

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 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2$ и 3)

А.В. Ходимчук^{*1}, Д.М. Захаров¹, А.Ж. Majewski², М.В. Ананьев¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

²University of Birmingham, Edgbaston, Birmingham, UK

*e-mail: annakhodimcuk@gmail.com

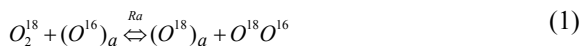
В настоящее время объектом пристального внимания исследователей являются оксидные материалы с высокой смешанной проводимостью, такие как никелиты лантана со структурой Раддлсдена-Поппера и общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. Упомянутые сложные оксиды перспективны для использования в качестве катодных материалов высокотемпературных топливных элементов, материалов кислородных насосов, датчиков концентрации кислорода различного назначения, а также в качестве электрокаталитически активных мембран с селективной проницаемостью по кислороду.



В литературе подробно изучен никелит лантана первого порядка— $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, который привлекк себе большое внимание научногообщества из-за высокой электронной и кислород-ионной проводимости, высоких значений коэффициента диффузии кислорода и электропроводности, а также высокойкаталитической активности с точки зрения процесса восстановления кислорода.Однако, работ по изучению каталитической активности никелитов лантана высшего порядкав литературных источниках практически нет.Каталитическая активность в реакции восстановления кислорода обусловленакинетикой обмена с кислородом газовой фазы. Использование метода изотопногообмена позволяет исследовать кинетику и механизм взаимодействия оксидов с газообразнымкислородом. В связи с чем целью настоящего исследования является изучение механизма и кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с никелитами лантана высшего порядка с общей формулой $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, где $n = 2$ и 3 .

Исследование кинетики и механизма взаимодействия кислорода газовой фазы с порошками никелитов лантана $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ проводили методом изотопного обмена кислорода с импульсной подачей изотопнообогатщенной смеси. Эксперименты по изотопному обмену кислорода проводились в диапазоне температур 300–650 С в токе смеси $^{16}\text{O}_2/\text{He}$ при парциальном давлении кислорода 19 %.

Экспериментальные данные обрабатывали по модели двухступенчатого механизма обмена кислорода, которую предложил Боумистер с соавторами в работе [1]. В рамках настоящей модели механизм межфазного обмена кислорода состоит из двух последовательных элементарных стадий (1)–(2). На первой стадии обмена происходит диссоциативная адсорбция кислорода с образованием хемосорбированных атомов на поверхности оксида (1). На второй стадии обмена происходит инкорпорирование атомов кислорода в решетку оксида из адсорбционного слоя (2).



Температурные зависимости доли изотопа кислорода $^{18}\text{O}(\alpha)$ и концентраций молекул кислорода $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ в газовой фазе для образцов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ представлены на Рис. 1.

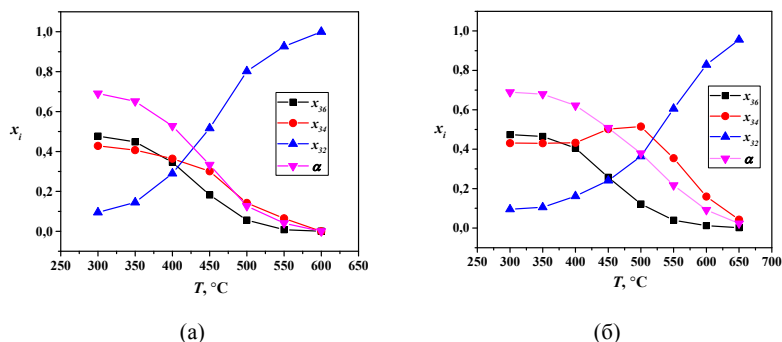
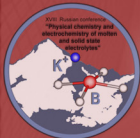
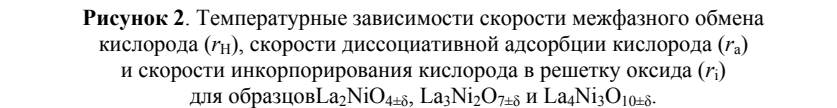


Рисунок 1. Температурные зависимости доли изотопа кислорода ^{18}O и концентраций молекул кислорода $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$ в газовой фазе для образцов а) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и б) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$.

Из экспериментальных зависимостей видно, что образцы никелитов лантана высшего порядка проявляют активность по отношению к реакциям межфазного обмена кислорода даже при достаточно низкой температуре ($T = 400^\circ\text{C}$). При достижении температурного интервала $600\text{--}650^\circ\text{C}$ значение доли изотопа кислорода ^{18}O в газовой фазе стремится к нулю. Данное поведение доли изотопа кислорода ^{18}O указывает на то, что в среднетемпературной области образцы никелитов лантана обладают высокой активностью по отношению к реакции инкорпорирования кислорода. При сравнении значений доли изотопа кислорода ^{18}O (α) в газовой фазе для образцов $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ обнаружено, что наблюдается снижение активности оксидов по отношению к реакциям обмена кислорода в ряду $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ с увеличением n .

На Рисунке 2 представлены зависимости скорости межфазного обмена кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i) в координатах Аррениуса для ряда никелитов лантана: $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$.

Сравнение поведения температурных зависимостей скорости межфазного обмена кислорода (r_H), скорости диссоциативной адсорбции кислорода (r_a) и скорости инкорпорирования кислорода в решетку оксида (r_i) для исследованных образцов показывает, что при переходе от оксида $\text{La}_2\text{NiO}_{4\pm\delta}$ к оксидам $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7\pm\delta}$ и $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10\pm\delta}$ наблюдается смена скоростью определяющей стадии обмена кислорода: стадия диссоциативной адсорбции кислорода сменяется на стадию инкорпорирования кислорода в решетку оксида. Обнаружено снижение скорости инкорпорирования кислорода в ряду никелитов лантана $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ с увеличением n . Тогда как повышение скорости диссоциативной адсорбции кис-



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

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