

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ IN SITU ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ДИФФУЗИИ КИСЛОРОДА В ОКСИДАХ С КИСЛОРОДНОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ**

З.С. Винокуров^{1,2}, Н.Ф.Еремеев^{1,2}

Научный руководитель: д.ф.-м.н. А.Н. Шмаков

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

E-mail: vinzux@mail.ru

**USE OF IN SITU XRD FOR STUDYING OF OXYGEN DIFFUSION
IN OXYGEN CONDUCTING OXIDES**

Z.S. Vinokurov^{1,2}, N.F. Eremeev^{1,2}

Scientific Supervisor: Dr. A.N. Shmakov

¹ Borekov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

² Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090

E-mail: vinzux@mail.ru

***Abstract.** The present work is devoted to the research of structural changes in oxygen conducting materials caused by the oxygen loss in the oxygen-deficient atmosphere. The in situ XRD study was performed using instrumentation of Beamline 6 at the synchrotron radiation facility of the VEPP-3 storage ring (Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center, Novosibirsk, Russia).*

Введение. Оксиды с высокой кислородной проводимостью являются основой твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), которые, в свою очередь, являются активно развивающейся технологией на сегодняшний день [1]. Их привлекательность обусловлена высокой эффективностью конверсии углеводородных топлив и более высокой экологичностью в сравнении с традиционными источниками энергии на основе углеводородов. В последние годы фокус развития ТОТЭ был направлен на смещение рабочей температуры из области высоких температур 900-1100°C в среднетемпературную область 500-800°C для уменьшения стоимости и увеличения износоустойчивости [2]. Таким образом, в последнее время ведется активный поиск новых эффективных материалов для использования в среднетемпературных ТОТЭ и в первую очередь при синтезе нового материала нас интересуют характеристики кислородной подвижности. В данной работе для исследования процессов диффузии кислорода в сложных оксидах использовался оригинальный метод релаксации объема элементарной ячейки [3]. Метод входит в группу релаксационных методов (методы релаксации массы [4] и проводимости [5]) и использует аналогичные модели и подходы для расчета коэффициентов химической диффузии D_{chem} и константы поверхностного обмена k_{chem} .

Материалы и методы исследования. Нанокристаллические оксиды $P_{1-z}Ni_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ (PNC; $x = 0...0,6$; $z = 0, 0,2$), $Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-\delta}$ (YDC) и $Ce_{0,65}Pr_{0,25}Y_{0,1}O_{2-\delta}$ (YPDC) были синтезированы методом полимеризованных сложноэфирных предшественников (метод Пекини) [6] с последующим отжигом при

700 – 1300 °С на воздухе в течение 2ч. Наноккомпозиты $\text{PN}_{1-x}\text{C-YDC}$ приготавливались ультразвуковым диспергированием смеси порошков перовскита и флюорита в равных соотношениях в пропанол-2 с добавкой 1% поливинилбутираля с использованием T25 (ULTRA-TURRAX IKA, Germany) и последующим отжигом на воздухе при соответствующей температуре.

Эксперименты по *in situ* рентгеновской дифракции проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия II», входящей в состав ЦКП «Сибирский Центр Синхротронного и Терагерцового Излучения» (ФГБУН Институт ядерной физики СО РАН, Новосибирск). Образцы загружались в высокотемпературную рентгеновскую камеру-реактор XRK 900 (производства Anton Paar). Далее с помощью автоматизированной системы напуска газов в камеру-реактор подавали газовую смесь необходимого состава, нагревали до определенной температуры, после чего смесь менялась и с помощью позиционно чувствительного беспараллаксного детектора ОД-3М (производства ИЯФ СО РАН, [7]) регистрировались дифрактограммы образца. Контроль состава газа производился с помощью масс-спектрометра UGA-100 (Stanford Research Systems, USA). Кроме того, для аттестации образцов привлекались методы электронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионным анализом EDX, метод релаксации массы, а также метод изотопного обмена с $^{18}\text{O}_2$ и C^{18}O_2 .

Результаты. Данные по *in situ* рентгеновской дифракции для наноккомпозитов $\text{PN}_{1-x}\text{C-YDC}$ показали наличие двух фаз флюорита с различным поведением в кислород-дефицитной среде. Как видно из рисунка 1,а параметр фазы YDC-1 практически не меняется после нагрева в атмосфере гелия, тогда как рефлекс фазы YDC-2 сместился в сторону меньших углов, что, как мы предположили, было связано с выходом кислорода из структуры второй фазы.

