированы симметричные ячейки на несущем протон-проводящем электролите $BaCe_{0.5}Zr_{0.3}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb) для оценки электрохимической активности электродов методом спектроскопии электрохимического импеданса. Была оценена химическая совместимость электродных и электролитных материалов. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ (ВТ-РФА) образцов был проведен для исследования возможных фазовых переходов, происходящие при повышении или понижении температуры, а также для оценки термического поведения материалов.

Образцы порошков и керамики характеризовались однофазной структурой кубического перовскита. После выдержки в атмосфере водорода в течение 10 ч при различных температурах было установлено, что в восстановленных условиях материалы сохраняют свою фазовую устойчивость до 700 °C. После начинается постепенная деградация структуры, которая наиболее выражена для Cu- и Co-допированных материалов, ввиду высокой

восстановительной способности меди и кобальта. Установлено отсутствие химической диффузии компонентов между электродом и электролитом. На рентгенограммах материалов после совместного обжига обнаружены пики, соответствующие индивидуальным материалам PBFM и BCZYYb. По результат ВТ-РФА установлено отсутствие фазовых переход в широком температурном диапазоне (100–1000 °C). Оценен вклад химического расширения в изменения относительных размеров образцов и определены коэффициенты термического расширения. Значения электропроводности всех материалов довольно близки ввиду малого уровня допирования и близости природы допантов, однако они все обладают высокими значениями проводимости на воздухе и азоте (больше 100 и 50 См·см$^{-1}$ соответственно). На водороде значения общей проводимости составили максимум 5 См·см$^{-1}$ для состава PBFNi. По полученным спектрам импеданса были рассчитаны поляризационные сопротивления электродов в зависимости от температуры на воздухе и водороде. Они уменьшались в ряду допантов в следующем порядке: Co>Ni>Cu в независимости от атмосферы. Наименьшие значения составили 0.12 и 0.85 Ом см^2 на воздухе и водороде соответственно при 800 °C для медьсодержащего состава PBFCu.

Путем комплексной оценки функциональных и термомеханических свойств материалов PBFNi был выбран в качестве наиболее оптимального состава для cТОТЭ.

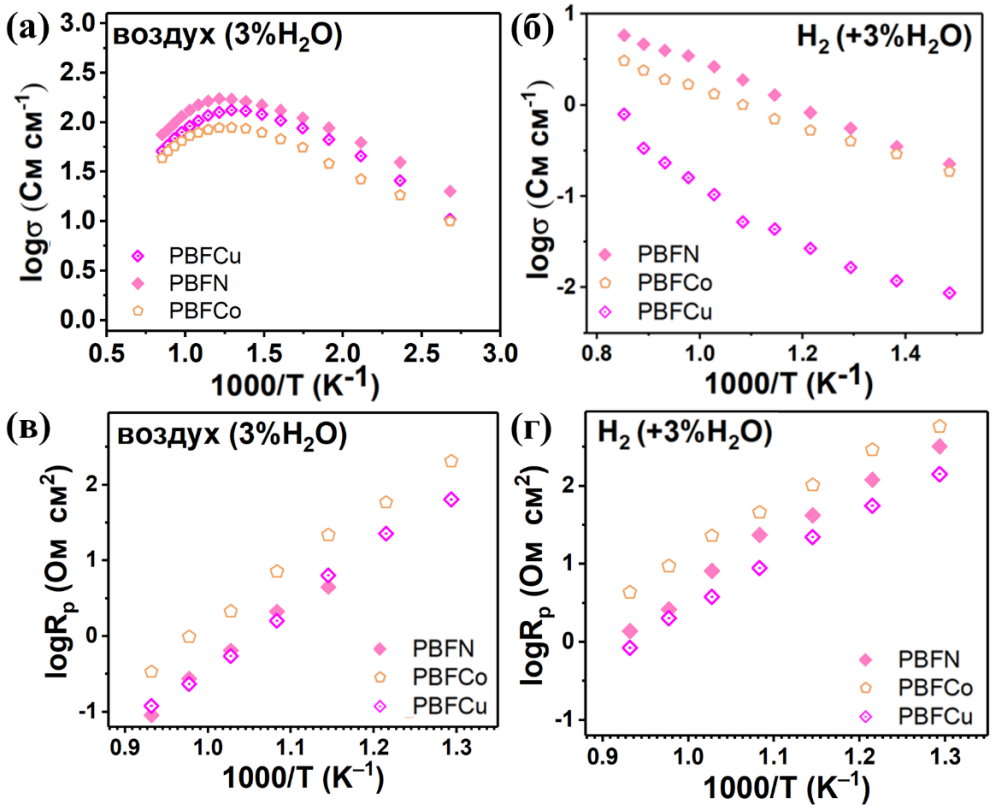


Рисунок 1. Температурные зависимости проводимости материалов и поляризационного сопротивления электродов на воздухе (а, в) и водороде (б, г).

Симметричные кислородные электроды на основе (La,Sr)(Fe,Ga,Mg)$O_{3-\delta}$ для твердотельных электрохимических устройств

Гордеев Е.В.[1,2], Антонова Е.П.[1,2], Осинкин Д.А.[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Классические твердотельные электрохимические ячейки (ТЭЯ) на несущем никель-кермете состоят из множества функциональных слоёв с различным фазовым и химическим составом, что повышает риск взаимодействия этих слоёв друг с другом, обуславливает высокую стоимость изготовления ячеек, а также повышает время выхода на рабочие режимы устройства из-за необходимости в стадии восстановления анода. Симметричная конструкция ТЭЯ позволяет решить вышеуказанные проблемы, благодаря использованию в качестве катода и анода полностью идентичных сложнооксидных материалов и несущего слоя из высокопроводящего электролита. В качестве перспективных электродных материалов для симметричных электрохимических ячеек зарекомендовали себя ферриты, благодаря своей стабильности при низких парциальных давлениях кислорода и при этом высокой эффективности. Целью настоящей работы является подбор химического состава электродов на основе (La,Sr)$FeO_{3-\delta}$ для несущего электролита на основе (La,Sr)(Ga,Mg)$O_{3-\delta}$, проведение ресурсных испытаний и тестирование в режиме кислородного насоса изготовленных симметричных ТЭЯ.

Электродные материалы состава $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x-y}Ga_xMg_yO_{3-\delta}$, где x=0–0.3 и y=0–0.1, были синтезированы цитрат-нитратным методом с температурой обжига 1200 °C. Керамические образцы из синтезированных порошков были изготовлены с помощью холодного одноосного прессования и спекания при температуре 1350 °C. Несущий электролит химического состава $(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.98}Ga_{0.7}Fe_{0.1}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ с 0.5 мас.% Fe_2O_3 в качестве спекающей добавки (LSGFM) был изготовлен в виде керамической таблетки с помощью холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1450 °C.

Все синтезированные материалы имеют перовскит подобную структуру, для составов $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$ и $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.1}Mg_{0.1}O_{3-\delta}$ наблюдаются рефлексы малой интенсивности в диапазоне 2θ от 27 до 32 °, которые были отнесены к низкопроводящей фазе $LaSrGaO_4$. Все электродные материалы, кроме $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.7}Ga_{0.3}O_{3-\delta}$, в диапазоне температур от 500 до 800 °C в атмосфере воздуха имеют значения удельной проводимости 90–200 См/см, что позволяет их использовать в качестве кислородного электрода в твердотельных

электрохимических ячейках. При понижении парциального давления кислорода до 10^{-21} атм значения удельной проводимости значительно снижаются до 0.2–0.7 См/см. При измерении удельной проводимости при варьировании pO_2 было обнаружено, что в области высоких значений pO_2 (0.21–$10^{-3.5}$ атм) при понижении pO_2 удельная проводимость уменьшается, а в диапазоне низких pO_2 (10^{-17}–10^{-21} атм) наблюдается обратная тенденция. Также стоит отметить, что допирование подрешётки железа катионами с постоянной степенью окисления, приводит к снижению электропроводности за счёт снижения концентрации электронных/дырочных (в зависимости от атмосферы) носителей заряда. Более того, было установлено, что допирование подрешетки железа катионами галлия и магния приводит к увеличению фазовой стабильности феррита в сильно восстановительной (сухой водород) атмосфере и к химической стабильности с несущим электролитом.

Из более перспективных электродных материалов с различным уровнем допирования: $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LSF), $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Ga_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSFG20), $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.85}Ga_{0.1}Mg_{0.05}O_{3-\delta}$ (LSFG10M5) были сформированы электроды для симметричной ячейки с помощью метода трафаретной печати с температурой формирования электродного слоя 1050 °C в течение 2 ч. Поверх сформированных электрода формировали коллекторный слой из Ag, для увеличения токоотвода. Ресурсные испытания этих ячеек в атмосфере воздуха при температуре 800 °C показали, что после 550 ч испытаний поляризационное сопротивление (R_p) увеличилось с 0.17, 0.04 и 0.06 Ом·см^2 до 0.95, 0.08 и 0.14 Ом·см^2, соответственно (Рисунок 1). Значительное увеличение R_p у ячейки с симметричными LSF электродами связано с химическим взаимодействием функциональных слоёв с образованием низкопроводящей фазы $LaSrGaO_4$.

