

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ $\text{BaCe}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-x/2}$ (Re=Y, Nd, Sm, Gd)

И.В. Хромушин^{1*}, Т.И. Аксенова¹, А.В. Кузьмин²

¹Институт ядерной физики, Министерство Энергетики Республики Казахстан, Алматы

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: khromushin@mail.ru

В данной работе представлены результаты исследований протонпроводящих оксидных материалов $\text{BaCe}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Re = Nd, Sm, Y и Gd), ($x = 0.07, 0.1$ и 0.15) методами термодесорбции, дифференциального термического анализа и термогравиметрии. Однофазные керамические образцы в виде дисков толщиной ~ 1 мм предварительно отжигали на воздухе при температуре 650°C в течение 7 часов.

Исследования процессов термодесорбции газов из церата бария, допированного Nd, Sm и Gd ($x = 0.1$), были проведены на установке газовыделения, подробно описанной в [1]. Условия проведения экспериментов по термодесорбции следующие: вакуум в камере не хуже 10^{-8} мм рт. ст., скорость нагрева образцов $42^\circ\text{C}/\text{мин}$. В ходе эксперимента регистрировали выход молекул кислорода и воды.

Термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА) был выполнен на термоанализаторе EXSTAR TG/DTA 6300, Япония в диапазоне температур от 20 до 1200°C со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$. В качестве продувочного газа использовался азот высокой частоты, полученный посредством газификации жидкого азота.

На рисунке 1 представлены спектры выделения молекулярного кислорода из образцов церата бария, допированного Nd, Sm и Gd ($x = 0.1$).

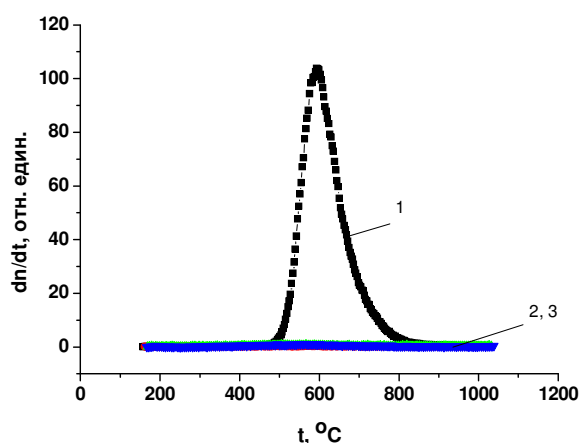


Рисунок 1. Выход молекулярного кислорода из образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, отожженных на воздухе (влажность $\sim 40\%$) при температуре 650°C . Здесь M: 1 – Nd; 2 – Sm; 3 – Gd.

Из рисунка видно, что O_2 выделяется только из образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, но не выделяется из образцов $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Оказалось, что количество молекулярного кислорода, выделяющегося из образцов $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$, зависит от степени допирования и увеличивается с ростом концентрации допанта x , причем эта зависимость имеет квадратичный характер. Следует отметить, что выхода кислорода из $\text{BaCe}_{1-x}(\text{Gd}, \text{Sm})_x\text{O}_{3-\delta}$ не наблюдалось для x в диапазоне от 0.0 до 0.15.

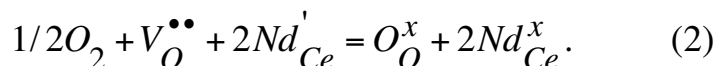
Приведенные выше результаты могут быть объяснены смешанной валентностью неодима Nd(III)-Nd(IV) в церате бария, которая изменяется с парциальным давлением и температурой, как в [2].

