

ФИЗИКО–ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$

*В.П. Горелов, Б.Л. Кузин, В.Б. Балакирева, Н.В. Шарова
Г.К. Вдовин, С.М. Береснев*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

В.П. Брусенцов, Ю.Н. Клещёв

Российский федеральный ядерный центр —
ВНИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, г. Снежинск

Исследованы электропроводность, природа проводимости и коэффициент линейного температурного расширения вакуум–плотной керамики $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0,05; 0,075; 0,10; 0,125; 0,15$) в интервалах температур 373—985 °С, парциальных давлений кислорода от давления его в атмосферном воздухе до 10^{-11} Па и паров воды от 0,04 до 3,7 кПа. Исследованные материалы однофазны, имеют структуру типа перовскита и являются практически электронными полупроводниками p -типа, доля ионной (протонной) проводимости не превышает 0,2—0,4 %. Максимальной проводимостью обладает состав $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ (0,26 См/см при 800 °С на воздухе). Электропроводность слабо зависит от влажности воздуха.

В водородсодержащей атмосфере керамика восстанавливается с разрушением. Электрохимическими методами определены границы термодинамической устойчивости $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ в температурном интервале 500—900 °С.

Среди высокотемпературных протонных твердых электролитов (ВПТЭ) наибольшей проводимостью обладают сложные оксиды со структурой типа перовскита. При этом проводимость их тем выше, чем больше параметр кристаллической решетки [1]. К высокопроводящим ВПТЭ с перовскитовой структурой относятся также материалы на основе BaCeO_3 , которые активно исследуются в качестве протонных твердых электролитов для токовых устройств, в частности, для топливных элементов [2].

Празеодим относится к цериевой группе лантаноидов. Подобно церию, он может иметь высшую степень окисления +4 и, по аналогии с BaCeO_3 , образует соединение BaPrO_3 , также имеющее структуру типа перовскита. Несмотря на то, что при высоких температурах на воздухе празеодим в индивидуальном оксиде не может существовать в высшей степени окисления +4, в сложном оксиде BaPrO_3 реализуется именно эта степень окисления. Это обусловлено тем, что структура перовскита способствует стабилизации высших степеней окисления. Оптические и магнитные исследования подтверждают это, но наряду с Pr^{4+} в BaPrO_3 отмечено присутствие и некоторого количества Pr^{3+} [3].

Соединение BaPrO_3 имеет параметр кристаллической решетки $a = 0,435$ нм [4], близкий к параметрам решеток ВПТЭ на основе BaCeO_3 [1, 2]. Следовательно, в материалах на основе празеодимата бария, казалось бы, можно ожидать высокую протонную проводимость.

Электрофизические свойства материалов на основе BaPrO_3 практически не исследованы, а пробные эксперименты с топливными ячейками показали, что при высокой проводимости этой керамики, использовавшейся в качестве твердого электролита, наблюдались высокие, хотя и неустойчивые, значения ЭДС, близкие к термодинамическим величинам. Исходя из вышесказанного, представляло интерес более подробно исследовать материалы на основе празеодимата бария BaPrO_3 в качестве возможных твердых электролитов. Для исследования была выбрана система $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0,05—0,15$).

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Приготовление керамики $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$

Керамические образцы $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ ($x = 0,05; 0,075; 0,10; 0,125$ и $0,15$) были изготовлены методом твердофазного синтеза.

Исходными реактивами служили: BaCO_3 ("о. с. ч." 7—4, для оптического стекловарения), $\text{PrO}_{1,83}$ (PrO-1, содержание основного катиона не ниже 99,9 %) и $\text{YO}_{1,5}$ (99,99 %).

Исходный оксид празеодима прокаливался при 700°C на воздухе до постоянного веса, что соответствует его формуле $\text{PrO}_{1,83}$ (Pr_6O_{11}) [5]. Карбонат бария сушился на воздухе при 200°C , для $\text{YO}_{1,5}$ определялся коэффициент потерь после прокаливания (1200°C), который учитывался в расчетах составов.

Шихта заданных составов $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ готовилась смешением необходимых количеств исходных реактивов со спиртом в ступке из стабилизированного диоксида циркония. После высушивания шихта прокаливалась и вновь растиралась. Спрессованные образцы спекались на воздухе при 1400°C .

На составе $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ было изучено влияние температуры предварительного прокаливания на плотность керамики. Для этого шихта, в виде свободно насыпанного порошка, прокаливалась в платиновых тиглях при температурах $900, 1000, 1100, 1200$ и 1300°C в течение 1 ч.

Эксперимент показал, что вакуумплотная керамика по этой методике получается из шихты, прокаленной при 1100°C . Плотность такой керамики достигает 93 % от теоретической. По этой методике были синтезированы все составы.

РФА, выполненный на аппаратно-программируемом комплексе ДРОН-3 IBM PC/AT в фильтрованном $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучении, показал, что все образцы однофазны и имеют кубическую структуру типа перовскита. Теоретическая плотность, вычисленная по полученным данным для $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$, равна $(6,38 \pm 0,01)$ г/см³, параметр $a = (0,4356 \pm 0,0001)$ нм. По литературным данным, для недопированного BaPrO_3 параметр кристаллической решетки в предположении ее кубичности равен $a = 0,435$ нм [4].

