



МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ

9 — 15 июля 2018

Улан-Удэ — оз. Байкал

ЧАСТЬ 1



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Российский фонд фундаментальных исследований

International Centre for Diffraction Data

Сибирское отделение РАН

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Бурятский государственный университет

Уфимский государственный авиационный технический университет

Санкт-Петербургский государственный университет

МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ с международным участием

«III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ»

9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия

Улан-Удэ – оз. Байкал

ЧАСТЬ 1

Улан-Удэ

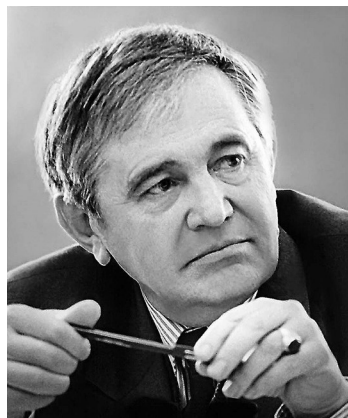
Издательство Бурятского научного центра СО РАН

2018

УДК 54
ББК 24
В 85



Маркс Васильевич Мохосов
(1932–1990)
доктор химических наук,
член-корреспондент АН СССР



Федор Андреевич Кузнецов
(1932–2014)
доктор химических наук,
академик РАН

Ответственный редактор
д-р хим. наук **Е. Г. Хайкина**

Издание материалов осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований

**В85 Материалы Всероссийской научной конференции с международным
участием «III Байкальский материаловедческий форум» (9–15 июля 2018 г.,
г. Улан-Удэ). Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 246 с.**

ISBN 978-5-7925-0526-1
ISBN 978-5-7925-0527-8 (ч. 1)
DOI 10.31554-978-5-7925-0527-8-2018-5-230

УДК 54
ББК 24

© Коллектив авторов, 2018
© Министерство науки и
высшего образования РФ, 2018
© РАН, 2018
© РФФИ, 2018
© БИП СО РАН, 2018
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2018

что, в частности, объясняется наибольшими значениями химических коэффициентов диффузии (рис., Б).

В докладе будут подробно представлены особенности синтеза фторидофосфатов AVPO_4F , уделено особое внимание особенностям кристаллической структуры и их влиянию на электрохимические свойства катодных материалов на их основе.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 16-19-00190) и Сколковского центра по электрохимическому хранению энергии (проект № 2016-1/NGP).

Литература

1. Fedotov S.S., Khasanova N.R., Samarin A.S. et al. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 411.
2. Chihara K., Katogi A., Kubota K. et. al. // Chem. Comm. 2017. Vol. 53. P. 5208.
3. Nikitina V.A., Fedotov S.S., Vassiliev S.Yu. et. al. // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164. P. A6373.
4. Nikitina V.A., Kuzovchikov S.M., Fedotov S.S. et al. // Electrochim. Acta 2017. Vol. 258. P. 814.

АПРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ КОМБИНАЦИЕЙ ФУНКЦИЙ ПЛАНКА-ЭЙНШТЕЙНА

А. Л. Восков, Т. С. Бабкина, Н. А. Коваленко, И. Б. Куценко, И. А. Успенская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Требование самосогласованности термодинамических функций предполагает наличие единого набора параметров для описания свойств фаз, в связи с чем при создании современных термодинамических баз данных особое внимание уделяется выбору температурных зависимостей теплоемкости веществ ($C_p(T)$), в результате интегрирования которых можно восстановить и температурные зависимости энтропии, энтальпии и энергии Гиббса. Одним из наиболее распространенных способов аппроксимации результатов измерений $C_p(T)$ является использование полиномов. При этом основная проблема, с которой приходится сталкиваться при таком подходе – большое число параметров или «кусочечное» описание отдельных участков кривой $C_p(T)$ с последующим сглаживанием функций в узловых точках. Для корректного предельного поведения функций $C_p(T)$ в области низких температур вводят дополнительные слагаемые в виде функций Дебая или Эйнштейна [1]. В работе [2] для аппроксимации результатов калориметрических измерений ($C_p(T)$ и $H(T_1) - H(T_2)$) в широком интервале температур предложено использовать комбинированные функции Планка-Эйнштейна:

$$C_p(T) = 3R \sum_i \alpha_i \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad S^\circ(T) = 3R \sum_i \alpha_i \left(\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right),$$
$$H_T^\circ(T) - H_0^\circ = 3R \sum_i \alpha_i \Theta_i (e^{\Theta_i/T} - 1)^{-1},$$

где α_i , Θ_i – варьируемые параметры, которые определяют при обработке имеющихся экспериментальных данных, полученных методами адиабатической калориметрии, калориметрии сброса и дифференциальной сканирующей калориметрии. Таким образом, удастся получить адекватное, физически корректное и единообразное описание температурных зависимостей $C_p(T)$ в интервале от 0 К до высоких температур с относительно небольшим числом параметров (от 4 до 12-и).