Действительно, в случае смешанной валентности неодима в церате

$$[\text{Nd}'_{\text{Ce}}] + [\text{Nd}^x_{\text{Ce}}] = x, \quad (1)$$

где x – степень катионного допирования неодимом. Отсюда следует, что при одних и тех же степенях допирования x концентрация трехвалентного неодима в церате $[\text{Nd}'_{\text{Ce}}] = x - [\text{Nd}^x_{\text{Ce}}]$ будет меньше, чем в церате, допированном элементом M(III) таким, как самарий и гадолиний, где $[\text{M}'_{\text{Ce}}] = x$. В соответствии с выражением (1), в случае допирования неодимом концентрация кислородных вакансий в оксиде также должна быть ниже.

При отжиге церата на воздухе процесс обмена кислородом между допированным неодимом цератом бария и газовой фазой может быть описан следующим уравнением



Если после отжига церат бария, допированный неодимом, охладить до комнатной температуры, а затем нагревать с постоянной скоростью при низком парциальном давлении кислорода, например, в вакууме, как в экспериментах по термодесорбции, то в соответствии с принципом Ле Шателье реакция (2) сместится влево. В результате такой реакции должен появиться кислород, что и наблюдается в виде выхода кислорода из $\text{BaCe}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{3-\delta}$ в экспериментах по термодесорбции (рисунок 1). Кроме того, в качестве продуктов обратной реакции в соответствии с (2) образуется кислородная вакансия, а ион неодима восстанавливается до Nd^{3+} .

При одинаковой степени допирования в процессе отжига на воздухе в условиях невысокой влажности равновесная концентрация протонов в церате бария, допированном неодимом, также должна быть ниже, чем в церате, допированном катионами с постоянной валентностью 3, поскольку в первом случае концентрация кислородных вакансий ниже. В этом случае количество воды, выделяющейся в экспериментах по термодесорбции из церата бария, допированного неодимом, должно быть меньше, чем количество воды, выделяющееся из церата, допированного катионом с постоянной валентностью 3.

Как видно из рисунка 2, количество воды, выходящей из $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, действительно меньше, чем из $\text{BaCe}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, что также согласуется с выводом о смешанной валентности неодима в $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

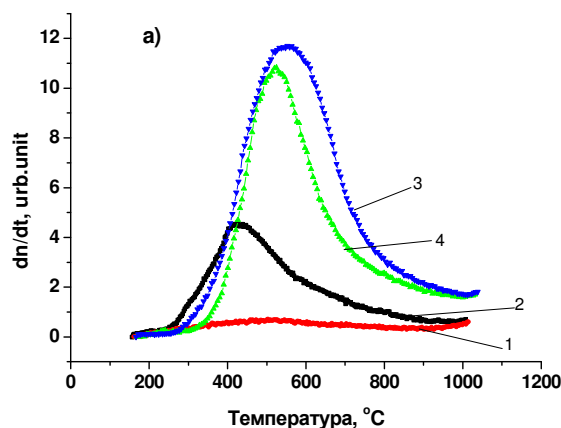


Рисунок 2. Выход молекул воды из $\text{BaCe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ после отжига на воздухе (влажность ~40%) при температуре 650°C (M: 1– недопированный BaCeO_3 ; 2– Nd; 3 – Sm; 4 – Gd).

На рисунке 3 приведены данные ДТГ недопированных и допированных (15%) церата бария.

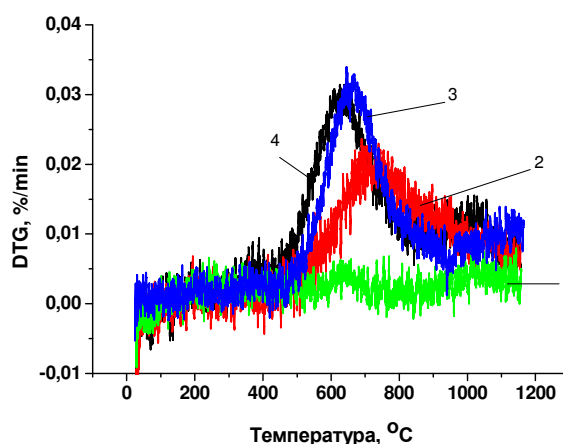


Рисунок 3. ДТГ образцов $\text{BaCe}_{0.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$: 1 – без допанта; (M: 2 – Nd; 3 – Y; 4 – Gd).

