

валентных колебаний - групп вторичной амина при 3325 см^{-1} и появление новой полосы при 3374 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям $\text{-R}_2\text{NH}$ групп, наблюдаются характерные полосы для бетаиновых групп поглощения карбоксилатное анион в области $1600 - 1650\text{ см}^{-1}$.

Таблица 1 Свойства синтезированных продуктов на основе морфолина с монохлорацетатом натрия

Название	Выход, %	Внешность	Запах	n_D^{20}	Плотность
Морфолинобетаин	80	маслообразная, прозрачная жидкость	Без запаха	1,4812	1,2601

ЛИТЕРАТУРА

1. Галкина И.В. и др. Элементоорганические бетаины. Учебное пособие. Казань – 2007. –С.49.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М. 2012. –52 с.

А.А. Нагорный, студент

(Национальный технический университет Украины «КПИ имени Игоря Сикорского», г. Киев)

Ю.В. Погоренко, канд. хим. наук

(Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев)

Р.Н. Пшеничный, канд. хим. наук

(Сумский государственный университет, г. Сумы)

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ (M=Li, Na, K, Rb)

В условиях постоянно развивающегося рынка портативных электронных устройств различного назначения, а также гибридных и электромобилей все более востребованными становятся исследования в области изучения материалов, которые могут быть использованы для изготовления источников тока с более высокими энергетическими свойствами. В частности, необходимость в изготовлении твердотельных аккумуляторов с повышенными удельными характеристиками дала толчок к изучению множества веществ различного состава которые могут быть использованы в качестве твердых электролитов.

Особого внимания заслуживают твердые электролиты на основе фторидов металлов. Уже сейчас синтезировано и изучено множество различных композиций с удовлетворительными показателями проводимости при температурах выше комнатной и представлены некоторые образцы химических источников тока на их основе. Так, в работе [1] показано, что в гальванических элементах на основе твердых фторид-ионных проводников можно достичь удельной энергоемкости в 230 Вт*ч/кг. Также большим преимуществом данных источников тока является их высокая пожаро- и взрывоустойчивость.

Однако на данный момент большинство ионных проводников на основе фторидов, с высокими характеристиками используют в своем составе соединения редких и дорогих металлов, что снижает перспективность их использования в массовом производстве. Поэтому продолжение исследований в сторону улучшения соотношения цена – качество (то есть, те же или выше показатели проводимости при использовании более доступных компонентов) является перспективным направлением.

В основе данного исследования лежит изучение характеристик твердых электролитов на основе фторидов олова и свинца. Исследования [2] показывают, что синтезированный на их основе PbSnF_4 уже имеет фторид-ионную проводимость в разы превышающую исходные компоненты. К тому же на свойства данного вещества влияет ряд факторов, такие как методика синтеза и введение допирующих элементов. Увеличение количества точечных дефектов кристаллической решетки, вызванное введением гетеровалентного заместителя, приводит к увеличению ионной проводимости. Однако подбор оптимального заместителя и его количества при синтезе твердого электролита требует проведения серий экспериментов и продолжения исследований.

Целью данного исследования было определение влияния замещения части ионов Pb^{2+} (до 10 мол. %) ионами щелочных металлов (Li, Na, K, Rb) на проводимость и активационные процессы ионной подвижности в структуре PbSnF_4 .

Синтез поликристаллических образцов в системе $x\text{MF}-(1-x)\text{PbF}_2-\text{SnF}_2$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) при $x = 0,03; 0,05; 0,07; 0,1$ проводили методом плавления из исходных предварительно высушенных реактивов KHF_2 , LiF , NaF , RbF , PbF_2 и SnF_2 квалификации «химически чистый» в интервале температур 773–823 К в атмосфере аргона. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М з $\text{CuK}\alpha$ -излучением в интервале углов от 10 до 80 град. Для идентификации и обработки

дифрактограмм использовали базу данных JCPD и компьютерные программы Match и UnitCell.

Проводимость полученных образцов исследовали мостовым методом на частоте 70 кГц с использованием двухэлектродной схемы. Для исследования использовали спрессованные поликристаллические образцы цилиндрической формы диаметром 8 мм и толщиной 2,0–3,0 мм. Токоподводами были гладкие полированные платиновые пластины. Измерения проводили в атмосфере аргона в интервале 298 - 623 К после термостатирования в режиме охлаждения.

Методом РФА установлено, что при замещении части ионов Pb^{2+} (до 10 мол. %) в структуре $PbSnF_4$ ионами Li^+ , K^+ и Rb^+ образуются твердые растворы гетеровалентного замещения изоструктурные $PbSnF_4$. Следует отметить, что в случае использования фторидов калия и рубидия образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4/nmm$) со структурой β - $PbSnF_4$, а при замещении ионами лития на дифрактограммах фиксируются максимумы, соответствующие тетрагональной (β) и моноклинной (α) модификации $PbSnF_4$. При замещении ионов Pb^{2+} ионами Na^+ уже при малых количествах x (до 3 мол. %) совместно с фазой β - $PbSnF_4$ образуется фаза $NaSn_2F_5$.

Зависимость проводимости синтезированных соединений от температуры удовлетворительно аппроксимируется уравнением Аррениуса-Френкеля, причем на зависимости каждого образца, в том числе и β - $PbSnF_4$, в температурном интервале 503–533 К регистрируется излом («фарадеевский фазовый переход» [3]), присущий большинству твердых электролитов с флюоритовой и антифлюоритовой структурой.

