

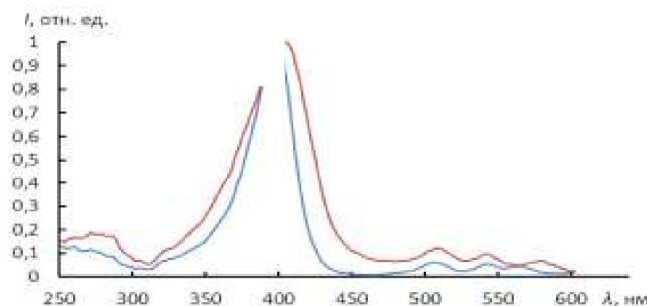


Рисунок 4 – Спектры возбуждения флуоресценции PpIX (1) и его комплекса с АДГ

Исследования показали, что при встраивании PpIX в белковую глобулу отмечается также некоторое увеличение степени поляризации флуоресценции красителя ($p = 0,11$). Вместе с тем такое увеличение p представляется не столь значительным при связывании красителя с достаточно большой белковой молекулой. По всей видимости, относительно низкое значение степени поляризации флуоресценции красителя при комплексообразовании с АДГ обусловлено достаточно большим значением длительности затухания флуоресценции тетрапиррола ($\langle \tau \rangle = 14,4$ нс), а также высокой сегментарной подвижностью локусов фермента, в которых локализован краситель.

Таким образом, исследования показали, что каждая субъединица, входящая в состав тетрамерной молекулы АДГ, образует комплекс с одной молекулой протопорфирина; константа ассоциации $K_{ac} = 8,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$. Выраженных пигмент-пигментных взаимодействий между молекулами, связанными с различными субъединицами одной макромолекулы, не обнаружено.

Список литературы

1. Porphyrins and flavins as endogenous acceptors of optical radiation of blue spectral region determining photoinactivation of microbial cells / V. Y. Plavskii [et al.] // J. Photochem Photobiol B : Biology. – 2018. – Vol. 183. – P. 172–183.
2. Comparative effect of low intensity laser radiation in green and red spectral regions on functional characteristics of sturgeon sperm / V. Y. Plavskii [et al.] // Photochem Photobiol. – 2020 – Vol. 96, № 6. – P. 1294–1313.
3. Effect of continuous wave, quasi-continuous wave and pulsed laser radiation on functional characteristics of fish spermatozoa / V. Y. Plavskii [et al.] // J Photochem Photobiol B : Biology. – 2021. – Vol. 216. – P. 112112.
4. Experimental and computational characterization of photosensitized conformational effects mediated by protoporphyrin ligands on human serum albumin / J. Hu [et al.] // Photochem Photobiol Sciences. – 2017. – Vol. 16, № 5. – P. 694–710.
5. Закономерности комплексообразования хлорина еб и тетра (p-карбоксифенил) порфирина с малатдегидрогеназой / В. Ю. Плавский [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2005. – Т. 72, № 1. – С. 111–118.

The aim of this study was to determine binding of the protoporphyrin ditrium salt with lyophilized alcohol dehydrogenase isolated from yeast. The study was carried out using spectrophotometric, spectral-luminescent, kinetic and polarization methods.

Дудинова Ольга Николаевна, аспирант Института физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, o.n.dudinova@gmail.com.

Собчук Андрей Николаевич, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, sobchuk@ifanbel.bas-net.by.

Плавский Виталий Юльянович, кандидат физико-математических наук, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, v.plavskii@ifanbel.bas-net.by.

Научный руководитель – **Плавский Виталий Юльянович**, кандидат физико-математических наук, Институт физики имени Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь, v.plavskii@ifanbel.bas-net.by.

УДК 544.22+537.31/.32

Я. Ю. ЖУРАВЛЁВА

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($0.02 \leq x \leq 0.20$)³

Твердофазным методом получена керамика состава $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$), изучено влияние частичного изовалентного замещения бария стронцием на кристаллическую структуру, электротранспортные свойства

³Работа выполнена в рамках подпрограммы «Физика конденсированного состояния и создание новых функциональных материалов и технологий их получения» ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

и термическую стабильность керамики. Установлено, что частичное замещение бария на стронций приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, соответствующей тетрагональной перовскитной структуре полученных твердых растворов, повышению подвижности слабосвязанного кислорода, содержащегося в их структуре, возрастанию электропроводности и понижению коэффициента термо-ЭДС.