Следует заметить, что BaPrO_3 имеет псевдокубическую перовскитовую структуру с орторомбическими искажениями. Поэтому в литературе параметры элементарных ячеек этого соединения приводятся и как кубические, и как орторомбические. О параметре элементарной ячейки BaPrO_3 в предположении ее

кубичности говорилось выше, а при орторомбическом выборе ячейки ее параметры равны: $a = 0,621(3)$ нм, $b = 0,618(9)$ нм, $c = 0,873(2)$ нм [3]. Близкие к последним параметры для орторомбической ячейки BaPrO_3 приведены и в работах [6, 7].

1.2. Определение коэффициента линейного температурного расширения

$\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$

Измерение КЛТР проводилось кварцевым dilatометром со стрелочным микрометром (цена деления 1 мкм) на образцах длиной около 35 мм в интервале температур (20—1000) °С, парциальных давлений воды $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 0,04—2,4 кПа и p_{O_2} — от 21 кПа до 10^{-7} Па. Сухой воздух получался циркуляцией его через цеолиты, а влажный воздух — барботированием через воду при контролируемой температуре. Режим измерений ступенчатый, с выдержками при каждой температуре в течение 10—15 мин. Для проверки dilatометра использовался рубиновый стандартный образец. Максимальная погрешность измерения 1 %.

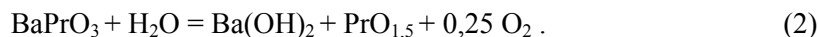
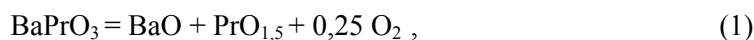
1.3. Измерение электропроводности и определение чисел переноса ионов и протонов

Электропроводность образцов измерялась двухэлектродным мостовым методом, с применением генератора прямоугольных импульсов с частотой следования 70 кГц в интервале температур 373—958 °С при p_{O_2} от воздуха до 10^{-11} Па и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ от 0,6 до 3,7 кПа. На торцы образца наносились электроды из платиновой пасты, которые припекались при 1000 °С в течение 1 ч.

Общее число переноса ионов t_i и число переноса протонов t_H определялось методом ЭДС, с использованием соответственно кислородной и пароводяной концентрационных ячеек. Различные парциальные давления кислорода по обе стороны образца создавались с помощью электрохимических насосов, а контролировались электрохимическими датчиками, изготовленными из твердого электролита на основе ZrO_2 . Необходимое парциальное давление водяных паров задавались, барботированием газов через воду заданной температуры.

1.4. Определение термодинамической стабильности $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$

Разложение $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ (ВРУ) в восстановительных газовых средах $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ может происходить либо с образованием BaO (при низких $p_{\text{H}_2\text{O}}$), либо с образованием Ba(OH)_2 , если парциальное давление воды достаточно большое. Для простоты можно рассмотреть эти реакции на примере недопированного BaPrO_3 :



Если считать активности BaPrO_3 , BaO , Ba(OH)_2 и $\text{PrO}_{1,5}$ равными единице, то константы равновесий K_p этих реакций можно представить, соответственно, в виде

$$K_p (1) = (p_{\text{O}_2})^{0,25}, \quad (3)$$

$$K_p (2) = (p_{\text{O}_2})^{0,25} / p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Принимая во внимание, что изменение свободной энергии реакции ΔG^0 связано с константой равновесия соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p,$$

видно, что термодинамические величины определяются парциальным давлением кислорода, характеризующим равновесные условия протекания реакций (1) и (2).

Экспериментально определение парциального давления кислорода, отвечающего уравнению (3), может быть осуществлено, например, путем постепенного изменения p_{O_2} над ВРУ. Тогда на зависимости p_{O_2} от Q (Q — количество электричества, пропущенного через кислородный насос) можно выделить горизонтальный участок, соответствующий p_{O_2} диссоциации оксида. Для этого использовалась ячейка с замкнутым газовым пространством типа кислородный насос-датчик [8], изготовленная из кислородпроводящего твердого электролита на основе ZrO_2 . Кусочки ВРУ массой 0,312 г были помещены в указанную ячейку, которая герметизировалась высокотемпературным стеклом в атмосфере сухого воздуха при температуре 910 °С, при которой стекло находится в жидком состоянии. После герметизации ячейка была охлаждена до 745 °С, и при этой температуре с помощью кислородного насоса ячейки из ее внутреннего пространства был откачан кислород.

Основная часть данных по термодинамической стабильности ВРУ получена с помощью измерений ЭДС электрохимических ячеек типа:



Стороны пластин ВРУ и YSZ или BCN, находящиеся в контакте друг с другом, были предварительно тщательно отшлифованы и отполированы. На внешние стороны контактирующих пластин при температуре 900 °С на воздухе были припечены платиновые электроды. Пластины прижимались полированными сторонами друг к другу подпружиненными тягами в измерительной ячейке с неразделенным газовым пространством. В рабочей зоне печи находился и кислородный датчик, с помощью которого определяли активность кислорода в газовой фазе.

