

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Александров Александр Александрович

Синтез фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из растворов в
расплаве нитрата натрия и исследование их физико-
химических свойств

1.4.15 — Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в лаборатории технологии наноматериалов для фотоники ИОФ РАН и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН

Научные руководители:

Федоров Павел Павлович
д.х.н., профессор

Иванов Владимир Константинович
д.х.н., член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты:

Бузник Вячеслав Михайлович
д.х.н., академик РАН
Главный научный сотрудник Лаборатории теоретических основ химической технологии Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Гулина Лариса Борисовна
д.х.н.
Доцент кафедры химии твердого тела Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Защита состоится «26» июня 2025 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета 01.4.015.94 при ИОНХ РАН по адресу: 119991 г. Москва, Ленинский пр-кт, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться у ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский пр-кт, д. 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://igic.ras.ru/>

Автореферат разослан «23» мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 01.4.015.94
кандидат химических наук

Рюмин М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность

Фториды щелочноземельных элементов (ЩЗЭ) зарекомендовали себя в качестве перспективных материалов для фотоники. Окно прозрачности фторидов ЩЗЭ лежит в диапазоне от 0.2 до 11 мкм, что, в совокупности с высокой изоморфной емкостью по отношению к легирующим ионам-активаторам, в качестве которых могут выступать редкоземельные элементы (РЗЭ), и низкой энергией фононов, позволяет использовать фториды ЩЗЭ в качестве эффективных матриц для создания люминофоров с высоким энергетическим выходом люминесценции. При увеличении дисперсности от монокристаллов к микро-, субмикро- и нанокристаллическим порошкам – фториды ЩЗЭ и РЗЭ сохраняют свои люминесцентные свойства, что открывает возможности для разработки новых люминофоров, используемых в биовизуализации, люминесцентной термометрии и др.

Получение высоко- и нанодисперсных фторидов металлов осложнено тем, что при увеличении площади поверхности частиц увеличивается вероятность протекания процессов гидролиза, склонность к которым у фторидов металлов обусловлена близостью ионных радиусов фторид-ионов и гидроксид-ионов. При этом замещение F^- на OH^- в кристаллической решетке фторидов ЩЗЭ, легированных РЗЭ, ведет к ухудшению функциональных свойств вследствие многофононной безызлучательной релаксации, из-за чего снижается энергетический выход люминесценции.

На сегодняшний день разработано множество методов синтеза высоко- и нанодисперсных фторидов металлов, включая соосаждение из водных растворов, гидротермальный, сольвотермальный, золь-гель, механохимический и др. Большинство этих методов сопряжено с использованием в качестве реакционной среды воды, что может приводить к частичному гидролизу синтезируемых фторидов.

Физико-химической основой разработки новых синтетических подходов к получению функциональных

материалов является изучение процессов фазообразования. Отметим, что фазообразование в двойных системах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в высокотемпературной области хорошо изучено [1]. В свою очередь, при температурах ниже 800 °С для достижения равновесия в этих системах требуется очень высокая продолжительность изотермической выдержки (10000 ч и более). Для увеличения скорости достижения равновесия в некоторых случаях могут быть использованы инертные растворители [2]. Для фторидных систем такими растворителями могут служить солевые расплавы, например, расплав нитрата натрия [3]. Солевые расплавы могут быть также использованы для препаративного синтеза высокодисперсных фторидов металлов [3].

Проблема анализа процессов низкотемпературного фазообразования в двойных системах фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в присутствии солевых расплавов актуальна для разработки энергоэффективных методик низкотемпературного синтеза широкого круга фторидов ЩЗЭ, в т.ч. легированных РЗЭ, в высокодисперсном и нанодисперсном состояниях.

Целью настоящей работы явилось: установление особенностей низкотемпературного фазообразования в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$, $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$, разработка методик синтеза фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из растворов в расплаве нитрата натрия при 300-500 °С и создание функциональных материалов на основе фторидов ЩЗЭ, включая фтор-проводящие твердые электролиты и люминофоры с высокими значениями энергетического выхода антистоксовой люминесценции.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Анализ возможности использования расплава нитрата натрия в качестве среды для синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.
2. Определение состава и границ существования фаз при низкотемпературном фазообразовании в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в присутствии расплава NaNO_3 .
3. Установление закономерностей фазообразования в системах $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ в широком

интервале температур и определение условий существования фаз $Ba_4Ln_3F_{17}$.

4. Анализ влияния условий синтеза (температуры, продолжительности, содержания фторирующего агента и растворителя) на фазовый состав, микроморфологию высокодисперсных люминофоров $CaF_2:Yb^{3+}, Er^{3+}$ и $NaYF_4:Yb^{3+}, Er^{3+}$ и их энергетический выход антистоксовой люминесценции.
5. Получение фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ кристаллизацией из раствора в расплаве $NaNO_3$.
6. Синтез люминофора на основе BaF_2 , легированного Gd, Yb, Ho, Er, для использования в качестве двухдиапазонного твердофазного люминесцентного термометра.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являются фториды кальция, стронция, бария, двойные фториды натрия-иттрия, стронция-лантана, бария-лантана, тетрагональные и ромбические фазы в системах BaF_2-LnF_3 , где $Ln = Pr, Nd, Gd, Ho, Er, Yb$. Для получения указанных фторидов металлов использовали метод синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия. В общей сложности было синтезировано и изучено более 120 высоко- и нанодисперсных индивидуальных соединений и твердых растворов на основе фторидов ЩЗЭ и РЗЭ.

Исследование химического состава и кристаллической структуры образцов проводили методами химического анализа, порошковой рентгеновской дифракции (РФА), растровой (РЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), спектроскопии импеданса (СИ), фотолюминесцентной спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Для анализа функциональных свойств полученных люминофоров и фтор-ионных электролитов изучали их

антистоксову фотолюминесценцию, в том числе ее температурную зависимость, и фтор-ионную проводимость, соответственно.

