

УДК 539.21

И. В. ХРОМУШИН, Т. И. АКСЕНОВА, Ж. Р. ЖОТАБАЕВ, К. К. МУНАСБАЕВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВНЕДРЕНИЯ КИСЛОРОДА В ДОПИРОВАННЫЕ ЦЕРАТЫ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Экспериментально исследованы процессы выхода кислорода из допированных цератов бария и стронция. Предложена математическая модель, описывающая выход молекулярного кислорода из допированного церата бария, определена энергия активации десорбции. Выполнены расчеты энергии активации сорбции кислорода для допированного церата бария и величины  $DE = E_d - Q$  для допированного церата стронция. Показано, что  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\alpha}$  характеризуется более высокой энергией активации десорбции кислорода, чем церат бария  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ , что свидетельствует о более прочной связи кислорода в случае кристаллической решетки орторомбического типа.

Сложные оксиды со структурой перовскита  $\text{ABO}_3$  представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения благодаря уникальным свойствам и, в частности, протонной проводимости [1]. Данные материалы перспективны для применения их в качестве мембран топливных элементов, водородных датчиков и водородных насосов [2]. Типичными представителями оксидных протонных проводников являются цераты бария и стронция, которые характеризуются наиболее высокой протонной проводимостью среди широкого круга подобных материалов. Более того, проводимость данных материалов может быть увеличена путем допирования оксидов низковалентным катионом ( $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ), который частично замещает  $\text{Ce}^{4+}$  в позиции «B». В результате такого замещения в решетке  $\text{AB}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{3-6}$  создаются кислородные вакансии с эффективным зарядом +2, концентрация которых  $a=x/2$  определяется уровнем допирования  $x$ .

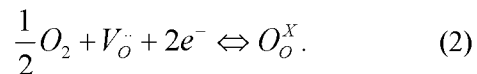
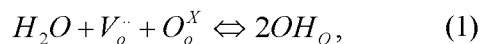
Эффективность протонных проводников во многом зависит от концентрации внедренных протонов и их подвижности; подвижность протонов, в свою очередь, существенно зависит от того, насколько прочно они связаны с кислородом. Согласно широко распространенной концепции переноса протона в высокотемпературных протонных проводниках кислород играет одновременно роль ловушки и возможного пути миграции протона. Вот почему очень важно знать не только состояние кислорода в решетке, но и его подвижность. Такая информация, как правило, может быть получена различными путями:

термодинамическими или равновесными методами исследования состояния кислорода в оксиде; кинетическими или неравновесными методами, такими, как, например, термодесорбционная спектроскопия.

Анализ и сравнение результатов, полученных различными методами, дают новую, интересную информацию о процессах обмена газ–твердое тело.

**Методика эксперимента.** В работе представлены результаты исследования процессов термодесорбции кислорода из монокристаллических бариевых и стронциевых цератов, допированных  $\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  соответственно. Методика проведения экспериментов подробно описана в работе [3]. Синтез образцов  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-6}$  и  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-6}$  осуществлялся методом индукционного плавления.

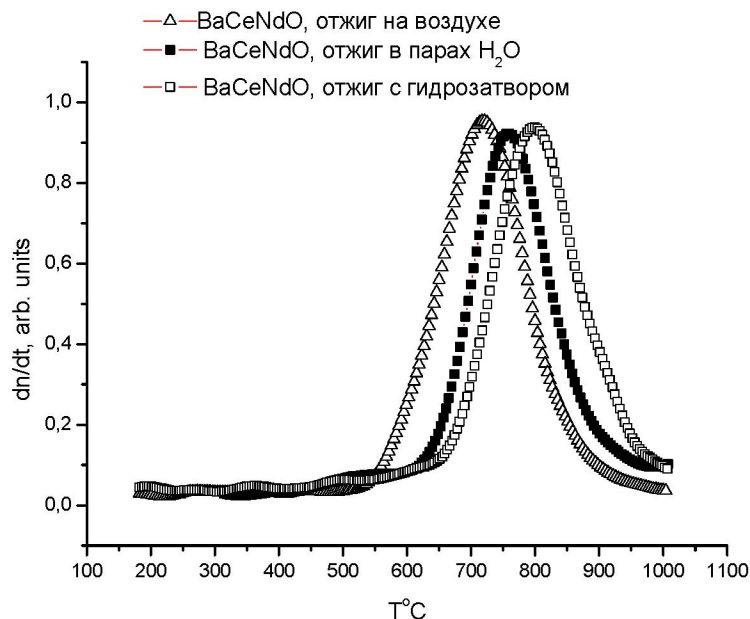
**Результаты и выводы.** Образцы цератов бария и стронция в виде плоских пластинок предварительно отжигали при температурах 650–750 °С и различных парциальных давлениях паров воды и кислорода. Предполагалось, что имеет место высокотемпературное внедрение паров воды и кислорода в решетку оксидов согласно следующим уравнениям:



Экспериментально обнаружено выделение воды и молекулярного кислорода из образцов допированного церата бария после предварительного отжига на воздухе либо во влажном азоте. При этом выявлена зависимость количества десорбированного кислорода и температуры максимума скорости его выделения от парциального давления газа над образцом в процессе предварительного отжига, которая показана на рис. 1.