Опыты проводились в следующей последовательности. После нагревания ячейки до определенной температуры в атмосфере воздуха в нее запускалась газовая смесь $\text{Ar} + \text{H}_2\text{O}$ (аргон, насыщенный парами воды при комнатной температуре). Поскольку аргон предварительно проходил через высокотемпературный

электролизер с твердым электролитом YSZ, то после включения тока электролиза, в измерительную ячейку начинала поступать смесь $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При этом непрерывно фиксировались разность потенциалов цепи (4) или (5) и ЭДС кислородного датчика, находящегося в той же ячейке. После окончания измерений [обычно это происходило при выравнивании потенциалов цепи (4) или (5)] ток электролиза отключался и после небольшой выдержки в инертной атмосфере в ячейку запускался воздух. Изменялась температура в измерительной ячейке и снова повторялся эксперимент в вышеизложенной последовательности. При анализе измеряемых ЭДС цепи (4) или (5) предполагалось, что потенциал границы раздела Pt / YSZ или Pt / BCN соответствует равновесному потенциалу, соответствующему активности кислорода в газовой фазе, измеряемой кислородным датчиком. Потенциал границы раздела Pt / BPY / YSZ или Pt / BPY / BCN соответствует активности кислорода на межфазной границе BPY / YSZ или BPY / BCN, поскольку BPY является в основном электронным проводником.

2. ТЕОРИЯ

Введение трехвалентного иттрия в подрешетку празеодима в BPY приводит к появлению дефекта замещения Y_{Pr} с отрицательным эффективным зарядом. По условию электронейтральности в кристалле должны возникнуть компенсирующие положительные дефекты. Ими могут быть кислородные вакансии $V_0^{\bullet\bullet}$ или электронные дырки h^{\bullet} . Возникновение последних приводит к появлению примесной дырочной проводимости в оксиде. Наличие кислородных вакансий будет способствовать миграции ионов кислорода и, следовательно, появлению кислородной проводимости в празеодимате бария.

С участием кислородных вакансий могут протекать две известные квазихимические реакции. Взаимодействие $V_0^{\bullet\bullet}$ с кислородом газовой фазы приведет к появлению зависящей от p_{O_2} дырочной проводимости



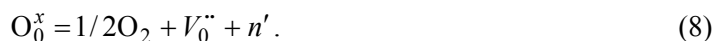
а взаимодействие с водяным паром [2] — к появлению в оксиде межузельных протонов H_i^{\bullet} и, соответственно, протонной проводимости



где O_0^x — кислородный ион в нормальном кислородном узле.

Протон здесь рассматривается как межузельный в соответствии с логикой квазихимической реакции (7). Реально протон локализован на кислородном ионе и этот комплекс может рассматриваться как группа OH^- [2].

Наконец, в атмосферах с низким p_{O_2} потеря оксидом кислорода приведет к появлению электронной проводимости n -типа



3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Зависимость электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ от температуры на воздухе

Температурные зависимости электропроводности всех составов $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ во влажном воздухе были измерены в широком интервале температур 373—985 °С. В целом вид этих зависимостей не простой. При $x = 0,05$ и $0,075$ температурные зависимости электропроводности можно в некотором приближении рассматривать, как аррениусовские, для составов с большим содержанием иттрия ($x = 0,1; 0,125; 0,15$) зависимости криволинейны: энергии активации электропроводности уменьшаются при понижении температуры. На графиках зависимостей наблюдаются перегибы (рис. 1).

