



Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Сборник тезисов докладов

Открытый конкурс молодых ученых
«Научная высота»

30 - 31 мая 2024

Екатеринбург

Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Открытый конкурс молодых ученых

«Научная высота»

30-31 2024 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

2024

УДК 544
ББК 24.5
Э45

Научные рецензенты:
д.х.н., Медведев Д.А., к.т.н., Ерпалов М.В.

Ответственный редактор:
д.х.н. Тарасова Н.А.

Графический дизайн:
Кауфман М.В.

«Научная высота»: сб. тезисов докладов открытого конкурса молодых ученых, Екатеринбург, 30-31 мая 2024 г. / отв. ред. Н.А. Тарасова – Екатеринбург : Издательство «ИВТЭ УрО РАН», 2024. - 36 с.

В сборнике представлены результаты исследований в областях физической химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов, проводимые молодыми учеными. Данные материалы отражают актуальные проблемы фундаментального и прикладного характера. Рассматриваются вопросы фазового состава и проводимости плёнок и твердых электролитов, влияние температуры на структуру и транспортные характеристики материалов. Приведены данные о технологиях переработки природного и техногенного сырья. Представлены работы, посвященные изучению физико-химических свойств материалов в расплавленных средах.

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

Влияние времени осаждения на морфологию и структуру пленок PbS

Абдурахимова Р.К.^{1,2}, Туленин С.С.¹, Леонова Н.М.¹,

Суздальцев А.В.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Пленки сульфида свинца находят широкое применение в различных областях науки и промышленности. Достоинством пленок является возможность варьирования физических параметров в достаточно широком интервале значений. Функциональные свойства PbS делают его перспективным материалом для создания эффективных фотоэлектрических преобразователей, фоторезисторов, температурно-чувствительных датчиков, детекторов в инфракрасной области спектра [1-2].

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 [3].

С целью определения оптимальных условий синтеза, осаждение проводили в течение 70 мин, 90 мин, 110 мин

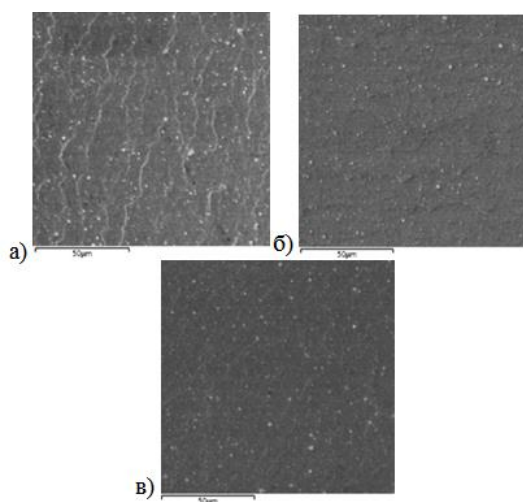


Рисунок 1 – SEM образцов с пленками PbS, 70 мин (а), 110 мин (б), 90 мин (в).

Анализ полученных образцов. По результатам SEM изображений видно, что время осаждения оказывает прямое влияние на рост частиц и плотность покрытия пленок.

Элементный состав образцов был проведен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Полученные результаты приведены в табл. 1

Таблица 1 – Элементный состав пленок PbS на подложке кремния.

Время осаждения	Содержание элемента (wt%)			
	Pb	S	Si	Cl
70 мин	5,9	27,5	67	0
90 мин	21,3	40	39	0
110 мин	10,3	10	52	0

В результате исследования обнаружено, что оптимальным выбором времени осаждения является 90 мин.

Литература:

1. Castillo-Sánchez B.Y., González L.A // Mat. Sci. Semicond. Proc. 2021. V.121. pp.105405.
2. Zamin M., Balayeva N.O. // Mat. Today Sust. 2023. V.21. pp.100305.
3. Abdurakhimova R.K., S.S. Tulenin, N.M. Leonova, A.S. Shmygalev, A.V. Suzdaltsev. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. V. 34, pp. 2113.

Исследование влияния диоксида гафния на свойства циркониевой керамики медицинского назначения

Бастриков Р.М.^{1,2}, Машковцев М.А.^{1,2}, Тарасова Н.А.^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России

Б. Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии Уро РАН

Несмотря на давнюю известность керамики из диоксида циркония для протезирования головки тазобедренной кости, в научной литературе скупо освещены аспекты использования гафниевого или безгафниевого солевого прекурсора для получения порошка диоксида циркония и его влияния на свойства готовой керамики. А также моменты, касающиеся дополнительного введения допанта гафния в систему диоксида циркония на плотность, прочность, износостойкость и биосовместимость керамики.

Синтез порошка диоксида циркония проводили в реакторе с помощью одновременной подачи раствора растворенного солевого прекурсора и гидроксида аммония, достигая и поддерживая определенный уровень рН среды. Получившийся осадок фильтровали на нутч-филт্রে, сушили и подвергали прокаливанию. Перед помолом в планетарной мельнице измельчали в ступке крупные агрегаты порошка и проверяли размер частиц с помощью сита. Помол порошка проводили в водной среде с предварительным добавлением в систему диспергирующего агента. После помола был произведен синтез пресс-порошка с дальнейшей грануляцией методом распылительной сушки. Прессование осуществляли с помощью метода холодного одноосного прессования и получившиеся заготовки подвергали обжигу при температуре 1500 °С. Образцы спеченной керамики проверяли на плотность, твердость и прочность.

Благодаря высокотехнологичному оборудованию, на каждом из этапов осуществляли контроль проведения тех или иных процедур, а также установление всевозможных закономерностей влияния диоксида гафния.

Испытания готовой керамики проводили совместно с предприятиями АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС» и АО «Чепецкий механический завод», ориентируясь на технические задания и показатели на механические испытания мирового лидера по производству порошков диоксида циркония для ортопедической имплантации «Saint-Gobain» (Франция). Осуществляли анализ и сравнение получившихся результатов для возможных корректировок условий синтеза, количества вводимого диоксида гафния, температуры обжига порошка диоксида циркония и условий осуществления помола.

За счет высоких стандартов и требований, предъявляемым к материалам медицинского назначения, технологии получения порошка диоксида циркония для формирования имплантационных изделий активно развиваются до сих пор. При этом сложность синтеза порошка диоксида циркония для формирования керамики медицинского назначения заключается не только в выборе допанта и его количестве, но и в сочетании таких свойств готовой керамики как износостойкость и биосовместимость. Подобные вызовы невозможно решить только лишь с помощью прикладной науки, здесь необходимы и фундаментальные исследования.