Научная новизна

1. Впервые экспериментально установлены области существования твердых растворов в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в низкотемпературном диапазоне (300-500 °C) в присутствии расплава NaNO_3 .
2. Установлены границы существования фаз в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при температурах 350–750 °C.
3. Предложены подходы к получению кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия высокодисперсных фторидов кальция, стронция, бария, лантана, люминофоров на основе CaF_2 и NaYF_4 , легированных Yb^{3+} и Er^{3+} , и фтор-проводящего электролита $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$.
4. Синтезирована новая тетрагональная фаза $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, где $x = 0.42\text{-}0.52$, $y = 0.02\text{-}0.08$ и получена информация о ее кристаллической структуре.

Практическая значимость работы

1. Получены люминофоры $\text{CaF}_2\text{:Yb}$ 5 мол. %, Er 1 мол. % и $\text{NaYF}_4\text{:Yb}$ 20 мол. %, Er 2 мол. % с высокими значениями энергетического выхода антистоксовой люминесценции вплоть до 4.76%.
2. Разработана методика получения фтор-проводящего электролита $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ с высокой фтор-ионной проводимостью (на уровне $2.3 \times 10^{-4} \text{ См} \times \text{см}^{-1}$ при $T = 500 \text{ K}$).
3. Получен высокодисперсный твердый раствор на основе тетрагональной фазы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, легированной Yb , Ho , Er , перспективный для использования в качестве оптического термометра одновременно в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах спектра при возбуждении лазером на длине волны 974 нм (с температурной чувствительностью до $5.26 \% \times \text{K}^{-1}$ в видимом и $0.34 \% \times \text{K}^{-1}$ в ближнем инфракрасном диапазонах).

Основные положения, выносимые на защиту

1. Особенности низкотемпературного фазообразования в системах $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ и $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ при температурах 300–500 °С в присутствии расплава NaNO_3 и в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$) при температурах 350-750 °С.
2. Метод получения высокодисперсных CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 , NaYF_4 кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия с использованием в качестве фторирующего агента NaF .
3. Методики получения кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия порошков антистоксовых люминофоров на основе CaF_2 , NaYF_4 , легированных Yb , Er , с высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции (до 4.76%).
4. Методика получения фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ из раствора в расплаве нитрата натрия.
5. Метод синтеза и кристаллическая структура новой тетрагональной фазы $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Gd}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$, легированной Yb , Ho , Er , для создания твердофазного люминесцентного термометра, работающего в двух спектральных диапазонах: видимом и ближнем ИК при возбуждении лазерным излучением на длине волны 974 нм.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением комплекса современных взаимодополняющих физико-химических методов анализа и согласованностью полученных экспериментальных данных между собой и с общепринятыми представлениями. Полученные результаты опубликованы в рецензируемых научных изданиях и представлены на научных конференциях, в том числе международных.

Апробация работы

Основные результаты были представлены на IX, X, XI, XII, XIII Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (ИОНХ РАН, Москва, 2019-2023 гг.), XII

ежегодной конференции молодых ученых НЦЛМТ ИОФ РАН 2018 (Москва, 2018 г.), X и XI Международных научных конференций «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (Суздаль и Иваново, 2018 и 2021 гг.), XI и XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev» (Санкт-Петербург, 2019 и 2021 гг.), XVI Российской ежегодной конференции «Физико-химия и технология неорганических материалов» (с международным участием) (Москва, 2019), Школе-конференции молодых ученых «Прохоровские недели» (Москва, 2019), XVIII Конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии. К 150-летию Периодического закона Д.И. Менделеева» (Звенигород, 2019), XXIII Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2020), 59-ой Международной научной студенческой конференции МНСК-2021 (Новосибирск, 2021), Международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2021), Всероссийской научной конференции с международным участием «IV Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, Байкал, 2022), XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023), Научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии» (Москва, 2024).

Часть результатов получена при поддержке грантов РФФИ № 18-29-12050 и РНФ № 22-13-00167. Исследования отмечены медалью Российской академии наук для студентов вузов Российской Федерации (2021 г.) и премией Правительства Москвы молодым ученым (2024 г.).

Личный вклад автора

В основу диссертации легли результаты исследований, выполненных автором в 2017-2024 гг. в лаборатории технологии наноматериалов для фотоники Научного центра лазерных материалов и технологий им. В.В. Осико Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН и в лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки

минерального сырья Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературных данных, разработке и реализации методов синтеза, исследовании физико-химических свойств полученных соединений, анализе и обработке всех экспериментальных данных, обсуждении результатов и формулировке выводов работы, а также апробации результатов работы на всероссийских и международных конференциях, написании и оформлении статей по теме диссертационных исследований.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 30 научных работах автора, в том числе в 1 патенте РФ и 10 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ и рекомендованных для защиты в диссертационных советах ИОНХ РАН.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 179 страницах, включая 65 рисунков, 28 таблиц и список литературы, состоящий из 215 наименований.

Основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, четырех основных глав, выводов и списка литературы.

