

05.3;12

Индукцированное водородом фазовое превращение в церате бария

© Ю.М. Байков, В.М. Егоров, Н.Ф. Картенко,
Б.А-Т. Мелех, Ю.П. Степанов, Ю.Н. Филин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 26 мая 1998 г.

Воздействие паров воды на номинально чистый перовскит BaCeO_3 при температуре 850 К приводит к внедрению водорода в решетку и образованию термически метастабильного состояния. Симметрия решетки при этом изменяется в результате орторомбического–псевдокубического перехода, происходящего при температуре существенно ниже известного, термически инициируемого, ромбоэдрическо-кубического перехода при 1173 К.

Исследуемый нами церат бария (BaCeO_3) имеет четыре модификации с температурами переходов 520–535, 600–670 и 1173 К [1–3]. Церат бария является одним из базовых соединений при синтезе высокотемпературных протонных проводников, водород в которых не является основной химической составляющей оксидов и поэтому обычно его внедрение производят путем контакта с парами воды. Эффективность этой процедуры зависит от наличия в решетке кислородных вакансий, продуцируемых путем акцепторного допирования (частичная замена церия на иттрий или редкие земли). По этой причине номинально чистый (далее “чистый”) BaCeO_3 не интересен с технологической точки зрения. Однако при физических и химических исследованиях обнаруживаются различия в структурных особенностях допированного и чистого BaCeO_3 и понимание взаимосвязи этих различий с ранее обнаруженным нами в [4] различием в поведении водорода в чистом BaCeO_3 и его допированных производных представляется интересным. Более того, последствия внедрения водорода для структуры оксидов на основе церата бария нигде не рассматривались, в том числе и в наших ранних работах [1,4], где исследовали свойства чистого и допированного BaCeO_3 , синтезированного методом индукционного плавления.

В этом сообщении приведены впервые полученные основные результаты исследования последствий термохимической обработки па-

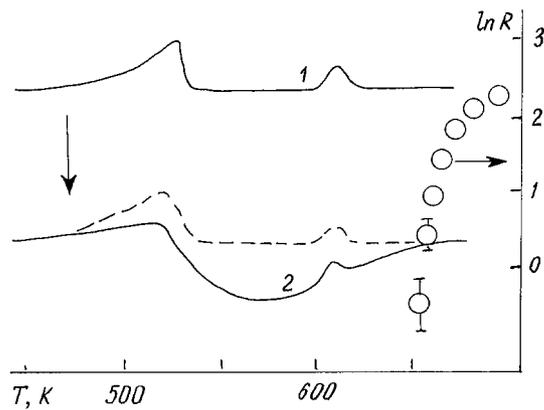


Рис. 1. Спектры ДСК BaCeO_3 : нормализованный (1), после обработки парами воды (2). Штриховая линия — второе сканирование. Точечная линия — скорость термодесорбции D_2 (R) в произвольных единицах.

рами воды, которые позволяют по-новому интерпретировать физико-химические процессы, происходящие в высокотемпературных протонных проводниках как в ходе их технологической эксплуатации, так и при проведении физических и химических исследований. Представленные результаты относятся к изменениям тепловых и структурных свойств в результате внедрения водорода, а также обнаруженной связи скорости термодесорбции (ТД) водорода с фазовым переходом в BaCeO_3 .

Полученный методом индукционного плавления [1] исходный BaCeO_3 растирали в порошок и нормализовали путем отжига на воздухе (влажность 400 Па) в течение 50 h при температуре 800 К. После этого образцы приобретали равномерно темно-желтый цвет и независимо от условий охлаждения характеризовались как орторомбический перовскит. Спектры дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале 300–700 К имеют два пика с максимумами при температурах 522 ± 1.5 и 607–593 К (границы гистерезиса). Эти тепловые эффекты интерпретируются как результат фазовых переходов второго (522 К) и первого (607–593 К) рода. Содержание водорода в чистом BaCeO_3 составляло < 1 at%. После нормализации одну часть образцов оставляли эталоном, а другую подвергали термопаровой обработке: азот с содержанием кислорода 0.1%, 850 К, 100 h, влажность 3 kPa D_2O .