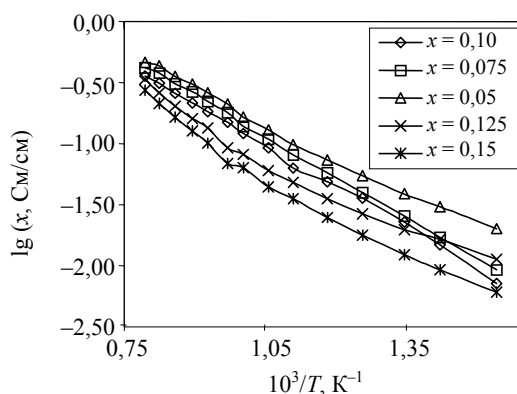


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ на воздухе

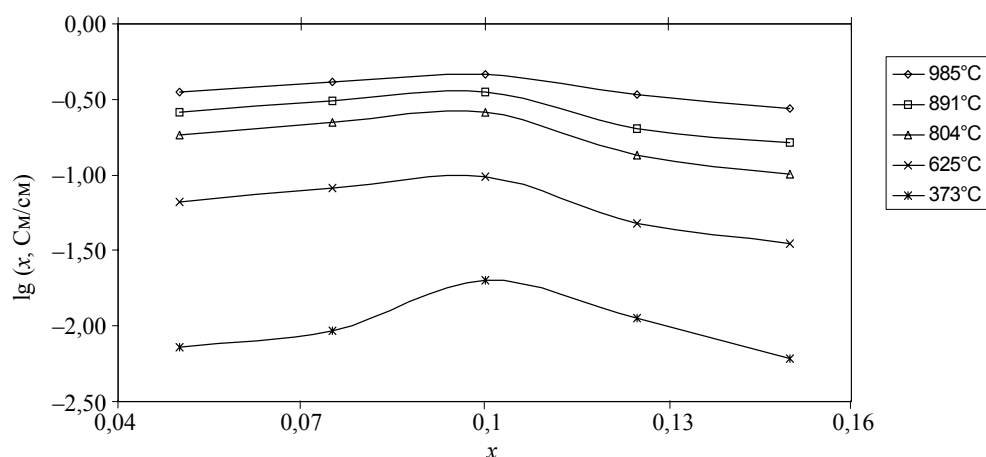
Энергии активации высокотемпературных участков (выше 750 °С), в предположении их прямолинейности, возрастают от $(0,52 \pm 0,04)$ эВ (для $x = 0,05—0,10$) до $(0,78 \pm 0,04)$ эВ (для $x = 0,125$ и $x = 0,15$).

Следует отметить высокие величины проводимости этих материалов по сравнению с известными твердыми электролитами.

3.2. Зависимость электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ от концентрации иттрия

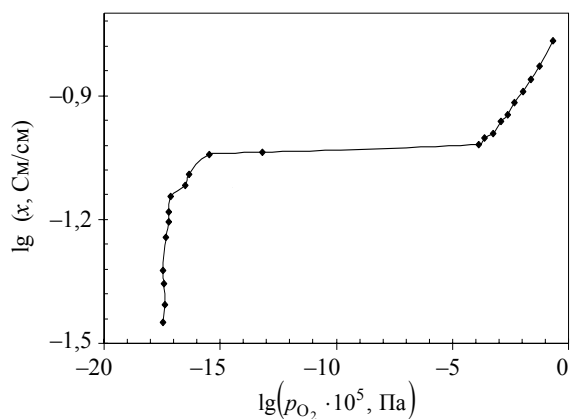
Изучение зависимости электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ от концентрации легирующей добавки показало, что максимальной электропроводностью обладает состав $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (рис. 2). При 800 °С его суммарная электропроводность на воздухе составляет 0,26 См/см.

Чем ниже температура, тем максимум на изотермах электропроводности более четкий.

Рис. 2. Изотермы электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ на воздухе

3.3. Зависимость электропроводности $\text{BaPr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\alpha}$ от p_{O_2}

При изменении парциального давления кислорода в газовой фазе на кривой зависимости электропроводности исследуемых составов от p_{O_2} можно выделить три участка (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость электропроводности $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ от p_{O_2} при 640°C и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кПа

Первый — в области относительно высоких p_{O_2} (от воздуха до ~ 1 Па). На этом участке отмечается быстрое уменьшение электропроводности с понижением p_{O_2} , что указывает на наличие дырочной проводимости в соответствии с уравнением (6). На втором участке (от ~ 1 до 10^{-7} Па) электропроводность тоже уменьшается, но незначительно: при изменении p_{O_2} на восемь порядков, электропроводность уменьшилась лишь на 11%. Величина проводимости на этом "плато" при 640°C составляет приблизительно $0,1$ См/см.

Для материалов с существенной долей ионного переноса, "плато" — это область примесной ионной проводимости, которая практически не зависит от p_{O_2} .

В других материалах это может быть и электронная проводимость. Ответ о природе проводимости ВРУ в области "плато" дал эксперимент по определению чисел переноса ионов методом ЭДС. Измерения показали, что исследуемый материал является практически электронным полупроводником (см. ниже), следовательно, дефекты замещения Y_{Pr} в основном компенсируются электронными дефектами (дырками).

При переходе в условия с еще меньшей активностью кислорода ($p_{O_2} < 10^{-7}$ Па) наблюдается третий участок — резкое снижение электропроводности. Как будет показано ниже, это область восстановления празеодимата бария с появлением электронов по реакции (8), что приводит к аннигиляции дырок и уменьшению примесной дырочной проводимости. Длительное пребывание керамики в таких восстановительных условиях приводит к ее разрушению.

3.4. Природа проводимости $BaPr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$

Чтобы определить характер проводимости исследуемых материалов, были измерены методом ЭДС числа переноса ионов и протонов на воздухе и в восстановительной атмосфере. Было обнаружено, что и на воздухе (513—808 °С) и в восстановительной атмосфере (604 °С) числа переноса ионов очень малы и не превышают 0,2—0,4 %, а протонов — 0,2 %, т. е. составы $BaPrO_3:Y$ являются электронными полупроводниками (p -типа) во всем исследованном интервале p_{O_2} . Однако, даже имея такие малые числа переноса ионов и протонов, эти составы обладают высокой ионной и протонной составляющими проводимости. Например, при 604 °С они равны $7,4 \cdot 10^{-2}$ и $3,7 \cdot 10^{-2}$ См/см соответственно.

