

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ПРОТОНОВ В КЕРАМИЧЕСКИХ И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕРАТАХ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

Аксенова Т.И., Хромушин И.В, Корниенко П.А., Мунасбаева К.К.

Институт ядерной физики Национальный ядерный центр РК,
Ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 32, 050032, Казахстан

Введение

Идея использования топливного элемента в качестве источника электроэнергии, в котором энергоносителем является водород, является широко распространенной в настоящее время. Соединяясь с кислородом, водород в топливном элементе превращается в воду, а высвободившаяся при этом энергия напрямую превращается в электрическую.

Разработка топливных элементов требует решения целого ряда задач, начиная от способов получения и хранения водорода и заканчивая поиском наиболее эффективных мембран-электролитов. Протонные проводники на основе оксидов со структурой перовскита ABO_3 , в частности, цераты бария и стронция $BaCeO_3$ и $SrCeO_3$ характеризуются высокой протонной проводимостью и газонепроницаемостью и сохраняют эти качества в широком диапазоне температур и в различных газовых средах [1]. Проводимость данных материалов может быть увеличена до уровня технических решений путем низковольтного допирования и создания кислородных вакансий, концентрация которых определяется степенью допирования

$$\alpha = \frac{x}{2}, \text{ где } x - \text{ количество допанта;}$$

α - количество образующихся вакансий

Несмотря на активные исследования протонных проводников, многие вопросы остаются до конца не выясненными, в частности, формы локализации протонов в решетке и миграционные формы водород-содержащих частиц, устойчивость оксидных материалов в отношении потери водорода, поведение кислорода в протонных проводниках, а также зависимость характера протекания данных процессов от технологии получения материала.

В данной работе представлены результаты сравнительных исследований процессов обмена газ-твердое тело в недопированных и допированных цератах бария и стронция, синтезированных различными способами. Интеркаляцию протонов осуществляли путем предварительной выдержки образцов при температурах 650°C - 750°C в атмосфере,

содержащей кислород и пары воды при различных парциальных давлениях. Затем изучали состояние интеркалированных газов - температурный диапазон и химический состав выделяющихся газов. Исследования выполнены с использованием метода термодесорбционной спектроскопии, который подробно описан ранее в работе [2].

Результаты эксперимента. Обнаружено, что процессы интеркаляции ионов водорода и кислорода в решетку оксидов имеют свои особенности в зависимости от технологии получения материалов, уровня допирования, парциального давления газа над образцом в процессе отжига.

Установлено, что на допированном церате бария, синтезированном по керамической технологии, имеет место интенсивная интеркаляция воды уже при комнатной температуре. На монокристаллических образцах аналогичного состава, экспонированных в таких же условиях, количество интеркалированной воды за равный промежуток времени почти в 4,5 раз ниже, чем на керамических. Рис.1.

Характерной особенностью спектров выделения воды является то, что температура максимума скорости десорбции воды тем выше, чем больше концентрация внедренной воды.

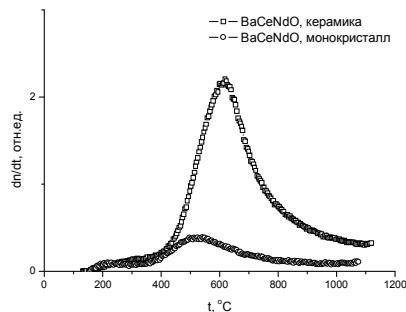


Рис.1. Выход воды из образцов допированного церата бария, после длительной выдержки на воздухе при комнатной температуре (нормировка на массу).

Такое поведение термодесорбционного спектра воды было обнаружено ранее при

изучении влияния парциального давления воды на характер спектра выделения воды из монокристаллических оксидов [2], и такая же картина наблюдается на керамических образцах.