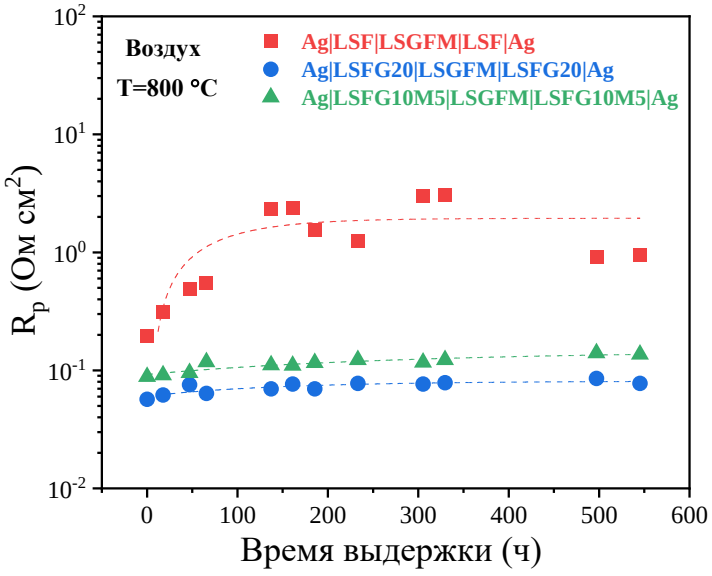


Рисунок 1. Ресурсные испытания симметричных электрохимических ячеек

Электрохимическая ячейка с симметричными LSFG10M5 электродами была испытана в режиме кислородного насоса, и показана принципиальная возможность перекачки кислорода не только из системы воздух/воздух, но также из системы Ar/воздух.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00040, https://rscf.ru/project/24-19-00040/

Влияние параметров спекания на морфологию кермета NiO-YSZ

Ермаков Е.А.[1,2], Соловьев А.В.[1], Марков В.Ф.[1,3]

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

[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

[3]Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России, Екатеринбург, Россия

Кермет NiO-YSZ – ключевой элемент в электрохимических устройствах для распределенной энергетики, определяющий их работоспособность. При работе с этим материалом особое внимание следует уделять его характеристикам, в частности морфологии поверхности. Это обусловлено не только необходимостью обеспечения заданных рабочих параметров устройств, но и особенностями используемых методов нанесения электролитов, таких как электрофоретическое осаждение (в рамках подготовки которого применяются передовые технологии, например, вакуумное напыление меди для модификации поверхности), что позволяет формировать оптимальную структуру для эффективной работы устройства [1].

В рамках данного исследования был изучен кермет NiO-YSZ, состоящий из NiO, YSZ и крахмала в объемном соотношении 50:33:17. Образцы были изготовлены методом совместной прокатки, при этом их толщина варьировалась в пределах от 0,4 до 0,87 мм. Спекание образцов проводилось в муфельной печи SNOL 8,7/1300 на корундовой подложке. Термообработка предусматривала серию экспериментов от 500 до 1300°C с шагом в 100°C. Скорость нагрева составляла 9°C/мин, выдержка – 300 минут, с последующим естественным охлаждением.

Исследование морфологии поверхности кермета после термической обработки включало в себя анализ изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа Tescan Vega 4 LMS (TESCAN, Чехия), с помощью программы Gwyddion.

На рисунке представлены трехмерные микроизображения исследуемых образцов. Полученные данные демонстрируют изменение поверхности образцов в ряде исследуемых температур. С увеличением температуры обжига в кермете происходит ряд процессов, таких, как удаление растворителей и образование металлического никеля, что, в свою очередь, значительно влияет на свойства материала: растёт усадка образцов, при этом материал становится более пористым и плотным, повышается вероятность образования дефектов

поверхности. Результаты работы могут послужить основой для практической реализации усовершенствованных твердооксидных топливных элементов, изготовленных на базе аналогичных материалов.

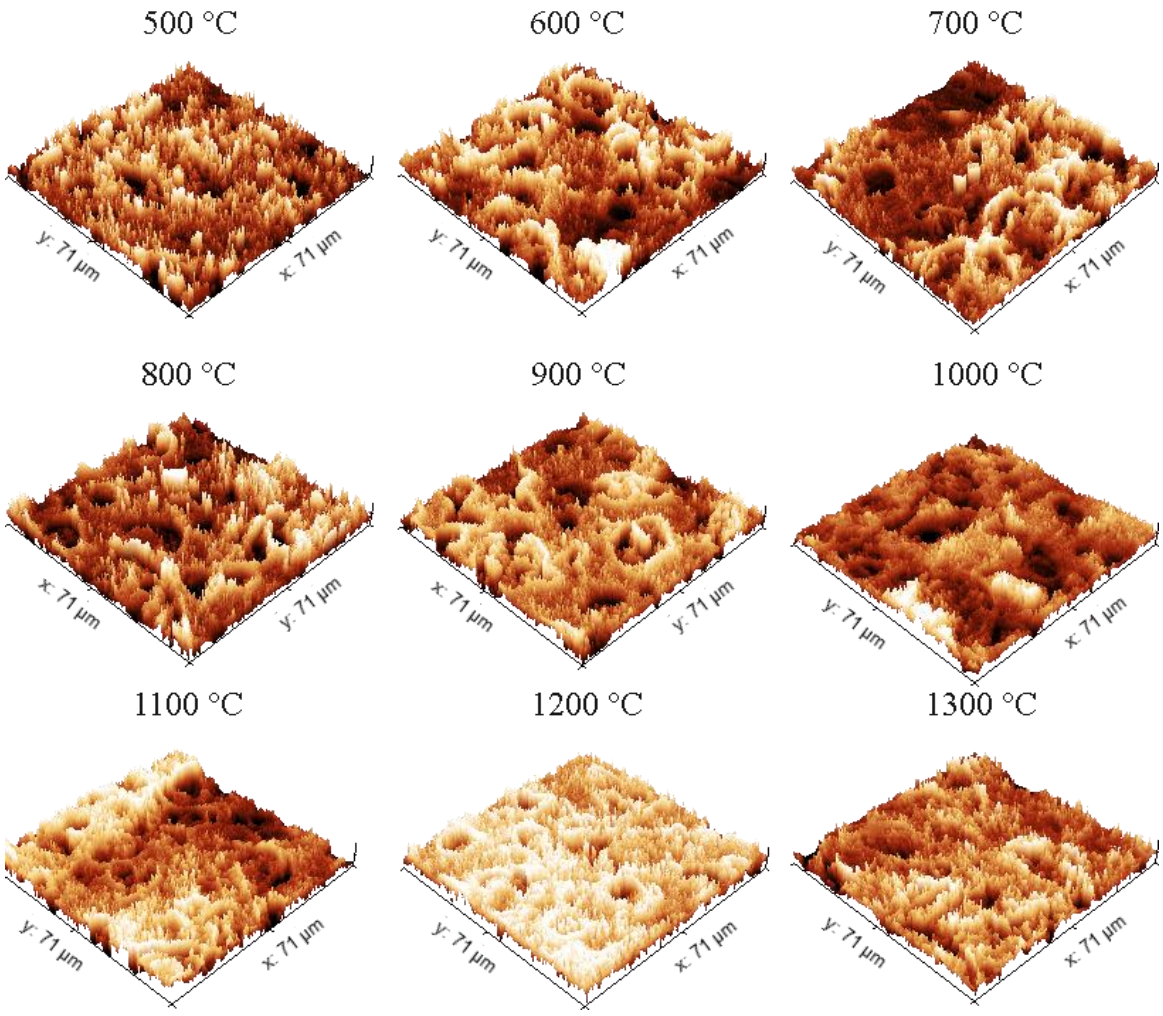


Рисунок 1. Трехмерные микроизображения исследуемых образцов.

Список литературы

1. Калинина Е.Г. Новые тенденции в развитии метода электрофоретического осаждения в технологии твердооксидных топливных элементов: теоретические подходы, экспериментальные решения и перспективы развития / Е.Г. Калинина, Е.Ю. Пикалова // Успехи химии. – 2019. – № 88. – С. 1179–1219.

Ионная проводимость в новом сложном оксиде $Ba_{0.95}La_{1.05}InO_{4.025}$

Завиралова В.Д.[1,2], Абакумова Е.В.[1,2], Тарасова Н.А.[1,2], Анимица И.Е.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

С ростом научно-технического прогресса ставятся задачи в различных областях деятельности. Среди развивающихся направлений особое место занимает освоение альтернативных источников энергии. Ведется работа по созданию топливных элементов с оптимальными физико-химическими свойствами, что находит применение в обеспечении электрической энергией, для замены традиционных двигателей внутреннего сгорания.

Топливный элемент – это гальваническая ячейка, вырабатывающая электроэнергию за счет окислительно-восстановительных превращений реагентов, поступающих извне. Электролит служит переносчиком ионов H+ от анода к катоду, где происходит образование воды на катализаторе в результате восстановления кислорода. Выброс в атмосферу водяного пара – является существенным преимуществом водородной энергетики в сравнении с традиционными методами получения энергии. В качестве электролита для твердооксидных топливных элементов используется твердый керамический материал.

Перовскиты типа ABO_3 могут осуществлять как электронный, так и ионный транспорт. Реализация необходимых свойств осуществляется либо в идеальной структуре, либо в структуре с дефектами, намеренно созданными за счет замещения катионов. Ранее изучена перовскитоподобная структура Раддлсдена-Поппера $AA'BO_4$, которая состоит из чередующихся слоев октаэдров BO_6 и блоков каменной соли AO (A'O).

Ранее были проведены изовалентное и акцепторное допирования La-подрешетки сложного оксида $BaLaInO_4$, что привело к увеличению кислород-ионной и протонной проводимости. В данной работе впервые было проведено гетеровалентное допирование подрешетки бария ($La^{3+} \rightarrow Ba^{2+}$) сложного оксида. При этом в структуре образуются дополнительные ионы кислорода в междоузельном пространстве. В данной работе исследованы структура и физико-химические свойства $Ba_{0.95}La_{1.05}InO_{4.025}$.

Применение потенциала машинного обучения для изучения переноса тепла в расслаивающейся системе LiF-CsI

Закирьянов Д.О.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Штатный режим работы жидкосолевого реактора предполагает гомогенность смеси солей. Для прогнозирования поведения жидкосолевого реактора в случаях нарушения гомогенности требуется исследовать теплофизические свойства возможных гетерогенных систем. В настоящей работе рассчитаны коэффициенты теплопроводности λ расслаивающейся системы LiF-CsI. LiF служит в качестве модели фторидного расплава – активной зоны реактора, а Cs и I являются продуктами деления урана и плутония.