Как видно из рисунка, потеря массы образца церата бария, допированного неодимом, меньше чем потеря массы образцов, допированных Y и Gd, причем различие в потерях массы образцов оказалось выше ожидаемого. Это невозможно объяснить только различием молекулярного веса воды и атомного веса кислорода, который наряду с водой выходит из образцов, допированных Nd. Причины такой большой разницы пока непонятны. Такую же потерю массы, как на образцах, допированных неодимом (15%), можно было бы наблюдать на образцах цератов бария, допированных катионом со стабильной валентностью 3, в случае если бы степень катионного допирования была близкой к 12%.

Дифференциальный термический анализ показал, что в диапазоне температур $200 - 1000^\circ\text{C}$ наблюдаются три фазовых перехода при температурах

около 270, 392 и 950°C (рисунок 4). Следует отметить, что на недопированных цератах бария фазовые переходы проявляются более четко, чем на допированных. Согласно литературным данным [3,4], переходы, обнаруженные при температурах 270, 392°C обусловлены последовательными превращениями орторомбической решетки $Pnmc$ в $Incn$ (~270°C), а затем в ромбоэдрическую $F\bar{3}2/n$ (392°C).

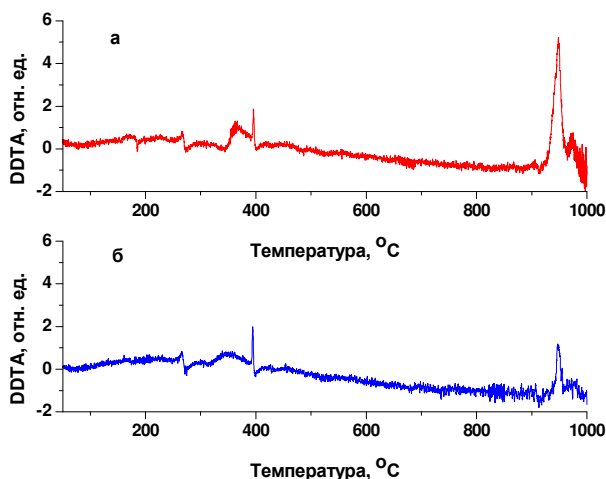


Рисунок 4. ДДТА образцов $BaCeO_3$: а – неотожженный; б – после отжига на воздухе при 650°C.

Переход при температуре 950°C, согласно [3,4], обусловлен превращением ромбоэдрической фазы в кубическую со структурой $Pm\bar{3}m$. Ранее нами было показано, что данный переход сопровождался десорбцией незначительного количества молекулярного кислорода [1]. Предполагалось, что кубическая структура способствовала более высокой подвижности кислорода по сравнению со структурами с низкой симметрией, что и обуславливало выход кислорода. Следует отметить, что при повторных измерениях на тех же образцах фазовый переход при температуре 950°C, в отличие от двух низкотемпературных переходов, не проявлялся.

Работа выполнена при поддержке МОН Республики Казахстан (проект 0378/ГФ4).

Список литературы

1. Aksenova T.I, Khromushin I.V, Zhotabaev Zh.R., Bukenov K.D., Berdauletov A.K, Medvedeva Z.V. // Solid State Ionics. 2003. V. 162–163. P. 31–36.
 2. Oishi M., Yashiro K., Sato K., Mizusaki J., Kitamura N., Amezawa K., Kawada T., Uchimoto Y. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 529–535.
 3. Knight K.S. // Solid State Ionics. 2001. V. 145. P. 275–294.
- Кузьмин А.В., Горелов В.П., Ваганов Е.Г., Корзун И.В., Казанцев В.А., Аксенова Т.И., Хромушин И.В. // Электрохимия. 2005. Т. 41, №5. С. 620–626.