Введение

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи диссертации, представлены объекты и методы исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

1. Обзор литературы

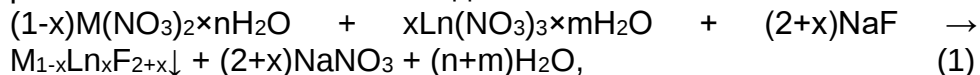
В обзоре литературы представлен анализ литературы по теме диссертации. Описаны физико-химические свойства фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, особенности полиморфизма и фазовых

диаграмм двойных систем фторидов ЩЗЭ-РЗЭ, а также тройных систем фторидов щелочных элементов, ЩЗЭ и РЗЭ. Приведен обзор методов синтеза высокодисперсных фторидов металлов, рассмотрены преимущества и недостатки этих методов. Особое внимание уделено проблеме гидролиза в процессе синтеза фторидов металлов. В качестве перспективного решения этой проблемы рассмотрен метод кристаллизации из растворов в расплаве нитратов щелочных металлов. Выявлены и проанализированы возможности применения фторидов ЩЗЭ и РЗЭ в области фотоники, для создания фтор-ионных батарей и в других высокотехнологичных областях. На основании литературного обзора сделаны заключения, обосновывающие актуальность работы и необходимость проведения данного диссертационного исследования.

2. Экспериментальная часть

Экспериментальная часть состоит из четырех разделов. В первом и втором разделах описаны реактивы, материалы и оборудование, использованные в работе. В третьем разделе приведены методы физико-химического анализа объектов исследования. Представлена процедура химического анализа образцов $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, в том числе методами титрования и гравиметрии.

В четвертом разделе описана методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ кристаллизацией из растворов в расплаве нитрата натрия. Суть методики заключается в проведении химической реакции (1) в расплаве нитрата натрия, содержание которого в смеси с исходными реагентами составляет от 50 до 95 мол. %:



где $M = \text{ЩЗЭ}$, $Ln = \text{РЗЭ}$, $x = 0-1$. В качестве фторирующего агента использовали фторид натрия, содержание которого варьировали в диапазоне от двукратного недостатка до десятикратного избытка по стехиометрии. Смесь исходных реагентов в фарфоровом глазурованном тигле помещали в муфельную печь и нагревали со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ до

температур 300–500 °С с продолжительностью изотермической выдержки от 0 до 1000 ч и последующей промывкой образцов бидистиллированной водой.

Описана методика синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ и РЗЭ осаждением из водных растворов нитратов ЩЗЭ и РЗЭ, заключающаяся в добавлении раствора нитратов к раствору фторирующего агента с последующей декантацией и сушкой осадка на воздухе. Фторирующими агентами выступали раствор HF, взятый в десятикратном мольном избытке, с концентрацией 5 М, либо растворы NH_4F , NaF , KF , взятые с 7% мольным избытком, с концентрацией 0.08 М.

Описана методика изучения фазообразования в системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$, при температуре 750 °С, которая заключалась в отжиге смеси порошков $\text{BaF}_2 \times \text{HF}$ и трифторида РЗЭ в никелевых капиллярах, запаянных в медный контейнер, с продолжительностью отжига 672 ч и последующей закалкой в жидкий азот.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Получение фторидов ЩЗЭ, LaF_3 и NaYF_4 методом синтеза из растворов в расплаве нитрата натрия

В настоящей работе изучена возможность синтеза кристаллизацией из растворов в расплаве NaNO_3 однофазных порошков с частицами микронных размеров CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 и NaYF_4 и разработаны лабораторные методики их получения. Изучено влияние на химический и фазовый состав продуктов реакции следующих параметров: содержание фторирующего агента NaF и растворителя NaNO_3 в реакционной смеси, температура синтеза, продолжительность изотермической выдержки.

С целью установления влияния содержания фторирующего агента в реакционной смеси на фазовый состав продуктов проведены синтезы LaF_3 при недостатке, стехиометрическом содержании и пятикратном мольном избытке NaF . Показано, что использование пятикратного мольного избытка NaF ведет к формированию однофазного LaF_3 , без примеси LaOF .

Установлено, что при синтезе CaF_2 и SrF_2 увеличение содержания NaF (от стехиометрического до трехкратного мольного избытка) не влияет на фазовый состав, параметры элементарной ячейки и морфологию частиц. Изменение содержания NaNO_3 также не сказывается на фазовом и химическом составах продуктов реакции. С ростом температуры синтеза CaF_2 и SrF_2 от 300 до 400 °С закономерно увеличиваются размеры частиц, без изменения фазового состава продуктов. По данным РСМА, в характеристических спектрах образцов CaF_2 и SrF_2 не обнаружена линия кислорода, однако зафиксировано наличие натрия: около 1 мол. % в SrF_2 и 0.5 мол. % в CaF_2 . Типичная морфология высокодисперсных образцов SrF_2 и CaF_2 , полученных методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 , приведена на рис. 1.

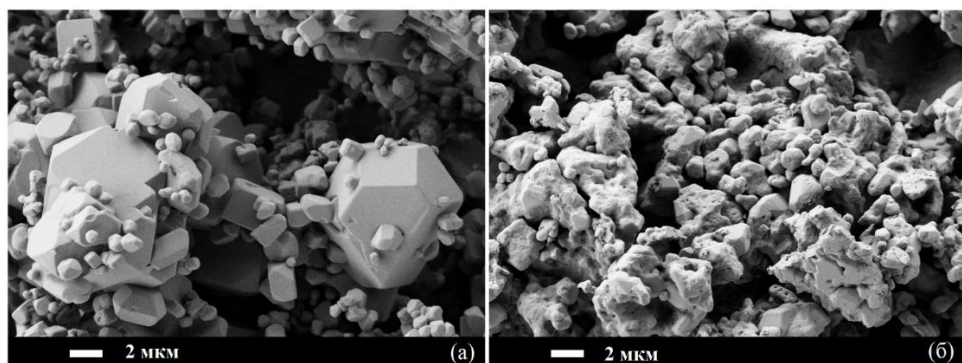
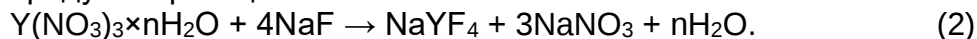


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 : (а) SrF_2 (400 °С и 1 ч) и (б) CaF_2 (400 °С и 1 ч).