Симметричные электроды на основе феррита празеодима-бария для протонпроводящих электрохимических ячеек

Гордеева М.А.^{1,2}, Медведев Д.А.^{1,2}

¹Лаборатория электрохимических устройств и топливных элементов,
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

²Лаборатория электрохимических устройств на твердооксидных протонных электролитах, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными и высокоэффективными устройствами для генерации энергии. В последние годы широкий интерес к ним обусловлен возрастающей потребностью в устойчивых, экологичных и ресурсосберегающих технологиях в области энергетики. Принцип работы ТОТЭ основан на преобразовании энергии химической реакции горения топлива (водорода, метан и др.) в электрический ток напрямую. ТОТЭ как правило классифицируются по типу используемого электролита, вида топлива и др. Устройства на основе протонпроводящих электролитов привлекают внимание многих исследователей, так как могут эксплуатироваться при более низких температурах, чем классические ТОТЭ, в которых чаще всего используется кислородпроводящие электролиты, в частности YSZ. Для обеспечения стабильной и эффективной работы протон керамических топливных элементов необходима разработка и исследование подходящих электродных и электролитных материалов.

Настоящая работа посвящена получению и всестороннему исследованию электродных материалов на основе феррита бария. Выбор $BaFeO_3$ обусловлен несколькими причинами. Наличие иона бария в составе электрода обеспечивает способность материалов к гидратации, а ионы железа обеспечивают высокую электронную и кислород-ионную проводимость. Исследование направлено на поэтапную модификацию базового $BaFeO_3$ для получения высокоэффективного материала электродов, которые могут быть использованы в устройствах на

основе протонпроводящего электролита $\text{BaCe}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с симметричной конфигурацией (в качестве катода и анода – материал с идентичным ионным составом). Первый этап работы был посвящен изучению материалов состава $\text{Ln}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}; x = 0,4; 0,5; 0,6$), в ходе которой был выявлен оптимальный с точки зрения фазовой стабильности, функциональных и электрохимических свойств состав $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (PBF). Второй этап работы направлен на дальнейшую модификацию оксида, путем допирования PBF по В-подрешетке ионами с переменной валентностью (Cu, Co, Ni) и комплексное исследование полученных материалов как в окислительной, так и в восстановительной атмосферах.

Определено, что частичное замещение железа в В-подрешетки приводит к ухудшению фазовой устойчивости в восстановительной атмосфере при высоких температурах (выше $800\text{ }^\circ\text{C}$). Обнаружено, что введение Ni, Co и Cu приводит к увеличению электропроводности. Наблюдалось значительное снижение поляризационного сопротивления электродов как в атмосфере воздуха, так и в атмосфере влажного водорода. Наилучшие характеристики демонстрировали электроды состава $\text{Pr}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (PBF0.9N0.1). Так в атмосфере воздуха значения поляризационного сопротивления электродов составили 0.6, 0.2 и 0.09 $\text{Oм}\cdot\text{см}^2$ при 700, 750 и $800\text{ }^\circ\text{C}$, что значительно ниже, чем для PBF при тех же температурах.

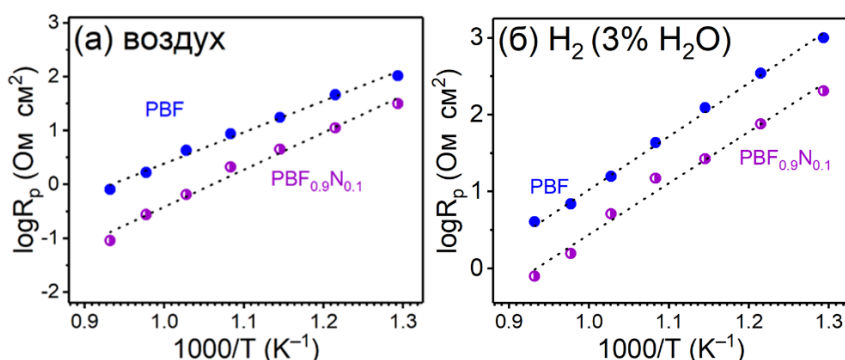


Рисунок 1. Поляризационное сопротивление электродов PBF0.9N0.1 в атмосфере воздуха (а) и влажного водорода (б).

Повышение эксплуатационных характеристик симметричных топливных элементов путём сближение катионного состава электролита и электродов

Гордеев Е.В.¹, Осинкин Д.А.²

¹Лаборатория электрохимических устройств и топливных элементов,
Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

²Лаборатория кинетики, Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

Наиболее известными и востребованными твердооксидными электрохимическими устройствами являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) и твердооксидные электролизеры (ТОЭ) использование которых в рамках развития водородной энергетики позволяет значительно снижать углеродный след и повышать эффективность преобразования типа “power-to-gas” и *vice versa*. Многие недостатки текущего поколения ТОТЭ и ТОЭ, такие как высокая стоимость изготовления, большое время выхода на рабочий режим, химическое взаимодействие между материалами и т.д., обусловлены выбранным несколько десятилетий назад вектором развития химического дизайна ТОТЭ и ТОЭ, а именно использование многослойных (до 9 слоев) гетерофазных структур с различающимися физическими, химическими и термомеханическими свойствами.

В последние несколько лет всё больше исследователей обращают своё внимание на симметричные ТОТЭ. В отличие от традиционных ТОТЭ, в симметричных ТОТЭ в качестве электродных материалов (анода и катода) используются сложнооксидные соединения одинакового химического состава, что значительно снижает экономические и временные затраты на производство таких устройств, а также повышает ряд значимых эксплуатационных характеристик. В качестве оформления симметричных ТОТЭ чаще всего используют элементы на несущем электролите. Из-за этого слой электролита имеет довольно большую толщину, что значительно снижает мощностные

характеристики ячейки в целом. Одним из способов снижения омического сопротивления ячейки являются различные вариации на тему химического дизайна несущего электролита.

В рамках настоящего исследования было изучено поведение высокопроводящего электролита общего состава $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ (LSGM) в котором выполнено частичное замещение катионов галлия на катионы железа. Было обнаружено, что введение катионов железа приводит не только к повышению проводимости, но и к сближению термического расширения и к улучшению химической совместимости с электродными материалами. Исследования электрохимических ячеек в режиме топливного элемента проводились на образцах с несущим электролитом толщиной ~ 0.55 мм с 10 и 20 мол.% железа в подрешетке галлия ($LSGFe_{0.1}M$ и $LSGFe_{0.2}M$, соответственно). В качестве симметричных электродов был использован $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_{6-\delta}$, импрегнированный азотнокислым раствором никеля и празеодима. Ячейка с несущим электролитом $LSGFe_{0.1}M$ показала наилучшие характеристики. Плотность мощности ячейки достигла значений около 625 мВт/см² при 800 °С (Рис. 1).