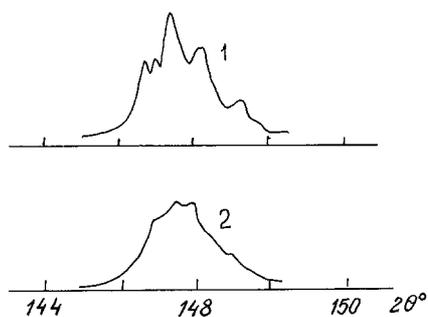


Рис. 2. Часть спектра рентген-дифракции BaCeO_3 до (1) и после (2) термопаровой обработки.

(Использование D_2O связано с методикой последующего анализа и наблюдения ТД). После этой обработки образцы приобретали светло-желтую окраску и сохраняли вес и цвет, даже если хранились на воздухе. Вес образцов чистого BaCeO_3 (2 g) после эксперимента практически не изменялся, но содержание водорода в чистом BaCeO_3 по данным изотопного обмена возросло до 4 at%. Более того, как это было уже показано нами ранее [4], при ТД из чистого церата бария преимущественно выделялся молекулярный водород (здесь в виде D_2 , пары D_2O составляли $\sim 20\%$). Исходя из интереса в данной работе к взаимосвязи фазовых превращений и поведения водорода, особое внимание было уделено температуре начала ТД водорода (дейтерия). Несмотря на специально принятые меры по повышению чувствительности анализа ТД, какого-либо выделения D_2 или D_2O до температуры 600 К не было обнаружено. Первые признаки газовой выделения появились лишь при 650 К, а явный скачок скорости ТД произошел при 660–680 К. Особо интересным фактом является появление ТД в области температур после фазового перехода первого рода (рис. 1). Причиной этого может быть как повышение подвижности водорода (протонов) в решетке, так и "включение" некоего химического механизма, приводящего к образованию молекулы водорода из иной химической (гидроксидной) формы водорода в оксиде. Второй, не менее интересный факт состоит в том, что процессы ТД начинаются не только после ФП при 607 К, но и после фактического завершения тепловыделения, связанного с эф-

фектом метастабильности. Последний, возникая после термохимической обработки, обнаруживается методом ДСК как экзотермический пик в области 400–750 К и не заметен при втором сканировании. Величина теплового эффекта метастабильности больше тепловых эффектов обоих фазовых переходов в той же области температур (950, 230 и 46 J/mol соответственно). Природа метастабильности сейчас не ясна и будет нами изучаться, тем не менее на феноменологическом уровне метастабильность может объяснить, например, явление пересыщения водородом (водой) при термопаровой обработке, описанное в [5], так как в ходе этого процесса происходят изменения не только тепловых свойств чистого BaCeO_3 , но и в кристаллохимических параметрах. Последние проявились при сравнении рентген-дифракционных спектров образцов чистого BaCeO_3 до и после процедуры обработки. Достаточно характерные для выявления "тонких" особенностей симметрии решетки у перовскитов пики в области 145–151° (θ 2 θ геометрия, CuK_α), хорошо различимые для исходного орторомбического образца, образовали один размытый пик у обработанного, что может быть истолковано как появление (псевдо)кубической симметрии решетки после термопаровой обработки (см. рис. 2). Это впервые сделанное наблюдение указывает также на возможную причину разброса параметров решетки и отнесение их к разным симметриям у BaCeO_3 различными авторами, отмеченное нами в [1].

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 97-03-33466а "Водород в перовскитах".

Список литературы

- [1] Байков Ю.М., Егоров В.М., Картенко Н.Ф. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 11. С. 91–94.
- [2] Scherban T., Villeneuve R., Albello L., Lucazeau G. // J. Raman Spectrosc. 1993. V. 24. P. 805–814.
- [3] Knight K.S. // Solid State Ionics. 1994. V. 74. P. 109–117.
- [4] Baikov Yu.M. // Solid State Ionics. 1997. V. 97. N 1–4. P. 471–476.
- [5] Kreuer K.D., Schonherr E., Maier J. // Solid State Ionics. 1994. V. 70–71. P. 278–284.