Для получения BaF_2 был использован пятикратный мольный избыток NaF . Однофазный образец был синтезирован при 400 °С с выдержкой в течение 1 ч. По данным РСМА, содержание натрия в продукте синтеза достигает 3 мол. %. Следует отметить, что BaF_2 обладает сравнительно высоким произведением растворимости ($\text{ПР} = 10^{-6}$) и при промывках бидистиллированной водой частично растворяется.

Однофазный высокодисперсный (2-20 мкм) гексагональный $\beta\text{-NaYF}_4$ был получен при 450 °С с

изотермической выдержкой в течение 2 ч в присутствии двукратного мольного избытка NaF. Дополнительные эксперименты показали, что увеличение мольного избытка NaF от двукратного до семикратного не влияет на фазовый состав продуктов реакции:



Условия синтеза полученных кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO₃ фторидов металлов приведены в табл. 1.

Табл. 1. Условия получения однофазных фторидов металлов методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия.

	T, °C	t, ч	Мольный избыток	
			NaF	NaNO ₃
CaF ₂	400	1	3	10
SrF ₂	400	1	3	10
BaF ₂	400	1	5	10
LaF ₃	450	2	5	10
β-NaYF ₄	450	2	2	10

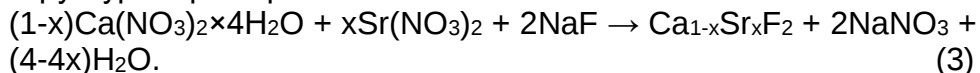
Таким образом, показано, что использование метода кристаллизации из раствора в расплаве NaNO₃ позволяет синтезировать различные высокодисперсные фториды ЩЗЭ и РЗЭ. Предложенные методики синтеза высокодисперсных фторидов ЩЗЭ, LaF₃ и NaYF₄ могут служить в качестве основы для масштабируемого получения порошков фторидов ЩЗЭ и РЗЭ, широко используемых в качестве базы для создания функциональных материалов, в том числе для фотоники и создания фтор-ионных батарей.

3.2. Изучение низкотемпературного фазообразования в двойных системах CaF₂-SrF₂, SrF₂-LaF₃, BaF₂-LnF₃, где Ln = La, Pr, Nd

Для изучения фазообразования в низкотемпературной области (300-500 °C) в системах CaF₂-SrF₂ и SrF₂-LaF₃ был предложен подход, заключающийся в синтезе твердофазных образцов кристаллизацией из раствора в расплаве NaNO₃, а

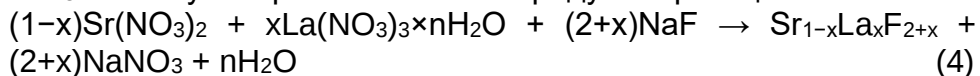
также изотермической выдержке в расплаве NaNO_3 образцов твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$, полученных методом соосаждения из водных растворов.

В результате проведенных экспериментов было обнаружено, что в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ при температурах выше 450°C и продолжительности синтеза более 24 ч образуется непрерывный твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ ($x = 0\div 1$) со структурой флюорита:



При снижении температуры синтеза ($300, 350, 400^\circ\text{C}$) и уменьшении продолжительности выдержки (1-3 ч) в системе кристаллизуются фазы твердых растворов на основе индивидуальных компонентов – $\text{CaF}_2\text{:Sr}$ и $\text{SrF}_2\text{:Ca}$.

Для определения условий формирования фаз при кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ был изучен фазовый состав продуктов реакции:



при температурах $300, 350, 400, 450^\circ\text{C}$. Установлено, что при температуре синтеза выше 350°C образуется фаза NaLaF_4 . В свою очередь, при температуре 300°C в образцах присутствуют только SrF_2 и LaF_3 . Замена реакционной среды и фторирующего агента на LiNO_3 и LiF , соответственно, привела к формированию смеси SrF_2 и LaF_3 при температуре синтеза 400°C и 1 ч выдержки.

В системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ методом соосаждения из водных растворов получены порошки номинального состава $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{F}_{2.1}$, $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{F}_{2.5}$, $\text{Sr}_{0.1}\text{La}_{0.9}\text{F}_{2.9}$, которые затем дополнительно выдерживали в расплаве NaNO_3 при температурах $300, 350, 400, 450^\circ\text{C}$. Установлено, что при выдержке твердых растворов со структурой флюорита и тисонита в расплаве нитратов щелочных элементов эти твердые растворы претерпевают распад.

В системах $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) высокотемпературным отжигом получены фазы $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$ со структурой тригонально-искаженного флюорита (фаза *R*) [1], область гомогенности которых лежит в интервале от 40 до 45 мол. % LnF_3 при 750°C .

Методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 получить эти фазы не удалось. Установлено, что однофазные твердые растворы на основе BaF_2 со структурой флюорита образуются до 30 мол. % PrF_3 и до 25 мол. % NdF_3 . Твердые растворы на основе LnF_3 получены не были, область гомогенности твердого раствора со структурой тисонита в данных системах при температуре 750 °C составляет менее 5 мол. % BaF_2 .

Было установлено, что в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ при 750 °C существуют два различных твердых раствора, $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой флюорита и $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита. Область существования первого – от 0 до 50-55 мол. % LaF_3 , второго – более 95 мол. % LaF_3 . Образования фазы $\text{Ba}_4\text{La}_3\text{F}_{17}$, в отличие от систем $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$, не наблюдается. Полученные данные о фазовых равновесиях при температуре 750 °C в этих системах позволяют судить о диапазонах устойчивости твердых растворов на основе отдельных компонентов (фторид бария и фториды РЗЭ), которые используются в качестве матриц для создания оптических фторидных материалов.