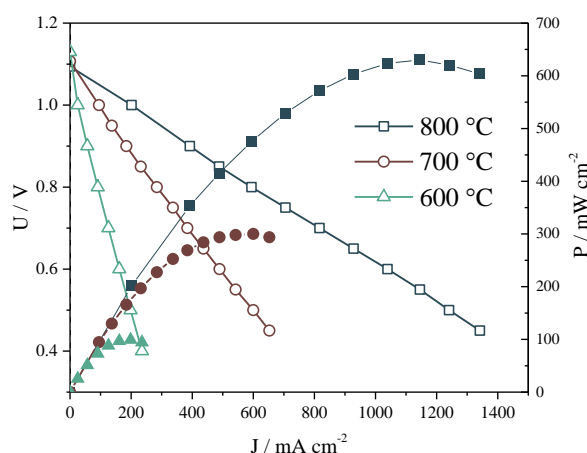


Рисунок 1. Вольтамперные и ватт-амперные зависимости симметричного топливного элемента с несущим $LSGFe_{0.1}M$ электролитом толщиной 0.55 мм.

Топливный элемент с электролитом LSGM показал характеристики хуже из-за более низкой проводимости электролита. Ячейка с несущим электролитом $LSGFe_{0.2}M$ показала самые низкие характеристики из-за низкого значения ЭДС в режиме разомкнутой цепи (OCV), вызванной значительным вкладом электронной проводимости.

Синтез порошков стабилизированного диоксида циркония различного гранулометрического состава и разработка технологии формования слитков для ВЛИ на их основе

Домашенков М.А.^{1,2}, Машковцев М.А.^{1,2}

¹ Кафедра редких металлов и наноматериалов, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Физико-технологический институт

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В рамках работы исследовано влияния гранулометрического состава порошков стабилизированного диоксида циркония синтезированных с помощью метода контролируемого осаждения на процесс формования слитков для вакуумно-лучевого испарения, а также проведены исследования влияния органического связующего на процесс формования и условий прессования и спекания слитков. Показано, что при массовом соотношении мелкодисперсного и крупнодисперсного порошков равном 1:3 достигаются плотность слитков 4 г/см^3 , объёмная пористость 30%. Наиболее подходящим связующим выступает поливиниловый спирт. Показано, что крупнодисперсный порошок с удельной поверхностью в районе $50 \text{ м}^2/\text{г}$ не применим для прессования.

Стабилизированный диоксид циркония применяется во многих областях промышленности: для создания термобарьерных покрытий, керамических изделий в медицине, электролитов твердооксидных электрохимических устройств [1]. Распространёнными способами получения стабилизированного диоксида циркония в промышленности являются методы прямого и обратного осаждения гидроксидов циркония и стабилизирующего компонента. Однако, эти методы не позволяют контролировать свойства осадков и, следовательно, свойства конечных порошковых материалов. Одним из популярных методов нанесения термобарьерных покрытий является вакуумно-лучевое испарение (ВЛИ). С помощью слитков для ВЛИ наносят термобарьерные покрытия на

самые ответственные детали двигателей, такие как лопатки. В настоящий момент на территории РФ отсутствует технология производства слитков для вакуумно-лучевое испарение из порошков стабилизированного иттрием диоксида циркония. Вопрос производства слитков для ВЛИ важен, поэтому разработка технологии изготовления слитков для ВЛИ является актуальной задачей. Актуальность работы заключается в необходимости разработки технологии производства стратегически важных материалов для создания защитных покрытий при производстве газотурбинных двигателей и установок. Проблема разработки технологии изготовления слитков для ВЛИ заключается в необходимости подбора гранулометрического состава порошков и их соотношения для достижения необходимых характеристик слитка, а также подбор органического связующего и режима спекания слитков для уменьшения энергозатрат и упрощения процесса прессования.

На данный момент на основе обзора литературных источников проработаны варианты конструкции слитков (в первую очередь фазовый состав). Разработана лабораторная технология синтеза порошков диоксида циркония с помощью метода контролируемого двухстороннего осаждения. Определены условия для синтеза порошков с различными характеристиками в частности фракционный состав порошков, форма частиц, удельная поверхность и пористость. В ходе исследований подобрано органическое связующее, его содержание, а также способ его введения для облегчения возможности формирования макетов слитков простым и высокопроизводительным методом холодного одноосного прессования. В результате экспериментов подобраны условия прессования и режимы спекания макетов слитков и изучена их усадка.

Литература:

1. Moayedee Y., Nikzad L., Habibzadeh S. // Materialia. 2022;24: Article 101515.

Исследование морфологии катодных осадков металлического урана в расплавах $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{UCl}_3$ в зависимости от условий электролиза

Ерженков М.В., Николаев А.Ю., Ковров В.А., Зайков Ю.П.

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Будущее ядерной энергетики связано с использованием реакторов на быстрых нейтронах и эффективных схем переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [1]. Пирохимические технологии исключают длительную выдержку ОЯТ, существенно сокращают радиоактивные отходы и позволяют реализовать замкнутый ядерный топливный цикл (ЗЯТЦ). Одной из основных операций пирохимической переработки ОЯТ является электролитическое рафинирование (ЭР), сущность которой заключается в селективном катодном восстановлении компонентов ОЯТ, в ходе которого уран и плутоний совместно выделяются на твердом катоде, электроотрицательные компоненты (РЗЭ, минорные актиниды) накапливаются в электролите, а электроположительные (благородные металлы и др.) – остаются в анодном материале.

Для успешной реализации стадии ЭР в ЗЯТЦ требуется определить технологические параметры процесса, которые позволят получать наиболее компактные осадки с минимальным захватом электролита. Целью данной работы является определение структурных характеристик (линейный размер, удельная площадь, захват электролита) катодных осадков урана в зависимости от параметров проведения электролиза.

Для выполнения поставленной цели была проведена экспериментальная работа по получению катодных осадков металлического урана в расплавах $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{UCl}_3$ в зависимости от концентрации UCl_3 (1,0 и 8,0 мас.%), температуры расплава (500 и 600 °С) и начальной катодной плотности тока (от 0,02 до 0,90 А/см²). Для каждой отдельной композиции параметров было получено по 3 осадка металлического урана. В каждом электролизе сохранялось количество

электричества, необходимое для получения осадка урана массой 5 г при катодном выходе по току в 100%.

Все опыты проводили в перчаточном герметичном боксе с инертной атмосферой аргона (содержание H_2O и $O_2 < 5$ ppm) (ЗАО «СпекС», г. Москва). Катодом использовался съемный стержень молибдена $\varnothing 5$ мм, анодом – металлический уран на подвесе из молибденовой проволоки, электрод сравнения - свинцовый в диафрагме из пористого Al_2O_3 , составленный по схеме: $Pb|PbCl_2(5 \text{ мол.}\%)(LiCl-KCl)_{эвт.}$.