Для расчета теплопроводности использовали метод неравновесной молекулярной динамики: в вытянутой ячейке задавали области нагрева и охлаждения, и величина установившегося температурного градиента обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности. Данный метод, в отличие от равновесной динамики, подходит для исследования переноса тепла через границу раздела фаз.

Использовался потенциал машинного обучения, натренированный на квантово-химических данных о расплавах LiF-CsI в различных соотношениях компонент, включая ячейки с границей раздела жидкостей. Апробация потенциала была осуществлена через расчет теплопроводности индивидуальных расплавов. Для LiF при T = 1200 K получено значение 1.964 Вт/(м*К), для CsI при T = 1000 K – 0.125 Вт/(м*К). Для сравнения, в расчетной работе [1] для LiF λ = 1.812 Вт/(м*К), а экспериментальное значение для CsI составляет 0.109 Вт/(м*К) (T = 1013 K) [2].

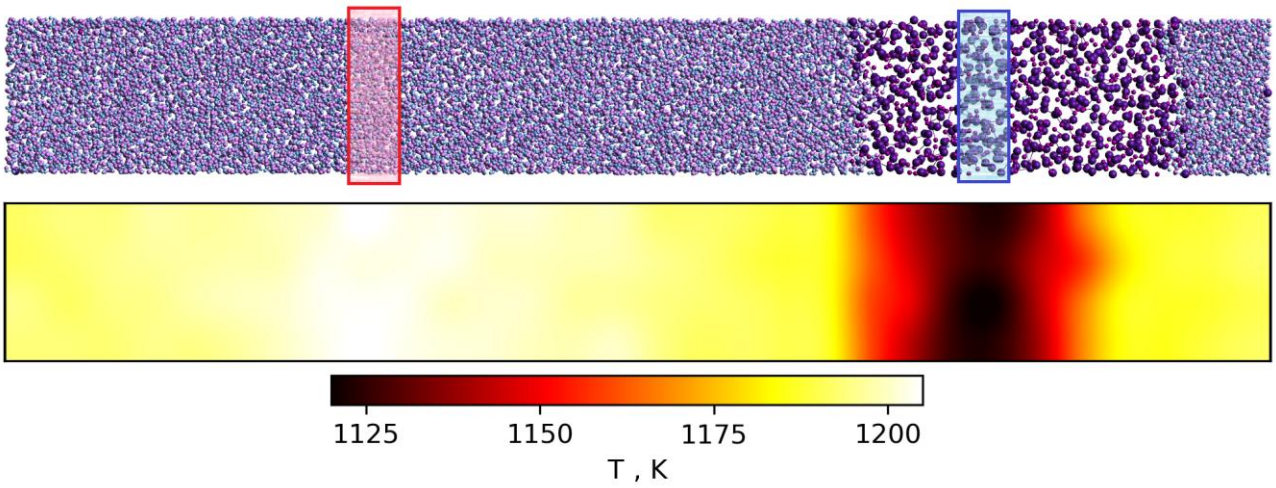


Рисунок 1. Ячейка LiF-CsI, области нагрева и охлаждения (сверху) и распределение температуры в объеме (снизу).

Для расчета коэффициента теплопроводности двойной системы сформирована ячейка сосуществующих LiF и CsI в соотношении 95% - 5% с полным числом ионов 21050. Область охлаждения находилась в CsI, а область нагрева – в LiF, как показано на рисунке 1. Моделирование осуществлялось в течение 2 000 000 шагов (2 нс), и для расчета теплопроводности использовались данные о разности температур за последние 1 нс моделирования. Получено значение $\lambda = 0.460$ Вт/(м*К). Интересно, что область охлаждения имеет отклонение от средней температуры -63 К, в то время как температура области нагрева превышает среднюю температуру на 12 К. Таким образом, наблюдается выраженный дисбаланс, что может быть объяснено меньшей теплоемкостью йодида цезия по сравнению со фторидом лития. В дальнейшем планируется уточнить результат через увеличение времени расчета, а также изучение теплопроводности при иных соотношениях количества LiF/CsI.

Список литературы

1. Ishii Y., Sato K., Salanne M., Madden P.A., Ohtori N. Thermal Conductivity of Molten Alkali Metal Fluorides (LiF, NaF, KF) and Their Mixtures // The Journal of Physical Chemistry B. 2014. 118. 3385–3391.

2. Nakazawa N., Nagasaka Y., Nagashima A. Experimental determination of the thermal diffusivity of molten alkali halides by the forced Rayleigh scattering method. III. molten NaI, KI, RbI, and CsI // International Journal of Thermophysics. 1992. 13. 763–772.

Синтез и определение термодинамических характеристик сплава интерметаллидов UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$

Кесикопулос В.А., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Переработка отработавшего ядерного топлива – сложный многостадийный процесс. Основной задачей переработки является извлечение ценных компонентов из отработавшего ядерного топлива, таких как уран и плутоний с последующим возвратом в топливный цикл, а также разделение и утилизация неиспользуемых компонентов - продуктов деления ЯТ, таких как редкоземельные элементы (La, Ce, Nd), благородные металлы (Pd, Rh, Ru), инертные газы (He, Xe, Ar). После прохождения ряда стадий пирохимической переработки ОЯТ возможно образование интерметаллических соединений урана с благородными металлами, такими как UPd_3, UPd_4 URh_3 и URu_3. Также образование этих интерметаллидов возможно в результате взаимодействия с благородными металлами компонентов смешанного нитридного уран-плутониевого топлива непосредственно внутри оболочек ТВЭЛов. В связи со сниженной активностью урана в составе интерметаллидов [1], извлечение целевого компонента из ОЯТ на дальнейших этапах переработки может быть затруднено, по этой причине необходимо изучение термодинамических свойств этих соединений.

Целью данной работы является синтез сплава интерметаллидов UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$ и определение его термодинамических характеристик.

Сплав был синтезирован путем обжига порошка гидрида урана смешанного с порошком палладия в необходимых пропорциях при температуре 1000 ºС в высокотемпературной вакуумируемой индукционной печи в атмосфере инертного газа аргона. Сплав интерметаллидов был аттестован методами РФА, МРСА, восстановительного плавления.

Термодинамические характеристики сплава определяли методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) [2].

Экспериментальная электрохимическая ячейка представляла собой кварцевый стакан с установленным в него стеклоуглеродным тиглем, в который загружали эвтектическую солевую смесь $(LiCl\text{-}KCl)_{эвт}$ содержащую 2 мас.% UCl_3. Стакан накрывали фторопластовой крышкой с молибденовыми теплоотражающими экранами. Сплав интерметаллидов, находящийся в молибденовом подвесе погружали в солевой расплав и измеряли его равновесные потенциалы относительно уранового электрода сравнения в чехле из оксида алюминия. Потенциал считали равновесным, если его значения в течение часа изменялись не

более чем на 1 мВ. Равновесные потенциалы сплава UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$ были измерены в интервале температур 500 – 700 ºС с шагом в 50ºС.

Исследован сплав интерметаллидов UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$, синтезированный методом высокотемпературного спекания порошков UH_3 и Pd. Определены активности урана в сплаве интерметаллидов UPd_4-$U_{0.15}Pd_{0.85}$ методом электродвижущих сил (ЭДС). Рассчитаны термодинамические характеристики синтезированного сплава, такие как парциальная мольная энтропия, энтальпия, энергия Гиббса образования сплава, и определены их зависимости от температуры. В результате измерений были получены линейные зависимости парциальных термодинамических величин от температуры:

Зависимость значений ЭДС от температуры описывается линейным уравнением:

$$\Delta E = -133.21 + 0.7991 \cdot T \quad (1)$$

Температурная зависимость натурального логарифма активности урана в сплаве:

$$\ln(a) = 17.268 - 0{,}0061 \cdot T \quad (2)$$

Зависимость парциальной мольной энергии Гиббса:

$$\Delta\bar{G} = 27.388 - 0{,}1618 \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

По уравнению $\Delta\bar{S} = zF\left(\frac{dE}{dT}\right)$, Дж/(моль·К) было рассчитано значение парциальной мольной энтропии реакции образования сплава

Список литературы

1. Smolenski V., Novoselova A., Mushnikov P., Osipenko A.. Study of the electrochemical behavior of U(III) ions on liquid Cd electrode and preparation of the U–Cd intermetallic compound in fused 3LiCl–2KCl eutectic // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. V. 311. P. 127–133

2. Лебедев В.А., Ахмедов М.Ч. Термодинамические свойства твердых и жидких сплавов неодим-магний // Расплавы. 2010. №3. с. 21 - 25

Исследование влияния значения pH раствора оксинитрата циркония на протекание двухстадийного гидролиза и на свойства частиц гидратированного оксида циркония

Смелов А. О.[1], Поливода Д. О.[1,2], Машковцев М. А.[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Диоксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), является перспективным материалом, подходящим для формирования плотной функциональной керамики. YSZ может использоваться для создания датчиков газа, материалов для топливных элементов, термобарьерных покрытий и биосовместимой керамики. YSZ является перспективным материалом для изготовления биосовместимой керамики, из-за его прочности, плотности и трещиностойкости.

Целью работы является исследование влияния значений pH раствора оксинитрата циркония на протекание процесса гидролиза оксинитрата циркония и на свойства получаемых частиц гидратированного оксида циркония.

Гидролиз оксинитрата циркония проводился в две стадии. На первой стадии к раствору оксинитрата циркония добавляли концентрированную серную кислоту с образованием золя основного сульфата циркония; на второй стадии проводили гидролиз золя с использованием аммиака. Для синтеза были использованы три исходных раствора оксинитрата циркония с следующими значениями pH: -0.04 (ОНЦ-1), 0.38 (ОНЦ-2), 0.83 (ОНЦ-3). После введения серной кислоты оценивали степень осаждения ионов SO_4^{2-} и Zr^{4+}. Исследовали размер частиц полученного гидратированного оксида циркония.