Табл. 2. Пространственная группа, рассчитанные параметры элементарной ячейки фаз и составы по данным PCMA образцов $\text{Ba}_{0.67}\text{Ln}_{0.33}\text{F}_{2.33}$, полученных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия при 500 °C и 1 ч выдержки.

РЗЭ	Пр. гр.	a , Å	c , Å	Состав по данным PCMA
La	$Fm\bar{3}m$	6.082(1)	-	-
Pr	$Fm\bar{3}m$	6.043(1)	-	$\text{Ba}_{0.63}\text{Pr}_{0.37}\text{F}_{2.37}$
Nd	$Fm\bar{3}m$	6.025(1)	-	$\text{Ba}_{0.64}\text{Nd}_{0.36}\text{F}_{2.36}$
Gd	$I4$	4.164(1)	5.946(1)	$\text{Ba}_{0.52}\text{Gd}_{0.44}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.40}$
Tb	$I4$	4.146(1)	17.792(2)	$\text{Ba}_{0.49}\text{Tb}_{0.45}\text{Na}_{0.06}\text{F}_{2.39}$
Ho	$I4$	4.113(1)	17.701(1)	$\text{Ba}_{0.48}\text{Ho}_{0.48}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.44}$
Tm	$R3$	11.035(1)	20.334(1)	$\text{Ba}_{0.56}\text{Tm}_{0.42}\text{Na}_{0.02}\text{F}_{2.40}$
Yb	$R3$	11.002(1)	20.296(1)	$\text{Ba}_{0.45}\text{Yb}_{0.52}\text{Na}_{0.03}\text{F}_{2.49}$
Lu	$R3$	11.014(1)	20.197(2)	$\text{Ba}_{0.46}\text{Lu}_{0.50}\text{Na}_{0.04}\text{F}_{2.46}$

При попытке получения твердых растворов со структурой флюорита номинального состава $Ba_{0.67}Ln_{0.33}F_{2.33}$, где $Ln = P3Э$, методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия при $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ было обнаружено, что непосредственно после охлаждения в спеке присутствуют фазы $NaNO_3$, NaF , BaF_2 , которые удаляются в процессе промывки, а также фазы, состав и структура которых зависят от порядкового номера $P3Э$, табл. 2.

Таким образом, установлено, что, начиная с Gd , в состав образцов $Ba_{0.67}Ln_{0.33}F_{2.33}$, синтезированных кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия, входит натрий, и с уменьшением ионного радиуса $P3Э$ происходит упорядочение структуры, которое сопровождается расщеплением основных линий на дифрактограммах и появлением сверхструктурных рефлексов.

3.3. Получение фтор-проводящего электролита в системе BaF_2 - LaF_3

Разработана методика синтеза высокодисперсного прекурсора фтор-проводящего электролита $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия. Показано, что при температуре синтеза $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ и продолжительности 2 ч во всем диапазоне концентраций ($x = 0.1\text{--}0.9$) однофазные образцы не образуются. Повышение температуры синтеза до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию однофазного твердого раствора со структурой флюорита. Твердый раствор со структурой тисонита в выбранных условиях не образуется, что может говорить о его неустойчивости при предполагаемых температурах эксплуатации фтор-ионных батарей ($350\text{--}450\text{ }^{\circ}\text{C}$). Состав твердого раствора со структурой флюорита по данным химического анализа и РСМА – $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$, а примесь натрия, по данным РСМА и АЭС с ИСП, составляет менее 0.12 ат. %.

В ходе разработки методики также было определено время, необходимое для полного протекания реакции (1 ч). Зависимости размеров ОКР и величин микронапряжений от продолжительности синтеза выходят на плато при 1 ч выдержки, рис. 2.

Удельная ионная проводимость образца $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ была исследована в интервале температур 500–833 К. Высокая удельная электропроводность, составляющая 2.3×10^{-4} См/см при 500 К, соответствует характеристикам, типичным для твердых растворов идентичного состава.