На образцах допированного церата стронция, отожженных в аналогичных условиях, обнаружено

**Рис. 1.** Спектры выхода кислорода из образцов  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  после отжига при разных парциальных давлениях кислорода ( $T_{\text{отж}} = 650^\circ\text{C}$ )



выделение воды и молекулярного водорода, выхода кислорода в этом случае не наблюдалось.

Анализ формы пиков выделения кислорода из допированного церата бария и зависимость температуры максимума скорости его десорбции от концентрации кислорода в решетке позволили сделать вывод, что процесс десорбции молекулярного кислорода в данном случае контролируется кинетикой второго порядка:

$$\frac{dn}{dt} = -\nu n^2 \exp\left(-\frac{E_d}{RT(t)}\right), \quad (3)$$

где  $n(t)$  – концентрация кислорода,  $E_d$  – энергия активации десорбции,  $T$  – температура,  $\nu$  – частотный фактор.

Энергия активации десорбции кислорода была определена путем подгонки экспериментальных и расчетных кривых и составила 2,99 eV. Однако интерес представляют не только десорбционные параметры, важно также знать и параметры, характеризующие процессы внедрения кислорода в решетку.

Ранее в работе [4] были исследованы зависимости значения кислородного индекса от парциального давления кислорода для различных температур на образцах допированных цератов бария  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$  и стронция  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\beta}$ . Эти результаты были получены в условиях термодинамического равновесия и качественно находятся в хорошем согласии с термодесорбционными результатами, поскольку подтверждают

возможность наличия сверх стехиометрического кислорода в решетке допированного церата бария и отсутствие такового в церате стронция.

Была выполнена математическая обработка экспериментальных результатов, представленных в работе [4], с учетом параметров, полученных нами методом термодесорбционной спектроскопии. Для этого результаты работы [4] были оцифрованы и была предложена следующая система дифференциальных уравнений для описания поведения кривых насыщения кислородом цератов бария:

$$\frac{dn}{dt} = k_s \times m \times \sqrt{P_{\text{O}_2}} - k_d \times n^2, \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = -k_s \times m \times \sqrt{P_{\text{O}_2}} + k_d \times n^2, \quad (5)$$

$$m + n = a, \quad (6)$$

$$3 - d = n + b, \quad (7)$$

где  $a$  – максимальное число потенциальных центров сорбции в образце;  $m(t)$  – число центров сорбции в данный момент времени;  $n(t)$  – число центров, занятых кислородом;  $k_s = k_{s0} \text{Чexp}(-Q/kT)$  – константа скорости сорбции;  $k_d = k_{d0} \text{Чexp}(-E_d/kT)$  – константа скорости десорбции;  $P_{\text{O}_2}$  – парциальное давление кислорода;  $b$  – параметр, соответствующий равновесному кислородному индексу в вакууме при данной температуре.

Данная модель предполагает, что процесс насыщения оксидов кислородом представляет собой конкуренцию процессов сорбции и десорбции с соответствующими константами реакций.

Тот факт, что десорбция молекулярного кислорода контролируется реакцией второго порядка, означает, что скорость объемной диффузии кислорода в решетке велика по сравнению со скоростью термодесорбции, и выход кислорода из образца при нагреве в вакууме лимитируется процессом десорбции. Решение уравнений в условиях равновесия выглядит следующим образом:

$$3 - d = \frac{-k_s \times \sqrt{p_{O_2}} + \sqrt{k_s^2 \times p_{O_2} + 4k_d \times k_s \times a \times \sqrt{p_{O_2}}}}{2k_d} + b. \quad (8)$$

Параметры уравнения были определены путем подгонки экспериментальных и расчетных данных. Для этого использовались значения  $k_d$ , полученные из экспериментов по термодесорбции, для разных температур в предположении, что  $k_{d_0} = 10^{13} \text{ c}^{-1}$ .

Величины  $k_s$  – константы скорости сорбции также были определены для каждой температуры. Последующая обработка методом Аррениуса позволила определить предэкспоненциальный фактор  $k_{s_0}$  и энергию активации сорбции кислорода  $Q$ , которые составили  $2,44 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1} \text{ atm}^{-1/2}$  и  $2,77 \text{ eV}$  соответственно.

