

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ

«Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУРАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ» КЕАҚ

**Студенттер мен жас ғалымдардың
«GYLYM JÁNE BILIM - 2023»
XVIII Халықаралық ғылыми конференциясының
БАЯНДАМАЛАР ЖИНАҒЫ**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XVIII Международной научной конференции
студентов и молодых ученых
«GYLYM JÁNE BILIM - 2023»**

**PROCEEDINGS
of the XVIII International Scientific Conference
for students and young scholars
«GYLYM JÁNE BILIM - 2023»**

**2023
Астана**

УДК 001+37
ББК 72+74
G99

«GYLYM JÁNE BILIM – 2023» студенттер мен жас ғалымдардың XVIII Халықаралық ғылыми конференциясы = XVIII Международная научная конференция студентов и молодых ученых «GYLYM JÁNE BILIM – 2023» = The XVIII International Scientific Conference for students and young scholars «GYLYM JÁNE BILIM – 2023». – Астана: – 6865 б. - қазақша, орысша, ағылшынша.

ISBN 978-601-337-871-8

Жинаққа студенттердің, магистранттардың, докторанттардың және жас ғалымдардың жаратылыстану-техникалық және гуманитарлық ғылымдардың өзекті мәселелері бойынша баяндамалары енгізілген.

The proceedings are the papers of students, undergraduates, doctoral students and young researchers on topical issues of natural and technical sciences and humanities.

В сборник вошли доклады студентов, магистрантов, докторантов и молодых ученых по актуальным вопросам естественно-технических и гуманитарных наук.

УДК 001+37
ББК 72+74

ISBN 978-601-337-871-8

©Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 2023

структуре Si(bzimpy)(CH₃)₂ сравнивалась мобильность дырок и электронов, что в результате теоретических расчетов показало, что мобильность дырок выше, чем мобильность электронов. При изучении теоретических расчетов для комплекса Si(DPP)(CH₃)₂ была выявлена обратная зависимость. В сравнении двух комплексов Si(DPP)(CH₃)₂ и Si(bzimpy)(CH₃)₂ было выявлено, что у комплекса Si(bzimpy)(CH₃)₂ мобильность дырок проявила себя лучше чем в комплексе Si(DPP)(CH₃)₂, и в то же время у комплекса Si(bzimpy)(CH₃)₂ мобильность электрона также была лучше. Расхождение в величинах подвижности зарядов можно объяснить приближениями использованных моделей и так же не учётом влияния окружения других молекул. Можно сделать вывод о том, что пентакоординированная структура Si(bzimpy)(CH₃)₂ является хорошей аналоговой структурой для использования в органической электронике.

Список использованной литературы

1. Frisch M.J., et al. Gaussian 09, Revision E.01 (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010)
2. Stephens P.J. et al. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98, - P. 11623.
3. Hariharan P.C., Pople J.A. Accuracy of AH equilibrium geometries by single determinant molecular-orbital theory // Mol. Phys. – 1974. – Vol. 27. – P. 209-214.
4. Kuo M.Y. et al. Cyanation: providing a three-in-one advantage for the design of n-type organic field-effect transistors // Chem.—Eur. J. – 2007. – Vol. 13. – P. 4750
5. Marcus R.A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment // Rev. Mod. Phys. – 1993. – Vol. 65. – P. 599.
6. Wang L.J. et al. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility // Chem. Soc Rev. – 2010. – Vol. 39. – P. 423.

УДК 532.528.5:537.56:661.96

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ РАДДЛСДЕНА-ПОППЕРА ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.Шукалов

yerzhan.ceo@bk.ru

Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
Астана, Казахстан

Аннотация

В данной статье представлены результаты исследования характеристик материалов на основе никелата лантана La₂Ni_{1-x}Co_xO_{4+δ} (0 ≤ x ≤ 0.3) и Pr₂NiO_{4+δ}. Проанализирована их кристаллическая структура и взаимодействие с электролитными материалами YSZ и GDC при 900 °С. Определены коэффициенты термического расширения и исследованы температурные зависимости проводимостей. А также измерено поляризационное сопротивление данных материалов в контакте с электролитным материалом YSZ.