Было установлено, что с увеличением значений pH исходных растворов также увеличивается степень осаждения ионов SO_4^{2-} и Zr^{4+} на первой стадии гидролиза. С ростом значения pH происходит увеличение соотношения SO_4^{2-}/ Zr^{4+} в золе, что было подтверждено методом сжигания образцов с анализом состава газовой фазы. При этом содержание серы в оксиде циркония значительно не изменяется, что вероятно вызвано промывкой после второй стадии гидролиза.

Средний диаметр частиц гидратированного оксида циркония в ходе второй стадии гидролиза растет с увеличением значений pH исходных растворов оксинитрата циркония, что сопровождается появлением плеча в области больших размеров частиц на распределениях размеров частиц, полученных методом лазерной дифракции.

С ростом значения pH исходного раствора оксинитрата циркония происходит рост степени осаждения ионов SO_4^{2-} и Zr^{4+} при первичном гидролизе, рост среднего диаметра частиц гидратированного оксида циркония вероятно связан с тем, что степень осаждения ионов Zr^{4+} увеличилась с ростом pH исходного раствора.

Список литературы

1. Buinachev S., Mashkovtsev M.A., Zhirenkina N., Aleshin D., Dankova A. A new approach for the synthesis of monodisperse zirconia powders with controlled particle size // International Journal of Hydrogen Energy. 2021. Vol. 46. P. 16878-16887

Разработка катодного материала на основе литий-ванадиевых бронз для полностью твердотельного источника тока

Мацюк В.С.[1], Щелканова М.С.[2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

В качестве потенциального катодного материала для литиевых и литий-ионных источников тока зарекомендовала себя литий-ванадиевая бронза $Li_{1+x}V_3O_8$ ($0 \leq x \leq 0.3$). $Li_{1+x}V_3O_8$ обладает высоким рабочим потенциалом (~3 В) и высокой теоретической удельной ёмкостью (~374 мАч/г). Согласно литературным данным, литий-ионные аккумуляторы с $Li_{1+x}V_3O_8$ в качестве катода и жидкими апротонными электролитами демонстрируют высокие электрохимические характеристики [1,2]. В связи с этим представляет интерес разработка на основе $Li_{1.3}V_3O_8$ катода для полностью твердофазного среднетемпературного (200 °C) источника тока. Таким образом, целью работы являлось создание термически стабильного наноструктурированного материал бронзы $Li_{1.3}V_3O_8$ с повышенной проводимостью и хорошей адгезией к поверхности твердого электролита.

В ходе работы на основе данных о термическом поведении исходной шихты Li_2CO_3 («х.ч.») и NH_4VO_3 («ч.д.а.») был отработан относительно простой метод синтеза бронзы $Li_{1.3}V_3O_8$. В результате, которого был получен наноструктурированный порошок $Li_{1.3}V_3O_8$ с размером зерна 200 нм. Согласно ДСК данным полученный материал не претерпевал фазовых превращений в интервале температур 35-575 °C, а также был стабилен в контакте с твердым электролитом состава $Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}O_4$ до температуры 350 °C. Методом РФЭС было установлено, что бронза содержит ванадий в степени окисления +4 в количестве 9% от общего содержания ванадия. В источниках тока с жидким электролитом в состав катодной массы для повышения ее электронной проводимости принято вводить электронпроводящую добавку, обычно сажу. В качестве электронпроводящей добавки в работе использована промышленная углеродная сажа SUPER P Li марки C45. С целью определения температурного интервала совместимости $Li_{1.3}V_3O_8$ с сажей подготовлена смесь порошков бронзы $Li_{1.3}V_3O_8$ с 5 масс. % сажи. Путем изотермических выдержек показано, что до температуры 200 °C порошки $Li_{1.3}V_3O_8$ и сажи не взаимодействуют между собой.

Для изучения влияния введения электронпроводящей добавки на электропроводность литий-ванадиевого оксида $Li_{1.3}V_3O_8$ были спрессованы образы в виде дисков из смесей бронзы $Li_{1.3}V_3O_8$ с 1, 2, 3, 5 и 7 масс. % сажи. Путем измерения сопротивления образцов на постоянном

токе в интервале температур 25-200 °С была определена электронная проводимость материалов. Для всех образцов было отмечено закономерное увеличение электропроводности с увеличением содержания в них сажи. Электронная проводимость $Li_{1.3}V_3O_8$ при содержании сажи равном 7 масс. % составляла $1.3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 25 °С. Таким образом, установлено, что введение сажи приводит к повышению электронной проводимости катодного материала, что должно положительно сказаться на показателях электрохимического устройства на его основе.

Методом импедансной спектроскопии было определено общее сопротивление симметричных твердотельных электрохимических ячеек $Li_{1.3}V_3O_8$+C|$Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}O_4$| $Li_{1.3}V_3O_8$+C (при введении 0, 5, 7 масс. % сажи) в интервале температур 25-200ºС. Ячейка с катодом, содержащим 5 масс.% сажи показала наименьшее сопротивление. Таким образом, оптимальным количеством электронпроводящей добавки в составе катода на основе $Li_{1.3}V_3O_8$ является содержание 5 масс.% сажи.

Вольтамперометрическое исследование ячеек электрод|$Li_{3.4}Si_{0.4}P_{0.6}O_4$|электрод с электродами из $Li_{1.3}V_3O_8$ и $Li_{1.3}V_3O_8$ с добавкой 5 массовых % мелкодисперсной сажи (ячейка, показавшая наименьшее сопротивление) проводилось в диапазоне потенциалов -4 В ... +4 В со скоростью развёртки потенциала 20 мВ/сек при 200 ºС. На кривых наблюдались пики электрохимических процессов, связанные с протеканием реакции окисления/восстановления ванадия. В течение 60 циклов пики воспроизводились и имели чёткий вид и не смещались по оси потенциалов. Таким образом, можно сделать вывод, что при циклировании деградации свойств электродного материала и твердофазной границы электрод-электролит не происходит. Величина тока электрохимического процесса оказывается, при равных геометрических параметрах, в два раза больше для ячейки с электродом с добавлением электронпроводящей добавки. Это говорит о том, что кинетика интеркаляции/деинтеркаляции лития, для такого катодного материала благоприятнее.

Таким образом, в работе получен катодный материал на основе наноструктурированной бронзы $Li_{1.3}V_3O_8$ с добавлением 5 масс. % сажи. Данный материал характеризуется термической стабильностью в интервале температур 35-200 °С, устойчивостью к твердому электролиту, достаточной электронной проводимостью ($6.6 \cdot 10^{-3}$ См/см при 25 °С) и хорошей адгезией к поверхности твердого электролита.

Список литературы

1. Liu H., Wang Y., Yang W., Zhou H. A Large Capacity of LiV_3O_8 Cathode Material for Rechargeable Lithium-Based Batteries // Electrochim. Acta. 2011. V.5. P. 1392−1398.

2. Wu M., Shi C., Yang J., Zong Y., Chen Y., Ren Z., Zhao Y, Li Z., Zhang W // The LiV_3O_8 Superlattice Cathode with Optimized Zinc Ion Insertion Chemistry for High Mass-Loading Aqueous Zinc-Ion Batteries. Advanced Materials. 2024. V. 2310434.

Способы повышения эффективности процесса герметизации ТОТЭ и ТОЭ

Никонорова В.А., Ерпалов М.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Для изоляции газовых пространств в стеках твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) друг от друга, а также от внешней среды применяют герметики, как правило, на основе стекла или стеклокерамики. Для выполнения своих функций материал стеклогерметиков должен удовлетворять следующим требованиям [1-3]: химическая совместимость с другими компонентами стека ТОТЭ, хорошая смачиваемость материалов интерконнекторов, электролита и кермета (NiO-YSZ), химическая стабильность в окислительной и восстановительной средах, соответствие термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) другим компонентам стека ТОТЭ. При использовании классического электролита из диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия (YSZ) приемлемым считается ТКЛР равный $(10\text{-}11)\cdot10^{-6}$ K^{-1}.

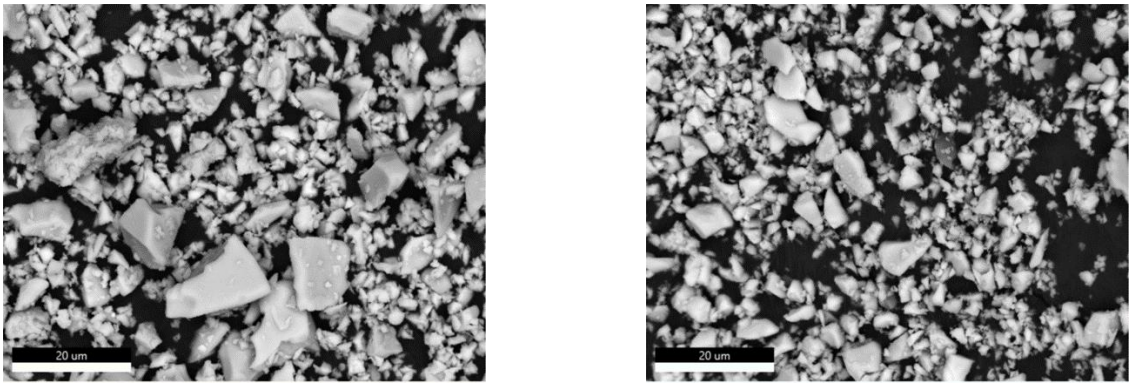
Стоит отметить, что соответствие стеклогерметика всем вышеуказанным требованиям не позволяет сделать однозначные выводы о применимости материала в крупногабаритных установках на базе ТОТЭ. В данной работе рассматриваются три возможные проблемы при герметизации ТОТЭ, а также пути их решения.

