

#### Список литературы

1. Osinkin D.A., Khodimchuk A.V., Porotnikova N.M., Bogdanovich N.M., Fetisov A.V., Ananyev M.V. // Energies. 2020. V. 13(1). P 250(1-10).

УДК 544.723+544.47+544.034

## ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub>

А.В. Ходимчук<sup>\*</sup>, Д.М. Захаров, Н.А. Шевырев, М.В. Ананьев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: annakhodimcuk@gmail.com

В настоящее время в условиях постоянно нарастающего дефицита топлива и ухудшающейся экологической обстановки применение энергетических установок на основе топливных элементов является одним из действенных путей снижения энергетической и экологической напряженности. Привлекательность использования твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) обусловлена высокой эффективностью прямого преобразования химической энергии топлива в электричество. Работа этих электрохимических устройств напрямую зависит от взаимодействия материала электролита с кислородом газовой фазы. Исследование кинетики взаимодействия оксидов с газообразным кислородом позволяет получить важную информацию о скоростьопределяющих стадиях и механизме протекающих процессов обмена кислорода.

Иттрий-стабилизированный диоксид циркония (YSZ) является перспективным материалом для использования его в качестве электролита электрохимических устройств. Кинетика обмена кислорода с YSZ была подробно изучена в сухих атмосферах методами изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопной смеси и с уравновешиванием изотопного состава газовой фазы [1–2]. Обнаружено, что для керамики YSZ в исследованном диапазоне температур наблюдается конкуренция двух стадий: диссоциативная адсорбция и инкорпорирование кислорода. Недавние исследования показали, что оксидный материал YSZ является не только чистым кислород-ионным проводником в широком диапазоне условий – он также проявляет протонную проводимость на своей поверхности при температурах, близких к температуре окружающей среды. Авторы работы [3] обсуждают наличие во влажных атмосферах двух возможных транспортных механизмов



для керамики YSZ. Однако, на данный момент, в литературе мало исследований по влиянию присутствия водяного пара на кинетику и механизм обмена кислорода для оксидов на основе диоксида циркония. Целью настоящей работы является исследование влияния паров воды на механизм и кинетику взаимодействия кислорода газовой фазы с наноразмерным порошком Zr<sub>0.84</sub>Y<sub>0.16</sub>O<sub>1.92</sub>.

Синтез оксида  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  был осуществлен компанией ООО «ТСП» (Горный Щит, Россия). Определение фазового состава порошка проводили на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V (Япония) в Си<sub>Ка</sub>-излучении в интервале углов 25 °< 20 <85 ° при комнатной температуре на воздухе. Согласно данным рентгенофазового анализа, исследуемый порошок является однофазным и имеет кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой *Fm*-3*m*. Удельную поверхность порошка YSZ определяли на приборе СОРБИ N4.1 (Россия) методом низкотемпературной адсорбции газа. Удельная площадь поверхности порошка составила 41.5±0.3 м<sup>2</sup>/г. Распределение частиц и размеров пор в образце анализировали с помощью лазерного анализатора Malvern Mastersizer 2000 (Великобритания). Средний размер частиц порошка оксида составил 19.807 мкм. Показано, что образец YSZ с высокой удельной поверхностью является мезопористым.

Исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с наноразмерным порошком  $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$  проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси во влажной и сухой атмосфере. Эксперименты по изотопному обмену кислорода проводились в диапазоне температур 300–900 °C в токе смеси кислорода и газа-носителя при парциальных давлениях кислорода 5–19 % в сухой и увлажненной атмосфере. Увлажнение газового потока выполняли путем непрерывного пропускания газовой смеси через кварцевый барботер, заполненный бидистиллированной водой. По данным, полученным методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогащенной смеси, на основе уравнений из теории Музыкантова для экспоненциального приближения [4] производится расчет скорости межфазного обмена кислорода и скоростей трех типов обмена.

Зависимость изменения состава газовой фазы от времени эксперимента, полученная при помощи масс-спектрометра (МС), представлена на Рис. 1. Для оценки концентраций молекул кислорода (<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O<sup>16</sup>O, <sup>18</sup>O<sup>18</sup>O) с различными массовыми числами была рассчитана интегральная площадь под кривыми (см. Рис. 2).







Рисунок 1. Экспериментальная зависимость сигнала MC от времени в сухой атмосфере при T = 600 °C (зависимость связана с различной концентрацией молекул в газе).

Рисунок 2. Временная зависимость концентрации молекулы с массовым числом 28; пример обработки исходных данных: расчет интегральной площади под кривой.

Сравнение температурных зависимостей доли изотопа кислорода <sup>18</sup>О и концентраций молекул кислорода <sup>16</sup>О<sub>2</sub>, <sup>16</sup>О<sup>18</sup>О и <sup>18</sup>О<sub>2</sub> в газовой фазе для экспериментов в сухой и влажной атмосфере при парциальном давлении кислорода  $pO_2 = 19$  %, представлено на рис. 3.