Ключевые слова: ТОТЭ, катодные материалы, проводимость, коэффициент температурного расширения, нанопорошки.

Введени

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные электрохимические устройства, напрямую преобразующие химическую энергию топлива в электрическую и тепловую. Основными преимуществами ТОТЭ являются высокий теоретический КПД преобразования энергии (до 60% при использовании только электроэнергии и до 90% при совместном использовании электрической и тепловой энергий) и экологичность. В связи с этим научные и технологические вопросы, связанные с созданием ТОТЭ, широко

исследуются. При этом важной задачей остается повышение удельной мощности элементов, напрямую зависящей от их внутреннего сопротивления, которое складывается из омического сопротивления слоев электролита и электродов, а также поляризационных потерь, обусловленных электрохимическими процессами на электродах. Таким образом, для уменьшения внутреннего сопротивления ТОТЭ желательно снизить обе эти составляющие.

Одним из возможных решений этой задачи является создание беспористой структуры катод-электролит взамен общепринятой – пористый катод - плотный электролит. При этом слой катодного материала также как электролит будет препятствовать смешиванию топливного и окислительного газов, что позволит уменьшить толщину слоя электролита и, следовательно, его вклада во внутреннее сопротивление ТОТЭ.

Исходные материалы

Исходные наноразмерные порошки электролитных материалов $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) и $Ce_{0.73}Gd_{0.27}O_{3-\delta}$ (GDC) были получены методом лазерного испарения [1].

Катодные материалы, как со структурой перовскита на основе ферро-кобальтита празеодима, так и со структурой Раддлсдена-Поппера на основе никелата лантана и Pr_2NiO_4 , были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В основу процесса синтеза был положен вариант методики Печчини описанный в [2]. В качестве реактивов были использованы $Pr(NO_3)_3$ (ч.д.а.), $Fe(NO_3)_3$ (ч.д.а.), $Co(NO_3)_2$ (х.ч.), La_2O_3 (х.ч.), NiO (ч.д.а) и $SrCO_3$ (ч.д.а). Стехиометрические смеси реагентов растворяли в 0,1 N растворе HNO_3 до получения гомогенного раствора, который упаривался до влажных солей. В качестве горючего органического вещества использовали двукратный объем этиленгликоля $HOCH_2CH_2OH$ (х.ч.), который являлся одновременно и растворителем и реагентом. Реакционную смесь нагревали до начала развития СВС процесса. Продукты реакции перешихтовывали и постадийно отжигали для удаления остатков органической фазы при температурах 400, 700, 900 °С с выдержкой 6 часов для каждой температуры. Заключительным этапом обработки являлся отжиг при 1100 °С в течение 30 мин.

Характеристики исходных материалов

Удельную поверхность синтезированных порошков определяли низкотемпературной сорбцией паров азота методом ВЕТ на автоматическом анализаторе TriStar 3000. Результаты измерений представлены в Таблице 1.1.

Морфологию полученных порошков исследовали методом электронной микроскопии с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100 и растровых электронных микроскопов LEO 982 и JEOL JSM-6390LA.

На рис. 1.1 представлены микрофотографии исходных порошков твердых электролитов YSZ и GDC. Частицы порошка YSZ, полученного методом лазерного испарения, имеют форму близкую к сферической. Частицы порошка GDC ближе по форме к скругленным по ребрам кубам. При этом микроскопия подтверждает оценку среднего размера частиц порошков, сделанную на основе $S_{ВЕТ}$: порядка 15 нм – для YSZ и 25 нм – для GDC.

Микрофотографии порошков катодных материалов представлены на рис. 1.2. Частицы порошков, полученных СВС, представляют собой агломераты неправильной формы. Средние размеры частиц, определенные методом ВЕТ (Таблица 1.1), коррелируют с данными микроскопии.

