

2. Латышев В.В., Гурьянов В.Г., Аслиддинова М.Ю. и др. // ЖФХ. 1991. Т.65. С.1419.
3. Кирюшкин Е.М., Кузнецов Н.В., Лиленко Ю.В. // Тр. 17 Всесоюз. совещ. по физ. взаимодействию заряж. частиц с кристаллами. М., 1987. С.178.
4. Баранов А.И. // Тез. докл. 11 Всесоюз. конф. по физике сегнетоэлектриков. Киев, 1986. Т.1. С.18.
5. Majorowski S., Baranowski B. // ESPHM, PNATOIS. 1982. P.519.
6. Таджибаева И.Л., Шестаков В.П., Руденко Н.В., Чужко Р.К. // ЖФХ. 1984. Т.58. С.1208.
7. Wilhelm M.S., Vera J., Nacherman N. // J. Electrochem. Soc. 1983. V.130. P.2129.
8. Гольцов В.А. // Взаимодействие водорода с металлами. М., 1987. С.264.
9. Свелин Р. // Термодинамика твердого состояния. М., 1968. С.216.
10. Алефельд К., Фелькль И. // Водород в металлах. М., 1981. Т.1,2.
11. McKubre M., Crouch-Baker S., Tanzella F. // Тр. 3 Рос. конф. по холодному синтезу и трансмутации ядер. Сочи, 1995. С.123.

Поступила в редакцию 10.03.97.

УДК 541.133:537.312.6

А.А.ЯРЕМЧЕНКО, В.В.ХАРТОН, А.П.ВИСКУП, Е.Н.НАУМОВИЧ, А.А.ВЕЧЕР

КИСЛОРОД-ИОННАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Electrical conductivity, oxygen ion transference numbers and oxygen semipermeability of ceramic materials in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ oxide system have been studied. Experimental values of the oxygen permeation flux have been found to be considerably less than theoretical ones.

Высокотемпературные электрохимические мембраны со смешанной кислородионной и электронной проводимостью находят широкое применение в технологиях получения газов высокой степени чистоты, селективного окисления углеводородов, газификации угля и очистки газов от токсичных примесей [1–4]. Подобные технологии характеризуются высокой производительностью, экологической чистотой, низкой стоимостью продуктов по сравнению с традиционными технологиями указанных процессов [1,2]. При реализации окислительного преобразования углеводородов применение высокотемпературных кислородных мембран обеспечивает высокую селективность целевых процессов, обусловленную присутствием на поверхности оксидной мембраны активных форм кислорода – ионизированных молекул и атомов, а также отсутствие необходимости предварительной очистки атмосферного кислорода, которое обеспечивается абсолютной селективностью ионпроводящих мембран по отношению к кислороду [1].

Одной из разновидностей высокотемпературных кислородных мембран со смешанной проводимостью являются двухфазные мембраны – газоплотные керамические изделия из смеси оксидного твердого электролита и электронного проводника, в качестве которого могут выступать металлы либо оксидные материалы с высокой электронной проводимостью [1,4,5]. Двухфазные кислородные мембраны характеризуются, как правило, меньшими значениями кислородионной проницаемости по сравнению, например, с мембранами из перовскитоподобных оксидов, однако обладают такими важными преимуществами, как возможность регулирования коэффициентов термического расширения и других характеристик путем изменения состава.

Целью настоящей работы было изучение физико-химических свойств кислородопроницаемых керамических материалов системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

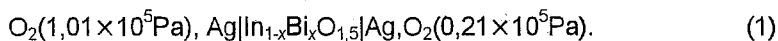
Материал и методика

Поликристаллические образцы $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ ($x = 0,34$ и $0,1$) были получены по стандартной керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовались $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (“хч”) и In_2O_3 (“осч”). Твердофазный синтез был осуществлен на воздухе при температуре 1000–1050 К в течение 20–25 ч с многократными промежуточными перетираниями спеков. Газоплотные керамиче-

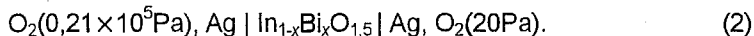
ские образцы были сформованы методом гидравлического прессования в форме брусков (3×3×30) мм³ и таблеток (диаметр 7 и 10 мм; толщина 1–2 мм), после чего подверглись спеканию на воздухе при температуре 1120±10 К для состава с $x = 0,34$ и 1270±10 К для $x = 0,1$.

