

C2H5OH, а в другом случае с помощью аммиака NH₄. Предметное стекло с нанесенной на него высушенной смесью помещалось над испаряющимся при 80 °С гидразином в течение 9-15 минут. После чего образец был счищен с предметного стекла в отдельную емкость.

На заключительном этапе синтеза все полученные образцы были трижды промыты дистиллированной водой в центрифуге (12 000 обр/мин, 15 минут).

Полученные образцы были охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции на лабораторном дифрактометре Bruker D2 Phaser и с помощью просвечивающего электронного микроскопа Tecnai G2 Spirit Bic TWIN.

Наличие на дифрактограмме ярко выраженных пиков, соответствующих (111), (200) и (220) отражениям палладия, указывает на формирование наночастиц палладия с гранцентрированной кубической решеткой, аналогичной массивным образцам. Анализ размеров наночастиц был произведен методом Вильямсона-Холла. Для обоих методик синтеза средний размер частиц не превышает 10 нм. Наименьшим размером обладают наночастицы, синтезированные путем восстановления тетрагидроборатом натрия. Аналогичный результат дает построенная по данным электронного микроскопа гистограмма.

Исследование LiMn₂O₄ методом низкочастотной микроскопии электрохимических деформаций

Слаутин Борис Николаевич

Романюк Константин Николаевич, Холкин Андрей Леонидович

Уральский федеральный университет

Аликин Денис Олегович

boris.slautin@urfu.ru

Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – один из быстро развивающихся методов, позволяющий исследовать широкий класс функциональных материалов, включающий сегнетоэлектрики, ферромагнетики, мультиферроики, материалы для различных электрохимических устройств, в том числе литий-ионные батарей и твердооксидных топливных элементов [1]. Методика микроскопии электрохимических деформаций (МЭД), возникшая в процессе развития методов силовой микроскопии пьезоэлектрического отклика и микроскопии зонда Кельвина, позволяет исследовать подвижность ионов в материалах химических источников тока локально с субмикронным разрешением. В основе метода лежит регистрация деформации поверхности в области под зондом СЗМ, возникающая за счёт локального изменения концентрации носителей зарядов под действием приложенного к зонду переменного напряжения. Возникновение деформации поверхности обусловлено эффектом Вегарда и по ряду признаков может быть отделено от других механизмов электромеханических деформаций. Для количественного определения локального коэффициента диффузии ионов и вариации концентрации подвижных ионов в зёрнах LiMn₂O₄ (LMO) была предложена методика временной спектроскопии, в которой измеряется релаксация деформации поверхности после импульса постоянного электрического поля. Однако проведение таких измерений затруднено из-за малой величины смещения (несколько пикометров), а также возникновением дополнительных паразитных вкладов в электромеханический сигнал от инжекции электрического заряда в материал.

В нашей работе предложен альтернативный способ определения локальных электрохимических характеристик катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (LiMn₂O₄), основанный на измерении амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) электрохимического отклика. В основе данного подхода лежит модель линейной диффузии, описывающая изменение плотности ионного потока под действием электрического поля в области под зондом сканирующего микроскопа. Считая остриё зонда заряженной сферой, а область возбуждения под зондом – ограниченной его радиусом, было получено выражение АЧХ электрохимического отклика:

$$u_3 \approx \frac{1+\nu}{\pi} \beta C R_0 \left(\sqrt[3]{1+3 \frac{D}{f R_0^2} \frac{eU}{k_B T}} - 1 \right), \quad (1)$$

где β - эффективный коэффициент Вегарда, ν - коэффициент Пуассона, f – частота, R_0 – радиус острия зонда, U – прикладываемое напряжение.

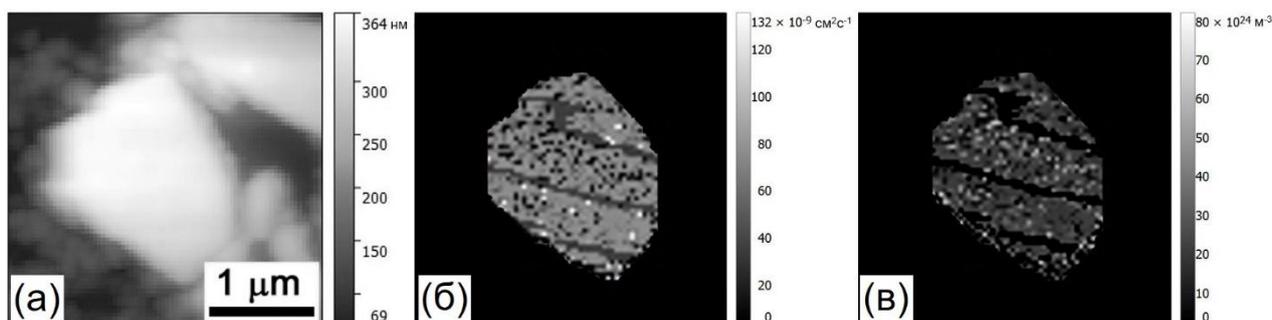


рис.1. (а) МЭД изображение зерна ЛМО: (а)- топография зерна, (б) – карта распределения локального коэффициента диффузии в зерне, (в) – карта распределения локального коэффициента диффузии в зерне