Таблица 1.1. Номенклатура и характеристики исходных порошков.

Обозначение	Химический состав	$S_{ВЕТ}$, м ² /г	$d_{ВЕТ}$, нм	Структура
<i>Электролитные материалы</i>				
YSZ	$Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$	48.1	21.0	Флюорит
GDC	$Ce_{0.73}Gd_{0.23}O_{2-\delta}$	34.2	24.3	Флюорит
<i>Катодные материалы</i>				
LN	La_2NiO_4	2.71	320	Раддлсден-

				Поппер
LNC-10	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	2.45	350	Раддлесден- Поппер
LNC-20	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$	3.05	270	Раддлесден- Поппер
LNC-30	$\text{La}_2\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_4$	2.44	340	Раддлесден- Поппер
PN	Pr_2NiO_4	1.71	490	Раддлесден- Поппер

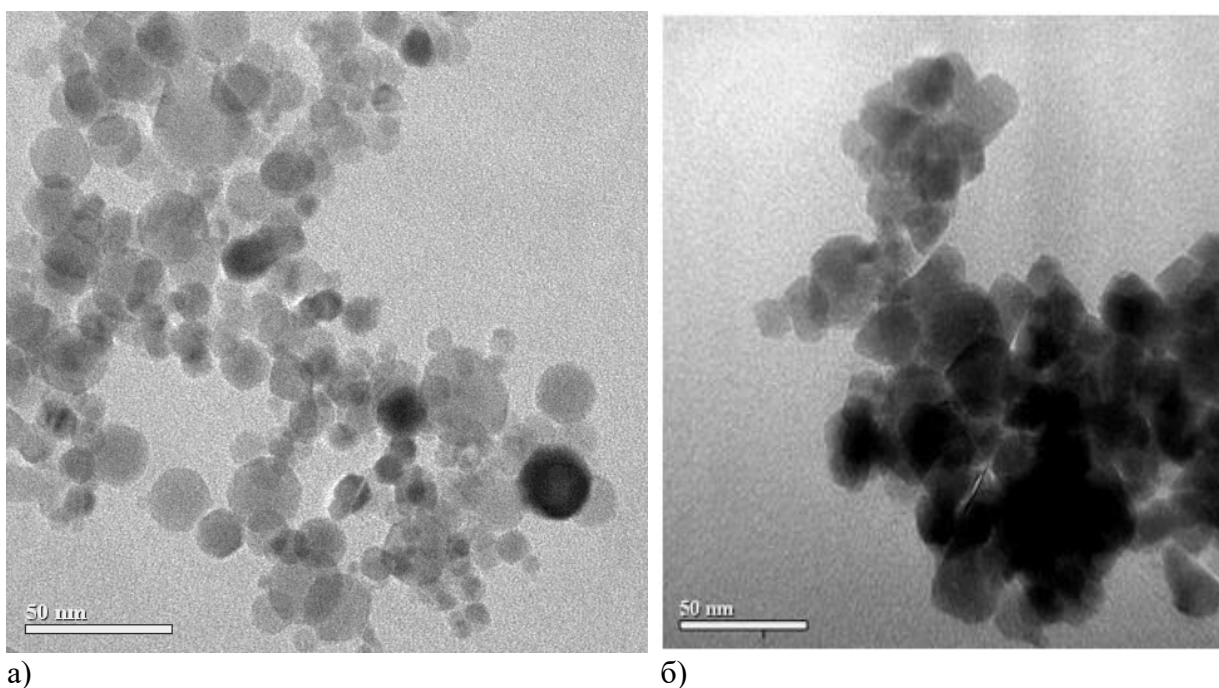


Рис. 1.1. Микрофотографии исходных порошков твердых электролитов а) YSZ и б) GDC.

Фазовый состав порошков электролитных материалов был определен методом рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре D8 DISCOVER на медном излучении ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2} \lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3 с ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров. При оценке среднего размера кристаллитов (ОКР) использовался коэффициент коррекции K (в формуле Шерера) = 0.89. Фазовый состав катодных материалов во время синтеза контролировали с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 S. Обработку рентгенограмм осуществляли в программе FULLPROF.