Незначительное замещение (3,0 мол. %) ионов Pb^{2+} на M^+ (K, Rb, Li) практически не влияет на проводимость полученных образцов. При замещении более 5 мол. % фторид-ионная проводимость высокотемпературной области выше по сравнению с исходным $PbSnF_4$, а при температуре ниже 450 К сопоставима со значениями для исходного $PbSnF_4$.

При замещении ионов свинца на литий во всех случаях при температурах выше 470 К проводимость полученных твердых растворов выше по сравнению с $PbSnF_4$, а ниже этой температуры на порядок ниже по сравнению с $PbSnF_4$. При этом наивысшими показателями обладает образец $Li_{0.07}Pb_{0.93}SnF_{3.93}$ ($\sigma_{тем-ра} = 9.32 \cdot 10^{-2}$ См/см, $E_a = 0,25$ эВ при 573 К).

При введении ионов калия в структуру $PbSnF_4$ энергия активации ионной проводимости высокотемпературной области

возрастает, а низкотемпературной уменьшается по сравнению с исходным PbSnF_4 . Наибольшую проводимость и наименьшую энергию активации проводимости в высокотемпературной области имеет образец $\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_{3.9}$ ($\sigma_{\text{тем-па}} = 7.95 \cdot 10^{-2}$ См/см).

Таблица Параметры электропроводности твердых растворов $\text{M}_x\text{Pb}_{1-x}\text{SnF}_{4-x}$ (M=Li, Na, K, Rb)

Образец	ΔE_a , eВ	$\lg(A)$, (См/см)·К	σ , См/см	T, К
$\beta\text{-PbSnF}_4$	0.36	4.19	$9.02 \cdot 10^{-4}$	373
	0.2	2.27	$1.88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.23	5.65	$6.09 \cdot 10^{-4}$	373
	0.41	10.46	$1.67 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.19	4.74	$7.35 \cdot 10^{-4}$	373
	0.38	10.01	$1.76 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.26	5.29	$1.37 \cdot 10^{-4}$	373
	0.73	15.99	$5.32 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{K}_{0.1}\text{Pb}_{0.9}\text{SnF}_{3.9}$	0.17	4.59	$1.3 \cdot 10^{-3}$	373
	0.76	19.31	$7.95 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.33	3.43	$2.73 \cdot 10^{-4}$	373
	1.02	10.95	$3.36 \cdot 10^{-3}$	473
	0.32	4.52	$7.88 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.28	5.29	$4.4 \cdot 10^{-4}$	373
	0.76	8.1	$2.66 \cdot 10^{-3}$	473
	0.43	3.03	$6.02 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Li}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.29	2.77	$5.28 \cdot 10^{-4}$	373
	0.78	8.74	$5.86 \cdot 10^{-3}$	473
	0.25	4.23	$9.32 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.03}\text{Pb}_{0.97}\text{SnF}_{3.97}$	0.15	1.67	$1.2 \cdot 10^{-3}$	373
	0.86	8.96	$4.7 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.05}\text{Pb}_{0.95}\text{SnF}_{3.95}$	0.22	2.61	$1.12 \cdot 10^{-3}$	373
	0.86	9.27	$7.72 \cdot 10^{-2}$	573
$\text{Rb}_{0.07}\text{Pb}_{0.93}\text{SnF}_{3.93}$	0.23	2.62	$8.49 \cdot 10^{-4}$	373
	0.76	8.1	$4.7 \cdot 10^{-2}$	573

Замещение части ионов свинца ионами натрия способствует образованию дополнительной фазы NaSn_2F_5 , что негативно сказывается на показателях проводимости. При $T > 540$ К значения проводимости независимо от количества введенного фторида натрия сопоставимы со значениями PbSnF_4 , а ниже этой температуры на порядок величины ниже, чем у исходного вещества.

При замещении части ионов свинца на ионы Rb^+ (3-7 мол.%) выше 470 К проводимость полученных твердых растворов выше по сравнению с PbSnF_4 , а ниже этой температуры сопоставима со значениями проводимости этого вещества. Введение более 8 мол.% RbF в структуру PbSnF_4 способствует понижению проводимости твердых растворов на порядок величины по сравнению с PbSnF_4 при температурах ниже 450 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Потанин А.А. Твердотельный химический источник тока на основе ионного проводника типа трифторида лантана // Российский химический журнал, 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 58–63.
2. Сорокин Н.И. Твердые электролиты на основе SnF_2 // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 9. – С. 1128–1136.
3. Almond D.P., West A.R. The activation entropy for transport in ionic conductors // Solid State Ionics, 1983. – N. 9-10. – P. 277.

Е.Н. Сорочан, доц., к. техн.н.

А.Г. Шайко-Шайковский, проф., д-р техн. наук

Н.А. Бухлал, ст.препод-ль

А.Ю. Балалаева, доц., к. техн. наук

(ПГТУ, Украина, Мариуполь)

НАНОТЕРМОМЕТРИЯ И НАНОТРИБОЛОГИЯ

Интересной темой исследований является точное измерение температуры с высокой разрешающей способностью. Достижения в области современных нано- и биотехнологий требуют использования точной термометрии до наноразрешающего режима, при котором невозможно осуществлять измерения с помощью традиционных методов. Разработка наноразрешающего термометра – это проблема, связанная не только с размером, но и также с потребностью в материалах с новыми физическими свойствами, так как все физико-химические и термодинамические особенности коренным образом изменяются при использовании настолько мелкого масштаба.

В данной работе произведён обзор современных технических разработок в области наномасштабной термометрии и описание их преимуществ и недостатков. Особое внимание уделяется новому направлению в термометрии – продвижению в области создания тепловых датчиков с использованием молекулярных и биологических частиц, а также наноразрешающих надструктур.