Одной из проблем может быть разрушение электролита крупными частицами стеклопорошка. Процесс литья, трафаретной печати или прокатки используется для получения и удержания частиц порошка в желаемой конфигурации, чтобы после спекания слой герметика имел желаемый размер, форму и свойства. Именно исходный стеклянный порошок после удаления органического связующего определяет свойства уплотнения.

Проведена оценка размера частиц алюмоборосиликатного стекла с добавлением оксидов щелочноземельных металлов. Помол стеклянной фритты проводился в течение 8 часов в планетарной шаровой мельнице Powteq BM6 Pro циркониевыми мелющими телами диаметром от 20 до 1 мм в среде изопропилового спирта (ИПС). Полученные данные свидетельствуют, что длительный процесс помола (около 8 часов) обеспечивает размер частиц стеклянного порошка D_{100} = 8,07 мкм. Частицы стекла имеют остроугольную форму, распределение по объему – равномерное (рисунок 1). Намол мелющих тел в процессе измельчения стекла отсутствует.

Другой проблемой при герметизации ТОТЭ может стать отсутствие плоскостности стеклянного слоя. Оценка плоскостности герметика нанесенного методом трафаретной печати произведена на координатно-измерительной машине. Установлено, что методы ленточного

литья и прокатки пленок обеспечивают более высокое качество слоя стекла при сборке стеков. Разнотолщинность пленок не превышает 50 мкм, а при трафаретной печати она составляет 138 мкм.



(а) (б)

а – 2 часа; б – 8 часов

Рисунок 1. Стеклянный порошок после помола в среде ИПС

Еще одной потенциальной проблемой может стать отсутствие герметичности стека ТОТЭ. Проверка герметичности соединения проведена на склейках «Ме-стекло-Ме». Стеклогерметик изготовлен тремя разными способами: методом литья, прокатки и трафаретной печати. Содержание органического связующего в зависимости от метода нанесения варьируется от 25 до 70 мас. %. Спекание склеек проводилось при температуре 800 °С на воздухе.

Определено, что все три способа обеспечивают герметичное соединение «Ме-стекло-Ме». Выгорание органического связующего в процессе склейки равномерное, пористости и расслоений не наблюдается.

Список литературы

1. Nielsen K.A., Solvang M., Nielsen SBL, Dinesen A.R., Beeaff D., Larsen P.H. Glass composite seals for SOFC application // J Eur Ceram Soc. 2007. 27. P. 1817-1822.

2. Smeacetto F., Salvo M, Ferraris M, Chob J, Boccaccini AR. Glass-ceramic seal to join Crofer 22 APU alloy to YSZ ceramic in planar SOFCs // J Eur Ceram Soc. 2008. 28. P. 61-68.

3. Laosiripojana N., Wiyaratn W., Kiatkittipong W., Arpornwichanop A., Soottitantawat A., Assabumrungrat S. Reviews on solid oxide fuel cell technology // Eng J. 2009. 13. P. 65-83.

Подходы к очистке инертной газовой среды перчаточных боксов от азота для пирохимической переработки ОЯТ

Матвеев Р.А., Власов М.И., Зайков Ю.П.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Пирохимические операции переработки отработавшего ядерного топлива необходимо производить в очищенном от азота инертном газе. Штатные газоочистки инертных камер не имеют в своем исполнении очистку от азота. Процессы, наиболее часто используемые для очистки инертного газа от азота, делятся на две категории: химические и физические. В рамках химических процессов происходит взаимодействие газа с металлом при повышенной температуре. Физические процессы включают физическую адсорбцию на цеолите типа X. Чаще всего цеолиты используют при повышенном до 8атм давлением [2]. Данный способ применяют при разделении кислорода и азота, однако он не позволяет произвести тонкую очистку от азота – достигаемая степень разделения составляет лишь 95,5%. Для более глубокой очистки газа от азота был предложен способ низкотемпературной адсорбции азота на цеолитах типа X при пониженной до -145 ^{o}C температуре и атмосферном давлении [3]. Этот способ позволяет получить остаточное содержание азота в газе на уровне 10-50 ppm.

В настоящей работе выполнено экспериментальное сравнение способов очистки перчаточного бокса от азота с помощью титановой стружки и с помощью цеолита NaX при пониженной до -145 ^{o}C температуре. Для определения содержания азота была разработана и запатентована уникальная методика отбора проб для газового хроматографа Хроматэк-Кристалл 5000 с помощью вакуум-герметичных пробоотборных устройств. Отбор проб осуществляется внутри пространства бокса и на выходе из системы очистки. Полученные данные предоставлены на рисунке 1.

Анализируя полученные данные можно сделать вывод о том, что титановая стружка позволяет поддерживать остаточное содержание азота в боксе на уровне 100 - 200 ppm в течение длительного времени (не менее 14 суток). Очистка же с помощью цеолита NaX позволяет снизить концентрацию до ~20 ppm на выходе из системы очистки, однако общее содержание азота в герметичном перчаточном боксе снижается только до 125 ppm и затем, через ~4 суток, начинает возрастать. Данная проблема может быть решена с помощью оптимизации газового потока через цеолит, а также тестированием других цеолитов типа X.

Стоит отметить, что цеолит NaX способен поддерживать менее длительное время – его преимуществом является то, что он может быть регенерирован путем нагрева сорбента до комнатной температуры и продувки аргоном. Данные процесс занимает ~3 суток.

Комбинирование двух способов очистки с помощью сорбента NaX при криогенной температуре и титановой губки (во время регенерации цеолита) является наиболее привлекательным, поскольку снижает расход титановой губки.

В перспективе необходимо определить температурную зависимость сорбционной емкости цеолита NaX. Необходимо разработать установку осушки газов для возможности исследования цеолитов термогравиметрическим методом при криогенных температурах

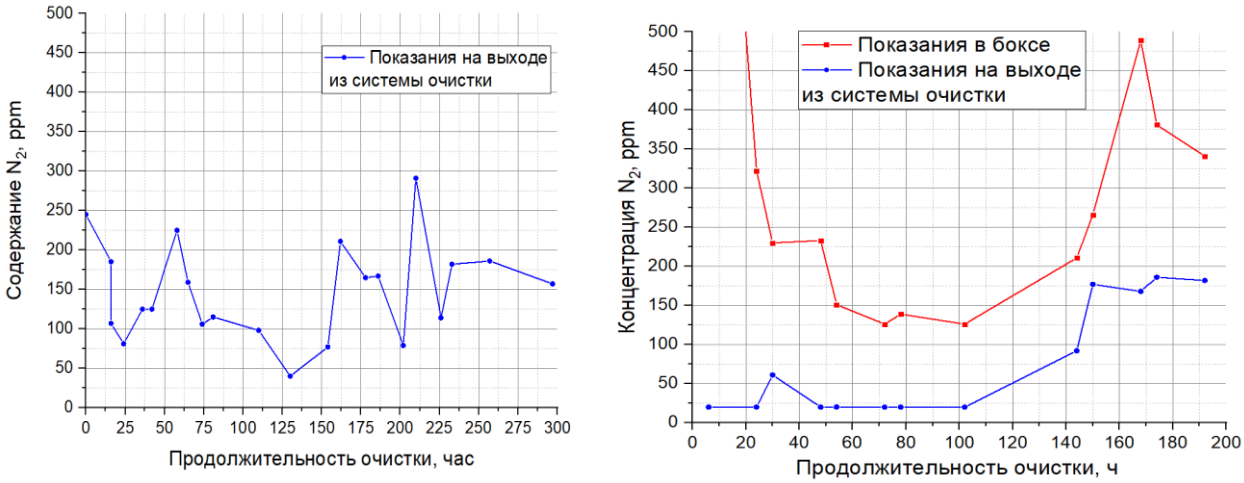


Рисунок 1. Содержание азота от продолжительности очистки с помощью титановой стружки (слева), с помощью цеолита NaX при температуре -145 ºС (справа).

Авторы выражают благодарность ООО «ЭлектроХимГенерация» (г. Екатеринбург), совместно с которой была выполнена данная работа

Список литературы

1. Purification of Inert Gas Removal of Oxygen with a Metallic Getter Keiji NAITO, Toshihide TSUJI, Tsuneo MATSUI and Katsumi UNE Department of Nuclear Engineering, Faculty of Engineering, Nagoya University* Received October 1, 1973

2. Абдурахманов Ф.А, Патиев А.Р., Алехина М.Б. Адсорбция азота на цеолитах при повышенном давлении // Успехи в химии и химической технологии. 2010. №9 (114). С. 85

3. Патент RU 2 788 975 C1, Установка очистки инертных газов, опубликовано 2023.01.26

Влияние введения сульфат-ионов перед процессом осаждения гидратированного оксида циркония на плотность керамики

Поливода Д.О.[1,2], Смелов А.О.[1], Машковцев М.А.[1,2]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Керамика на основе диоксида циркония находит широкое применение в различных отраслях промышленности, науки и медицины благодаря высоким механической характеристикам, таким как прочность, твердость и трещиностойкость, отличной химической стабильности, а также биосовместимости [1]. Процесс синтеза порошка на основе диоксида циркония определяет важнейшие свойства, такие как размер частиц, дисперсность, удельная площадь поверхности и др., которые оказывают значительное влияние на характеристики керамики и конечных изделий. В данной работе исследовано влияние введения сульфат-ионов перед процессом гидролиза в условиях контролируемого двуструйного осаждения (КДО).

Для проведения реакции осаждения были подготовлены три исходных раствора:

1) Раствор оксинитрата циркония, который был нагрет до 80 °С без добавления сульфат-ионов;

2) Раствор оксинитрата циркония, в который была добавлена серная кислота в соотношении Zr/SO_4^{2-} = 1/0,5. При этом осаждение сульфатного золя не происходило;

3) Раствор оксинитрата циркония, который был нагрет до 80 °С и в который была добавлена серная кислота в соотношении Zr/SO_4^{2-} = 1/0,5. В результате произошло осаждение сульфатного золя.