Порошки электролитных материалов YSZ и GDC однофазны и представляют собой твердые растворы с пространственной группой $Fm\text{-}3m$. Параметры кубических решеток a были равны 5.143 и 5.424 \AA для YSZ и GDC, соответственно. Рентгенофазовый анализ порошков катодных материалов показал, что они в основном однофазны, однако наблюдаются следы (менее 2 %) неидентифицируемых вторичных фаз. Перовскитные катодные материалы на основе ферро-кобальтита празеодима после процедуры синтеза имели ромбическую структуру, а материалы на основе никелата лантана и никелат празеодима – характеризовались структурой типа K_2NiF_4 .

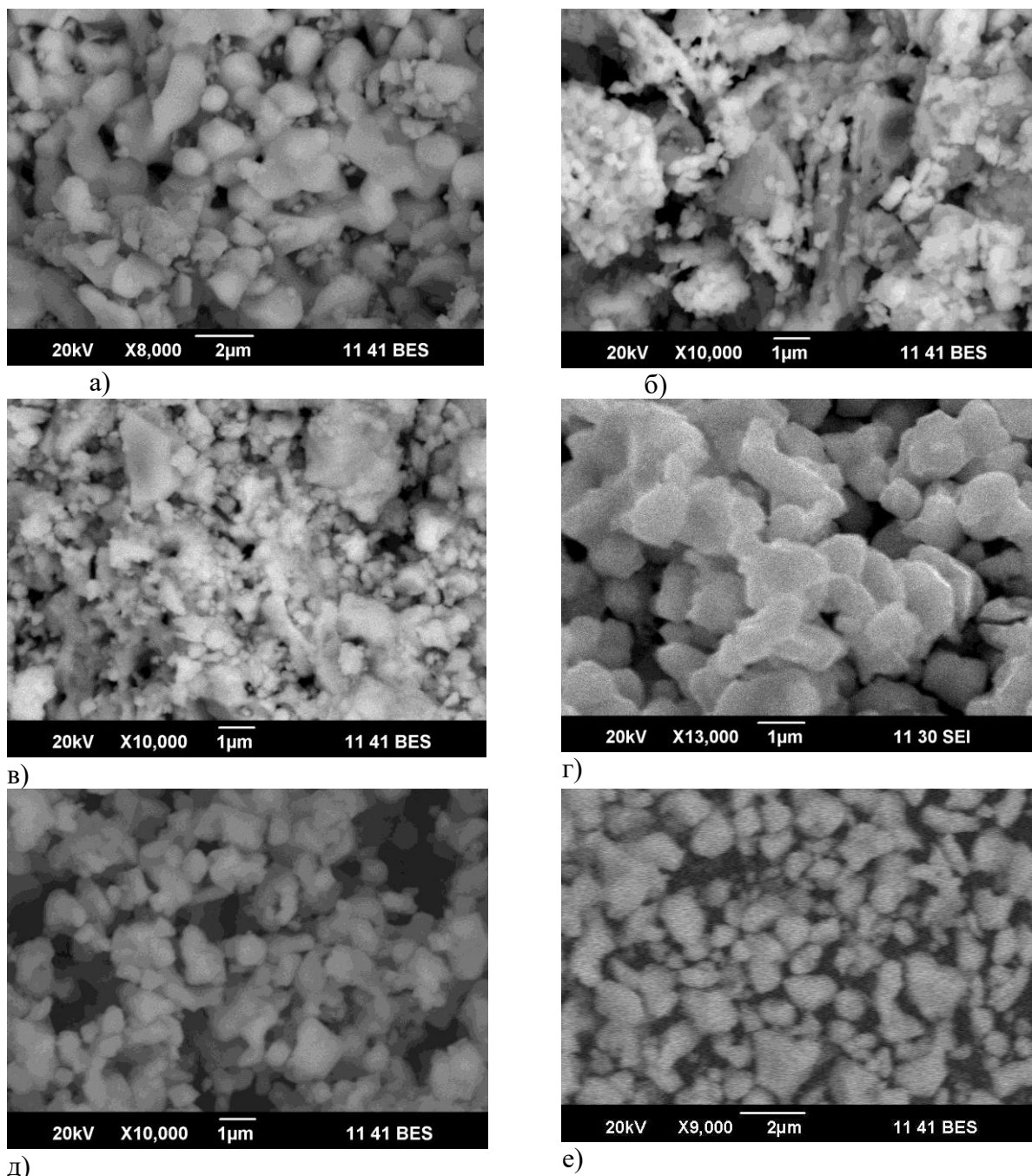


Рис. 1.2. Микрофотографии исходных порошков катодных материалов: а) $\text{PrFe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, б) $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$, в) $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$, г) La_2NiO_4 , д) $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$, е) Pr_2NiO_4 .

Исследование структуры и взаимодействия с электролитами.

Из исходных порошков были изготовлены дисковые образцы диаметром 15 мм для исследования структуры плотной керамики. Прессование порошков проводили на одноосном гидростатическом прессе ПГ30 УХЛ4. Спекали при 1400°C в течение 10 часов.

Образцы для исследования химического взаимодействия между катодными и электролитными материалами готовились по следующей методике. Требуемые порошки смешивались в весовом соотношении 1:1. Заливались изопропиловым спиртом и обрабатывались ультразвуком с помощью диспергатора УЗГ8-0.4/22 в течение 10 мин. Эта процедура