

**КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ С $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$**

© В. А. Ерёмин, М. В. Ананьев, Э. Х. Курумчин*, Г. Дж. М. Боумистер**, 2013

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, Россия, v-eremin@list.ru

**Университет г. Твенте, Нидерланды

Кобальтито-ферриты бария—стронция, являются перспективными материалами для катодов твердооксидных электрохимических устройств. Изучение кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ способствует пониманию механизмов этого процесса и открывает возможность сознательного влияния на его скорость. Целью работы было исследование кинетики взаимодействия кислорода газовой фазы с $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ методами релаксации давления (450–750 °С) и изотопного обмена с анализом газовой фазы (550–800 °С) при давлениях кислорода 1–10 Торр.

Рентгенофазовый анализ оксида $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ в $CuK\alpha$ -излучении при комнатной температуре на воздухе (дифрактометр Rigaku D/MAX-2200U/PC, Rigaku, Япония) показал отсутствие примесных фаз в образце, рис. 1. Согласно результатам рентгенофлуоресцентного спектрального анализа, катионный состав образца соответствует номинальному (последовательный волнодисперсионный спектрометр XRF-1800, Shimadzu, Япония). С помощью метода растровой электронной микроскопии (микроскоп JSM 5900LV, Jeol, Япония) в режиме обратно рассеянных электронов не удалось обнаружить наличие участков на поперечном сечении исследуемого образца, отличных по химическому составу от номинального, рис. 2.

В результате обработки экспериментов рассчитаны скорость прихода оксида в равновесие с кислородом газовой фазы (R_E), скорость межфазного обмена кислорода (R_H), коэффициент диффузии кислорода и вклады трех типов обмена кислорода. Определены значения эффективных энергий активации обмена.

Показано, что процесс обмена кислорода газовой фазы с $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ протекает преимущественно по первому и третьему типу. Зависимости скорости прихода в равновесие, межфазного обмена и общей скорости обмена (K) от давления кислорода имеют степенной вид. Порядок зависимости скорости прихода в равновесие составил $\frac{1}{2}$, что соответствует порядку зависимости общей скорости обмена кислорода от давления. Для скорости межфазного обмена порядок близок к единице и определяется скоростью обмена кислорода по третьему типу (K_3), т. е. с участием двух атомов кислорода поверхности оксида, рис. 3.

В работе обсуждается механизм обмена кислорода в условиях эксперимента по релаксации давления и изотопного обмена с анализом газовой фазы. Значения скорости межфазного обмена кислорода, полученные для

$Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$, превышают значения скорости межфазного обмена кислорода для всех ранее изученных нами оксидов, как показано на рис. 4.

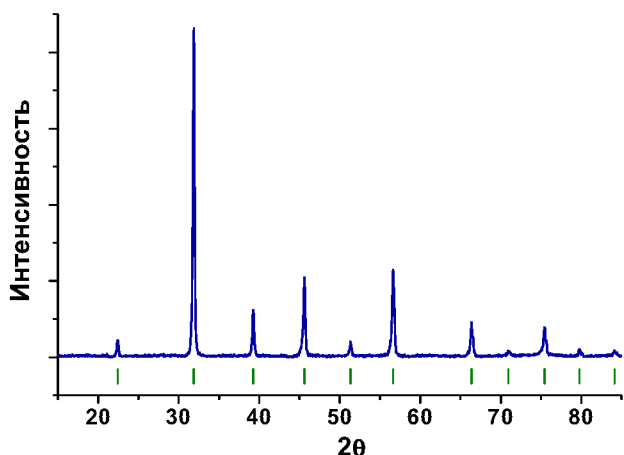


Рис. 1. Рентгенограмма исследуемого образца оксида $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

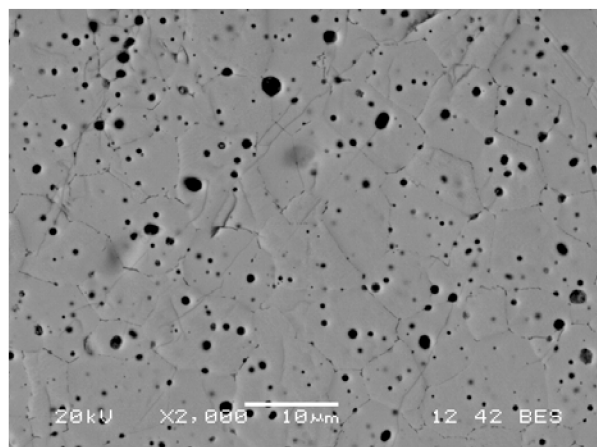


Рис. 2. Микрофотография поверхности сечения исследуемого образца оксида $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

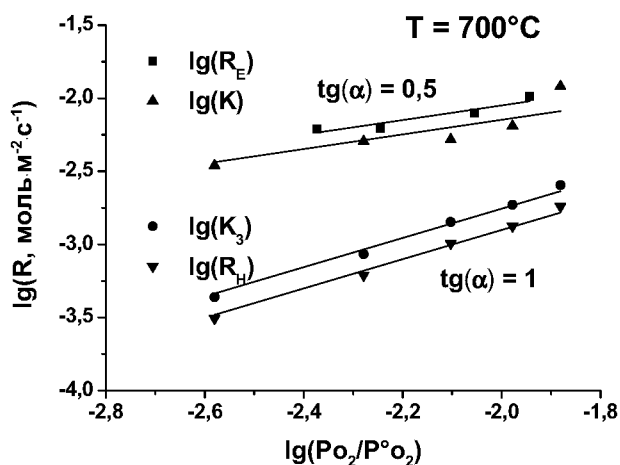


Рис. 3. Зависимость R_E , K , K_3 и R_H от давления кислорода для оксида $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

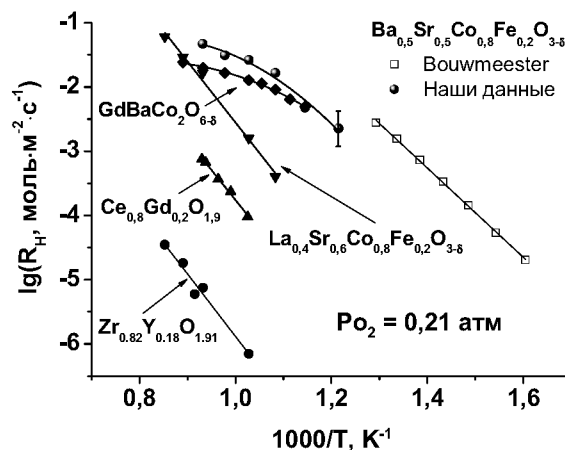


Рис. 4. Зависимость скорости межфазного обмена кислорода от температуры для различных оксидов

Авторы выражают благодарность Плаксину С.В. за выполнение дифрактометрических измерений и Панкратову А.А за съемку микрофотографий.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 13-03-00519 А и ФЦП № 2012-1.5-14-000-2019-002, соглашение № 8888.