

СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Баскакова С.А., Белова К.Г., Анимица И.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Протон, как носитель заряда, характеризуется высокими значениями подвижности, тем самым обеспечивая значимый уровень транспортных свойств. Такие соединения, проявляющие селективный протонный транспорт, представляют большой интерес как электролитические мембраны для топливных элементов, водородных насосов и сенсоров, электролизеров для получения водорода, мембранных реакторов (де)гидрирования углеводов.

Среди сложнокислотных соединений, проявляющих протонную проводимость, перспективными являются фазы со структурой перовскита или производной от нее. Например, соединение $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ имеет структуру двойного перовскита с 1/12 незанятыми кислородными позициями, что способствует возможности диссоциативного поглощения паров воды во влажной атмосфере при температурах ниже 500°C . Поэтому в сухой атмосфере $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ проявляет доминирующий кислород-ионный тип проводимости, а во влажной он становится преимущественно протонным проводником. С целью увеличения ионной проводимости

(кислородно-ионной и протонной) в настоящей работе проведено гетеровалентное анионное допирование $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ниобата бария-кальция $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$. Поскольку подвижность протонов определяет динамика кислородной подрешетки, поэтому можно полагать, что введение в анионную подрешетку F^- -ионов значительным образом повлияет на подвижность кислорода и, как следствие, протонов.

Образцы $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}[\text{V}_\text{O}]_{1-x}$, где $0 \leq x \leq 1,0$ были синтезированы по керамической технологии при ступенчатом повышении температуры ($800\text{-}1300^\circ\text{C}$) и многократных перетираниях. Их однофазность подтверждена результатами рентгенографических исследований, составы характеризуются кубической структурой двойного перовскита.

Возможность внедрения воды из газовой фазы в структуру $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$ изучена методами термогравиметрии и масс-спектро-

скопии. Установлена концентрационная зависимость предела гидратации.

Исследование температурных зависимостей общей электропроводности проведено в атмосферах различной влажности (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм).

Для детального изучения типа проводимости проведены измерения зависимости электрических свойств от содержания кислорода в газовой фазе (сухая атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-5}$ атм, влажная атмосфера $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$ атм, парциальное давление кислорода $p_{\text{O}_2} = 0,21 \div 10^{-20}$ атм).

На основании полученных результатов проведено обсуждение влияния анионного допирования на транспортные свойства $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11-x}\text{F}_{2x}$.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДА ЦИНКА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ваганова Ю.В., Миролюбов В.Р., Катыйшев С.Ф.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Гидроксид цинка является прекурсором для получения оксида цинка, важного функционального материала, применяемого в современной электронике. Одним из методов получения гидроксида цинка является его осаждение из водных растворов с использованием органических осадителей. При этом одним из важнейших параметров изучения процесса осаждения является скорость его протекания и зависимость кинетики осаждения от различных факторов.

В эксперименте были приготовлены растворы соли цинка с добавлением щелочи до полного растворения осадка, в который далее вводился N-N'-диметилформамид (ДМФА) в качестве осадителя. Через определенные промежутки времени раствор анализировался трилонометрически на остаточное содержание цинка в растворе. В опытах менялся избыток «свободной» щелочи, который обеспечивал устойчивость исходного щелочного раствора цинка.

Согласно основным положениям теории химического осаждения, процесс осаждения представляет собой сложный процесс, включающим в себя несколько стадий:

1. Стадию гидролиза ДМФА со связыванием «свободной» щелочи до создания определенного пересыщения по цинку;
2. стадию зародышеобразования;
3. стадию осаждения.