После проведения электролизов для получения металлических осадков урана производилась их вакуумная высокотемпературная отгонка от электролита при 850-900 °С. Далее образцы анализировались на удельную поверхность (прибор Сорби 4.1, Россия), линейный размер дендритов (ЭМС Phenon, Голландия). Также вычислялись величины катодного выхода по току и захвата электролита.

В результате было установлено, что с увеличением концентрации UCl_3 происходит изменение структуры осадка с плоско-пластинчатого на игольчатый и ветвистый, что сопровождается уменьшением размеров сечения дендритов с 600-900 до 20-70 мкм. С ростом температуры увеличиваются линейные размеры дендритов, а также в 1,5-2 раза уменьшается захват электролита. С увеличением плотности тока незначительно растет выход по току с 82 до 90% и существенно увеличивается захват электролита металлом с 10-20 до 40-60% относительно массы металлического осадка.

Наиболее крупнокристаллические осадки с наименьшим захватом электролита получаются при содержании UCl_3 1,0 мас.%, температуре 600 °С и начальной катодной плотности тока 40 мА/см².

Литература:

1. Белая книга ядерной энергетики/Под общ. ред. проф. Е.О. Адамова/ М.: Изд-во ГУП НИКИЭТ. 2001.

**Фазовый состав и проводимость пленок $\text{Li}_{6,6}\text{Al}_{0,05}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$
полученных методом шликерного литья**

Лялин Е.Д., Ильина Е.А.

Лаборатория химических источников тока, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Разработка электрохимических устройств хранения и преобразования энергии являются актуальным научно-техническим направлением. Полностью твердотельные источники тока (ПТИТ) привлекают интерес благодаря их теоретически повышенной безопасности и работоспособности в более широком температурном интервале по сравнению с традиционными литий-ионными источниками тока. Однако основной проблемой ПТИТ являются низкие выходные характеристики устройств, что в значительной степени связано с проблемой омических потерь в слое электролита, а также поляризационных потерь и затруднений переноса заряда на границе электрод|электролит. Исследования в области уменьшения толщины слоя твердого электролита позволят снизить реальное сопротивление в электрохимической ячейке. В ходе данного представленного исследования была использована методика шликерного литья для получения пленок твердых электролитов на основе перспективного твердого электролита $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ), обладающего высокой литий-ионной проводимостью ($\sim 10^{-4}$ См·см⁻¹ при 25 °С) в сочетании с устойчивостью к Li.

Синтез порошка твердого электролита $\text{Li}_{6,6}\text{Al}_{0,05}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ (LLZAlNb) проводили при помощи золь-гель метода. Были отлиты пленки из двух составов порошков, отожженных при 900 и 1150 °С (LLZAlNb-900 и LLZAlNb-1150). Перед приготовлением шликера порошки были помолоты в шаровой мельнице FRITSCHE при 750 об·мин⁻¹ до среднего размера частиц от 500 нм до 5 мкм с удельной поверхностью 5,8 м²·г⁻¹. Шликер получали путем помола исходных компонентов и отливали на Ni подложку. Соотношение между

17

органическими компонентами и LLZAlNb было выбрано на основании нашей предыдущей работы [1]. Вязкость контролировали путем изменения содержания растворителя в системе. После отливки пленки сушили и отжигали при температуре 600 и 700 °С, согласно режиму термообработки, также представленном в [1].

Согласно данным рентгенофазового анализа (РФА) пленки имели кубическую структуру, однако их отжиг при 700 °С приводил к образованию примеси $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, которая образуется в следствии недостатка Li в системе. Проводимость однофазных образцов пленок была исследована с помощью импедансной спектроскопии. Согласно температурной зависимости проводимости состав LLZAlNb-1150 обладает большей Li-ионной проводимостью ($6,9 \cdot 10^{-8} \text{ См см}^{-1}$ при 215°C). Однако сопротивление очень высокое по сравнению с объёмными образцами, что связано с низкой плотностью плёнки после отжига при 600 °С [1]. Поэтому необходима разработка режима термообработки, который позволит спекать плёнки твердого электролита при более высоких температурах без потери лития.

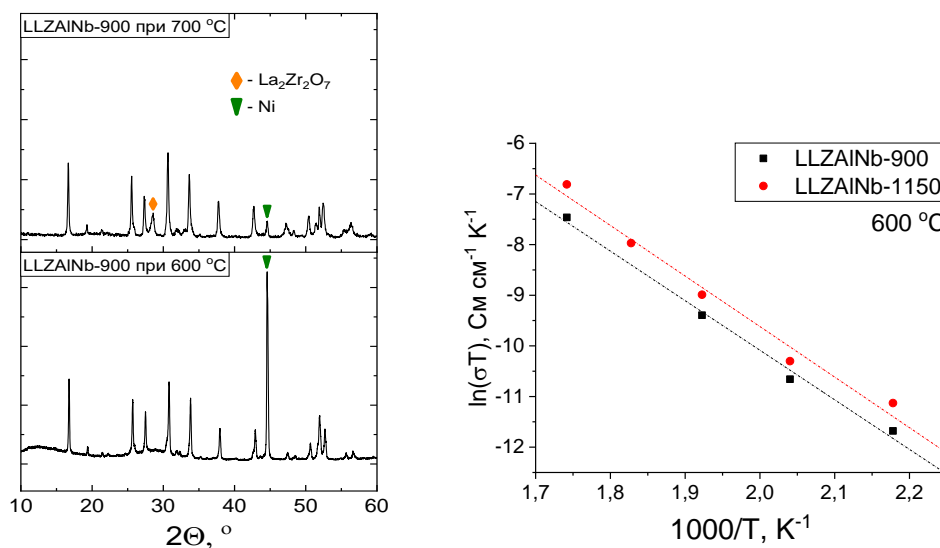


Рисунок 1. РФА и температурная зависимость проводимости плёнок твердого электролита LLZAlNb.

Литература:

1. Lyalin E. D., Pershina L. S., Il'ina E. A., Druzhinin K. V., Belyakov S. A. // *Chimica Techno Acta*. 2023. Vol. 10. № 4.

Высокотемпературная обработка модельного нитридного ядерного топлива

Мазанников М.В.

Лаборатория коррозии, Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

Смешанное нитридное ядерное топливо является наиболее перспективным топливом для ядерных реакторов. Для реализации замкнутого ядерного топливного цикла необходимо отделить делящиеся материалы от отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и вернуть их в реактор на повторное использование. Головной операцией пирохимической схемы переработки может стать высокотемпературная обработка (ВТО) нитридного ОЯТ, которая подразумевает окисление топлива газовой смесью при повышенной температуре. В процессе ВТО происходит переход нитридов актинидов в оксиды, отделение ОЯТ от оболочек тепловыделяющего элемента (ТВЭЛ) и диспергирование топлива, которое сопровождается высвобождением летучих продуктов деления таких как Cs, Xe, Kr.