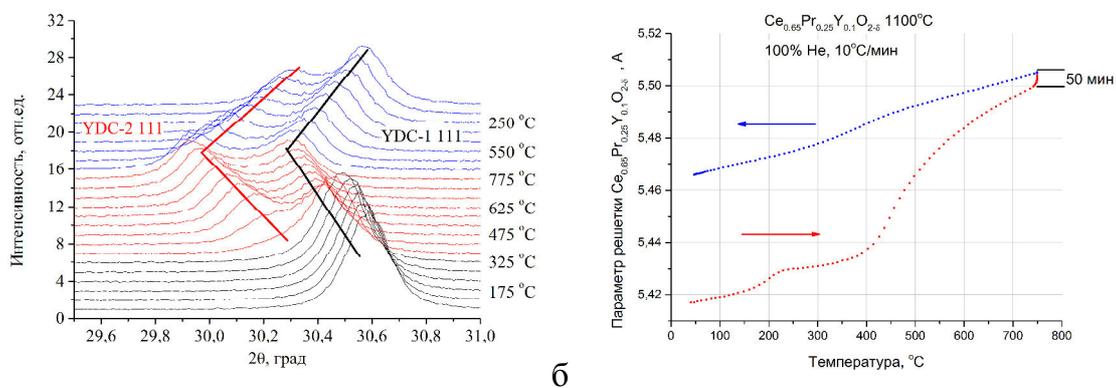


Рис. 1.а — Дифрактограммы $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}\text{-YDC}$ 930°С в области расположения рефлексов 111 фаз флюорита при нагреве и последующем охлаждении в атмосфере 100%He. Длина волны 1.6475 Å. б — Изменение параметра элементарной ячейки для YPDC при нагреве/охлаждении в гелии.

Данные рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии показали наличие в наноккомпозитах $\text{PN}_{1-x}\text{C-YDC}$ доменов флюорита с высоким содержанием празеодима. На основе этого было сделано предположение о том, что именно внедрение празеодима привело к высокой подвижности решеточного кислорода. Это предположение было подтверждено проведением аналогичного эксперимента для отдельных флюоритов YDC и YPDC, который показал вклад химического расширения решетки при нагреве в гелии для YPDC (рис.1,б) и отсутствие такового для YDC.

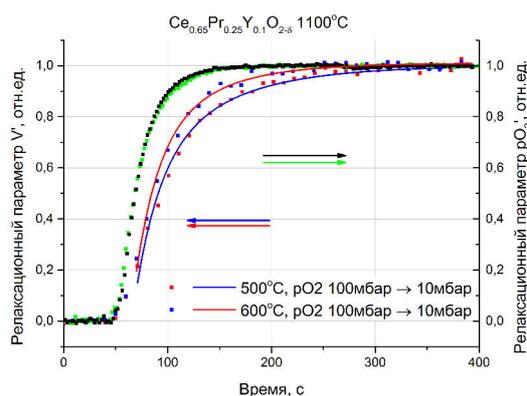


Рис. 2. Кривые релаксации приведенного объема элементарной ячейки образца полученные для $Ce_{0.65}Pr_{0.25}Y_{0.1}O_{2-\delta}$ при изменении парциального давления кислорода со 100 мбар до 10 мбар при заданной температуре. Сплошными линиями указаны расчетные кривые для определения коэффициентов подвижности кислорода.

Для образца YPDC были получены релаксационные кривые (рис. 2), и по ним были рассчитаны коэффициенты поверхностного обмена, которые составили $\log(k_{chem}/[cm\ s^{-1}]) = -5.3$ и -5.0 для $500^\circ C$ и $600^\circ C$, соответственно.

Заключение. Было показано, что кислородный транспорт в нанокompозите $PN_{1-x}C-YDC$ определяется прежде всего доменами флюорита, что также согласуется с предположением, что внедрение празеодима в домены флюорита формирует дополнительные кислородные вакансии и играет важную роль в процессе диффузии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Carter, D., Wing, J. The fuel cell industry review // Fuel Cell Today – 2013 – p. 1–46
2. Jacobson A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater. – 2010 – Vol. 22 – No. 3 – p. 660-674
3. Sadykov V., Okhlupin Yu. et al. In situ X-ray diffraction studies of $Pr_{2-x}NiO_{4+\delta}$ crystal structure relaxation caused by oxygen loss // Solid State Ionics – 2014 – Vol. 262 – p. 918–922.
4. Katsuki M., Wang Sh., et al. High temperature properties of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ oxygen nonstoichiometry and chemical diffusion constant // Solid State Ionics – 2003 – Vol. 156 – p. 453.
5. Okhlupin Yu.S., Anan'ev M.V. et al. The Effect of Phase Composition on the Transport Properties of Composites $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ // Russ. J. Electrochem. – 2011 – Vol. 47 – p. 663.
6. Sadykov V., Usoltsev V. et al. Functional Nanoceramics for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells and Oxygen Separation Membranes // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013 – Vol.33 – p 2241.
7. Aulchenko V.M., Evdokov O.V. et al. One-coordinate X-ray detector OD-3M // Nucl. Instrum. Methods. Res. A – 2009 – Vol. 603 – p. 76–79.