Была исследована зависимость суммарной электропроводности образца состава $BaPr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ от влажности воздуха в интервале p_{H_2O} от 0,0395 до 2,4 кПа при $T = 648$ °С. Установлено, что при увеличении влажности электропроводность падает от 0,234 до 0,163 См/см в указанном интервале влажности воздуха. Такое поведение соответствует теории: если считать, что дырки обладают более высокой подвижностью, чем протоны, увеличение влажности приводит к уменьшению концентрации кислородных вакансий в соответствии с уравнением (7), а это, в свою очередь, приводит к уменьшению концентрации дырок по уравнению (6) и, следовательно, уменьшению дырочной проводимости.

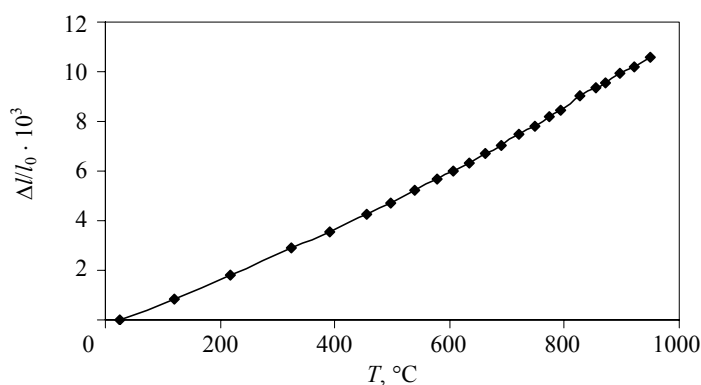
Следует отдельно сказать о появлении в топливных ячейках ЭДС, близких к термодинамическим значениям, при использовании ВРУ в качестве твердого электролита. Исследования показали, что эта ситуация реализуется только при условиях, когда на электродных сторонах ВРУ образуются продукты химического взаимодействия празеодимата бария с водяным паром и углекислым газом. РФА фиксирует наличие оксикарбоната бария и оксида празеодима. Эти под-электродные слои, вероятно, обладают ионной проводимостью, что и приводит к появлению высоких значений ЭДС в топливных ячейках. Слои эти непрочные, керамика под ними деструктурирована.

3.5. Зависимость КЛТР от температуры, p_{O_2} и влажности воздуха

Для состава с максимальной электропроводностью $BaPr_{0,9}Y_{0,1}O_3$ был измерен КЛТР в зависимости от температуры, p_{O_2} и влажности воздуха.

Зависимость относительного удлинения образца $\Delta l/l_0$ (l_0 — длина образца при комнатной температуре, Δl — удлинение при текущей температуре) от температуры на воздухе представляет собой вогнутую кривую при низких температурах (до ~ 600 °С) и относительно прямую при высоких температурах (рис. 4). В интервале температур 600—950 °С КЛТР равен $12 \cdot 10^{-6}$.

Кроме того, оказалось, что КЛТР зависит от влажности воздуха и парциального давления кислорода. Найдено, что при замене сухого воздуха на влажный, длина образца увеличивается. Например, при 920 °С относительное удлинение образца $\Delta l/l_0$ в сухом воздухе ($p_{H_2O} = 0,0395$ кПа) составило $10,50 \cdot 10^{-3}$, а при напуске влажного воздуха ($p_{H_2O} = 2,4$ кПа) $\Delta l/l_0 = 10,63 \cdot 10^{-3}$. Эффект обратим. Эта зависимость $\Delta l/l_0$ от влажности тем больше, чем ниже температура опыта. При 648 °С относительное удлинение образца изменяется от $6,59 \cdot 10^{-3}$ до



$6,72 \cdot 10^{-3}$ при том же изменении влажности.

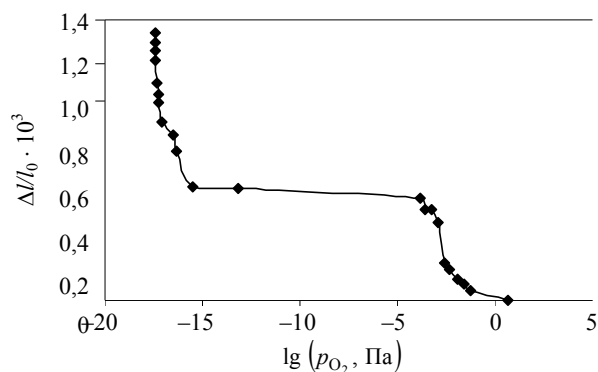
Рис. 4. Зависимость относительного удлинения образца $BaPr_{0,9}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$ от температуры на воздухе

Зависимость относительного удлинения $\Delta l/l_0$ от парциального давления кислорода изучалась в интервале от 21 кПа до $10^{-12,5}$ Па при температурах 641 и 760 °С и при постоянной влажности, $p_{H_2O} = 2$ кПа.

На кривой зависимости $\Delta l/l_0$ от p_{O_2} можно выделить три участка (рис. 5).

Первый участок $2,1 \cdot 10^4$ —1 Па характеризуется быстрым возрастанием относительного удлинения при уменьшении p_{O_2} . На втором участке 1— $10^{-10,5}$ Па

относительное удлинение практически не зависит от изменения p_{O_2} ; на третьем ($p_{O_2} \leq 10^{-10,5}$ Па) — образец начинает стремительно увеличиваться в размерах. При длительной выдержке в водородсодержащей атмосфере ВРУ заметно раз-



рушается. Чем выше температура опыта, тем больше удлинение образца при понижении p_{O_2} .