позволяет «разбить» агломераты, образующиеся в наноразмерных порошках, и обеспечить равномерное распределение порошков по суспензии. Дальнейшее смешивание проводили с помощью гравитационного смесителя в течение 2 суток. Шары из YSZ были добавлены в суспензии в качестве мешающих тел. Сушка полученных смесей выполнялась

при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки RH В S000 (ИКА). Полученные смеси компактировали с помощью одноосного пресса в диски диаметром 10 мм и высотой ~2 мм. Затем дисковые образцы спекали при определенной температуре (см. Таблицы 2.2 и 3.2) с выдержкой 5 часов.

Фазовый состав образцов катодных материалов и смесей был определен методом рентгено-фазового анализа, выполненного на дифрактометре D8 DISCOVER на медном излучении ($\text{Cu K}_{\alpha 1,2} \lambda = 1,542 \text{ \AA}$) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 3 с Ритвельдовским алгоритмом уточнения структурных параметров.

Выводы

В результате исследования были исследованы следующие катодные материалы: $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$), Pr_2NiO_4 . При этом впервые было изучено влияние малых концентраций Co на характеристики никелата лантана. Материалы на основе никелата лантана и никелата празеодима характеризовались структурой типа K_2NiF_4 (фазы Раддлсдена-Поппера) с ромбической симметрией. Было показано, что материалы со структурой Раддлсдена-Поппера химически совместимы с электролитными материалами $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ (YSZ) и $\text{Ce}_{0.73}\text{Gd}_{0.27}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC).