Слоистый феррокобальтит неодима-бария $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ относится к группе кислороддефицитных слоистых перовскитов (общая формула $\text{A}'\text{A}''\text{B}'\text{B}''\text{O}_{5+\delta}$, где A' – редкоземельный элемент (РЗЭ), A'' – щелочноземельный элемент (ЩЗЭ), B' , B'' – 3- d металлы), отличающихся варьированностью содержания кислорода ($0 \leq \delta \leq 1$) в своей структуре, благодаря чему проявляют обширный перечень свойств: магнитных, электротранспортных и диэлектрических и находят практическое применение в различных областях науки и техники, в частности, в качестве, катодных материалов средне- и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, высокотемпературных термоэлектриков [1], химических полупроводниковых сенсоров газов и катализаторов окисления углеводородов [2].

Электротранспортные и электрохимические характеристики керамики на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария могут быть улучшены за счет частичного замещения ионов редкоземельных, щелочноземельных и переходных металлов в ее структуре [3]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния изовалентного замещения бария стронцием на кристаллическую структуру, термическую стабильность и электротранспортные свойства твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$).

Указанные твердые растворы были получены твердофазным методом из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), SrCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые смешивали в среде этилового спирта в заданных стехиометрических соотношениях при помощи мельницы Pulverizette 6.0 (Fritsch), прессовали и отжигали на воздухе в течение 40 ч при 1173 К. Спеченные образцы подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов с размерами $5 \times 5 \times 30$ мм, после чего их спекали на воздухе при температуре 1223 К ($x = 0,02$ и $0,05$), 1248 К ($x = 0,1$) и 1273 К ($x = 0,2$) в течение 9 часов. В связи с тем, что полученные образцы после отжига оказались недостаточно плотными, всю керамику подвергли дополнительному отжигу при 1273 К в течение 9 часов.

Исследование кристаллической структуры образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) (дифрактометр Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)), по результатам которого было установлено, что исследуемые образцы были однофазными и характеризовались тетрагональной структурой (пр. гр. симм. $P4/mmm$), свойственной слоистым перовскитам, причем параметры элементарной ячейки ожидаемо уменьшались с ростом степени замещения бария стронцием, незначительно изменяясь в пределах $a = 3,903 - 3,914$ Å, $c = 7,707 - 7,715$ Å (табл. 1). По массе и геометрическим размерам была определена кажущаяся плотность образцов, которая изменялась в пределах $4,84 - 5,62$ г/см³, уменьшаясь с ростом степени замещения x . Относительная плотность составила 73–84%. Значения открытой пористости образцов ($P_{\text{откр}}$), определенной по водопоглощению, составляли 10% ($x = 0,02$), 8% ($x = 0,05$), 12% ($x = 0,1$) и 21% ($x = 0,2$). Значения закрытой пористости образцов ($P_{\text{закр}}$) составили 8% ($x = 0,02$), 8% ($x = 0,05$), 5% ($x = 0,1$) и 6% ($x = 0,2$). Таким образом, частичное замещение бария стронцием приводит к заметному возрастанию открытой и незначительному уменьшению закрытой пористости образцов.

Исследование термической стабильности полученных твердых растворов производилось на воздухе (интервал температур 300–1100 К, скорость нагрева 5°C/мин., термоаналитическая система TGA/DSC-1/1600 HF). Было установлено, что начиная с температур 610–650 К до 1100 К наблюдалось незначительное уменьшение массы образцов в пределах 0,25–0,75%, связанное с выделением из образцов в окружающую среду слабосвязанного кислорода. Причем с ростом степени замещения бария на стронций величина потери массы образцами возрастала, а температура начала потери массы уменьшалась, что может быть связано с повышением подвижности анионной подрешетки в структуре образцов.

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$), рентгенографическая ($\rho_{\text{хрд}}$) и кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) плотность твердых растворов $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

x	a , Å	c , Å	V , Å ³	$c/2a$	$\rho_{\text{хрд}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³
0,02	3,913	7,715	118,1	0,9860	6,72	5,54
0,05	3,914	7,711	118,1	0,9851	6,70	5,62
0,10	3,911	7,707	117,9	0,9853	6,67	5,54
0,20	3,903	7,708	117,5	0,9876	6,63	4,84

Удельную электропроводность (σ) и коэффициент термо-ЭДС (S) керамики определяли на воздухе в интервале температур 300–1100 К перпендикулярно оси прессования по методикам [3; 4]. До измерений электрических свойств на поверхности образцов формировали серебряные электроды путем вжигания серебряной пасты при 1100 К в течение 5 мин. Электропроводность образцов носила при небольших

