

СЕКЦИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И СТРУКТУРЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА

¹Кириллов А.Д., ²Щербаков В.В., ²Артемкина Ю.М., Пономарева Т.Н.

1Московский государственный открытый университет

²Российский химико-технологический университет

До настоящего времени электропроводность (ЭП) водных растворов аммиака систематически не изучена; особенно это касается растворов с высокой концентрацией NH_3 . В настоящей работе исследована ЭП водных растворов аммиака в интервале концентраций 0,1 – 10 моль/л и в диапазоне температур 15 – 60°C. Измерения удельной ЭП водных растворов аммиака проводились с использованием цифрового автоматического моста переменного тока Е7-20. Измерения проводились в интервале частот 0,5 – 25 кГц. С целью исключения влияния поляризационных процессов на измеряемое сопротивление искомое значение сопротивления R исследуемого раствора получали путем экстраполяции к бесконечной частоте F в координатах $R - 1/F$. Погрешность измерения удельной ЭП водных растворов аммиака не превышала 0,5 %.

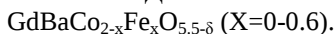
Установлено, что при увеличении концентрации удельная ЭП водных растворов аммиака проходит через максимум. Максимальное значение удельной ЭП водных растворов аммиака наблюдается при концентрациях NH_3 3 – 4 моль/л, что согласуется с полученными ранее данными [1,2]. Положение максимума удельной ЭП водных растворов аммиака на оси концентраций не зависит от температуры. По полученным данным в настоящей работе была рассчитана приведенная ЭП, равная отношению удельной ЭП раствора данной концентрации к максимальной его проводимости $\kappa/\kappa_{\text{max}}$. Полученные значения $\kappa/\kappa_{\text{max}}$ укладываются на единую кривую во всем исследованном интервале концентраций и температур. Существование максимума на концентрационной зависимости удельной ЭП водных растворов аммиака связано, по-видимому, с процессами межмолекулярной ассоциации в рассматриваемых растворах.

Для всех исследованных водных растворов NH_3 удельная ЭП плавно повышается с ростом температуры. Энергия активации ЭП растворов аммиака снижается при повышении температуры. Отмеченное уменьшение энергии активации ЭП при повышении

температуры связано, по-видимому, с разрушением при нагревании межмолекулярных водородных связей, что облегчает перенос ионов под действием электрического поля. При этом до максимума удельной ЭП в пределах погрешности определения энергия активации практически не меняется с ростом содержания аммиака. Возрастание энергии активации происходит после максимума удельной ЭП ($C > 4$ моль/л), т.е. в области концентраций, для которых, как мы предполагаем, протекают процессы межмолекулярной ассоциации.

1. Щербаков В.В., Салем З., Ермаков В.И., Воробьев А.Ф. Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 263-286.
2. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. Справочник химика. Т.3. 1965. -М.: 1005 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ПЕРОВСКИТОВ



Серeda В.В., Цветков Д.С.

Уральский государственный университет, Екатеринбург

Класс перовскитоподобных оксидов включает в себя множество соединений, проявляющих такие свойства, как, например, высокая электронная и ионная проводимости, что позволяет применять перовскиты для изготовления различных электрохимических устройств и открывает перспективы для исследования их практически важных свойств. В последнее время большое внимание уделяется исследованию двойных перовскитов $\text{AA}'\text{B}_{2-x}\text{B}'_x\text{O}_{5.5-\delta}$ (где А – катион небольшого размера (обычно РЗЭ), А' – катион большого размера (Ba), В и В' – Co, Fe, Mn), обладающих повышенной кислород-ионной проводимости. Объектом исследования в данной работе служит $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$. Внедрение железа в подрешетку кобальта обусловлено необходимостью снижения КТР чистого $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5-\delta}$, чтобы приблизить его к КТР YSZ, одного из наиболее распространенных электролитов для топливных элементов.

Порошкообразные образцы $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5.5-\delta}$ ($x=0-0.8$ с шагом 0.2) синтезированы керамическим методом, в качестве исходных материалов использовали Co_3O_4 (ч.д.а.), Fe_2O_3 (ч.д.а.), BaCO_3 (ос.ч.) и Gd_2O_3 (ГДО-Д). Синтез вели в интервале температур $800-1200^\circ\text{C}$ с шагом 100° и промежуточными перетираниями. Однофазность образцов подтверждена методом рентгенофазового анализа. Установлено, что область гомогенности твердых растворов простирается по меньшей мере до $x=0.6$. Интересно отметить, что при введении Fe в подрешетку кобальта в окрестности $x=0.4$ происходит изменение пространственной