На рис. 2 представлены экспериментальные и расчетные кривые сорбции кислорода, которые показывают очень хорошую корреляцию [5].

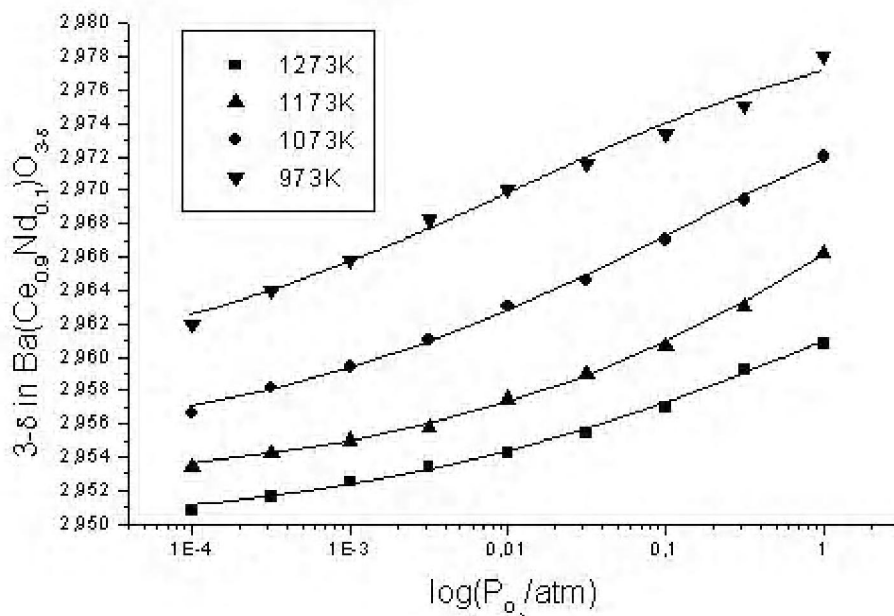


Рис. 2. Зависимость значения кислородного индекса от парциального давления кислорода для  $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-x}$  (сплошные линии – расчетные кривые)

В случае допированного церата стронция, как отмечалось, выхода кислорода в исследованном диапазоне температур обнаружено не было. Поэтому не имелось возможности определить абсолютные значения энергии активации десорбции и сорбции кислорода. Тем не менее была предпринята попытка определить относительную величину  $DE = E_d - Q$ .

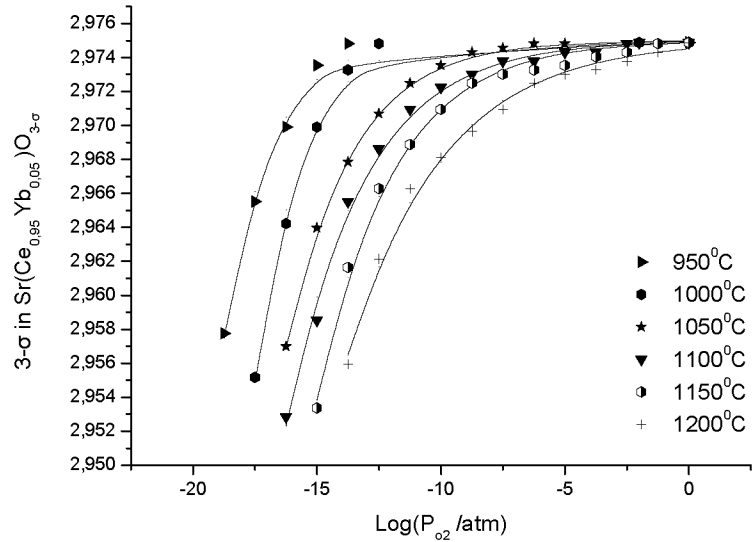
Исходя из закономерностей процессов насыщения образцов кислородом [4] было предложено следующее уравнение для описания экспериментальных зависимостей значений кислородного индекса от парциального давления кислорода для допированного церата стронция:

$$\frac{dn}{dt} = k_s p^\beta (\delta - n) - k_d n^\gamma, \quad (9)$$

где  $n(t)$  – число центров, занятых кислородом;  $g$  – порядок реакции;  $k_s = k_{s0} \text{ Чexp}(-Q/kT)$  – константа скорости сорбции;  $k_d = k_{d0} \text{ Чexp}(-E_d/kT)$  – константа скорости десорбции;  $p$  – парциальное давление кислорода;  $b$  – показатель степени;  $d = (3 - a)$  – кислородный индекс.

При этом принимался во внимание тот факт, что кислородный индекс выходит на насыщение с ростом парциального давления кислорода и не превышает  $x/2$ . Последнее указывает на то, что при данных условиях невозможно внедрить кислород до концентраций выше стехиометрических. Оказалось, что  $b = 1/2$  дает наилучшее согласие между экспериментальными и расчетными кривыми.