температурах – полупроводниковый, а при повышенных – металлический характер, проходя через максимум в интервале температур 710–735 К. С ростом степени замещения наблюдался рост удельной электропроводности, при этом максимальное значение было зафиксировано для состава $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ и составило 111,6 См/см при температуре 710 К. Коэффициент термо-ЭДС образцов, определяемый относительно серебра, во всем исследованном интервале температур был положительным. Это говорит о том, что исследованные производные слоистого феррокобальтита неодима-бария являются проводниками p -типа и носителями заряда в них выступают «дырки». Температурная зависимость коэффициента Зеебека для всех образцов проходила через минимум вблизи 650–750 К. С ростом степени замещения бария стронцием величина коэффициента термо-ЭДС уменьшалась. Наименьшее значение S наблюдалось для образца состава $\text{NdBa}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Рост электропроводности и понижение коэффициента Зеебека образцов связано с закономерным изменением энергетических составляющих указанных процессов. Из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и $S = f(1/T)$ были рассчитаны величины кажущейся энергии активации проводимости (E_σ) и энергия активации носителей заряда (E_s), которые составили 0,167–0,203 эВ и 0,038–0,054 эВ соответственно. Энергию активации миграции носителей заряда рассчитывали как $E_m = E_\sigma - E_s$. Указанные величины приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что при замещении бария стронцием наблюдается тенденция к уменьшению энергетических характеристик, определяющих процессы электропереноса, что говорит о более легком их протекании при введении стронция в состав феррокобальтита неодима-бария.

Таблица 2 – Параметры электропереноса в твёрдых растворах $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

x	$\sigma_{\max}$, См/см	$S_{\min}$, мкВ/К	E_m , эВ	E_σ , эВ	E_s , эВ
0,02	98,3	32,1	0,143	0,190	0,047
0,05	110,7	30,8	0,159	0,203	0,044
0,10	111,6	37,8	0,146	0,200	0,054
0,20	111,6	23,9	0,129	0,167	0,038

Таким образом, частичное изовалентное замещение бария стронцием в структуре $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки, уменьшению закрытой пористости, повышению открытой пористости и подвижности слабосвязанного кислорода в структуре образцов, уменьшению коэффициента термо-ЭДС и увеличению удельной электропроводности. Высокое значение удельной электропроводности, а также значительная подвижность кислородной подрешетки позволяет рассматривать исследованные твердые растворы на основе слоистого феррокобальтита неодима-бария в качестве перспективных катодных материалов для среднетемпературных твердооксидных топливных элементов.

Список литературы

1. Klyndyuk, A. I. Perovskite-Like Oxides 0112 Type: Structure, Properties, and Possible Applications / A. I. Klyndyuk // *Advances in Chemistry Research*. Vol. 5 / ed. by J. C. Taylor // Nova Science Publishers. – New York. – 2010. – P. 59–105.
2. Сенсорные и каталитические свойства твердых растворов на основе YBaCuFeO_5 / Е. А. Чиждова [и др.] // *Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов* : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 26–28 нояб. 2003 г. – Минск : БГТУ, 2003. – С. 317–319.
3. Klyndyuk, A. I. Structure and Properties of Solid Solutions of $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCoFeO}_{5+\delta}$ / A. I. Klyndyuk, E. A. Chizhova // *Glass Physics and Chemistry*. – 2012. – Vol. 38, № 2. – P. 234–239.
4. Клындюк, А. И. Кристаллическая структура, тепловое расширение и электропроводность слоистых оксидов $\text{LnBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$) / А. И. Клындюк, Е. А. Чиждова // *Физика и химия стекла*. – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 158–163.

Ceramics with the composition $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0,02; 0,05; 0,10; 0,20$) were obtained by the solid-phase method; the effect of partial isovalent substitution of barium by strontium on the crystal structure, electrical transport properties, and thermal stability of ceramics were examined. It was found that partial substitution of barium by strontium leads to a decrease of the unit cell parameters of tetragonal perovskite structure of the obtained solid solutions, an increase in the mobility of weakly bound oxygen contained in their structure, an increase in electrical conductivity and a decrease in the thermo-EMF coefficient.

Журавлёва Яна Юрьевна, магистрант факультета химической технологии и техники Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь, Yana.guravleva@mail.ru.

Научный руководитель – **Клындюк Андрей Иванович**, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Белорусского государственного технологического университета, кандидат химических наук, Минск, Беларусь, klyndyuk@belstu.by.