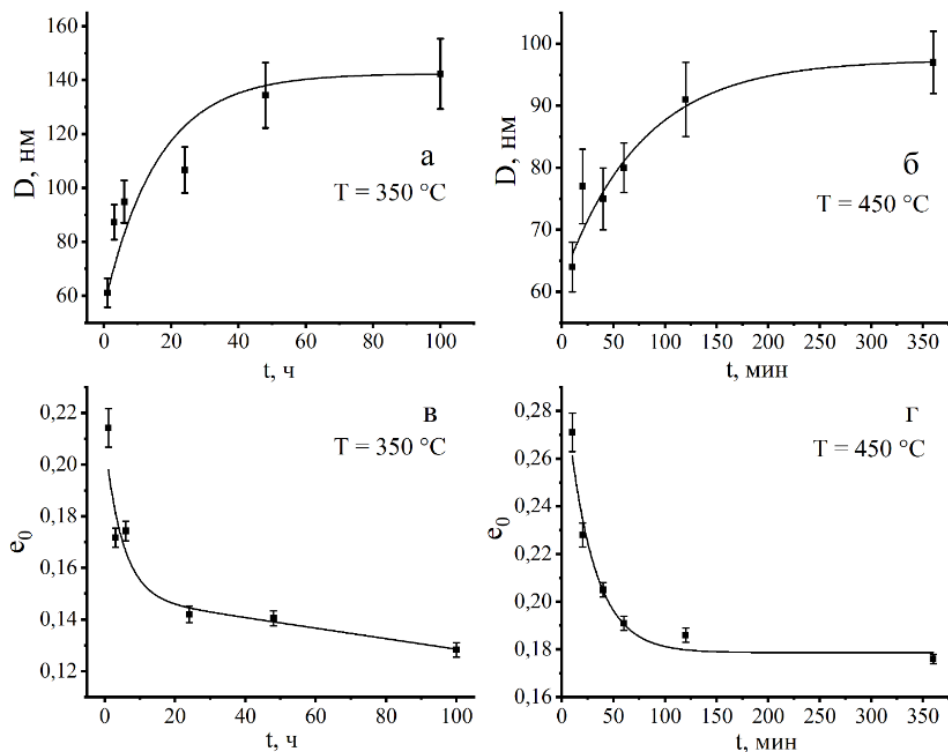


Рис. 2. Зависимости размеров ОКР (D) от продолжительности синтеза (а – при $T = 350^\circ\text{C}$, б – при $T = 450^\circ\text{C}$) и величины микродеформаций (e_0) от продолжительности синтеза (в – при $T = 350^\circ\text{C}$, г – при $T = 450^\circ\text{C}$). Кривые проведены для наглядности.

Таким образом, показана возможность использования метода синтеза из раствора в расплаве нитрата натрия для получения фтор-проводящего электролита $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ с высокой величиной удельной ионной проводимости.

3.4. Ап-конверсионные люминофоры на основе фторидных матриц

Определены условия синтеза методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 высокодисперсного антистоксового люминофора $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ с высокой морфологической однородностью частиц. Попытка синтезировать люминофор $\text{CaF}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ при температуре 300°C и продолжительности выдержки 1 ч приводит к образованию двухфазного образца. Одной из фаз является CaF_2 ($a = 5.463(1) \text{ \AA}$), а второй фазой – NaLnF_4 гексагональной сингонии ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Er}$), которая образуется в присутствии избытка фторирующего агента (NaF). При варьировании длительности изотермической выдержки и температуры реакции было установлено, что однофазные образцы люминофора могут быть получены при 400°C и 3 ч. При этом параметр элементарной ячейки $a = 5.455(1) \text{ \AA}$ несколько меньше параметра ячейки нелегированного CaF_2 – $a = 5.463(1) \text{ \AA}$ (#00-035-0816, PDF-2), что указывает на вхождение легирующих компонентов в кристаллическую решетку. По данным PCMA, в состав люминофора входит натрий: $\text{Ca}_{0.88}(\text{Yb}, \text{Er})_{0.06}\text{Na}_{0.06}\text{F}_2$.

При возбуждении лазером с длиной волны 974 нм в спектрах люминесценции присутствуют две зеленые (510-576 нм) и красная (625-670 нм) полосы, соответствующие излучательным переходам ионов эрбия $^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, соответственно. Полученный нанодисперсный люминофор обладает люминесценцией в зеленой и красной областях видимого спектра с энергетическим выходом антистоксовой люминесценции 1.21%.

Гексагональная фаза в двойной системе $\text{NaF}-\text{YF}_3$, имеющая приблизительный состав NaYF_4 , является основой для создания эффективных антистоксовых люминофоров, преобразующих излучение из ИК-диапазона в видимый. С целью установления влияния условий синтеза на энергетический выход антистоксовой люминесценции был выполнен ряд экспериментов по получению NaYF_4 , легированного Yb^{3+} (20 мол. %) и Er^{3+} (2 мол. %) методом

кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 . Было установлено, что повышение температуры и длительности выдержки приводит к увеличению размеров ОКР и уменьшению величины микродеформаций e_0 , табл. 3.

При взаимодействии нитратов РЗЭ с фторидом натрия изначально образуется смесь кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и гексагональной (пр. гр. $P6_3/m$) модификаций NaYF_4 . С увеличением температуры и продолжительности выдержки меняется морфология частиц, происходит срастание вытянутых наночастиц неправильной формы с образованием гексагональных призм микронных размеров. Такое поведение системы согласуется с литературными данными.

Табл. 3. Условия синтеза, рассчитанные параметры элементарной ячейки (a и c), средние размеры областей когерентного рассеяния, величина микродеформаций (e_0) и величина энергетического выхода люминесценции (ЭВЛ) образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$.

T , °C	t , мин	a , Å	c , Å	ОКР, нм	e_0	ЭВЛ, %
320	15	5.997(1)	3.513(1)	67(5)	0.046(8)	0.73
		5.473(1) куб.	—	—	—	
330	30	5.976(1)	3.514(1)	72(1)	0.079(7)	0.85
340	45	5.960(1)	3.512(1)	102(3)	0.099(3)	0.50
350	60	5.971(1)	3.516(1)	119(5)	0.084(3)	0.68
350	180	5.971(1)	3.518(1)	135(3)	0.088(2)	0.57
350	500	5.973(1)	3.517(1)	>200	0.067(2)	2.25
450	120	5.967(1)	3.519(1)	>200	0.039(1)	4.76

По данным PCMA, состав образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ соответствует номинальному. Отмечено, что с уменьшением величины микродеформаций (e_0) растет энергетический выход люминесценции, рис. 3.

Максимальный энергетический выход антистоксовой люминесценции $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ достигает 4.76%. Это значение сопоставимо с лучшими характеристиками для данного люминофора, полученного другими методами синтеза.

Методом кристаллизации из раствора в расплаве NaNO_3 при температуре 500°C и 1 ч выдержки был получен « $\text{Ba}_{0.67}\text{Gd}_{0.33}\text{F}_{2.33}$ », кристаллизующийся в тетрагональной сингонии (фаза T) с пространственной группой $I4$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 4.164(1) \text{ \AA}$, $c = 5.946(1) \text{ \AA}$. Его состав ($\text{Ba}_{0.51(1)}\text{Gd}_{0.45(1)}\text{Na}_{0.04(2)}\text{F}_{2.41}$), по данным РСМА, отличается от номинального и в общем виде может быть записан как $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$, где $x = 0.42-0.52$, $y = 0.02-0.08$.