Рентгенографический анализ поликристаллических образцов проводился при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α-излучение, Ni-фильтр). Дифференциальный термический анализ (ДТА) порошков был осуществлен на воздухе в температурном интервале 300–1120 К при скорости нагрева 5–7 К/мин. Исследования термического расширения спеченных образцов производились в температурном интервале 300–950 К при помощи кварцевого dilatометра ДКВ-5А (скорость нагрева 3–5 К/мин). Электропроводность образцов измерялась 4-зондовым методом на переменном токе (10 кГц) в температурной области 700–1050 К. Нижний температурный предел измерений определялся обратимостью электродов.

Измерение чисел кислородионного переноса осуществлялось по модифицированному методу ЭДС [6] в температурной области 850–970 К при помощи электрохимической ячейки с воздушным и кислородным электродами:



Для оценки чисел переноса при более низких парциальных давлениях кислорода была использована ячейка типа:



В соответствии с модифицированной методикой определения чисел переноса по ЭДС гальванических ячеек [6] для учета влияния поляризационного сопротивления электродов на измеряемые величины к электродам ячейки был подключен магазин сопротивлений. В ходе эксперимента измерялись величины ЭДС в зависимости от внешнего сопротивления. Расчеты производились по формуле [6]:

$$E_T/E_M - 1 = (R_i - R_\eta)(1/R_e + 1/R_M),$$

где E_T – термодинамическое значение ЭДС данной ячейки, E_M – измеряемая величина ЭДС; R_i и R_e – величины, обратные ионной и электронной проводимости образца; R_η – поляризационное сопротивление; R_M – сопротивление магазина резисторов, подключенного параллельно к электродам электрохимической ячейки. Термодинамическая ЭДС определяется уравнением Нернста $E = RT/4F \cdot \ln(p_1/p_2)$, где p_1 и p_2 – парциальные давления кислорода на электродах измерительной ячейки. Величину $(-1/R_e)$ определяли по точке пересечения экспериментальной кривой с осью абсцисс в координатах $(E_T/E_M) - (1/R_M)$. Среднее число переноса по электронам находили из соотношения $\bar{i}_e = R/R_e$, где R – полное сопротивление ячейки, независимо измеряемое в ходе эксперимента. Для расчетов, результаты которых представлены в данной статье, коэффициент корреляции линейной зависимости $(E_T/E_M - 1) = f(1/R_M)$ составлял не менее 0,995.

Кислородопроницаемость была измерена при температуре 970±2 К при помощи электрохимической твердоэлектролитной ячейки, снабженной кислородным насосом и датчиком. Методика измерений была подробно описана в [7,8]. Значения кислородионной проницаемости $J(\text{O}_2)$ рассчитывались по формуле [9]:

$$J(\text{O}_2) = \frac{RTd}{16SF^2} \cdot \frac{I}{E}, \quad (3)$$

где d и S – толщина и эффективная площадь исследуемого образца; I – сила тока, который протекает через кислородный насос измерительной ячейки, откачивающий кислород из внутреннего во внешнее пространство, E – ЭДС электрохимического кислородного сенсора ячейки.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах двух фаз: твердого раствора на основе оксида индия и фазы, изоструктурной γ - Bi_2O_3 , что согласуется с диаграммой состояния бинарной оксидной системы In_2O_3 - Bi_2O_3 [10]. Температуры перехода объемноцентрированной кубической γ -фазы оксида висмута в гранецентрированную кубическую δ -фазу ($\gamma \rightarrow \delta$) были уточнены методом ДТА и составили 967 ± 1 К для $\text{In}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_{1,5}$ и 970 ± 1 К для $\text{In}_{0,66}\text{Bi}_{0,34}\text{O}_{1,5}$. Таким образом, исследуемые керамические материалы представляют собой смесь преимущественно кислородионного проводника (γ - или δ -фазы Bi_2O_3) и оксида индия, который обладает высокой электронной проводимостью. Подобный состав позволяет применять керамику $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ в качестве двухфазных кислородных мембран [1].