Исследование термического расширения катодных материалов показало, что все исследуемые материалы характеризуются более высокими КТР, чем электролиты YSZ и GDC. На основании проведенных исследований были выбраны катодные материалы для формирования композитов с электролитом GDC: La_2NiO_4 , $\text{La}_2\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$, Pr_2NiO_4 . Исследование кинетики спекания и КТР композитов показало, что их термические характеристики значительно ближе к характеристикам электролитов, чем у чистых катодных материалов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. M. Ivanov, V. Osipov, Yu. Kotov, et al., Laser synthesis of oxide nanopowders // *Advances in Science and Technology*. 2006. V. 45. p. 291–296.
2. T.I. Chupahina, O.I. Gyrdasova, G.V. Bazuev, Sintez, strukturnye i morfologicheskie karakteristiki ul'tradispersnyh poroshkov i keramiki na osnove tverdyh rastvorov $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0.125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1.775$) [Synthesis, structural and morphological characteristics of ultrafine powders and ceramics based on solid solutions $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_{0.125}\text{Pr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1.775$)] // *Izvestiya RAN. Series Physical*. 2013. V. 77. p. 1276–1280. [in Russian].
3. E. Boehm, J.-M. Bassat, P. Dordor, et al., Oxygen diffusion and transport properties in non-stoichiometric $\text{Ln}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ oxides // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. p. 2717–2725.
4. R.A. Mohan Ram, P. Ganguly, C.N.R. Rao, Preparation and characterization of $\text{La}_2\text{CoO}_{4+\delta}$ // *Materials Research Bulletin*. 1988. V. 23. p. 501–505.
5. A. Hayashi, H. Tamura, Y. Ueda, Successive structural phase transitions in stoichiometric La_2NiO_4 observed by X-ray diffraction // *Physica C*. 1993. V. 216. p. 77–82.
6. E. Boehm, J.-M. Bassat, M.C. Steil, et al., Oxygen transport properties of $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{4+\delta}$ mixed conducting oxides // *Solid State Sciences*. 2003. V. 5. p. 973–981.
7. G. Amow, P.S. Whitfield, I.J. Davidson, R.P. Hammond, Structural and sintering characteristics of the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ series // *Ceramics International*. 2004. V. 30. p. 1635–1639.
8. J.A. Kilner, C.K.M. Shaw, Mass transport in $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ oxides with the K_2NiF_4 structure // *Solid State Ionics*. 2002. V. 154–155. p. 523–527.
9. G. Amow, P. S. Whitfield, I. J. Davidson, et al., Structural and physical property trends of the hyperstoichiometric series $\text{La}_2\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{4+\delta}$ // *Materials Research Society Symposia Proceedings. Solid State Inorganic Materials IV*. 2002. V. 755. p. DD8.10.1–6.
10. C.N. Munnings, S.J. Skinner, G. Amow, et al., Oxygen transport in the $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4+d}$

system // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. p. 1895 – 1901.

11. E.V. Tsipis, V.V. Kharton, Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review. II. Electrochemical behavior vs. materials science aspects // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2008. V. 12. p. 1367–1391.

12. N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, et al., Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 72. p. 141–337.

13. H. Zhao, F. Mauvy et al., New cathode materials for ITSOFC: Phase stability, oxygen exchange and cathode properties of $\text{La}_{2-x}\text{NiO}_{4+\delta}$ // *Solid State Ionics*. 2008. V. 179. p. 2000–2005.

14. A.M. Hernandez, L. Mogni et al., $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 6031–6036.

15. A. Montenegro-Hernandez, J. Vega-Castillo et al., Thermal stability of $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (Ln=La, Pr, Nd) and their chemical compatibility with YSZ and CGO solid electrolytes // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. p. 15704–15714.

16. A.V. Nikonov, K.A. Kuterbekov, K.Zh. Bekmyrza, N.B. Pavzderin, A brief review of conductivity and thermal expansion of perovskite-related oxides for SOFC cathode // *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*. 2018. V. 2. p. 274-292.

17. J. Richter, P. Holtappels et al., Materials design for perovskite SOFC cathodes // *Monatshefte für Chemie*. 2009. V. 140. p. 985–999.

18. V.A. Sadykov, E.Yu. Pikalova, Z.S. Vinokurov, et al. Tailoring the structural, thermal and transport properties of $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ through Ca-doping strategy // *Solid State Ionics*. 2019. V. 333. p. 30–37.

19. H. Zhao, Q. Li, L. Sun, Ln_2MO_4 cathode materials for solid oxide fuel cells // *Science China Chemistry*. 2011. V. 54. p. 898–910.

20. A.A. Kolchugin, E.Yu. Pikalova, N.M. Bogdanovich, et al., Structural, electrical and electrochemical properties of calcium-doped lanthanum nickelate // *Solid State Ionics*. 2016. V. 288. p. 48–53.