Рис. 5. Зависимость относительного удлинения образца $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ от p_{O_2} при 640°C и $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ кПа

По данным РФА, после измерений в водородсодержащей атмосфере образец $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ по-прежнему имеет структуру типа кубического перовскита с объемом элементарной ячейки, равным $236,7 \text{ \AA}^3$. После пребывания на воздухе объем элементарной ячейки $235,1 \text{ \AA}^3$, т. е. при переходе в восстановительную атмосферу увеличивается. Увеличение параметра кристаллической решетки при переходе в атмосферы с меньшим p_{O_2} обусловлено, вероятно, увеличением радиуса иона празеодима при восстановлении Pr^{4+} до Pr^{3+} .

Ячейка для дилатометрических измерений позволяла одновременно с КЛТР проводить измерения электропроводности образцов. Было установлено, что зависимости КЛТР и электропроводности от p_{O_2} и $p_{\text{H}_2\text{O}}$ коррелируют между собой. Чем меньше влажность воздуха, тем меньше относительное удлинение образца и выше электропроводность. Чем ниже p_{O_2} , тем больше относительное удлинение и меньше электропроводность образца (см. рис. 3 и рис. 5).

3.6. Кулонометрическое титрование кислорода в ячейках с замкнутым газовым объемом типа кислородный насос-датчик

В ячейке с замкнутым газовым пространством типа кислородный насос-датчик при $T = 936^\circ\text{C}$ и накачке кислорода в газовую фазу над навеской $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ был зарегистрирован продолжительный горизонтальный участок на зависимости p_{O_2} от количества накачанного в ячейку кислорода $n_{O_2} = Q/4F$ (рис. 6).

Горизонтальный участок указывает на протекание процесса химического превращения в образце с участием кислорода.

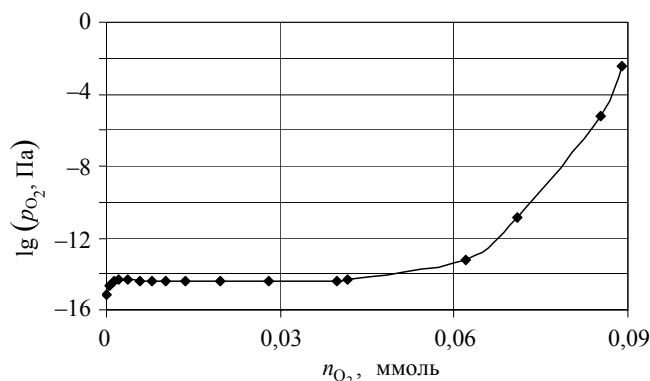
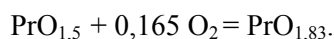


Рис. 6. Зависимость количества поглощенного образцом $\text{BaPr}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ кислорода при изменении активности кислорода в ячейке, температура 936 °С

Следует заметить, что на горизонтальном участке титрационной кривой увеличение тока от 0,67 до 10,02 мА не привело к изменению p_{O_2} в газовой фазе. Это указывает на то, что скорость поглощения кислорода, например, при протекании реакции (1) справа налево, намного выше использованного интервала скоростей накачки кислорода в ячейку. Другой возможной реакцией поглощения кислорода может быть реакция



Расчет количества кислорода, поглощенного на горизонтальном участке титрационной кривой, дает величину $3,8 \cdot 10^{-5}$ моля O_2 . Если же исходить из полного разложения всей массы навески $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-\alpha}$ (0,312 г) в восстановительной атмосфере, а затем полного протекания реакции (1) в обратном направлении, то должно было бы поглотиться $9,76 \cdot 10^{-4}$ моля кислорода. Таким образом, из сравнения этих данных следует, что либо $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ разлагается только частично, либо реакция (1) в обратном направлении протекает не полностью.

3.7. Изучение стабильности $\text{BaPr}_{0,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_{3-\alpha}$ методом ЭДС в ячейках с неразделенным газовым пространством

Измерения ЭДС электрохимической цепи (4) при замене влажного аргона на смесь $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ показали, что на начальном этапе значения ЭДС составляют сотни милливольт (электрод со стороны ВРУ имеет более положительный потенциал, чем потенциал электрода со стороны YSZ). На временной зависимости ЭДС наблюдается либо горизонтальная площадка, либо эта зависимость имеет S-образный вид. Типичная временная зависимость ЭДС электрохимической цепи (4) после замены инертного газа на смесь $\text{Ar} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 736 °С приведена на рис. 7, а.