Свойства исследованных материалов, такие, как электропроводность и термическое расширение, определяются объемным соотношением между двумя фазами, входящими в состав керамики. Поскольку оксид индия и твердые растворы на его основе отличаются более низкими значениями коэффициентов термического расширения (КТР) по сравнению с оксидом висмута [2], величина КТР керамических образцов $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ закономерно увеличивается с ростом x (табл.1). Температурные зависимости относительного удлинения $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ близки к линейным во всем температурном интервале, в котором возможно практическое применение мембран (рис.1). Необходимо отметить, что КТР керамики $\text{In}_{0,66}\text{Bi}_{0,34}\text{O}_{1,5}$ достаточно близок к соответствующим величинам для наиболее распространенных твердых электролитов на основе стабилизированного диоксида циркония [2]. Подобные особенности позволяют производить совмещение этих материалов при высоких температурах, что представляет важное преимущество при создании электрохимических устройств с кислородными проводниками [2,11].

Свойства керамики $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$

Таблица 1

x	Плотность керамики, кг/м ³	Среднее значение КТР, $\alpha \times 10^3, \text{K}^{-1}$ (300–1100) К	Параметры* регрессионной модели (4) температурной зависимости электропроводности			
			T, К	E_a , кДж/моль	$\ln(A_0)$ (См/см)	ρ
0,10	6470	$8,0 \pm 0,3$	760–970	131 ± 8	24 ± 1	0,996
			1010–1080	118 ± 7	$23,4 \pm 0,8$	0,9995
0,34	6190	$10,7 \pm 0,2$	750–930	119 ± 5	$21,8 \pm 0,7$	0,998
			960–1040	79 ± 6	$20,1 \pm 0,8$	0,992

Примечание: * E_a - энергия активации электропроводности, рассчитанная по уравнению (4), A_0 - предэкспоненциальный множитель, ρ - коэффициент корреляции.

Таблица 2

Числа кислородионного переноса керамики $\text{In}_{0,66}\text{Bi}_{0,34}\text{O}_{1,5}$

Ячейка	T, К (± 1 К)	t_0
1	851	$0,51 \pm 0,10$
	920	$0,50 \pm 0,07$
	967	$0,51 \pm 0,09$
2	969	$0,59 \pm 0,05$

сопоставимые значения (табл.2). С ростом температуры ионпроводящая фаза претерпевает переход $\gamma \rightarrow \delta$, который приводит к резкому росту ионной проводимости [2]. Это проявляется в виде излома на кривых зависимости удельной электропроводности керамики $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ от температуры (см. рис.2).

Для расчета эффективных величин энергии активации электропроводности было использовано уравнение Аррениуса:

Температурная зависимость удельной электропроводности $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1,5}$ представлена на рис.2. Электропроводность полученных материалов определяется соотношением двух составляющих: преимущественно ионной проводимости фазы на основе оксида висмута и электронной на основе оксида индия. Согласно результатам исследования чисел переноса, эти составляющие имеют

$$\sigma = \frac{A_0}{T} \cdot \left[-\frac{E_a}{RT} \right], \quad (4)$$

где σ – удельная электропроводность, A_0 – предэкспоненциальный множитель и E_a – энергия активации. Аппроксимация с помощью данной модели производилась на двух участках температурной зависимости электропроводности: при температурах выше и ниже фазового перехода оксида висмута. Результаты регрессионного анализа представлены в табл.1. Эффективные значения энергии активации электропроводности керамики $\text{In}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{1.5}$ лежат в интервале от 75 до 140 кДж/моль.