Что касается интеркаляции кислорода, то, на монокристаллических цератах бария количество внедренного кислорода за равный промежуток времени в 5 раз меньше, чем на керамических образцах. Кроме того, в случае кислорода температура максимума скорости десорбции тем ниже, чем выше концентрация внедренного кислорода (рис.2).

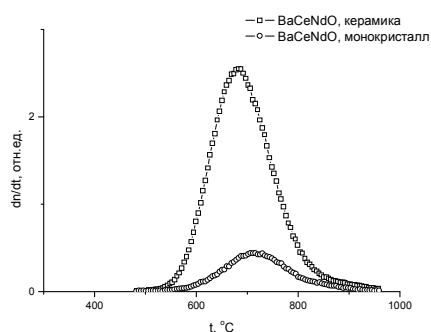


Рис.2. Выход кислорода из образцов монокристаллического и керамического церата бария, допированных Nd (10 %) и предварительно отожженных на воздухе при 650°С.

Недопированные цераты бария проявляют несколько неожиданное свойство интеркалировать протоны в отсутствие кислородных вакансий. Предполагается, что в случае недопированных образцов внедрение протонов происходит за счет смешанного валентного состояния церия $\text{Ce}^{4+}\text{Ce}^{3+}$ [3]. Интересным является также тот факт, что на недопированных монокристаллических цератах, отожженных при повышенной температуре, имеет место фазовый переход, который сопровождается выделением высокотемпературного кислорода Рис.3. На керамических образцах данный переход плохо воспроизводим.

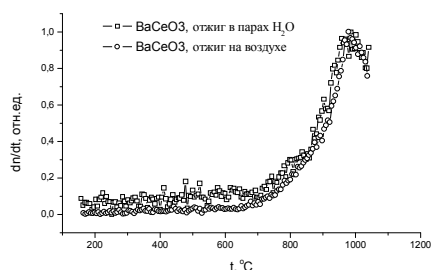


Рис.3. Выход кислорода из BaCeO_3 после отжига при $T=650^\circ\text{C}$ в различной атмосфере.

Недопированные цераты, синтезированные по керамической технологии, имеют более сложный термодесорбционный спектр, чем монокристаллы. Так, в спектре SrCeO_3 обнаружено до пяти максимумов выделения воды и диоксида углерода, которые коррелируют по температуре и, вероятно, обусловлены фазовыми переходами. Рис.4.

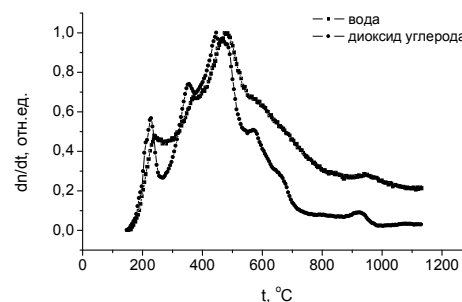


Рис.4. Выход воды и диоксида углерода из керамического недопированного церата стронция, экспонированного при комнатной температуре.

Таким образом, показано, что характер протекания процесса интеркаляции протонов в оксидные протонные проводники в существенной степени подвержен влиянию технологии синтеза материалов. Наличие межзеренных границ в керамических образцах, а также более низкая их плотность и гомогенность по сравнению с монокристаллами, вероятно, являются основными причинами более высоких скоростей интеркаляции, а так же более сложного вида термодесорбционного спектра выделяющихся газов на керамических образцах.

Работа выполнена при поддержке проектов ИНТАС 99- 00636 и 00-00728

Литература

1. Bonanos N. // Solid State Ionics. 2003. V.145. P. 265-274.
2. Aksenova T.I., Khromushin I.V., Zhotabaev Zh.R., Bukenov K.D., K., Medvedeva Z.V. // Solid State Ionics. 2003. V. 162-163. P. 31-36.
3. Kompan M.E., Baikov Yu. M., V.A. Trunov, A.E. Sokolov, E.K. Tserkovnaya // Abstracts of 11 International Conference on Solid State Protonic Conductors, 27-30 August, 2002, PA5.