Основным компонентом нитридного ОЯТ является мононитрид урана (UN). При окислении UN кислородом протекает реакция (1), которая сопровождается выделением теплоты (891 кДж/моль), изменением кристаллической решетки, увеличением массы на 11.26% и увеличением объема на ≈90%.



Методами термогравиметрии и сканирующей калориметрии был изучен процесс ВТО UN кислородосодержащими смесями разного состава. На рисунке 1а представлены ТГ-кривые процесса окисления плотных (70% от теоретической) фрагментов UN при 500°C аргонокислородной смесью, содержащей от 6 до 50 объемных % кислорода. Из рисунка видно, что чем

больше концентрация кислорода в смеси, тем быстрее протекает реакция. Однако использование смесей с концентрацией кислорода больше 20% может ускорить коррозию конструкционных материалов аппарата.

На рисунке 1б приведены производные ТГ-кривых, физический смысл которых – скорость изменения массы. По кривым можно сделать вывод, что реакция быстро достигает своей максимальной скорости, а затем замедляется. Вероятно, это связано с диффузионными затруднениями, вызванными слоем образующихся оксидов урана, которые блокируют доступ кислорода к образцу. В связи с этим для применения процесса ВТО в технологических целях необходима механическая агитация.

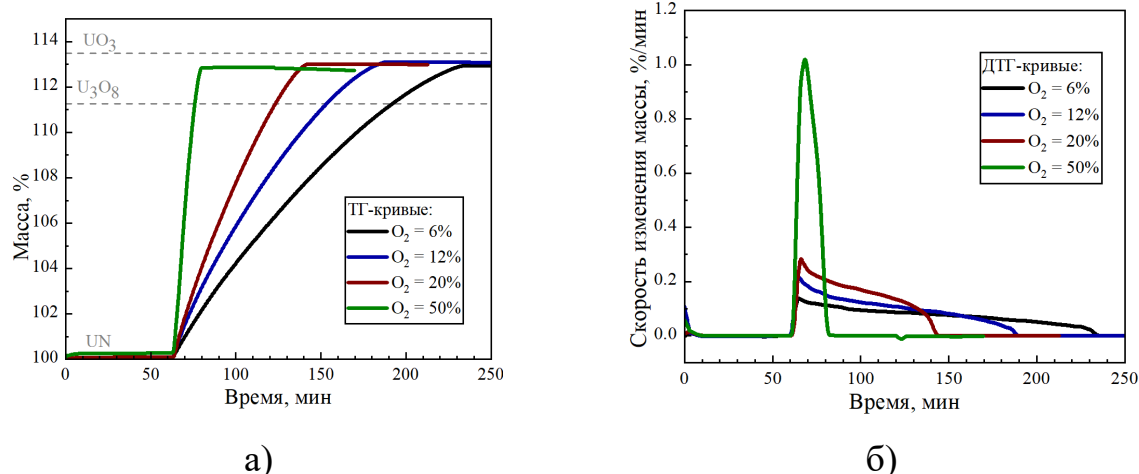


Рисунок 1. Термограммы процесса окисления UN при 500°С смесями Ar + O₂ разного состава (а), производные ТГ-кривых (б).

Помимо описанных выводов на основании проделанной работы можно выделить следующие немаловажные факты:

- С помощью квадрупольного масс-спектрометра, подключенного к синхронному термоанализатору, было установлено, что отходящие газы при окислении UN, помимо молекулярного азота содержат оксиды азота (NO₂ + NO). Это нужно учитывать при проектировании системы газоочистки.
- Рекомендовано понизить температуру процесса окисления UN (и нитридного ОЯТ) на 100°С с 500 до 400°С. Это снизит коррозию

конструкционных материалов и уменьшит припекание топлива к фрагментам оболочек ТВЭЛ и внутренней поверхности реторты аппарата.

– Показано, что используемая для окисления UN (и нитридного ОЯТ) газовая смесь ($Ar + 20\% O_2$) может быть заменена на искусственный воздух ($N_2 + 20\% O_2$). Годовая экономия составит порядка 3 млн. рублей на 10 тонн ОЯТ.

Оптимизация границы катод | $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.89}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ *Першина Л.С.¹, Ильина Е.А.², Дружинин К.В.²*

¹ Институт новых материалов и технологий, Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина

² Лаборатория химических источников тока, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

В настоящее время широкий интерес исследователей привлекают полностью твердотельные источники тока, благодаря расширенному интервалу рабочих условий окружающей среды и значительной пожаро- и взрывобезопасности. Исследование материалов таких аккумуляторов в свою очередь является перспективной задачей. Значимой проблемой для разных вариантов конструкции рассматриваемых источников тока является организация интерфейса между катодом и электролитом, являющимися твёрдыми телами, которая характеризуется низкой плотностью контакта, высокой пористостью и сопротивлением. Целью данной работы является подбор наилучшего состава катодной массы для формирования интерфейса катод | керамический электролит с привлечением методов аэрозольного напыления и намазывания и их комбинации.

В качестве электролита использовали $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_{1.89}\text{Al}_{0.15}\text{O}_{12}$ (LLZ), полученный золь-гель методом. Электролит был спрессован в таблетки диаметром 10 мм, подвергнутые после отжига шлифовке. Для приготовления катодных масс готовили раствор связующего поливинилденфторида в N-метилпирролидоне. В раствор замешивали порошок основного вещества LiFePO_4 (LFP) или $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) и сажи (табл.1). Нанесение катодных масс на электролит методом аэрозольного напыления производили с помощью аэрографа Airbrush ULTRA solo (HARDER & STEENBENK) в токе аргона под давлением 1.5 атм, а также методом намазывания на установке MTI MSK AFA-NC100 (MTI, США) с вакуумным захватом и функцией нагрева.

Таблица 1. Составы катодных масс.

Компонент	№ состава, масс. %		
	1	2	3
Основное вещество (LFP или NCM)	90	93	96
Связка	5	2	2
Сажа	5	5	2

На основании микрофотографий сколов образцов электролита с нанесенными катодными порошками были выбраны оптимальные составы, показывающие плотный контакт (состав 1 рис.1), и исключены составы с заметными трещинами и расслоениями (состав 3 рис.1).