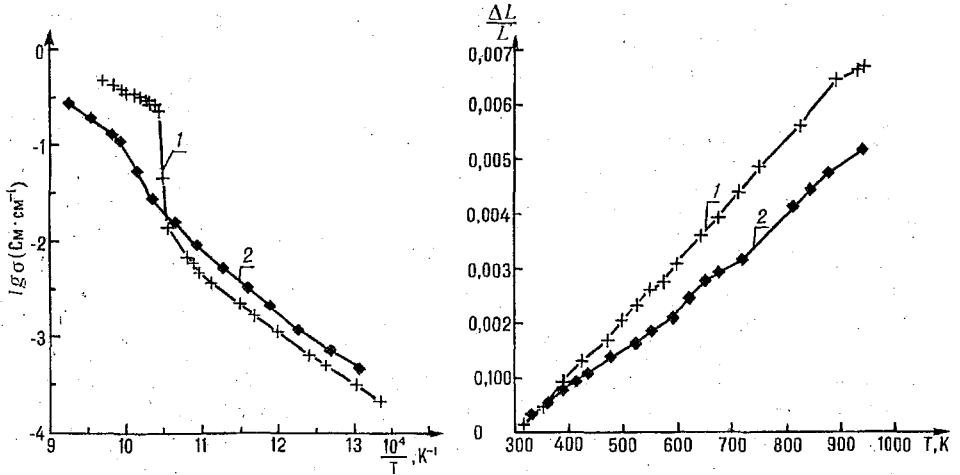


Рис.1. Температурная зависимость удельной электропроводности керамики: $\text{In}_{0.66}\text{Bi}_{0.34}\text{O}_{1.5}$ (1) и $\text{In}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}\text{O}_{1.5}$ (2) на воздухе

Рис.2. Температурная зависимость относительного удлинения керамики $\text{In}_{0.66}\text{Bi}_{0.34}\text{O}_{1.5}$ (1) и $\text{In}_{0.90}\text{Bi}_{0.10}\text{O}_{1.5}$ (2)

Согласно феноменологической теории ионного переноса [12], максимальная кислород-ионная проницаемость оксидов, обладающих смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью, может ожидатьсся при значениях чисел переноса по кислороду и по электронам, достаточно близких друг к другу. При этом увеличение удельной электропроводности материала будет приводить к пропорциональному росту кислородопроницаемости [9,12]. Поскольку керамика $\text{In}_{0.66}\text{Bi}_{0.34}\text{O}_{1.5}$ характеризуется сравнимыми числами переноса, именно этот состав был выбран для исследования в качестве кислородной мембраны.

Экспериментальная величина кислородопроницаемости керамики $\text{In}_{0.66}\text{Bi}_{0.34}\text{O}_{1.5}$, установленная при температуре 970 ± 2 К для мембраны толщиной 1 мм при давлениях кислорода с разных сторон $2,1 \times 10^4$ Па и 70 Па, составила $5,1 \times 10^{-11}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$. Расчет данного значения был проведен по формуле (3). Указанная величина соответствует плотности потока молекулярного кислорода $3,1 \times 10^{-9}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-2}$ при ЭДС электрохимического сенсора 127,1 мВ. В то же время значение кислородионной проницаемости, рассчитанное по результатам измерения удельной электропроводности и чисел переноса по формуле [9]

$$J(\text{O}_2) = \frac{RT}{16F^2} \cdot t_{\text{O}} \cdot (1 - t_{\text{O}}) \cdot \sigma, \quad (5)$$

где t_{O} – число переноса по кислороду, σ – удельная электропроводность при этой температуре, составило $3,0 \times 10^{-9}$ моль \cdot с $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$. Подобное различие между экспериментальным и теоретическим значениями связано, вероятно, с поверхностными затруднениями переноса кислорода через керамику. Другим возможным объяснением такого поведения может быть неадекватность уравнения (5) для описания транспорта кислорода через смешанный проводник (см., например, [3]).