Для количественного определения локальной концентрации ионов и коэффициентов диффузии использовалась зависимость электрохимического отклика от частоты. Анализ серии МЭД изображений, полученных при различной частоте возбуждающего напряжения, позволил построить карты распределения локальной концентрации ионов и коэффициентов диффузии ионов лития в отдельных зернах ЛМО (рис. 1). Полученные средние значения концентрации ионов в зерне: $7,1 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$, и коэффициент диффузии: $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, соответствуют значения измеряемым макроскопическими методами [4]. Показано, что распределение концентрации ионов лития и диффузионных коэффициентов неоднородно по зерну: например, наблюдаются вытянутые, проходящие через все зерно, области, обедненные литием с коэффициентом диффузии близким к нулю, что, вероятно, всего связано с дефектной структурой материала. Интерпретация данных о неоднородном распределении электрохимических характеристик даёт принципиальную возможность изучения процессов деградации катода на уровне отдельных зёрен.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Список публикаций:

- [1] J. Li, J.-F. Li, Q. Yu, Q.N. Chen, S. Xie // *J. Mater.* 1. 2015 С. 3–21.
 [2] K. Romanyuk, C.M. Costa, S.Y. Luchkin, A.L. Kholkin, S. Lanceros-Méndez // *Langmuir*. 2016. №32. С. 5267–5276.
 [3] D. Seol, S. Park, O. V. Varenyk, S. Lee, H.N. Lee, A.N. Morozovska, Y. Kim // *Sci. Rep.* 2016. №6 С. 30579.
 [4] R.E. Garcia, Y.-M. Chiang, W. Craig Carter, P. Limthongkul, C.M. Bishop // *J. Electrochem. Soc.* 2005. 152 A255.

Особенности проявления эффекта памяти формы и сверхэластичности в [011]-монокристаллах ферромагнитного сплава $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ при сжатии

Тохметова Аида Бауыржановна

Ларченкова Наталья Геннадьевна

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Панченко Елена Юрьевна, д.ф.-м.н. Чумляков Юрий Иванович, д.ф.-м.н.

Aida-tx@mail.ru

Монокристаллы ферромагнитного сплава $\text{NiFeGa}(\text{Co})$, испытывающие термоупругие L21-14M-L10 мартенситные превращения (МП), представляют большой практический интерес как многофункциональные материалы. Наряду с механическим эффектом памяти формы (ЭПФ) и сверхэластичностью (СЭ) эти кристаллы могут испытывать магнитный ЭПФ – большие обратимые деформации до 8.5 % под действием магнитного поля за счет переориентации мартенситных вариантов [1]. Известно, что монокристаллы сплавов $\text{NiFeGa}(\text{Co})$ обладают сильной ориентационной зависимостью и асимметрией функциональных свойств – ЭПФ и СЭ [2, 3]. Поэтому для создания материалов на основе сплавов $\text{NiFeGa}(\text{Co})$, обладающих оптимальным комплексом свойств, обладающих обычным и магнитным ЭПФ, необходимы систематические исследования закономерностей развития термоупругих МП при охлаждении/нагреве и под нагрузкой, механических характеристик материала в зависимости от ориентации кристалла и способа деформации.

В настоящей работе проведено исследование особенностей развития мартенситного превращения (МП) в [011]-монокристаллах $\text{Ni}_{49}\text{Fe}_{18}\text{Ga}_{27}\text{Co}_6$ при проявлении ЭПФ (изобарические испытания в циклах при охлаждении/нагреве под действием постоянной нагрузки) и СЭ (изотермические испытания в циклах нагрузка/разгрузка при постоянной температуре $T = 293 \text{ К}$). Результаты исследований представлены на рис. 1а, б. Исследование ЭПФ при изобарических испытаниях показало, что при охлаждении/нагреве под действием сжимающей нагрузкой менее 10 МПа образуется самоаккомодирующая структура мартенсита и макроскопической деформации образца не происходит (рис. 1а). При дальнейшем увеличении напряжений с 10