Рисунок 3. Температурные зависимости доли изотопа кислорода <sup>18</sup>О и концентраций молекул кислорода <sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O и <sup>18</sup>O<sub>2</sub> в газовой фазе для экспериментов в сухой и влажной атмосфере при  $pO_2 = 19$  %; для эксперимента во влажной атмосфере  $pH_2O = 3$  %.



Рисунок 4. Температурные зависимости скорости межфазного обмена кислорода для экспериментов в сухой и влажной атмосфере; для эксперимента во влажной атмосфере *p*H<sub>2</sub>O = 3 %.

Анализ температурных зависимостей доли изотопа кислорода <sup>18</sup>О в газовой фазе показал, что процесс изотопного обмена кислорода начинается при T = 550 °C, однако для зависимостей, полученных в сухой среде (рис. 3, закрытые точки) и влажной среде (рис. 3, открытые точки)



наблюдается гистерезисное поведение, связанное с замедлением процесса изотопного обмена кислорода в случае образца, измеренного во влажной атмосфере. Обнаруженный факт свидетельствует о негативном влиянии паров воды на активность образца по отношению к реакциям обмена кислорода. Полученные данные подтверждаются кинетическими температурными зависимостями скорости межфазного обмена кислорода (см. рис. 4.) Показано, что для экспериментов во влажной атмосфере величины скорости межфазного обмена кислорода ( $r_{\rm H}$ ) значительно ниже по сравнению с данными, полученными для сухих атмосфер.

Обработка экспериментальных данных в рамках модели трех типов обмена кислорода [5] показала наличие двух кинетически неэквивалентных участков на температурной зависимости скоростей трех типов обмена. Рассчитанные значения вкладов трех типов обмена представлены в таблице 1.

татов	эксперимента	, выполненного	во	влажной	И	сухой	атмосфере	при
$pO_2 =$	19 %.							
		Сухой газ-носи	тел	ь		Увлаж	кненный	

Таблица 1. Значения вкладов трех типов обмена кислорода для резуль-

	Сухой газ-носитель		Увлажненный			
			газ-носитель			
Температурный	550-700	700–900	550-650	700–900		
интервал, °С						
Xo	0.64	0.60	0.90	0.61		
χ1	0.30	0.35	0.02	0.34		
χ2	0.06	0.05	0.08	0.05		

Установлено, что для данных, полученных в токе сухого газаносителя, вклады трех типов обмена для двух температурных интервалов в пределах ошибки эксперимента совпадают. Тогда как для результатов, полученных в токе увлажненного газа-носителя, наблюдается существенное различие между значениями вкладов трех типов обмена. Сопоставление результатов, полученных в сухой и увлажненной атмосфере, показывает, что при высоких температурах значения вкладов совпадают, т. е. влияние паров воды на механизм обмена кислорода в интервале температур 700–900 °С отсутствует. В низкотемпературном диапазоне наблюдается существенное увеличение вклада первого типа обмена ( $\chi_0$ ) по сравнению с результатами, полученными в сухой атмосфере. Происходит снижение вклада гетерообмена с поверхностью образца и увеличение влияния поверхностного адсорбционного слоя, что подтверждает негативное влияние присутствия паров воды на актив-



ность образца по отношению к реакциям обмена кислорода с поверхностью.

#### Благодарности

Исследование выполнено на оборудовании центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Измерения проведены с использованием Уникальной научной установки «Изотопный обмен» Центра коллективного пользования «Состав вещества».

#### Список литературы

1. *Ананьев М.В.* Изотопный обмен газообразных кислорода и водорода с оксидными электрохимическими материалами: дис. ... д-ра хим. наук. Екатеринбург. 2016.

2. Bouwmeester H. J. M., Song C., Zhu J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 9640–9643.

3. Østby Stub S., Vøllestad E., Norby T. // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. P. 12817–12825.

4. Boreskov G. K., Muzykantov V. S. // Annals New York Academy of Sciences. 1973. V. 213. P. 137–60.

5. *Музыкантов В.С., Панов Г.И., Боресков Г.К.* // Кинетика и Катализ. 1973. Т. 14. В. 5. С. 948–955.

### УДК 544.723+544.47+544.034

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МЕЖФАЗНОГО ОБМЕНА КИСЛОРОДА С ОКСИДАМИ $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}(n = 1, 2 \text{ M } 3)$

A.B. Ходимчук<sup>\*1</sup>, Д.М. Захаров<sup>1</sup>, А.J. Majewski<sup>2</sup>, М.В. Ананьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>2</sup>University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK \*e-mail: annakhodimcuk@gmail.com

В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной проводимостью, такие как никелитылантана со структурой Раддлесдена-Поппера и общей формулой La<sub>n+1</sub>Ni<sub>n</sub>O<sub>3n+1</sub>. Упомянутые сложные оксиды перспективныдля использования в качестве катодных материалов высокотемпературных топливныхэлементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислородаразличного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран сселективной проницаемостью по кислороду.