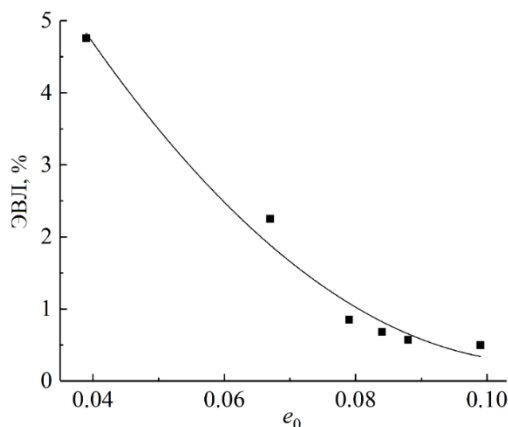


Рис. 3. Зависимость величины энергетического выхода люминесценции (ЭВЛ) образцов $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ от величины микродеформаций (e_0).

Легирование матрицы $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$ ионами Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} позволило получить люминофор состава $\text{Ba}_{0.40(1)}\text{Gd}_{0.30(4)}(\text{Yb}, \text{Ho}, \text{Er})_{0.22(5)}\text{Na}_{0.08(2)}\text{F}_{2.44}$. Установлено, что частичная замена Gd^{3+} на ионы-активаторы – Yb^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} – привела к появлению упорядочения в структуре фазы T , которое проявляется в возникновении сверхструктурных отражений на дифрактограмме. Эти сверхструктурные отражения хорошо описываются при утроении параметра c элементарной ячейки ($a = 4.123(1) \text{ \AA}$, $c = 17.683(1) \text{ \AA}$).

Кристаллографическая плотность полученного люминофора более 6 г/см^3 , размеры частиц от 100 до 400 нм. По данным ДСК-ТГ, люминофор устойчив на воздухе до 210°C ,

а в атмосфере аргона – до 960 °С, что позволяет говорить о возможности его применения при повышенных температурах на воздухе и в атмосфере инертного газа.

При возбуждении люминофора состава $\text{Ba}_{0.40(1)}\text{Gd}_{0.30(4)}(\text{Yb}, \text{Ho}, \text{Er})_{0.22(5)}\text{Na}_{0.08(2)}\text{F}_{2.44}$ лазером с длиной волны 974 нм наблюдается люминесценция в видимом (зеленая и красная полосы) и ближнем инфракрасном (1100 и 1500 нм) диапазонах. Рассчитанный по спектрам люминесценции в диапазоне температур от 24 до 44 °С коэффициент относительной температурной чувствительности в видимом диапазоне составил $5.26 \% \times \text{K}^{-1}$, а в ближнем ИК диапазоне – $0.34 \% \times \text{K}^{-1}$. Значения коэффициентов относительной температурной чувствительности сопоставимы с литературными значениями для люминофоров на основе фторидных матриц. Таким образом, показано, что новая фторидная матрица на основе фторида бария, легированного гадолинием, может служить основой для получения высокодисперсного люминофора, работающего в качестве оптического двухдиапазонного термометра.

Выводы

1. Разработан метод получения высокодисперсных твердофазных соединений – CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , LaF_3 и NaYF_4 – кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия. Определены условия формирования однофазных порошков CaF_2 (400 °С, 1 ч, трехкратный мольный избыток NaF), SrF_2 (400 °С, 1 ч, трехкратный мольный избыток NaF), BaF_2 (400 °С, 1 ч, пятикратный мольный избыток NaF), LaF_3 (450 °С, 2 ч, пятикратный мольный избыток NaF) и $\beta\text{-NaYF}_4$ (450 °С, 2 ч, двукратный мольный избыток NaF).

2. Установлено, что кристаллизацией из расплава NaNO_3 в системе $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ при температурах выше 450 °С может быть получен непрерывный ряд твердых растворов состава $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$. Продемонстрировано, что в системе $\text{SrF}_2\text{-LaF}_3$ в присутствии расплава нитрата натрия твердые растворы состава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ претерпевают распад на компоненты при температуре ниже 450 °С, а состава $\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ – ниже 400 °С.

3. Проведен анализ изотермического сечения при 750 °С двойных систем $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$. Подтверждено существование в этих условиях фаз $\text{Ba}_4\text{Ln}_3\text{F}_{17}$, где $\text{Ln} = \text{Pr}$ и Nd , со структурой тригонально-искаженного флюорита и областью гомогенности в диапазоне от 40 до 45 мол. % LnF_3 . Определены границы области существования однофазных твердых растворов на основе BaF_2 со структурой флюорита: до 30 мол. % PrF_3 и до 25 мол. % NdF_3 . Показано, что в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ область существования соответствующего твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ограничена значениями $x = 0.50\text{-}0.55$.

4. Разработан метод получения высокодисперсных твердых растворов на основе CaF_2 и NaYF_4 , легированных Yb , Er , кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия. Полученные люминофоры обладают высокими энергетическими выходами антистоксовой люминесценции – до 4.76%.

5. Разработан способ получения кристаллизацией из раствора в расплаве нитрата натрия фтор-проводящего электролита на основе твердого раствора состава $\text{Ba}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{F}_{2.4}$ с высокой удельной ионной проводимостью (2.3×10^{-4} См/см при 500 К).

6. Методом кристаллизации из раствора в расплаве нитрата натрия получен новый люминесцентный термометр на основе тетрагональной фазы состава $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Na}_y\text{F}_{2+x-y}$ ($x = 0.42\text{-}0.52$, $y = 0.02\text{-}0.08$, $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Er}$). Полученный материал характеризуется высокими коэффициентами относительной температурной чувствительности в двух спектральных диапазонах при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 974 нм – $5.26 \% \times \text{K}^{-1}$ в видимом и $0.34 \% \times \text{K}^{-1}$ в ближнем инфракрасном диапазонах.

