

Полученные оценочные величины изменения массы как результат внедрения воды представляются разумными.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (05-03-32799, 04-03-98094) и CRDF.

ПРОТОННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

НА ОСНОВЕ $Ba_2In_2O_5 \cdot H_2O$

Воротников М., Незнахин Д.С., Анимица И.Е.

Уральский государственный университет

Одним из путей получения новых материалов с улучшенными свойствами является возможность получения композитных электролитов, т.е. модификация гетерофазными инертными добавками. Хотя данный метод успешно применяется для низкотемпературных протонных твердых электролитов, сведений же о композитном эффекте в высокотемпературных протонных проводниках в литературе нет.

Из литературы известно, что фаза $Ba_2In_2O_5$, имеющая структуру браунмиллерита, способна интеркалировать до 1 моля воды с образованием $Ba_2In_2O_5 \cdot H_2O$ и проявлять высокотемпературную протонную проводимость. Однако упорядочение вакансий кислорода ниже $900^\circ C$ не позволяет реализоваться высоким значениям проводимости. В связи с этим представляет интерес исследование влияния добавок высокодисперсного оксида на температуру фазового перехода типа порядок-беспорядок и выявление возможного композитного эффекта.

В настоящей работе были получены композиты $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xAl_2O_3$ с использованием нано-оксида алюминия с $S_{уд}=97,5 \text{ м}^2/\text{г}$ при следующем мольном содержании Al_2O_3 : $x=0, 5, 8, 10, 11, 15 \%$. Смеси перетирались в течение 45 минут в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве дисперсионной среды. Для электрических измерений образцы готовили в виде таблеток и спекали при $1200^\circ C$ в течение 10ч., вжигание Pt электродов проводилось непосредственно в измерительной ячейке.

Исследование температурных зависимостей проводимостей композитов показало, что введение гетерофазной добавки 5мол% приводило к резкому снижению температуры фазового перехода примерно на 100оС, при 10 мол% Al_2O_3 фазовый переход полностью исчезал. Данный факт свидетельствует о том, что гетерофазное допирование способствует стабилизации высокотемпературной фазы. Анализ зависимостей проводимости-состав позволил установить следующие закономерности: как в области малых, так и больших добавок Al_2O_3 проводимость снижалась по сравнению с недопированным составом $Ba_2In_2O_5$, состав 10 мол% Al_2O_3

в низкотемпературной области имел проводимость примерно на порядок выше, чем у $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Термогравиметрические исследования показали, что композиты способны интеркалировать воду, для состава 10 мол% Al_2O_3 достигался 60% предел гидратации. Эти данные подтверждают наличие протонов в структуре и доминирующий протонный транспорт в низких температурах (ниже 500°C).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 05-03-32799, 04-03-98094) и фонда CRDF.

ВЗАИМНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ

$\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3|\text{WO}_3$ (Me = In, Eu)

Поташикова А.В., Картавцева А.А., Пестерева Н.Н.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Ранее для системы $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ (Me = ЦЗМ) было обнаружено, что в ячейке (1) при воздействии внешнего электрического поля $\text{WO}_3^{(-)}$ переносится на внутреннюю поверхность керамики MeWO_4 , а компоненты или сам вольфрамат кальция проникают в $\text{WO}_3^{(-)}$.



В настоящее время имеются экспериментальные данные, подтверждающие факт стимулированного электрическим полем распространения WO_3 по внутренней поверхности $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (Me = In, Eu). Визуально, картина распространения аналогична с наблюдаемой для систем $\text{MeWO}_4 - \text{WO}_3$ (Me = ЦЗМ). При увеличении количества электричества возрастает масса WO_3 , перенесенного в керамику $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$, при соответствующем уменьшении массы катодного брикета WO_3 ; оксид вольфрама WO_3 в виде отдельной фазы (результаты РФА при комнатной температуре), заполняет внутреннюю поверхность керамики $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$. Фронт зеленоватого окрашивания брикета $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (граница проникновения WO_3) продвигается в сторону (+) электрода (при $Q=100$ Кл глубина проникновения составила 200...300 мкм).

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа показали, что проникновение $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ (или его компонентов) в катодный брикет WO_3 может происходить на всю толщину брикета в зависимости от пропущенного количества электричества. Так, на поверхности WO_3 после контакта с $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ содержится 1,7 масс. % Eu, а на глубине 100 мкм доля Eu составляет 0,63 масс. %.

Данный эффект объясняется как возможное проявление твердофазной электрокапиллярности. Авторы [1,2] получили ряд свидетельств того, что решающая роль в механизме данного явления связана с образо-