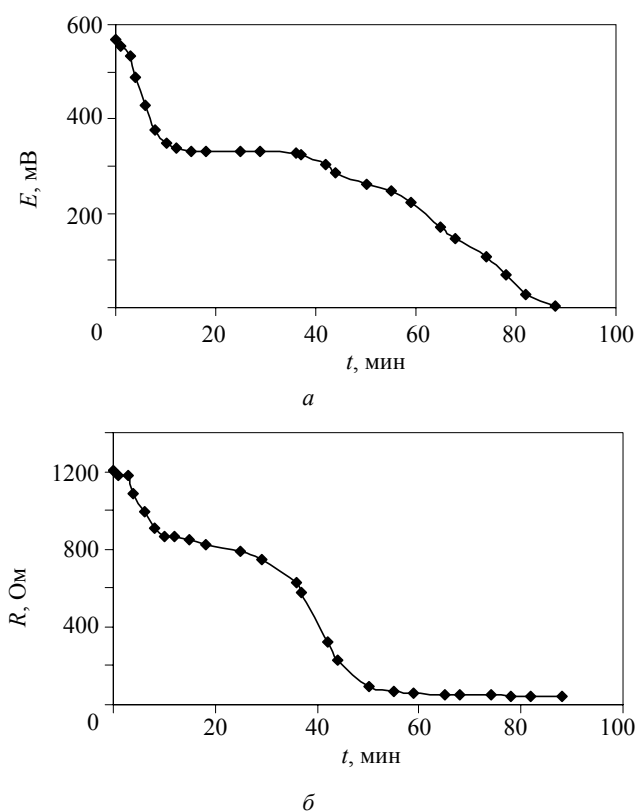


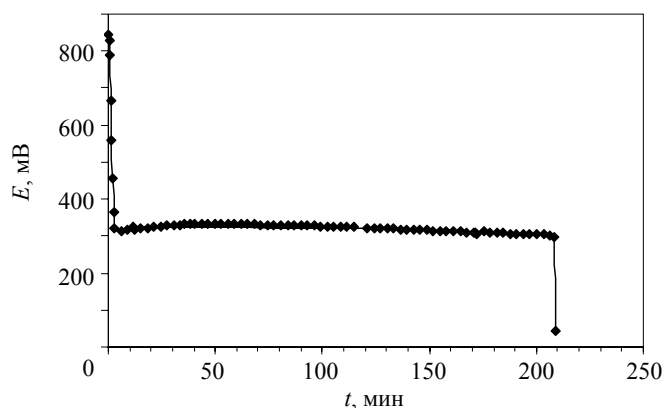
Рис. 7. Временные зависимости ЭДС E (а) и активной составляющей импеданса R (б) при частоте 100 кГц ячейки типа (4) после замены влажного аргона на смесь влажного аргона с 0,4 % H_2 при 736 °С

Такие большие значения ЭДС на начальном этапе измерений указывают на то, что из ВРУ интенсивно выделяется кислород, повышая активность кислорода на правом электроде цепи (4), а горизонтальный участок $E-t$ -кривой может характеризовать химическое превращение типа (1). Параллельные измерения активной составляющей импеданса данной электрохимической ячейки при частоте $f = 100$ кГц указывают на резкое уменьшение омического сопротивления ячейки после замены влажного аргона на смесь $Ar + H_2 + H_2O$ (рис. 7, б).

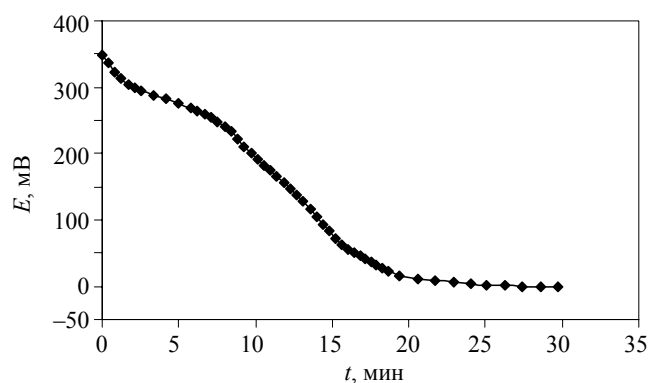
Аналогичные результаты (рис. 8) получаются и при использовании в ячейках твердого электролита с протонной проводимостью состава $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_{3-\alpha}$ (цепь 5) вместо кислородпроводящего электролита YSZ.

Всего в этих экспериментах были задействованы две ячейки (типа 4) и две ячейки (типа 5) и измерения проведены в температурном интервале 490—916 °С. В качестве общих закономерностей поведения временных зависимостей ЭДС таких ячеек после замены инертного газа на смесь $Ar + H_2 + H_2O$ можно выделить следующие:

1. Наличие горизонтального участка на кривых или S-образный вид этих зависимостей после нескольких переходов от окислительной к восстановительной атмосфере и обратно.
2. Увеличение значения p_{O_2} , при котором наблюдается задержка спада ЭДС с ростом температуры.
3. Уменьшение протяженности горизонтального участка кривой с увеличением содержания водорода в смеси $Ar + H_2 + H_2O$, а также при увеличении числа переходов из окислительной атмосферы в восстановительную и обратно.
4. Разрушение керамики из ВРУ после окончания опытов со всеми четырьмя ячейками.