Цитируемая литература

1. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. – 521 p.
2. Yoshimura M., Kim K.J., Somiya S. // Solid State Ionics. – 1986. – V. 18-19. – I. 2. – P. 1211-1215.
3. Бацанова Л.Р., Куприянова А.К., Дорошенко В.И. // Неорган. материалы. – 1971. – Т. 7. – № 10. – С. 1876-1877.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Статьи, индексируемые WoS и/или Scopus

1. Fedorov P. The Melt of Sodium Nitrate as a Medium for the Synthesis of Fluorides / P. Fedorov, M. Mayakova, **A. Alexandrov**, V. Voronov, S. Kuznetsov, A. Baranchikov, V. Ivanov. – DOI 10.3390/inorganics6020038 // Inorganics. – 2018. – V. 6. – I. 2. – 38.
2. Fedorov P.P. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums / P.P. Fedorov, **A.A. Alexandrov**. – DOI 10.1016/j.jfluchem.2019.109374 // J. Fluor. Chem. – 2019. – V. 227. – 109374.
3. **Александров А.А.** Синтез ап-конверсионных люминофоров на основе фторида кальция / **А.А. Александров**, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, Д.В. Поминова, С.В. Кузнецов, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов, Е.И. Лысакова, П.П. Федоров. – DOI 10.17308/kcmf.2020.22/2524 // Конденс. среды и межфазн. границы. – 2020. – Т. 22. – № 1. – С. 3-10.
4. Fedorov P.P. Synthesis of NaYF₄:Yb, Er up-conversion luminophore from nitrate flux / P.P. Fedorov, M.N. Mayakova, **A.A. Alexandrov**, V.V. Voronov. – DOI 10.17586/2220-8054-2020-11-4-417-423 // Nanosystems: Phys. Chem. Math. – 2020. – V.11. – №. 4. – P. 417-423.
5. Fedorov P.P. Low-temperature phase formation in the SrF₂–LaF₃ system / P.P. Fedorov, **A.A. Alexandrov**, V.V. Voronov, M.N. Mayakova, A.E. Baranchikov, V.K. Ivanov. – DOI 10.1111/jace.17666 // J. Amer. Ceram. Soc. – 2021. – V. 104. – P. 2836-2848.
6. **Александров А.А.** Влияние совершенства кристаллических порошков люминофора β-NaYF₄:Yb,Er на эффективность ап-конверсионной люминесценции / **А.А. Александров**, М.Н. Маякова, С.В. Кузнецов, В.В. Воронов, Д.В. Поминова, В.К. Иванов, П.П. Федоров. – DOI 10.31857/S0002337X22010018 // Неорган. материалы. – 2022. – Т. 58. – № 1. – С.95-101.
7. Федоров П.П. Синтез твердого раствора Ba_{1-x}La_xF_{2+x} из нитратного расплава / П.П. Федоров, **А.А. Александров**,

А.Г. Брагина, М.Н. Маякова, В.В. Воронов, М.В. Цыганкова, А.Н. Дьяченко, В.К. Иванов. – DOI 10.1134/S0036023622060079 // Журн. неорган. химии. – 2022. – Т. 67. – № 6. – С. 794-801.

8. **Александров А.А.** Низкотемпературное фазообразование в системе $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$ / **А.А. Александров**, А.Г. Брагина, Н.И. Сорокин, В.В. Воронов, А.А. Лугинина, С.В. Кузнецов, В.К. Иванов, П.П. Федоров. – DOI 10.31857/S0002337X23030016 // Неорган. материалы. – 2023. – Т. 59. – № 3. – С. 306-316.

9. **Alexandrov A.A.** Novel Fluoride Matrix for Dual-Range Optical Sensors and Visualization / **A.A. Alexandrov**, L.A. Petrova, D.V. Pominova, I.D. Romanishkin, M.V. Tsygankova, S.V. Kuznetsov, V.K. Ivanov, P.P. Fedorov. – DOI 10.3390/app13189999 // Appl. Sci. – 2023. – V. 13. – 9999.

10. Fedorov P.P. Phase diagrams of the $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$ and $\text{BaF}_2\text{-PrF}_3$ systems / P.P. Fedorov, **A.A. Alexandrov**, A.A. Luginina, V.V. Voronov, E.V. Chernova, S.V. Kuznetsov. – DOI 10.1111/jace.20152 // J. Amer. Ceram. Soc. – 2024. – 20152.

Патенты

Федоров П.П. Патент на изобретение №2808895 по заявке №2022130894 «Способ синтеза фторида бария-лантана» / П.П. Федоров, **А.А. Александров**, А.Г. Шевченко, Н.И. Сорокин. // Приоритет от 28 ноября 2022 г. Дата регистрации: 05.12.2023. Опубл. 05.12.2023, Бюлл. №34.

Благодарности

Автор искренне благодарит к.х.н. Кузнецова С.В. за всестороннюю поддержку, к.х.н. Лысакову Е.И., к.х.н. Баранчикова А.Е. и д.х.н. Егорышеву А.В. за ценные комментарии и обсуждение, к.х.н. Маякову М.Н. за неоценимую помощь в начале исследовательского пути, к.ф.-м.н. Воронова В.В., к.ф.-м.н. Сорокина Н.И., к.ф.-м.н. Поминову Д.В., к.х.н. Лугинину А.А., к.т.н. Ермакову Ю.А., к.х.н. Япрынцева А.Д., к.ф.-м.н. Табачкову Н.Ю., к.х.н. Короткову Н.А., Пройдакову В.Ю., Котцова С.Ю. за помощь при проведении ряда экспериментов.