Рис. 3. Зависимость кислородного индекса от парциального давления кислорода для  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_{3-\sigma}$  (сплошные линии – расчетные кривые)



Расчеты были выполнены для  $g=1$  и  $g=2$ . Отсутствие экспериментальных данных по термодесорбции кислорода из церата стронция приводит к неопределенности в нахождении порядка реакции, поскольку наблюдается хорошее согласие экспериментальных и расчетных данных как для первого, так и для второго порядка, притом, что значения  $DE$  практически одинаковы (4,1 и 4,01 эВ). Поэтому по аналогии с бариевыми цератами мы остановились на реакции второго порядка. Расчетные и экспериментальные данные приведены на рис. 3, из которого видно хорошее соответствие экспериментальных и расчетных кривых. Полученные значения  $DE$  указывают на высокое значение энергии активации десорбции по сравнению с энергией активации сорбции и более низкую подвижность кислорода в допированном церате стронция по сравнению с цератом бария. Очевидно, по этой причине мы не наблюдаем выхода кислорода из допированного церата стронция при температурах  $\Theta 1100$  °С, хотя сорбция кислорода в данном температурном интервале согласно работе [4] имеет место даже при экстремально низких давлениях кислорода над образцом. Возможно также, что различие в подвижности кислорода приводит к тому, что стронциевые цераты проявляют чисто протонную проводимость, поскольку в них подвижными являются только протоны. В допированном церате бария при средних температурах (до 600 °С) основными носителями являются протоны, однако при более высоких температурах  $\sim 800$  °С кис-

лород также становится подвижным и проявляется смешанная протон-кислородная проводимость.

Таким образом, проанализированы особенности процессов сорбции–десорбции кислорода в допированных цератах бария и стронция. Обнаружено хорошее соответствие экспериментальных результатов предложенным модельным представлениям процессов обмена газ–твердое тело в данных материалах. Определены энергии активации десорбции и сорбции кислорода в бариевых цератах, допированных неодимом. Показано, что в случае стронциевых цератов, допированных иттрием, энергия активации десорбции кислорода выше 4,1 эВ, что указывает на прочную связь кислорода в решетке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara [et al.] // *Solid State Ionics*. 1981. V. 3-4. P. 359-363.
2. Schober T. Applications of oxidic high-temperature proton conductors / T. Schober // *Solid State Ionics*. 2003. V. 162-163. P. 277-281.
3. Thermodesorption study of barium and strontium cerates / T. I. Aksenova [et al.] // *Solid State Ionics*. 2003. V. 162-163. P. 31-36.
4. Kishio K. Oxygen nonstoichiometry defect equilibrium and phase stability of perovskite-based ionic and mixed conductors / K. Kishio // Report of a Priority Area Research Program (FY 1995-1997), National Science Foundation. Tokyo Regional Office. 1998. P. 23-26.
5. Mechanism of gas-solid exchange processes for some

perovskites / I. V. Khromushin [et al.] // Solid State Ionics. 2003. V. 162-163. P. 37-40.

### Резюме

Допирленген барий және стронций цератынан оттегі шығу процесі тәжірибе жолымен зерттелген. Допирленген барий цератынан молекулалық оттегінің шығуын сипаттайтын математикалық модель ұсынылған және оның десорбциясының активтендіру энергиясы анықталған. Допирленген барий цераты үшін оттегі сорбциясының активтендіру энергиясына және стронций цераты үшін  $DE = E_d - Q$  шамасына есептемелер жүргізілген. Барий цератына  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-a}$ , қарағанда стронций цератындағы  $SrCe_{0,95}Y_{0,05}O_{3-a}$  оттегі десорбциясының активтендіру энер-

гиясы жоғарырақ екендігі көрсетілген, бұл орторомбалы түрдегі кристалдық тордағы оттегі байланысының беріктігі артығырақ екендігін растайды.

### Summary

Processes of oxygen molecules release from doped barium and strontium cerates have been studied experimentally. Mathematical model describing oxygen molecules release from doped barium cerate has been suggested and activation energy of desorption was determined. Calculations of activation energy of oxygen molecules sorption for doped barium cerate and quantity of  $DE = E_d - Q$  for doped strontium cerate have been done. It was found that  $SrCe_{0,95}Y_{0,05}O_{3-a}$  is characterized by higher activation energy of oxygen desorption than barium cerate  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-a}$  which justifies tighter connection of oxygen in the case of crystalline cell of orthorhombic type.

*Институт ядерной физики*

*ИЯЦ РК, г. Алматы*

*Поступила 12.12.06г.*