а



б

Рис. 8. Временные зависимости ЭДС ячейки (5) при температурах 509 °С (а) и 681 °С (б) после замены влажного аргона на смесь влажного аргона с 0,6 % H_2

Исходя из предположения, что задержки на кривых обусловлены протеканием реакции (1), были получены температурные зависимости парциального давления кислорода ($p_{O_2}^*$), при котором наблюдается задержка спада ЭДС после замены аргона на смесь $Ar + H_2 + H_2O$ (рис. 9).

На этом же рисунке приведены значение $p_{O_2}^*$, полученное при кулонометрическом титровании при температуре 936 °С (см. выше) и значения $p_{O_2}^*$, при которых происходит резкое увеличение длины керамики ВРУ.

Несмотря на заметный разброс экспериментальных точек, результаты по определению значений $p_{O_2}^*$ разными методами по порядку величин близки, и обозначенный коридор (см. рис. 9) разделяет устойчивое состояние керамики ВРУ от неустойчивого. Ниже этого коридора керамика ВРУ разлагается по реакции (1), а выше — термодинамически стабильна.

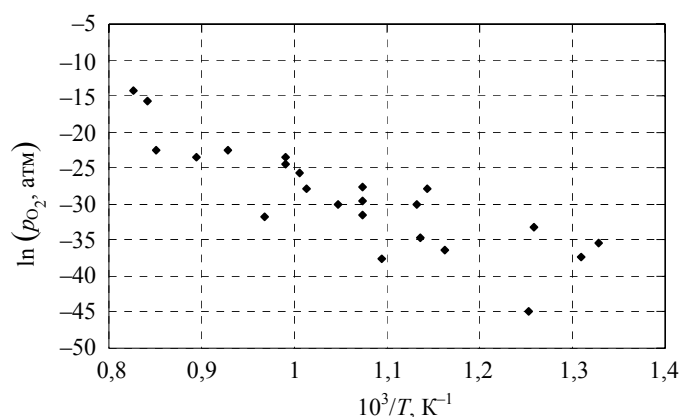


Рис. 9. Температурные зависимости $p_{O_2}^*$ разложения $BaPr_{0,90}Y_{0,1}O_{3-\alpha}$, полученные разными методами

Значения $p_{O_2}^*$, соответствующие нижней границе коридора, слишком высоки, чтобы рассматривать керамику из ВРУ, как возможный материал для топливного элемента. Так, если использовать двойные смеси $H_2 + H_2O$, этим значениям p_{O_2} в температурном интервале 900—500 °С будут соответствовать смеси с содержанием водорода 0,5 об. % и меньше.

4. ВЫВОДЫ

1. Исследования показали, что оксидные материалы $BaPr_{1-x}Y_xO_{3-\alpha}$ ($x = 0,05—0,15$) в интервалах температур 373—985 °С, парциальных давлений кислорода от воздуха до 10^{-11} Па и паров воды от 0,04 до 2,4 кПа являются практически электронными полупроводниками p -типа, доля ионной (протонной) проводимости не превышает 0,2—0,4 %.
2. Заметные значения ЭДС топливной ячейки с ВРУ в качестве мембраны возникают только при условиях, когда на электродных сторонах ВРУ образуются продукты химического взаимодействия керамики с водяным паром и углекислым газом. Это указывает на преимущественно ионный характер проводимости этих продуктов.

3. В температурном интервале 500—900 °С определена p_{O_2} — граница термодинамической устойчивости ВРУ. Для газовых смесей $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ этим значениям p_{O_2} соответствуют смеси, содержащие приблизительно 0,5 об. % водорода.

ССЫЛКИ

1. Mitsui A., Miyayama M., Yanagida H. Evaluation of the Activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-Type Oxides // *Solid State Ionics*. — 1987. — Vol. 22, № 2—3. — P. 213—217.
2. Пальгуйев С.Ф. Высокотемпературные протонные твердые электролиты (обзор). — Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 82 с.
3. Kemmler-Sack S., Hofelich I. On BaPrO_3 and BaTbO_3 // *Z. Naturforsch.* — 1971. — Bd. 26b. — № 6. — P. 539—542.
4. Hoffmann A. Z. // *Physik Chem. Abt.* — 1935. — Bd. B28. — P. 65 (цитир. по [3]).
5. MacChesney J.B., Williams H.J., Sherwood R.C., Potter J.F. Concerning the Magnetic Susceptibility of Praseodymium Oxides // *J. Chem. Phys.*, 1964. — Vol. 41, № 10. — P. 3177—3178.
6. Jacobson A.J., Tofield B.C., Fender B.E.F. The Structures of BaCeO_3 , BaPrO_3 and BaTbO_3 by Neutron Diffraction: Lattice Parameter Relation and Ionic Radii in O-Perovskites // *Acta Cryst.* — 1972. — Vol. B28. — P. 956—961.
7. Yoshimura M., Nakamura T., Sata T. // *Chem. Lett.* — 1973. — № 9. — P. 923—928.
8. Кузин Б.Л., Комаров М.А. *Электрохимия*. — 1988. — Т. 24.— 201 с.

Работа опубликована в журнале "Неорганические материалы", 2001, Т. 37, № 5, С. 590—598.

Работа финансирована Институтом исследования электрической энергии, г. Пало-Альто, США, контракт № WO 8308-02