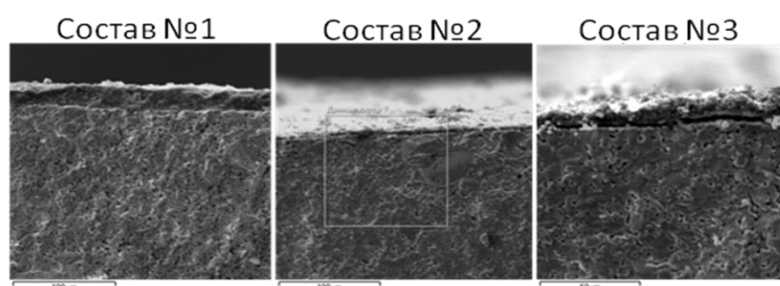


Рисунок 1. Микрофотографии границы LFP|LLZ.

Сопротивление симметричных ячеек (Ag),катод|LLZ|катод,(Ag) для выбранных составов обеих катодных масс измеряли с помощью метода электрохимического импеданса в диапазоне температур от 25 до 175 °С при нагреве и последующим охлаждении. Импеданс катодного полуэлемента описывался несколькими арками, выходящими из точки на оси реальных сопротивлений, соответствующей сопротивлению электролита. Дальнейший анализ проводили по величине суммарного сопротивления, задаваемого всеми арками, данные сопоставляли в отнесении на площадь контакта катод | электролит.

На основании полученных данных был выбран метод постадийного нанесения катодных масс различного состава аэрозольным напылением для LFP, и постадийного нанесения аэрозольным напылением с последующим намазыванием для NCM.

Влияние температуры обжига порошков на спекание керамики на основе диоксида циркония

Поливода Д.О.^{1,2}, Жиренкина Н.В.², Машковцев М.А.^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

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

Ельцина

В настоящее время наблюдается увеличение спроса на использование диоксида циркония в стоматологическом протезировании из-за высокой прочности и вязкости разрушения, биосовместимости, а также из-за высокой прозрачности, которая обеспечивает керамике вид естественного зуба [1, 2].

Актуальной задачей в условиях импортозамещения является поиск метода синтеза, который позволит контролировать условия формирования порошка и обеспечить необходимую комбинацию свойств керамики. В данной работе для синтеза порошков был использован метод двуструйного осаждения (КДО), который заключается в одновременной подаче растворов осаждаемого вещества и осадителя, при этом скорость подачи осадителя регулируется с целью поддержания постоянного значения рН реакционной смеси, контроль условий осаждения данным методом позволяет также контролировать свойства порошков.

Диоксид циркония с разными свойствами получали путем обжига гидратированного оксида циркония при разных температурах: 1050, 1100, 1150 и 1200 °С. Гидратированный оксид циркония синтезировали методом КДО предварительно сульфатизированных растворов нитратов иттрия и циркония при поддержании постоянного значения рН равного 8. После осаждения смесь гидроксидов промывали, сушили и обжигали с получением стабилизированного диоксида циркония. После обжига к порошкам диоксида циркония добавляли 0,25 мас.% оксида алюминия и проводили помол в планетарной мельнице в течение двух часов. После помола к порошкам добавляли связующее и сушили.

Затем порошки прессовали и исследовали изменение длины заготовок в процессе спекания при помощи дилатометра DIL 402 (Netzsch) со скоростью 5 °С/мин (рисунок 1).

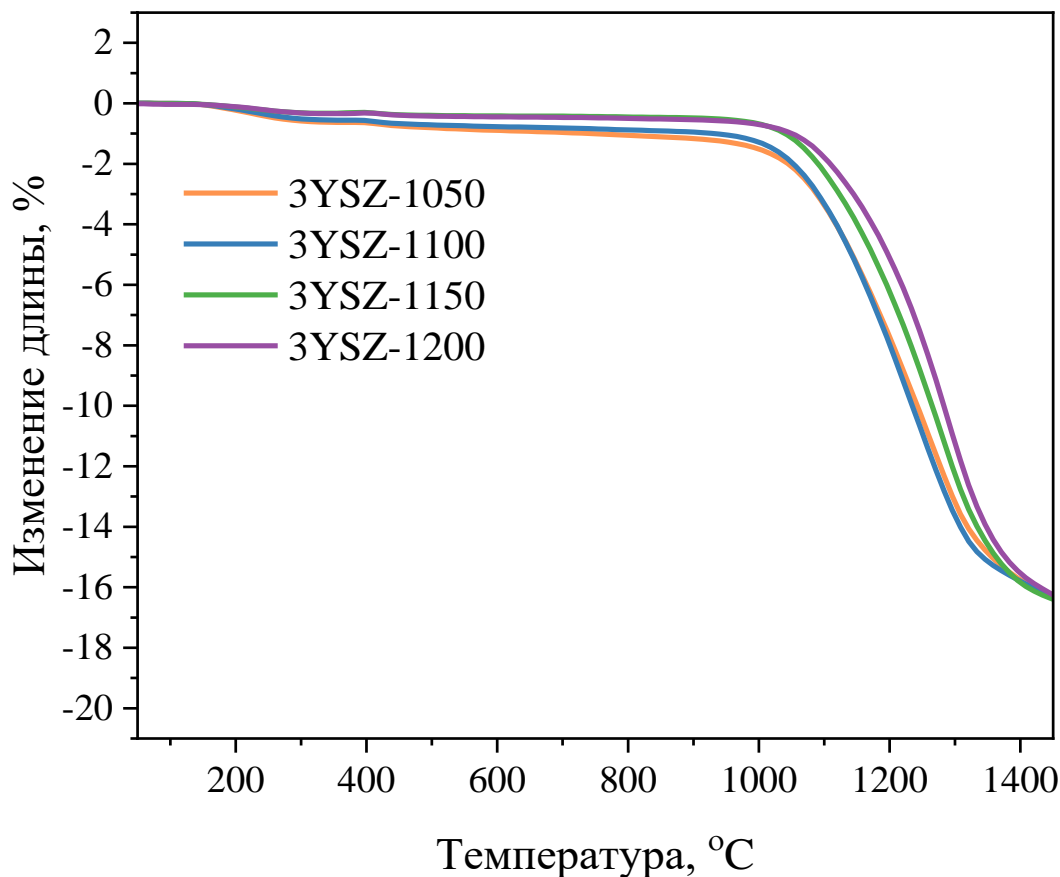


Рисунок 1. Изменение длины заготовок в процессе спекания.

Порошки после обжига при 1050 и 1100 °С спекаются одинаково, однако при дальнейшем увеличении температуры обжига, температура начала спекания заготовок увеличивается, что может быть связано с частичным спеканием порошков на стадии обжига порошка. Таким образом, уменьшение температуры обжига порошков позволяет снизить температуру спекания керамики.

Литература:

1. Nakamura T. et al. //Dental Materials Journal. – 2018. – V. 37. – No. 6. – P. 1010-1016.
2. Chen Y. W. et al. // Expert review of medical devices. – 2016. – V. 13. – No. 10. – P. 945-963.

