



УДК 544.43+544.421.032.4+544.723.55+544.723.54

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН ВОДОРОДА МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА
С ПРОТОНПРОВОДЯЩИМИ ОКСИДАМИ $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$**

Д.М. Захаров*, М.В. Ананьев

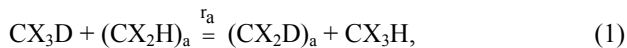
*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия***e-mail: stall92@mail.ru*

Среди множества исследованных в последние десятилетия электрохимических материалов ТОТЭ, протонпроводящие оксиды $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ показали высокую эффективность при их использовании в качестве материала электролита и компонента анода в протоннокерамических топливных элементах. Данные материалы обладают наиболее высокой химической устойчивостью в сухих и влажных восстановительных средах, таких как метан и водород. Однако, механизм активации метана на поверхности $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ до настоящего момента остаётся не изученным.

Процесс активации метана на поверхности протонпроводящих оксидов $La_{1-x}Sr_xScO_{3-\alpha}$ ($x=0,02; 0,05; 0,1$) изучали с использованием метода изотопного обмена водорода молекулы метана с уравниванием изотопного состава газовой фазы. Эксперимент проводили в интервале температур 400 – 700 °С при общем давлении 10 мбар в смеси 95%CH₄/5%H₂.

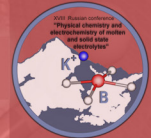
Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием механистической модели пяти типов обмена, впервые представленной в работе [1], а также в рамках двух механизмов активации метана, предложенных на основе результатов обработки экспериментальных данных с использованием модели пяти типов обмена.

Двухступенчатый механизм активации метана представляет собой две последовательные элементарные стадии (1) – (2). На первой стадии (1) происходит диссоциативная адсорбция метана на поверхности протонпроводящего оксида с образованием CH₃ частицы, а на второй стадии (2) происходит инкорпорирование водорода из CH₃ частицы в структуру оксида. При использовании данного механизма учитывается наличие только одной кинетически различимой адсорбционной формы метана.



где X любой изотоп водорода; $(CX_2 D)_a / (CX_2 H)_a$ адсорбционные формы метана; OD_s / OH_s инкорпорированный водород оксида.

Второй предложенный механизм: двухступенчатый механизм с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования водорода. В рамках данного механизма учитывается образование четырех кинетически



неэквивалентных адсорбционных форм, участвующих в процессе обмена с твердым телом: CH_3 , CH_2 , CH , H . Математически механизм выражается набором элементарных стадий (1) – (2), где помимо адсорбционной формы $(\text{CX}_2\text{D})_a/(\text{CX}_2\text{H})_a$ в обмене участвуют формы $(\text{CXD})_a/(\text{CXH})_a$, $(\text{CD})_a/(\text{CH})_a$, $(\text{D})_a/(\text{H})_a$. Набор элементарных стадий (1) – (2), характеризуется одной скоростью r_a , но различными скоростями инкорпорирования (r_{i1} , r_{i2} , r_{i3} , r_{i4}) связанными с различной устойчивостью адсорбционных форм.

Обработка экспериментальных данных показала, что оба предложенных механизма описывают экспериментальные данные с высоким значением фактора корреляции R^2 (см. Рисунок) однако наилучшая сходимость была получена для двухступенчатого механизма с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования водорода.

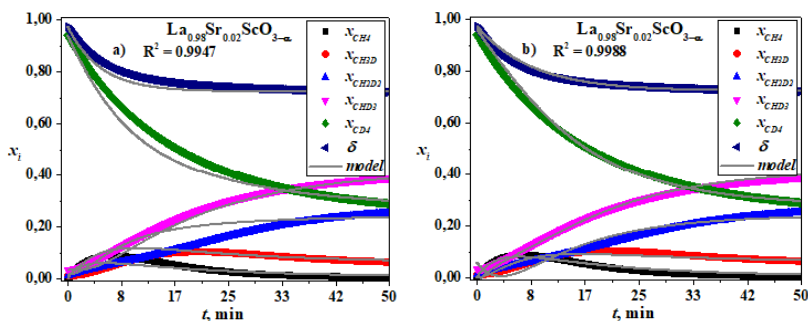


Рисунок. Результаты обработки экспериментальных данных, полученных для образца $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{ScO}_{3-\alpha}$ при температуре 973 К, в рамках а) двухступенчатого механизма активации метана; б) двухступенчатого механизма активации метана с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования.

Результаты расчета скоростей диссоциативной адсорбции и инкорпорирования в рамках двухступенчатого механизма показали, что во всём исследованном интервале температур и составов лимитирующей стадией процесса является инкорпорирование водорода в структуру оксида (2).

Обработка экспериментальных данных в рамках двухступенчатого механизма с четырьмя параллельными стадиями инкорпорирования, показала, что наибольший вклад в процесс активации метана вносит адсорбционная форма CH_3 и H , однако с увеличением температуры и степени допирования стронцием увеличивается вклад форм CH_2 и CH .

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ № 16-13-00053 с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» и УНУ «Изотопный обмен» ИВТЭ УрО РАН.



Список литературы

1. Ananyev M.V., Zakharov D.M. // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 10. P. 3561-3571.

УДК 541.1

**ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА КИНЕТИКУ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ
С КОБАЛЬТИТОМ ЛАНТАНА-СТРОНЦИЯ**

Н.М. Поротникова^{1*}, А.В. Ходимчук¹, С.В. Наумов², М.И. Власов¹,
М.В. Ананьев¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: porotnikova@ihte.uran.ru

Исследование физико-химических свойств поликристаллических материалов приводит к проблеме разделения свойств, относящихся к объему зерен и к границам между ними. Можно констатировать факт сложного диффузионного транспорта в смешанно-проводящих кислородных проводниках, оказывающего влияние на общую характеристику массопереноса в материале. Определение сложного механизма диффузии кислорода в смешанно-проводящих кислородных проводниках является недостаточно изученной областью науки в настоящее время. Решение данной задачи позволит создать рекомендации для анализа и разделения коэффициентов диффузии кислорода в указанных материалах.

В работе проведены исследования по изучению кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с монокристаллическим кобальтитом лантана-стронция – $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_{3-\delta}$.

Синтез исходного порошка кобальтита лантана-стронция выполнен методом твердофазного синтеза с использованием в качестве исходных компонентов La_2O_3 , Co_3O_4 и SrCO_3 . Фазовый состав аттестован методом рентгенофазового анализа, по результатам которого рентгенограмма $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_{3-\delta}$ была проиндексирована в рамках перовскитоподобной структуры с ромбоздрическими искажениями: пространственная группа $R\text{-}3c$, $a=b=c=5.4038(4)$ Å. Монокристалл выращен методом бестигельной зонной плавки с радиационным (световым) нагревом на установке УРН-2-3П из плотноспеченной заготовки в виде бруска, сформированной из исходного порошка.

Кинетика процесса восстановления кислорода изучена на монокристаллическом образце, ориентированном вдоль оси [100]. Из экспериментальных данных по изотопному обмену кислорода с уравнивающимся