Таким образом, сложные оксиды $In_{1-x}Bi_xO_{1.5}$ обладают смешанной кислородной и электронной проводимостью и низкими коэффициентами термического расширения, что позволяет применять эти материалы в электрохимических устройствах различного типа. Поток кислорода, протекающий через керамику данного состава под действием градиента химического потенциала кислорода, сравнительно мал, что требует дальнейшей модификации материалов с целью увеличения их ионной и электронной проводимости.

1. Bouwmeester H.J.M., Burgraaf A.J. // *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. Amsterdam; Lausanne; New York; Oxford; Shannon; Tokyo, 1996. P.435.
2. Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. *Высокотемпературный электролиз газов*, М., 1988.
3. Kharton V.V., Naumovich E.N., Nikolaev A.V. // *J.Membrane Sci.* 1996. V.111/112. P.149.
4. Mazanec T.J. // *Solid State Ionics*. 1994. V.70/71. P.11.
5. Mazanec T.J. // *Ceramic Membranes I (The Electrochemical Society Proceedings Series)*. Pennington, 1995. P.16.
6. Горелов В.П. // *Электрохимия*. 1988. Т.24. Вып.10. С.1380.
7. Kharton V.V., Naumovich E.N., Vecher A.A., Nikolaev A.V. // *J. Sol. State Chem.* 1995.V.120. P.128.
8. Хартон В.В., Наумович Е.Н., Николаев А.В. и др. // *Электрохимия*. 1993. Т.29. Вып.10. С.1201.
9. Moebius H.-H. // *Extend. Abstr. 37th Meet.ISE. Vilnius, 1986.V.1. P.136.*
10. Скориков В.М., Каргин Ю.Ф. // *Исследования по неорганической химии и химической технологии*, 1988. С.261.
11. Russek S.L. PhD Thesis. University of California at Berkeley, USA, 1993.
12. Чеботин В.Н. *Химическая диффузия в твердых телах*. М., 1989.

Поступила в редакцию 16.05.97.

УДК 002.6:54

А.А.РАГОЙЦА

ОГЛАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ ЖУРНАЛОВ В WORLD WIDE WEB

The article acquaints the reader with online tables of contents that may be freely accessed through the Internet. A brief description (addresses and subject coverage) of electronic databases produced by Springer-Verlag, Elsevier Science, ACS, etc. is given. The article focuses on *UnCover* database that contains comprehensive bibliographic information extracted from over 17,000 periodicals. A detailed tutorial on keyword, author and journal title search is presented.

Сборники оглавлений журналов являются наиболее оперативным библиографическим средством информирования читателя о новейших научных публикациях. Самым авторитетным периодическим изданием такого рода считается еженедельник *Current Contents*, выходящий в четырех форматах: печатном, онлайн-овом, на дискете (с рефератами и без рефератов) и на компакт-диске [1]. Отбор первоисточников для *Current Contents* осуществляется экспертной группой в соответствии с критериями научной значимости и частоты цитируемости, поэтому основные научные направления в сборнике представлены достаточно основательно. К сожалению, в последние годы печатные выпуски *Current Contents* поступают в библиотеки Беларуси нерегулярно и с большим опозданием, что значительно снижает их библиографическую ценность.

В результате подключения к World Wide Web нам стали доступны новые источники информации – онлайн-новые электронные базы данных, в том числе содержащие сведения о печатных периодических изданиях. Эффективному использованию ресурсов Интернет, однако, препятствует отсутствие каталогов соответствующих Web-документов и пособий по методике проведения литературного поиска. Цель настоящей работы – в определенной степени восполнить указанный пробел.

Наиболее вероятным местом нахождения сведений о конкретном журнале является Web-страница издательства или научного общества – учредителя журнала. Размещая информацию в WWW, издательства прежде всего преследуют рекламные цели, поэтому свободный доступ к полным текстам статей яв-