Для проведения осаждения использовался раствор аммиака, при этом поддерживалось постоянное значение pH, равное 6. После окончания осаждения к суспензиям вводили раствор нитрата иттрия и доводили pH смеси до значения, равного 8. После осаждения каждый осадок промывали, репульпировали и нагревали до 95 °С, затем фильтровали, сушили и обжигали при температуре 1050 °С. Из полученных порошков прессовали керамику и затем спекали при температуре 1450 °С. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Результаты определения относительной плотности керамики приведены на рисунке 1.

Самой низкой плотностью характеризуется образец, без добавления сульфат-ионов перед стадией контролируемого двуструйного осаждения. Введение серной кислоты привело

к росту плотности. Образование сульфатного золя перед стадией КДО позволило получить керамику с еще большей плотностью.

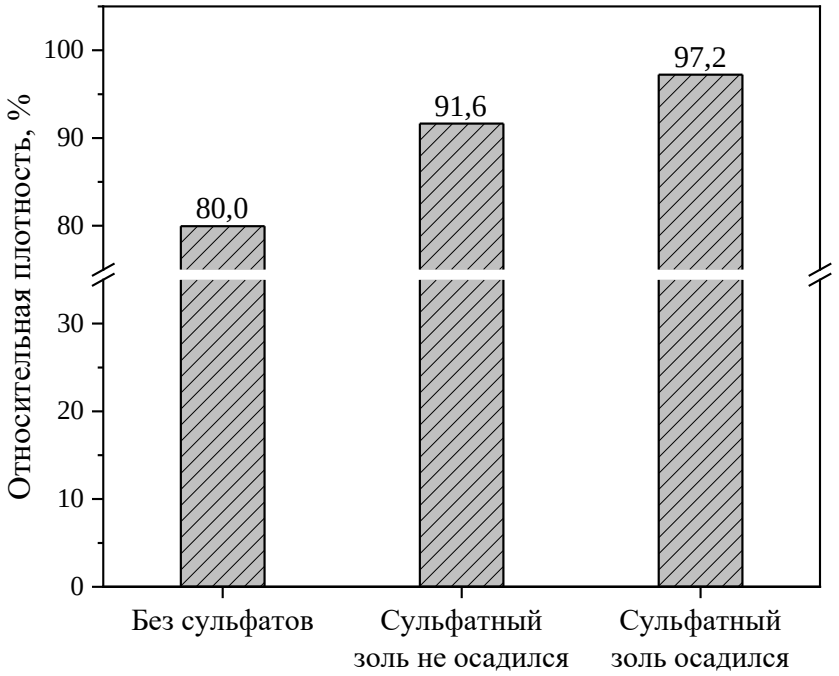


Рисунок 1. Результаты определения относительной плотности керамики

Таким образом, введение сульфат-ионов перед стадией контролируемого двуструйного осаждения определяет свойства гидратированного оксида циркония, в том числе дисперсность и размеры частиц, что в дальнейшем оказывает значительное влияние на плотность спеченной керамики.

Список литературы

1. Chen Y. W. et al. Zirconia in biomedical applications // Expert review of medical devices. – 2016. V. 13. No. 10. P. 945-963.

Синтез и транспортные свойства новых Ca-допированных слоистых перовскитов на основе $BaLaInO_4$

Пьянков Д.Н.[1,2], Абакумова Е.В.[1,2], Тарасова Н.А.[1,2], Анимица И.Е.[1,2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Исследования в области разработки материалов для электролитов и электродов играют ключевую роль в повышении эффективности водородных топливных элементов. Новые протонные материалы способны значительно снизить производственные затраты, улучшить проводимость и коррозионную стойкость, что открывает новые горизонты для использования водорода как экологически чистого источника энергии. Эти инновации способствуют уменьшению зависимости от ископаемых видов топлива и формируют более устойчивое и экологически безопасное будущее. Инвестиции в такие исследования могут также стимулировать экономический рост и создавать новые рабочие места, что делает водородную экономику важным элементом современного технологического прогресса.

В качестве электролита для твердооксидных топливных элементов могут быть использованы сложные оксиды со структурой Раддлесдена-Поппера, которые демонстрируют высокую ионную проводимость как кислород-ионную (O^{2-}), так и протонную (H^+). Одним из основных преимуществ этих протонпроводящих сложных оксидов является возможность снижения рабочих температур до диапазона 500 – 600 °C, что значительно повышает эффективность работы топливных элементов и расширяет их применение в различных областях.

Слоистые перовскиты с общей формулой $AA'_nB_nO_{3n+1}$ представляют собой уникальные материалы, где A – щелочноземельный металл, например барий; A’ – редкоземельный металл, такой как лантан; а B – трехвалентный металл, например индий. Исследования протонных проводников с монослойной перовскитной структурой $AA'BO_4$ (n = 1), таких как $BaNdInO_4$ и $SrLaInO_4$, продемонстрировали их выдающуюся способность к протонному переносу. Особое внимание привлекает $BaLaInO_4$, кристаллизующийся в орторомбической сингонии, элементарная ячейка которого имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Исследования показали, что допирование катионных подрешеток этого соединения донорными и акцепторными элементами приводит к значительному увеличению кислородно-ионной и протонной проводимостей на порядки. Это подчеркивает огромный потенциал сложнооксидных систем с перовскитной структурой для создания новых

протонопроводящих материалов. Таким образом, дальнейшие исследования в этой области представляют собой важную и перспективную задачу для будущих научных и технологических достижений.

В данной работе было проведено изовалентное допирование Ba-подрешетки $BaLaInO_4$ ионами Ca^{2+}, выполнена рентгенофазовая аттестация материалов, а также изучены физико-химические свойства допированных слоистых перовскитов.

Влияние природы электролитной компоненты в композитных электродах на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на кинетику электродного процесса: сравнительное исследование

Федорова К.А.[1,2], Селиверстова О.Е.[1,2], Гордеев Е.В.[1, 2], Антонова Е.П.[1, 2]

[1]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[2]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

Одним из распространенных подходов в разработке эффективных электродов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является создание композитных электродов, состоящих из нескольких фаз с различными свойствами. За счет комбинации свойств компонентов электрода возможно увеличение проводимости электрода, расширение области электродной реакции и снижение поляризационного сопротивления. В случае ТОТЭ на протонпроводящем электролите возможно использование материалов как с кислород-ионной, так и с протонной проводимостью в качестве компонентов электрода. В рамках данной работы мы сосредоточились на электродном материале $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), как на одном из известных и эффективных электродов для ТОТЭ. Композитные электроды на его основе с различными типами электролитной компоненты (кислород-ионный проводник $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (SDC) и протонпроводящий оксид $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb)) были сформированы на несущем протонпроводящем электролите BCZYYb и исследованы с точки зрения электрохимической активности и электродной кинетики в сравнении с однофазными BSCF электродами.

Порошковые материалы электролитов и электрода синтезировали твердофазным методом при температуре 1300 °C для BCZYYb, и 1200 °C для BSCF и SDC, соответственно. Несущие электролиты BCZYYb в виде плотных таблеток изготавливали с помощью холодного одноосного прессования с последующим спеканием при температуре 1550 °C. Далее изготавливали три электродные пасты: чистый BSCF; 80 мас. % BSCF и 20 мас.% BCZYYb (BSCF/BCZYYb); 80 мас.% BSCF и 20 мас.% SDC (BSCF/SDC). На основаниях таблетки формировали электродные слои методом трафаретной печати с последующим обжигом при температуре 1150 °C. Поляризационное сопротивление электродов измеряли методом импедансной спектроскопии (Elins P-40X) в температурном интервале 500-700 °C в воздушной атмосфере, увлажненной H_2O или D_2O. Анализ полученных данных выполнялся методом распределения времен релаксации (DRT).

Установлено, что поляризационное сопротивление электродов в атмосфере, увлажненной H_2O, увеличивается в ряду: BSCF/BCZYYb, BSCF, BSCF/SDC. Во всём

изученном температурном диапазоне наблюдается изотопный H/D эффект в электродном отклике: поляризационное сопротивление всех исследуемых электродов в D_2O выше, чем в H_2O. Установлено, что введение кислородно-ионного проводника в электрод увеличивает поляризационное сопротивление электродов, тогда как введение протонного проводника приводит к его снижению.

Анализ импедансных данных методом DRT показал, что электродный процесс в исследуемых системах является многостадийным; наибольший вклад в поляризационное сопротивление вносят низкочастотные стадии, связанные с переносом протонов. Введение протонпроводящего компонента в электрод не влияет на механизм электродной реакции, тогда как добавление кислородно-ионного проводника изменяет его.

Предполагается, что материал BSCF обладает протонной проводимостью на уровне, достаточном для реализации объёмного маршрута реакции восстановления кислорода.

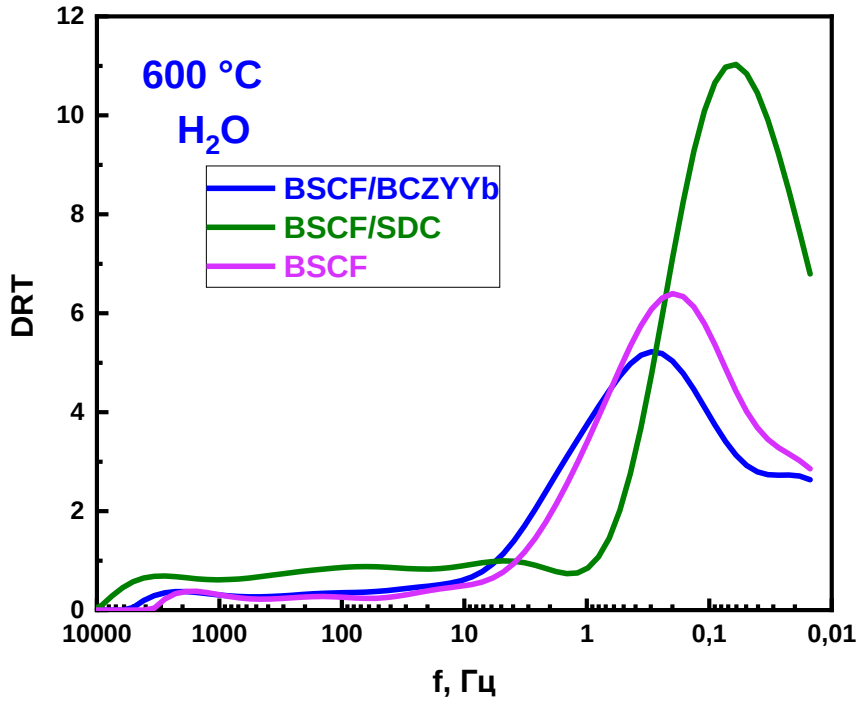


Рисунок 1. Графики функции DRT композитных электродов на основе $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ в контакте с протонпроводящим электролитом $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ в воздушной атмосфере, увлажненной H_2O при 600 °C

Исследование проведено с использованием средств гранта Российского научного фонда № 24-23-00238, https://rscf.ru/project/24-23-00238/

Температурная и концентрационная зависимость спектров оптического поглощения Nd(III) в смеси FLiNaK-NdF_3-(Ce/ La)F_3

Чернышев С.В., Закирьянов Д.О., Власов М.И.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Жидкосолевые ядерные реакторы (ЖСР) рассматриваются как перспективная технология для безопасной и эффективной генерации энергии [1]. Ключевым компонентом ЖСР являются расплавы фторидных солей, среди которых перспективна эвтектическая смесь LiF-NaF-KF (FLiNaK). Успешная эксплуатация ЖСР требует решения фундаментальных задач, связанных с управлением продуктами деления, включая редкоземельные элементы (РЗМ), такие как Nd, Ce и La. Изучение координационных особенностей данных элементов критически важно для понимания процессов комплексообразования РЗМ в FLiNaK, оказывающих влияние на физико-химические и электрохимические свойства расплава. Широко известным методом решения данной задачи является оптическая спектроскопия поглощения, чему и посвящена данная работа.

Регистрация спектров оптического поглощения расплавленных смесей FLiNaK-NdF_3-(Ce,La)F_3 выполнена методом отражательно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре, размещенном в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона. Концентрация NdF_3 во всех экспериментах фиксирована и составляет 2мол.%, в то время как содержание CeF_3 и LaF_3 варьировалось от 2мол.% до 32мол.% индивидуально. Основой для интерпретации спектров послужил температурный и концентрационный анализ изменения сверхчувствительной полосы (СЧП) Nd(III) $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, обладающей схожими параметрами расщепления в расплавленных эльпасолитах [2-3]. Помимо этого, для ионов Nd(III) рассчитаны силы осцилляторов *f* всех зарегистрированных электронных переходов и параметры Джадда-Офельта Ω_λ (λ = 2,4,6).

Общий вид спектров поглощения смеси 98мол.%FLiNaK-2мол.%NdF_3 от температуры представлен на Рис. 1a. С ростом температуры наблюдается снижение параметров Ω_4 и Ω_6, что свидетельствует об увеличении доли шести координированных ионных комплексов NdF_6^{3-} с искаженной октаэдрической симметрией O_h [2] (Рис. 1b). Увеличение *f* СЧП наряду со снижением суммарного расщепления основного уровня $^4I_{9/2}$ и возбужденного $^4G_{5/2}$ $\sum(\Delta E) = \Delta E(^4I_{9/2}) + \Delta E(^4G_{5/2})$ (Рис. 1c,d) свидетельствует об искажении O_h симметрии при увеличении температуры. Это также подтверждается положительной корреляцией параметра Ω_2 от температуры (Рис. 1a), чувствительного к степени локальной асимметрии вокруг иона Nd(III). Количественное сравнение *f* СЧП и параметров Ω_2 в расплаве FLiNaK с расплавами CsCl,

NaCl-2CsCl [3] позволило заключить, что степень искажения O_h симметрии комплекса NdF_6^{3-} в расплаве FLiNaK значительно выше, чем в хлоридных расплавах. Предполагается, что это связано с наличием во второй координационной сфере ионов Li^+, увеличивающих электронодонорную способность F^- ионов [3]. Наличие в расплаве ионов Li^+ приводит к росту *f* и сглаживанию контура полосы СЧП, что подтверждается схожестью полос поглощения $^2G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$ в расплаве LiCl [3] и FLiNaK. Такой характер расщепления СЧП свидетельствует о более высоком координационном числе Nd(III), нежели 6 [4].

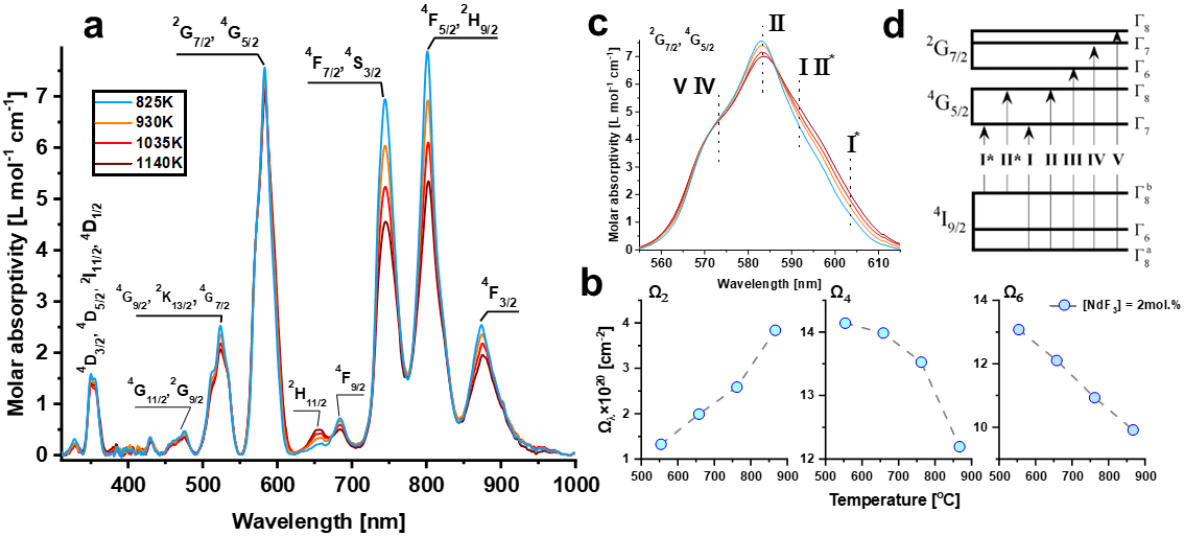


Рисунок 1. a – спектры молярного поглощения смеси (1-x)FLiNaK-xNdF_3 (x=2мол.%) от температуры; b – параметры Джадда-Офельта от температуры; c, d – полоса поглощения СЧП и термы штарковских компонент расщепления электронных уровней $^4G_{5/2}$ и $^2G_{7/2}$ [2-3].

Для анализа координационного окружения иона Nd^{3+} также применено моделирование методом классической молекулярной динамики. Установлено, что при температуре 550°C в расплаве преобладают семи координированные комплексы неодима, доля которых с увеличением температуры до 760°C снижается и становится практически равной доле шести координированных комплексов, что согласуется с экспериментом.

Список литературы

1. Serp J. et al. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. 77. 308-319.

2. Barbanel Yu.A. et al. Coordination chemistry of actinides in molten salts // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1990. 143. 167.

3. Fujii T. et al. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride II. Absorption characteristics of neodymium(III) in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2005. 393. 1-5.
4. Karraker D.G. Hypersensitive Transitions of Six-, Seven-, and Eight-Coordinate Neodymium, Holmium, and Erbium Chelates // J. Inorg. Chem. 1967. 6 (10). 1863-1868.

Исследование физико-химических свойств твердого электролита $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$, полученного разными методами синтеза

Эйнбаум И.Д.[1], Калашнова А.В.[2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Твердые электролиты являются одними из ключевых материалов для изготовления полностью твердофазных литиевых источников тока. Главными требованиями, предъявляемыми к твёрдым электролитам для ЛИА, являются высокая литий-катионная проводимость и химическая устойчивость в контакте с электродными материалами. Большинству этих требований отвечают твёрдые электролиты семейства LISICON, в частности состав $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$, который при получении традиционным твердофазным методом показал высокую ионную проводимость ~10^{-5} См·см$^{-1}$ при комнатной температуре [1].

Целью данной работы является исследование влияния методов синтеза на спекание, микроструктуру и электрические свойства твердого электролита $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$.

Для синтеза твердого электролита $Li_{3.6}Ge_{0.6}V_{0.4}O_4$ использовали следующие методы: твердофазный метод с механоактивацией, растворный и глицин-нитратный метод. В качестве исходных компонентов во всех трех методах синтеза использовали Li_2CO_3 («х.ч.»), GeO_2 («ос.ч.») и NH_4VO_3 («ос.ч.»).

Для твердофазного метода синтеза с механоактивацией навески исходных веществ, в требуемом соотношении, смешивали и гомогенизировали в планетарной мельнице FRITSCH с агатовыми шарами диаметром 10 мм (отношение массы шаров к массе продукта = 3:1). Помол проводили в 7,5 мл этилового спирта на 10 г продукта в течение 5 часов, при скорости 750 об/мин.

В случае растворного метода навески исходных веществ, в требуемом соотношении, растворяли в водном растворе HNO_3 («х.ч.») и упаривали досуха при нагревании и интенсивном перемешивании в термостойком стакане.

При синтезе методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, в качестве «горючего» использовался глицин (глицин-нитратный метод синтеза). Навески исходных веществ помещали в водный раствор HNO_3 («х.ч.») и упаривали при интенсивном перемешивании в термостойком стакане до половны объема. После чего добавляли глицин (аминоуксусную кислоту). После испарения избытка воды реакционная смесь превращалась в

гомогенную сиропообразную жидкость, которая при дальнейшем нагревании самовоспламенялась.

Все полученные смеси выдерживали при 750ºС в течение 5 ч. для удаления CO_2, а затем, после гомогенизации, для завершения фазообразования при температурах от 900 до 950ºС в течение 5-10 ч.

В работе [1] твердые электролиты системы $Li_{4-x}Ge_{1-x}V_xO_4$ были синтезированы из смеси соединений Li_4GeO_4 и Li_3VO_4 при температурах от 800ºС до 1000ºС в течение 12-24 часов. Соединения Li_4GeO_4 и Li_3VO_4 были получены путем нагрева от 600ºС до 900ºС смеси исходных компонентов Li_2CO_3 и GeO_2 или V_2O_5, соответственно. В данной работе однофазный твердый электролит $Li_{3,6}Ge_{0,6}V_{0,4}O_4$ во всех случаях получали из исходных компонентов, без синтеза промежуточных соединений, при этом конечной температура синтеза составила 950ºС.

Контроль фазового состава полученных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D/Max-2200 (Rigaku Corporation).

Повышение температуры спекания образцов, спрессованных из порошков, полученных всеми тремя методами синтеза, от 950 до 1050ºС, сопровождается увеличением их плотности от 79% до 90%. Микроструктуру спеченных образцов и морфологию порошков исследовали на сканирующем электронном микроскопе EM8000 (KYKY technology).

Электросопротивление образцов измеряли на воздухе в двухзондовой электрохимической ячейке в интервале температур 25 – 250 °С с помощью потенциостат-гальваностата Р-40Х (Elins, Россия) в диапазоне частот 50 Гц – 500 КГц. В качестве электродов на торцы образцов наносили галлий-серебряную пасту.

В работе исследовано влияние температуры и продолжительности термообработки на свойства твёрдого электролита $Li_{3,6}Ge_{0,6}V_{0,4}O_4$, синтезированного различными способами. Выявлены соответствия между методом синтеза твердого электролита $Li_{3,6}Ge_{0,6}V_{0,4}O_4$ и его морфологией и функциональными характеристиками.

Список литературы

1. Kuwano J., WestA.R. New Li^+-ion conductors in the system Li_4GeO_4 – Li_3VO_4 // Mat. Res. Bull.1980. V. 15. P. 1661–1667.

Особенности электрофизических и магнитных свойств кобальтитов празеодима-бария

Яговитин Р.Е.[1], Иванов И.Л.[1], Сунцов А.Ю.[1,2]

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

[2]Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

Кобальтиты редкоземельных и щелочноземельных металлов давно привлекают интерес ученых, что обусловлено уникальными физико-химическими свойствами указанных соединений. В число таких свойств входит высокая электронная проводимость и проявление спиновых переходов атомов кобальта. В системе Pr – Ba – Co – O наиболее тщательно изучены физико-химические свойства оксида $PrBaCo_2O_{6-\delta}$ со структурой двойного перовскита. Свойства оксидов иного состава остаются малоизученными. В настоящей работе представлены результаты изучения электрофизических и магнитных свойств кобальтитов состава $Pr_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ ($x \leq 1/3$).

Образцы сложных оксидов были получены методом классического твердофазного синтеза. В качестве реагентов были использованы Pr_6O_{11}, $BaCO_3$ и Co_3O_4. Аттестация продуктов синтеза проводилась методом дифракции рентгеновского излучения (дифрактометр Equinox 3000) и методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп VEGA 3). Синтезированные образцы были спрессованы в форме брусков и подвергнуты спеканию. Общая электропроводность и коэффициент Зеебека кобальтитов празеодима-бария были измерены четырехконтактным методом с использованием самодельных ячеек. Измерение магнитной восприимчивости кобальтитов празеодима-бария в интервале температур 5 – 823 K проводилось с использованием магнетометров VSM-5T (Cryogenic Ltd.) и 7407 VSM (Lake Shore Cryotronics).

На основании результатов изучения электрофизических свойств кобальтитов празеодима-бария был сделан ряд выводов. Показано, что доминирующими носителями заряда в кобальтитах празеодима-бария являются дырки (Co^{4+}). Также установлено, что атомы Co^{3+}, через которые осуществляется электронный и дырочный перенос в системе, находятся в промежуточноспиновом и высокоспиновом состоянии. Характер температурной зависимости электропроводности кобальтитов празеодима-бария сильно зависит от содержания бария в сложном оксиде (рис. 1). Так, увеличение содержания бария в сложном оксиде приводит к существенному увеличению общей электропроводности при комнатной температуре, что связано с увеличением концентрации высокоподвижных дырок. Практически для всех образцов температурная зависимость электропроводности носит экстремальный характер.

Данная особенность связана с протеканием кислородного обмена оксидов с атмосферой, который приводит к уменьшению концентрации высокоподвижных дырок и увеличению концентрации менее подвижных электронов. На основании экспериментальных значений электропроводности была проведена оценка величин подвижности и энергии активации подвижности дырок в кобальтитах празеодима-бария. Показано, что увеличение содержания бария в оксиде приводит к увеличению подвижности дырок и уменьшению энергии активации подвижности.

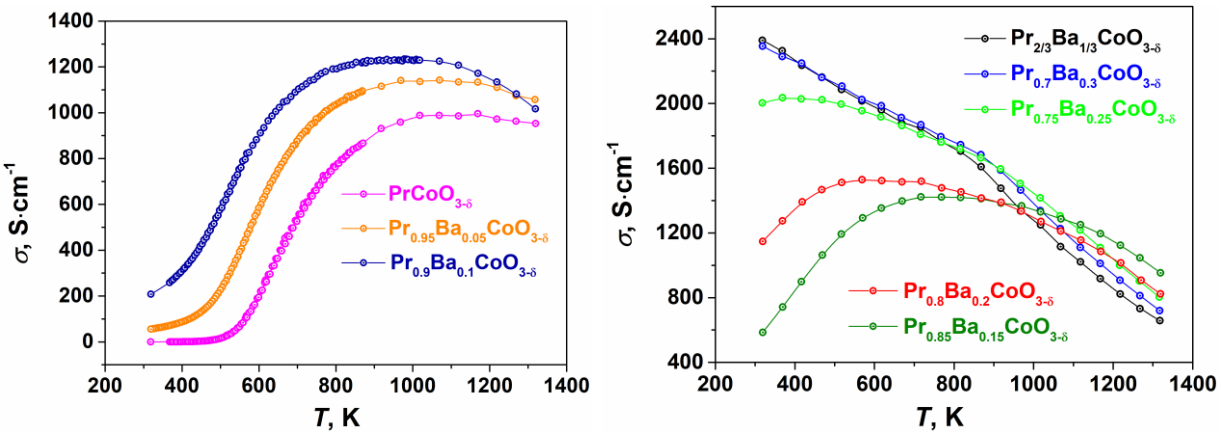


Рисунок 1. температурные зависимости общей электропроводности кобальтитов празеодима-бария с малым (слева) и высоким (справа) содержанием бария.

Изучение температурной зависимости магнитной восприимчивости было проведено для образцов с малым содержанием бария ($x \leq 0.1$). Показано, что матричный кобальтит празеодима в интервале температур 60 – 180 K характеризуется низкоспиновым состоянием атомов Co^{3+}. Замещение празеодима барием приводит к частичному переходу Co^{3+} в Co^{4+}, что в свою очередь приводит к стабилизации высокоспинового состояния Co^{3+} в низкотемпературной области. Для оксидов состава $PrCoO_3$, $Pr_{0.95}Ba_{0.05}CoO_3$, $Pr_{0.9}Ba_{0.1}CoO_3$ характерно протекание спиновых переходов атомов Co^{3+} в широком температурном интервале (180 – 800 K). Проявление спиновых переходов монотонно снижается с увеличением содержания бария в кобальтите. По результатам проведенного анализа была проведена корреляция между электрофизическими и магнитными свойствами кобальтитов празеодима-бария.

Авторский указатель

Абакумова Е.В., 15, 24, 40
Абдурахимова Р.К., 3
Анимица И.Е., 15, 24, 40
Анисимов А.Ф., 5
Антонова Е.П., 19, 42
Архипов П.А., 8
Архипов С.П., 8
Басалаев И.Д., 10
Власов М.И., 36, 44
Галашев А.Е., 5
Гладких Ю.С.,, 12
Гнатюк В.Д., 15
Гордеев Е.В., 19, 42
Гордеева М.А., 17
Ермаков Е.А., 22
Ерпалов М.В., 34
Завиралова В.Д., 24
Зайков Ю.П., 8, 27, 36
Закирьянов Д.О., 5, 25, 44
Иванов И.Л., 49
Калашнова А.В., 47
Кесикопулос В.А., 27
Марков В.Ф., 10, 22
Матвеев Р.А., 36
Мацюк В.С., 31
Машковцев М. А., 29, 38
Медведев Д.А., 17
Никонорова В.А., 34
Осинкин Д.А., 19
Першина С.В., 12
Поливода Д. О., 29, 38
Пьянков Д.Н., 40
Селиверстова О.Е., 42
Смелов А. О., 29, 38
Соловьев А.В., 22
Суздальцев А.В., 3
Сунцов А.Ю., 49
Тарасова Н.А., 15, 24, 40
Туленин С.С., 3
Федорова К.А., 42
Чернышев С.В., 44
Щелканова М.С., 31
Эйнбаум И.Д., 47
Яговитин Р.Е., 49