Влияние типа спекающей добавки на микроструктуру и транспортные характеристики протонпроводящей керамики $\text{BaSn}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$

Старостин Г.Н.^{1,2}, Старостина И.А.^{1,2}, Акоюн М.Т.^{1,2}, Медведев Д.А.^{1,2}

¹Научная лаборатория водородной энергетики, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Для более эффективного уплотнения функциональной керамики при пониженных температурах часто используют метод жидкофазного спекания (ЖФС), осуществляемый путем добавления относительно легкоплавких оксидов переходных металлов (CuO , ZnO , NiO , Co_3O_4) в качестве спекающих добавок (СД). Однако посторонняя фаза в материале может оказывать негативное воздействие на электротранспортные свойства, поэтому важно исследовать влияние СД на керамику.

В рамках настоящей работы проведено исследование влияния различных спекающих добавок (CuO , NiO , Co_3O_4) на транспортные свойства Y -допированного станната бария. Керамики состава $\text{BaSn}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} + 1 \text{ масс.}\% \text{ MO}$ (где, $\text{MO} = \text{CuO}$, NiO , Co_3O_4) и $\text{BaSn}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta} + x \text{ масс.}\% \text{ CuO}$ (где, $x = 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2$) были синтезированы твердофазным методом с последующим спеканием при $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ (5 ч). Транспортные свойства исследованы методом импедансной спектроскопии на воздухе при парциальном давлении воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03 \text{ атм}$ в широком диапазоне температур ($250\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$)).

Аттестацию керамики проводили методами рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По данным РФА все образцы однофазные, согласно результатам СЭМ вся спеченная керамика обладала плотной микроструктурой, за исключением $1 \text{ масс.}\% \text{ NiO}$ в качестве СД. Методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА, EDS) было обнаружено полное растворение кобальта в объеме зерен. Напротив, в зернах

керамики с CuO не удалось детектировать медь в объеме зерна методом EDS. В образце с никелем наблюдаются включения из чистого NiO, соразмерные зернам.

На рисунке 1а представлены рассчитанные значения объемной, зернограничной и общей проводимостей от обратной температуры. Объемная проводимость для керамики, спеченной с Co₃O₄, на полпорядка величины ниже, чем для остальных образцов. Зависимости проводимостей от температуры для керамики с медью и никелем имеют идентичный вид. На рисунке 1б представлены аналогичные зависимости для керамики с различной концентрацией CuO. Самой высокой проводимостью обладает материал спеченный с добавлением 0,5 масс.% CuO, что вероятно связано с наибольшим размером зерен.

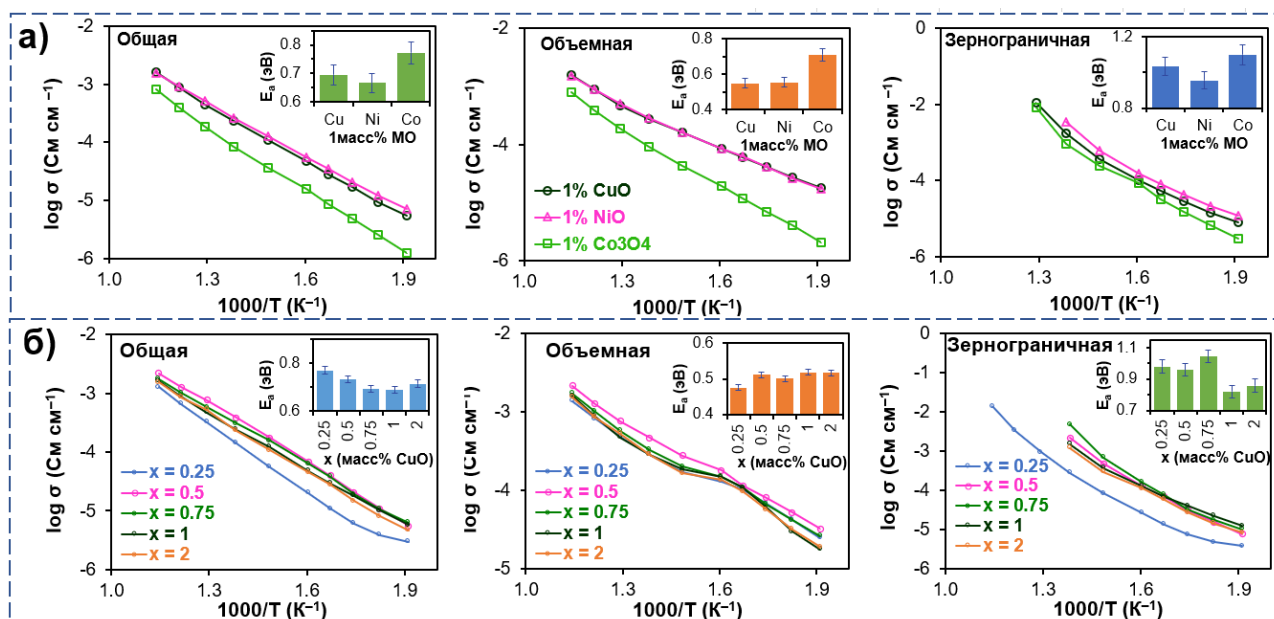


Рисунок 1 – Аррениусовские зависимости объемной, зернограничной и общей проводимостей для керамики а) BaSn_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} + 1 масс.% MO (где, MO = CuO, NiO, Co₃O₄); б) BaSn_{0,8}Y_{0,2}O_{3-δ} + x масс.% CuO (где, x = 0,25; 0,5; 0,75; 1; 2) в атмосфере влажного воздуха (pH₂O = 0.03 атм, pO₂ = 0.21 атм).

Таким образом, для керамики на основе иттрий-допированного стannата бария, оптимальной спекающей добавкой является 0,5 масс% CuO. Такое количество СД позволяет получить плотную керамику (относительная плотность >98%) и обеспечивает наибольшую ионную проводимость. Однако для полного понимания влияния спекающих добавок на транспортные свойства керамики, требуются более глубокие исследования.

Расчет параметров парного взаимодействия для галогенидных систем с применением метода дифференциальной эволюции

Тукачев В.А

Физико-технологический институт, Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Для описания физико-химических свойств расплавов используются модели, в которых общая энергия системы представляет собой сумму парных взаимодействий. Вычисление параметров уравнения для таких моделей — это первый необходимый этап теоретического исследования в рамках классической молекулярной динамики. Для многокомпонентных систем этап получения параметров парных взаимодействий является нетривиальной задачей.

