

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

## СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$

*Догодаева Е.Н., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.*

Уральский государственный университет

Соединения структурного класса криолитов состава  $\text{Me}_4\text{Me}_2\text{M}_2\text{O}_{11}$ , где Me - щелочноземельный металл, а М - Ta или Nb, обладают структурными вакансиями кислорода, что позволяет их рассматривать как кислородно-ионные и протонные проводники.

Весьма перспективным можно считать замещения типа  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_4\text{Tr}_2(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_{11}$  (Tr-3d-элемент). Такие системы как структурные аналоги криолитов должны проявлять способность интеркалировать воду, и, следовательно, проявлять протонную проводимость, а присутствие элемента с переменной степенью окисления обеспечит появление электронной проводимости. Такие фазы перспективны как электродные материалы, обратимые по электронам и протонам, в комбинации с высокотемпературным протонным электролитом.

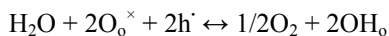
Исследуемая фаза состава  $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$  была получена растворным методом. Максимальная температура отжига составила 1300°C.

Однофазность образца была подтверждена рентгенографически.

Общая проводимость измерялась 4-х контактным методом. Полученный образец  $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$  характеризовался высокими значениями общей проводимости ( $\log \sigma \approx -1$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ )) с энергией активации  $0.54$  эВ.

Изучена зависимость проводимости от  $p\text{O}_2$  ( $T=600-1000^\circ\text{C}$ ;  $p\text{O}_2 = 10^{-20}$  - 1 атм). В области низких ( $<10^{-10}$  атм) и высоких ( $>10^{-5}$  атм) значений парциальных давлений кислорода общая проводимость уменьшается и увеличивается, соответственно, с ростом парциального давления кислорода, что может свидетельствовать о доминировании электронных носителей (n- и p-типа). В области средних значений значение  $\sigma_{\text{общ}}$  не зависит от  $p\text{O}_2$ .

Предварительные ТГ исследования, выполненные в сухой и влажной атмосферах, показали, что образец  $\text{Sr}_4\text{CrMnNb}_2\text{O}_{12-\delta}$  обратимо теряет при нагревании  $\approx 0.1\%$  массы. Можно предполагать, что обратимое изменение массы при относительно низкой температуре связано с интеркаляцией воды. Высокая доля электронной проводимости p-типа не позволяет регистрировать заметные изменения массы при внедрении воды вследствие известного процесса, связанного с одновременным удалением кислорода



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%  $Al_2O_3$