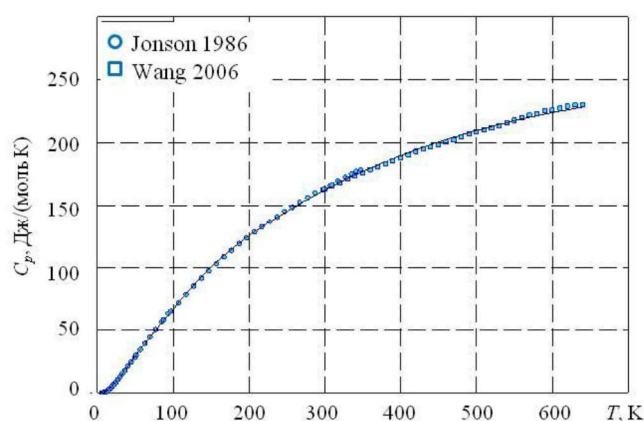
Целью настоящей работы было продемонстрировать возможности и преимущества такого способа описания температурных зависимостей термодинамических функций на примере различных классов соединений: простых веществ, простых и смешанных оксидов (в т.ч., цеолитов) и солей (в т.ч., гидратов). При расчете параметров использовано оригинальное программное обеспечение, разработанное в лаборатории химической термодинамики; программа CrFit доступна для общего пользования по адресу <http://td.chem.msu.ru>.

В таблице в качестве примера приведены характеристики описания термодинамических функций отдельных представителей различных классов рассмотренных соединений, не имеющих аномалий на кривых $C_p(T)$. На рисунке изображены данные адиабатических измерений теплоемкости анальцита [3, 4] и результаты их аппроксимации с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна.

**Характеристики описания теплоемкости и стандартной энтропии при 298.15 К
цеолитов, сложных оксидов и селенидов (теллуридов, сульфидов)
с помощью комбинированных функций Планка-Эйнштейна**

Вещество	Количество параметров	Относительная разница (%) в значениях $S_{298.15}^{\circ}$ *	Погрешность определения $S_{298.15}^{\circ}$ (%)	Источник
$\text{Na}_{0.965}\text{Al}_{0.965}\text{Si}_{2.035}\text{O}_6$ (analcime)	10	0.03	0.15	[3, 4]
$\text{Na}_{0.36}\text{Ca}_{0.29}\text{Al}_{0.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12} \cdot 3.47\text{H}_2\text{O}$ (mordenite)	10	0.44	—	[3]
$\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.01}\text{Sr}_{0.65}\text{Ba}_{0.33}\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5.05\text{H}_2\text{O}$ (brusterite)	10	0.005	0.09	[5]
$\text{KAlSi}_{1.81}\text{O}_{5.62} \cdot 1.69\text{H}_2\text{O}$ (merlinoite)	8	0.62	4.8	[6]
$\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.006}\text{Ca}_{1.019}\text{Al}_{2.18}\text{Si}_{6.82}\text{O}_{18} \cdot 7.33\text{H}_2\text{O}$ (stilbite)	12	0.02	0.2	[7]
CaUO_4	6	0.43	1.4	[8]
SrUO_4	6	0.07	0.13	[8]
Na_2UO_4	6	0.25	0.20	[9]
Cs_2UO_4	6	0.30	0.20	[10]
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	6	0.31	0.30	[11]
MgAl_2O_4	6	0.12	0.74	[12]
SrZrO_3	6	0.09	0.87	[13]
BaZrO_3	6	0	0.79	[13]
MoS_2	6	0.11	1.29	[14]
MoSe_2	6	0.20	0.56	[14]
Ga_2Se_3	6	0.27	0.22	[15]
WTe_2	4	0.08	0.23	[16]
WS_2	6	0.12	0.44	[17]

* разность между значениями стандартной энтропии при 298.15 К, приведенными в оригинальных работах, и рассчитанных с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна



Теплоемкость анальцита $\text{Na}_{0.965}\text{Al}_{0.965}\text{Si}_{2.035}\text{O}_6$.
Символы — экспериментальные данные работ [3, 4],
линия — результат аппроксимации.

В работе рассмотрены также возможности развития метода (аппроксимация результатов адиабатических измерений при наличии λ -переходов и описание температурных зависимостей объемных свойств фаз).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00677).

Литература

1. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. Vol. 15, № 4. P. 317.
2. Voronin G.F., Kutsenok I. B. // J. Chem. & Eng. Data. 2013. Vol. 58, № 7. P. 2083.