В связи с этим возникает необходимость в создании более общего и универсального, не требующего активного участия человека алгоритма нахождения параметров парных взаимодействий. Для этого был изучен язык программирования python и проанализированы существующие методы нахождения глобального минимума функций на базе данного языка. Найденные методы были протестированы на применимость к поставленной задаче. После чего был выбран метод дифференциальной эволюции — метод многомерной математической оптимизации, относящийся к классу стохастических алгоритмов оптимизации (то есть работает с использованием случайных чисел) и использующий некоторые идеи генетических алгоритмов.

В качестве функции ошибки выбрано среднеквадратическое отклонение по энергии от референсных значений, полученных в квантово-химических расчетах. Для этого в рамках пакета CP2K был получен базовый набор энергий для бинарной расплавленной смеси LiCl-KCl содержащей 198 частиц. При этом использовался набор, состоящий из 2000 различных конфигураций ячейки, после для каждой из этих конфигураций проводился расчет энергии в пакете LAMMPS

с пробным набором параметров и рассчитывалось отклонение от референсного значения.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты расчета параметров парных взаимодействий для потенциала типа Борна-Майера двумя методами.

Таблица 1. Рассчитанные параметры для парного потенциала типа Борна-Майера полученные в работе[1].

Пара ионов	Параметры борновского отталкивания		
	A, (эВ)	ρ , (Å)	C, (эВ*Å ⁶)
K-K	6546	0.261	0
Cl-Cl	1380	0.339	0
K-Cl	3533	0.309	0

Таблица 2. Рассчитанные в данной работе параметры для парного потенциала типа Борна-Майера.

Пара ионов	Параметры борновского отталкивания		
	A, (эВ)	ρ , (Å)	C, (эВ*Å ⁶)
K-K	436123	0.124	60.207
Cl-Cl	757576	0.214	47.988
K-Cl	221895	0.208	0.535

Для верификации полученных параметров была рассчитана плотность твердого хлорида калия при температуре 300 К с параметрами таблицы 1 плотность равна 1.88 г/см³, а по данным таблицы 2 плотность 2.14 г/см³, экспериментальное значение плотности – 1.98 г/см³.

Литература:

1. Zakiryaynov D, Kobelev M, Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020, Vol. 506, 112369

**Спектроскопия оптического поглощения ионов неодима и гольмия в
расплавах хлоридов щелочных металлов**

Чернышев С.В.¹, Власов М.И.¹

¹Лаборатория высокотемпературной электрохимии актинидов и
редкоземельных металлов, Институт высокотемпературной электрохимии
УрО РАН

Проектирование жидкосолевого реактора (ЖСР) [1] и разработка технологии пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [2] – это перспективные на сегодняшний день направления развития ядерной энергетики. Ключевым элементом как ЖСР, так и технологии пирохимической переработки ОЯТ, служат высокотемпературные расплавы галогенидов щелочных металлов (ЩМ). Изучение координационных свойств этих солевых расплавов и растворенных в них ионов редкоземельных металлов (РЗМ), которые являются как продуктами деления, так и имитаторами делящихся материалов, важно для глубокого понимания широкого спектра физико-химических и электрохимических свойств таких систем.

В число эффективных способов получения информации о комплексообразовании и координационных особенностях входит спектроскопия оптического поглощения. На сегодняшний день оптические свойства многих ионов РЗМ хорошо изучены в расплавах эвтектических смесей хлоридов ЩМ [3], однако системные данные о их поведении в расплавах индивидуальных солей отсутствуют. В этой связи, в данной работе предлагается изучение оптических свойств ионов неодима и гольмия в индивидуальных расплавах LiCl, KCl и CsCl в широком диапазоне температур и концентраций на спектрофотометре с автоматизированной системой позиционирования (SOL Instruments) в спектральном диапазоне 250–1650 нм. Неодим и гольмий имеют высокоинтенсивные полосы поглощения в UV-VIS диапазоне и электронные переходы, чувствительные к координационному окружению

(сверхчувствительные переходы [4]), что представляет интерес при построении температурных и концентрационных зависимостей. Последовательное изучение спектральных характеристик ионов неодима и гольмия в индивидуальных расплавах хлоридов ЩМ позволит понять влияние катиона (*Li-K-Cs*) соли-растворителя на комплексообразование ионов РЗМ в данных расплавах. Помимо этого, представляется возможным оценка координационных особенностей данных ионов РЗМ в расплавах посредством применения теории Джадда-Офельта [5].

Следует отметить, что в литературе известны подобные исследования по оценке влияния катиона соли-растворителя на спектральные характеристики иона неодима в расплавах фторидов ЩМ [6]. Таким образом, по результатам работы дополнительно будет также возможность, путем сравнения, провести анализ влияния типа аниона (*F-Cl*) соли на координационные особенности иона неодима.

Литература:

1. Roper R. et al. // *Annals of Nuclear Energy*. 2022. Vol. 169. P. 108924.
2. Nagarajan K. et al. // *Energy Procedia*. 2011. Vol. 7. P. 431-436.
3. Song K. et al. // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2015. Vol. 50. P. 654-669.
4. Carnall W.T. // *Organometallics of the f-Elements*. 1979. Vol. 44. P. 281-307.
5. Nehlen M.P. et al. // *Journal of Luminescence*. 2013. Vol. 136. P. 221-239.
6. Хохряков А.А. // *Расплавы*. 2015. №4. С. 3–11.

Авторский указатель

Абдурахимова Р.К. 4	Мазанников М.В. 20
Акопян М.Т. 28	Машковцев М.А. 6, 13, 26
Бастриков Р.М. 6	Медведев Д.А. 8, 28
Власов М.И. 33	Николаев А.Ю. 15
Гордеев Е.В. 10	Осинкин Д.А. 10
Гордеева М.А. 8	Першина Л.С. 23
Домашенков М.А. 13	Поливода Д.О. 26
Дружинин К.В. 23	Старостин Г.Н. 28
Ерженков М.В. 15	Старостина И.А. 28
Жиренкина Н.В. 26	Суздальцев А.В. 4
Зайков Ю.П. 15	Тарасова Н.А. 6
Ильина Е.А. 17,23	Тукачев В.А. 31
Ковров В.А. 15	Туленин С.С. 4
Леонова Н.М. 4	Чернышев С.В. 33
Лялин Е.Д. 17	

Открытый конкурс молодых ученых

«Научная высота»

30-31 мая 2024 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Ответственный за выпуск

Тарасова Наталия Александровна

Оригинал-макет – М.В. Кауфман

Тезисы не редактировались

Формат 60 84/16. Усл. печ. л. 1,03.

Макет подготовлен в Организационном отделе ИВТЭ УрО РАН
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20, тел (343) 374-50-89

E-mail: info@ihte.ru, <http://www.ihte.ru>



**Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук**