

Изотопный эффект H/D в растворимости водорода в допированных перовскитах

В. И. Цидильковский¹⁾, В. Б. Выходец⁺, Т. Е. Куренных⁺, В. П. Горелов, В. Б. Балакирева

Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отд. РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺Институт физики металлов Уральского отд. РАН, 620219 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 октября 2010 г.

Предложен новый метод исследования эффекта разделения изотопов H/D в системе “нестехиометрический оксид-газ”. Теоретическая схема метода представлена для допированных перовскитов семейства ABO_3 , но подход применим и к другим соединениям, в которых растворимость водорода определяется содержанием кислородных вакансий. С помощью предложенного подхода экспериментально определен изотопный эффект в растворимости H/D в протонпроводящих оксидах. Измерения проведены на микропорошках $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-y}$ методом ядерного микроанализа, основанного на изучении продуктов ядерной реакции ${}^2H(d, p){}^3H$. Найденная, достаточно большая, величина изотопного эффекта количественно согласуется с нашими теоретическими результатами.

Введение. В ряде оксидов с высоким содержанием кислородных вакансий c_V концентрация протонов может быть достаточно большой ($\sim 2c_V$) вследствие растворения молекул воды из газовой фазы. При растворении ионы кислорода из молекул H_2O заполняют кислородные вакансии, а протоны локализуются на ионах кислорода, образуя центры (ОН) в оксиде. К числу наиболее известных соединений, в которых содержание протонов определяется кислородными вакансиями, относятся перовскиты семейства ABO_3 , допированные катионами более низкой валентности [1]. Изотопный эффект в растворимости H/D в допированных перовскитах, согласно теоретическим результатам работы [2], может быть весьма значительным, а ограниченное количество мест для растворяющихся ионов кислорода приводит к своеобразному поведению и необычным проявлениям эффекта. Так, используя результаты [2], нетрудно убедиться, что зависимость величины термодинамического изотопного эффекта (ТИЕ) от температуры при постоянном давлении паров воды имеет выраженный максимум. (ТИЕ – различие концентраций дейтронов и протонов в одинаковых образцах, уравновешивавшихся при эквивалентных условиях с газовыми средами, содержащими пары тяжелой и обычной воды, соответственно.) Достаточно необычными могут быть и проявления ТИЕ в различных изотопных эффектах H/D в оксидах. В частности, недавно теоретически описан и экспериментально подтвержден большой изотопный эффект H/D в дырочной про-

водимости допированных перовскитов, проявляющийся при определенных внешних условиях [3].

Особый интерес изучение изотопного эффекта в растворимости H/D представляет для установления механизмов растворимости и переноса протонов в протонпроводящих оксидах. Оксиды, содержащие ионы водорода, в том числе протонные проводники, в последнее время интенсивно исследуются в связи с практикой и перспективами их использования в различных устройствах – топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода, и в других приложениях, связанных с проблемами водородной энергетики [1, 4]. Механизмы переноса протонов и дефектообразования в подобных соединениях достаточно сложны, и основные вопросы, связанные с природой высокой протонной проводимости, остаются открытыми [1, 5]. Насколько нам известно, в настоящее время имеются только теоретические результаты, касающиеся ТИЕ [2], а экспериментальные данные по изотопному эффекту в растворимости H/D в протонпроводящих оксидах отсутствуют. Сложившаяся ситуация, на наш взгляд, обусловлена как методическими сложностями, так и недостаточной точностью и чувствительностью существующих методик измерения.

В работе предлагается новый подход к исследованию эффекта разделения изотопов (SIE) в системе оксид-газ, основанный на определении содержания только одного из изотопов в образце при различных отношениях активности водорода и дейтерия в газе. С помощью предложенного подхода экспериментально определен изотопный эффект в растворимости H/D в одном из наиболее перспективных протонпроводящих оксидов – $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-y}$. Иссле-

¹⁾e-mail: VTsidilkovski@ihte.uran.ru

дования SIE проведены методом ядерного микроанализа.

Разделение изотопов H/D в системе оксид-газ. Теоретическая схема метода. Рассмотрим эффект разделения изотопов H/D в системе оксид-газ для перовскитов семейства $A^{II}B_{1-x}^{IV}R_x^{III}O_{3-y}$ в актуальной ситуации, когда вкладом электронных дефектов в термодинамику равновесия можно пренебречь. Условие локальной электронной нейтральности для оксида в этом случае имеет вид

$$c_H + c_D = x - 2c_V. \quad (1)$$

Здесь и ниже c – концентрация, индексы H, D и V относятся к протонам, дейтронам и кислородным вакансиям, соответственно, x – концентрация акцепторной примеси R^{III} в оксиде. В условиях равновесия с газовой фазой, содержащей пары обычной и тяжелой воды, химпотенциалы μ протонов и дейтронов в оксиде связаны соотношениями

$$\begin{aligned} \mu_{H_2O}^g &= 2\mu_H + \mu_O = 2\mu_H - \mu_V; \\ \mu_{D_2O}^g &= 2\mu_D + \mu_O = 2\mu_D - \mu_V. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь μ_O , $\mu_{H_2O}^g$ и $\mu_{D_2O}^g$ – химпотенциалы иона кислорода в оксиде и паров обычной и тяжелой воды в газе, соответственно (верхним индексом g здесь и ниже отмечены величины, относящиеся к газовой фазе).

Мы будем рассматривать состояния кристалла с близким (одинаковым) общим содержанием изотопов водорода ($c_H + c_D = c$) и, согласно (1), близкой (одинаковой) концентрацией кислородных вакансий ($\delta c < c \leq x < 1$, и соответственно $\delta c \ll 1$). В этом случае зависимостью энергий образования водородных дефектов и вакансий от концентрации можно пренебречь. Кроме того, с точностью до незначительных поправок, связанных с эффектом Убеллоде – разницей размеров (OH) и (OD) центров, можно пренебречь зависимостью энергий дефектов от величины ($c_H - c_D$). В рассматриваемой ситуации для химпотенциалов протонов (дейтронов) и вакансий кислорода в исследуемых оксидах можно записать выражения

$$\begin{aligned} \mu_{H(D)} &= E_{H(D)} + \mu_{H(D)}^{vib} - kT \ln[r(3 - c_H - c_D - c_V)/c_{H(D)}], \\ \mu_V &= E_V + \mu_V^{vib} - kT \ln[(3 - c_H - c_D - c_V)/c_V]. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $E_{H(D)}$ ($E_H = E_D$) и E_V – энергии образования протонного (дейтронного) дефекта и вакансии кислорода, соответственно; $\mu_{H(D)}^{vib}$ и μ_V^{vib} – колебательные вклады в химпотенциалы протонов (дейтронов) и вакансий в оксиде; последние слагаемые в μ отвечают

вкладу конфигурационной энтропии, а r – количество эквивалентных позиций для протонов на одном кислородном узле (об эквивалентных позициях см. [6, 7]). Из (2), (3) следует, что отношение концентраций водорода и дейтерия в оксиде есть

$$\rho_H = c_H/c_D = A^{-1/2} \equiv (A^g \times A^{sol})^{-1/2}, \quad (4)$$

где $A^g = \{\exp[\beta(\mu_{H_2O}^g - \mu_{D_2O}^g)]\}$, $A^{sol} = \{\exp[2\beta(\mu_H^{vib} - \mu_D^{vib})]\}$. Система (1)–(4) определяет решение задачи о разделении изотопов. Выражение для c_D , задаваемое (1)–(4), имеет вид:

$$\begin{aligned} c_D &= \frac{3(1 + \rho_H)K^*}{[4 - (1 + \rho_H)^2 K^*]} \times \\ &\times \left\{ -1 + \sqrt{1 + \frac{(6x - x^2)[4 - (1 + \rho_H)^2 K^*]}{9(1 + \rho_H)^2 K^*}} \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

где K^* – перенормированная за счет вырождения r константа растворимости для дейтерия: $K^* = P_{D_2O} r^2 \exp\{[\mu_{D_2O}^0(T) - 2E_D + E_V + (\mu_V^{vib} - \mu_D^{vib})]/kT\} = P_{D_2O} K_D$ (здесь $\mu_{D_2O}^0(T)$ – часть химпотенциала паров воды в газе, не зависящая от их давления P_{D_2O}).

Из (5) или соответствующего выражения для c_H следует, что, измеряя концентрацию только одного из изотопов в оксиде при двух различных соотношениях активностей паров H_2O и D_2O , в принципе можно определить величину ρ_H (или $\rho_D = \rho_H^{-1}$). Для определенности далее будем рассматривать измерение содержания дейтерия – c_{D1} и c_{D2} – в первом и втором экспериментах. Достаточно удобным является проведение одного из измерений, например c_{D1} , в отсутствие второго изотоба. Задавая отношение активности паров D_2O во втором и первом экспериментах (γ), нетрудно определить ρ_H в соответствии с (5). При фиксированной температуре $\gamma = P_{D_2O}^{(2)}/P_{D_2O}^{(1)}$. Для краткости приведем ответ для актуальной ситуации, когда содержание допанта $x \ll 3$. В этом случае

$$\rho_H = \frac{\gamma x c_{D1}^2 - c_{D2}^2 (x - c_{D1})}{\gamma c_{D1}^2 c_{D2}} - 1. \quad (6)$$

Для того, чтобы в рамках подхода можно было определить величину вклада оксида в ρ_H (или в ρ_D), должны выполняться два условия. Во-первых, разность концентраций $c_{D2} - c_{D1}$ должна быть не малой. Кроме того, не малой должна быть разность $R_2 = [c_{D2}(\rho_H) - c_{D2}(\rho_{H_0})]$, где ρ_{H_0} – составляющая ρ_H , обусловленная только различием давлений паров обычной и тяжелой воды в газе: $\rho_H \equiv \rho_{H_0} \rho$; $\rho_{H_0} = (P_{H_2O}/P_{D_2O})^{1/2}$. Нетрудно видеть, что второе условие является более жестким, а отношение R_2

к полному содержанию изотопов в образце задается равенством $R_2/c = \rho_{H_0}(1 - \rho)[(1 + \rho_{H_0})(1 + \rho\rho_{H_0})]^{-1}$. На рис.1 представлена зависимость $R_2/c = r_2$ от ρ и ρ_{H_0} . (Изменение ρ на рисунке для наглядности огра-

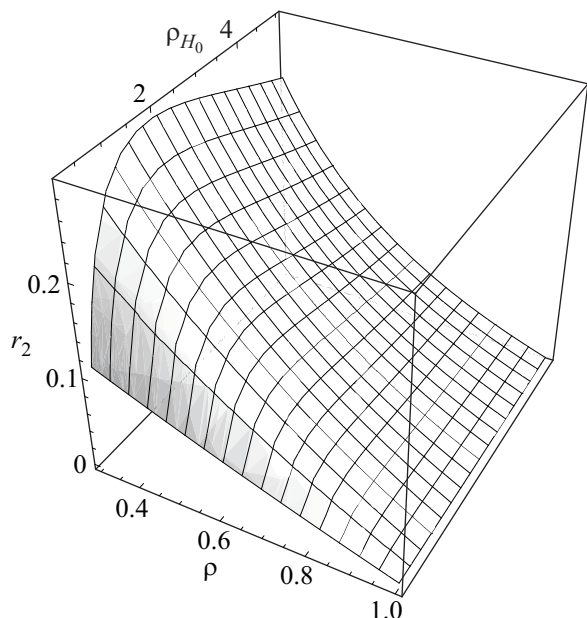


Рис.1. Зависимость $r_2(\rho, \rho_{H_0})$

ничено областью, примерно отвечающей реалистичному диапазону изменений колебательного спектра при изотопном замещении Н/Д, см. ниже.) Очевидно, что в условиях равновесия оксид-газ наибольшие значения r_2 (и R_2) достигаются при максимальном содержании изотопов $c = x$, поскольку c растет при понижении температуры, а величина ρ при этом убывает. Видно, что значения R_2 могут составлять значительную долю c (более 20%), и при рациональном выборе условий эксперимента величина R_2 достаточна для измерений, в частности, методом ядерного микроанализа.

Измерения изотопного эффекта в раствори-мости Н/Д в $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ с помощью метода ядерного микроанализа. Экспериментально разделение изотопов изучалось на микропорoshках $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$. Порошки были получены методом твердофазного синтеза, окончательное спекание проводилось при температуре 1600°C . Согласно данным рентгенофазового анализа, полученный оксид был однофазным и имел структуру кубического перовскита. Удельная поверхность микропорошка составляла $2.4\text{ м}^2/\text{г}$, что отвечает среднему размеру зерна ~ 0.5 мкр. При таком размере зерна равновесие в системе оксид-газ достигалось за несколько десятков часов.

Измерение концентрации дейтерия c_D в порошке проводилось с помощью методики ядерного микроанализа, использовался 2МВ ускоритель Ван де Графа и реакция $^2\text{H}(d, p)^3\text{H}$ при энергии частиц первичного пучка 650 кэВ. Исследуемые образцы устанавливались перпендикулярно оси первичного пучка, угол регистрации продуктов ядерных реакций с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора был 160° . Для проведения измерений частицы порошка впрессовывались в индиевую пластину. В результате вблизи поверхности пластины формировался слой, состоящий только из частиц оксида. Толщина этого слоя превышала глубину (несколько микрон), при которой измерение средней концентрации дейтерия проводилось без разрушения образца. Заключение об отсутствии в исследуемом слое индия следовало из идентичности спектров продуктов ядерной реакции $^{16}\text{O}(d, p_0)^{17}\text{O}$, полученных при исследовании массивного и порошкового оксида $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-d}$. Соответствующие измерения проводились при энергии частиц первичного пучка 900 кэВ. Более подробно условия ядернофизических экспериментов и методики обработки спектров изложены в работе [8], а методика измерений на порошках, впрессованных в индий, – в [9]. Поскольку при использовании реакции $^2\text{H}(d, p)^3\text{H}$ происходило облучение образцов дейтронами, концентрация дейтерия в образцах возрастала во время измерений. В связи с этим проводилось исследование зависимости концентрации дейтерия от дозы облучения, и результаты измерений экстраполировались на нулевую дозу облучения образца.

Насыщение микропорошка водяным паром проводилось на воздухе, содержащем насыщенные водяные пары. Эксперименты с насыщением порошка парами D_2O проводили при температуре воды 25 и 40°C , а смесью паров H_2O и D_2O – при 40°C . Число растворившихся в порошке молекул воды было пренебрежимо малым в сравнении с общим числом этих молекул в системе. Массовая доля тяжелой воды в смеси в одной серии опытов была 49.45%, а в другой – 52.40%. При обработке порошка в водяных парах использовалась следующая схема: образцы выдерживались 20 ч при 400°C и 40 ч при 300°C . При дальнейшем увеличении времени при 300°C до 140 ч концентрация дейтерия в порошке не увеличивалась. В контрольных экспериментах не было зафиксировано изменения концентрации дейтерия в образцах при их пребывании на воздухе или в вакууме в течение недели.

Результаты и обсуждение. Прежде всего отметим, что измерения SIE в принципе позволяют более точно определять изотопный эффект в раствори-

мости, чем измерения TIE, поскольку в первом случае исследования проводятся на одном и том же образце при одинаковых внешних условиях. Отметим также, что определение SIE путем измерения концентраций изотопов в образце, а не в газовой фазе, позволяет избежать известных проблем, связанных с взаимодействием изотопов с реакционным контуром.

В работе ставилась задача получения экспериментальных данных по изотопному эффекту в растворимости в условиях, когда различные ошибки измерений сведены к минимуму. Поэтому измерения SIE были проведены при максимально возможном равновесном насыщении образца изотопами водорода: $c_D + c_H = c_0 = x$. В таких условиях не только упрощено определение отношения $\rho_D = c_D/c_H = c_D/(c_0 - c_D)$, но и, как показано выше, изотопный эффект в растворимости может максимально проявляться в измеряемой величине. Кроме того, задаваемое отношение давлений паров H_2O и D_2O в газе, также отвечало условиям большого вклада изотопного эффекта в величину r_2 , см. рис.1.

Измеренные значения концентрации дейтерия c_0 при обработке образцов в парах D_2O при температуре воды 25 и 40 °C не различались. Указанным значениям температуры воды соответствовали давления насыщенных паров 2754 и 6826 Па. Согласно данным по растворимости водорода в $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-d}$ [1], в условиях опытов достигалось значение концентрации дейтерия $c_D = c_0 = x$, хотя строгое выполнение последнего равенства для целей работы не было обязательным. Выбранные условия эксперимента при работе со смесью легкой и тяжелой воды, очевидно, гарантировали выполнение соотношения $(c_H + c_D) = c_0$. Для определения парциальных давлений паров H_2O и D_2O мы использовали известную эмпирическую формулу Джонса [10]: $\ln(p_{H_2O}/p_{D_2O}) = [-70.87/kT + 33.630/(kT)^2][x_{H_2O}/x_{D_2O}]$, где x_{H_2O}/x_{D_2O} – отношение концентраций соответствующих молекул в испаряемой воде. С использованием этого выражения может быть связана небольшая (на уровне 1%) систематическая погрешность в определении изотопного эффекта.

Выполненное исследование характеризовалось следующими погрешностями измерений. Априорная среднеквадратичная ошибка в измерении концентрации дейтерия составляла 0.5% при насыщении образцов в парах D_2O и 0.7% в смеси паров. Эти ошибки определялись статистикой счёта импульсов при использовании реакции ${}^2H(d, p){}^3H$ и точностью измерения дозы облучения при выполнении экспериментов на ускорителе. Всего было выполнено 8 измерений при работе с парами D_2O и 10 измерений

при работе со смесью паров (7 измерений при доле тяжелой воды по массе 49.45% и три измерения при доле 52.4%). Во всех этих измерениях опытные и ожидаемые погрешности были одинаковыми. Для изотопного эффекта в растворимости априорная среднеквадратичная погрешность была 3%. Реально по результатам 9 измерений она была 4.6%. Повышенная в сравнении с расчетной погрешность измерений имела место только при замене в экспериментах одной партии смеси вод на другую. Найденное среднее значение изотопного эффекта в разделении изотопов $\rho_D = 1.80$, минимальное 1.70, максимальное 1.94.

Рассмотрим, как соотносятся найденные экспериментальные величины с ожидаемыми значениями ρ_D для характерных изменений колебательного спектра

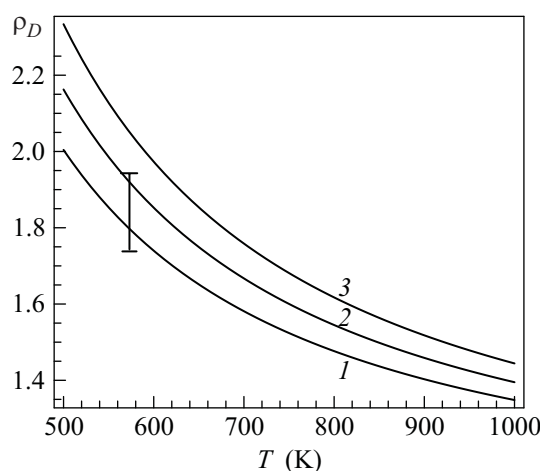


Рис.2. Зависимость $\rho_D = (A^g \times A^{sol})^{1/2}$ от температуры при $P_{H_2O} = P_{D_2O}$ для характерного набора частот [2]: $w_H^{str} = 3400 \text{ см}^{-1}$; $w_D^{str} = 2500 \text{ см}^{-1}$; $w_H^{linr} = 960 \text{ см}^{-1}$ и $w_D^{libr} = 690 \text{ см}^{-1}$ (кривая 2). Зависимости 1 и 3 отвечают более низким и высоким значениям частот валентных мод: $w_H^{str} = 3200 \text{ см}^{-1}$ (кривая 1) и $w_H^{str} = 3600 \text{ см}^{-1}$ (кривая 3). Отношение $w_H^{str}/w_D^{str} = 1.36$ для всех зависимостей. Вертикальный отрезок на рисунке при $T = 573 \text{ K}$ указывает диапазон экспериментально полученных значений ρ_D

при замещении H/D в исследуемых объектах. В допированных перовскитах изменение колебательного спектра при замещении H/D (при фиксированном содержании кислорода) обусловлено различием частот валентных и либрационных мод $(OH)^-$ и $(OD)^-$ центров [11–13]. Конкретно для оксида $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-d}$ мы не располагали данными по плотности колебательных состояний образцов с водородом и дейтерием. Вместе с тем, результаты для ряда родственных объектов позволяют оценить ожидаемую вели-

чину изотопного эффекта и в исследуемом материале. Частота $w_{\text{H}}^{\text{str}}$ валентных колебаний (ОН)-центров для многих подобных оксидов мало отличается от таковой для свободной группы (ОН). В ряде случаев имеется несколько близких характерных частот валентных мод [11, 13], “центр тяжести” которых также близок к частоте свободной группы (3400–3500 см⁻¹). Для рассматриваемых перовскитов отношение $w_{\text{H}}^{\text{str}}/w_{\text{D}}^{\text{str}} \sim 1.36$ [13]. Для либрационных мод w^{libr} (ОН)⁻ и (OD)⁻ центров данных относительно немного (см. [12, 13]), но изменение этих частот вблизи характерных значений в разумных пределах не слишком меняет величину изотопного эффекта. В такой ситуации для расчета $\mu_{\text{V}}^{\text{vib}}$ и $\mu_{\text{D}}^{\text{vib}}$ в оксиде достаточно использовать функцию распределения частот в виде $g_{\text{H(D)}}^{\text{vib}} = N_{\text{H(D)}} \{ \delta [w^2 - (w_{\text{H(D)}}^{\text{str}})^2] + 2\delta [w^2 - (w_{\text{H(D)}}^{\text{libr}})^2] \}$. На рис.2 представлены зависимости $\rho_{\text{D}} = (A^g \times A^{\text{sol}})^{1/2}$ от температуры, рассчитанные для характерных значений частот ω_{H} и ω_{D} [2] в протонпроводящем оксиде. Вклад газовой фазы в ρ_{D} при $P_{\text{D}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}}$ рассчитывался с использованием справочных данных [14]. Возможные отклонения частот (ОН)⁻ и (OD)⁻ центров от средних значений (в реалистичных пределах) не существенно меняют результаты, см. рис.2. Найденная экспериментально величина $\rho_{\text{D}}(573 \text{ K}) \approx 1.80$ лежит в интервале ожидаемых значений изотопного эффекта.

Заключение. Таким образом, в работе измерен коэффициент разделения изотопов H/D в системе “протонпроводящий оксид-газ” и найден изотопный эффект в растворимости водорода. Предложенный подход к исследованию эффекта в принципе позволяет с хорошей точностью определять коэффициент разделения изотопов H/D в системе “нестехиометрический оксид-газ” для соединений, в которых рас-

творимость водорода контролируется содержанием кислородных вакансий.

Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (проекты #07-03-00856-а, #10-03-00707) и программой междисциплинарных исследований УрО РАН (проект “Протонпроводящие оксиды и наноматериалы на их основе”).

1. K. D. Krueger, *Annu. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
2. V. I. Tsidilkovski, *Solid State Ionics* **162-163**, 47 (2003).
3. Е. П. Антонова, И. Ю. Ярославцев, Д. И. Бронин и др., *Электрохимия* **46**, 792 (2010).
4. T. Schober, *Solid State Ionics* **162-163**, 277 (2003).
5. P. G. Sundell, M. E. Björketun, and G. Wahnström, *Phys. Rev. B* **76**, 094301 (2007); M. E. Björketun, P. G. Sundell, and G. Wahnström, *Phys. Rev. B* **76**, 054307 (2007).
6. A. Ya. Fishman, V. Ya. Mitrofanov, and V. I. Tsidilkovski, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 133 (2006).
7. S. Matsuo, H. Yugami, and M. Ishigame, *Phys. Rev. B* **64**, 024302-1 (2001).
8. V. B. Vykhodets, S. M. Klotsman et al., *The Phys. Metal & Metallogr.* **63**, 94 (1987).
9. В. Б. Выходец, Е. В. Выходец и др., *Письма в ЖЭТФ* **87**, 124 (2008).
10. W. Jones *J. Chem. Phys.* **48**, 207 (1968).
11. M. Glerup, F. W. Poulsen, and R. W. Berg, *Solid State Ionics* **148**, 83 (2002).
12. A. Gröne and S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 325 (1996).
13. M. Wöhlecke and L. Kovacs, *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* **25**(1), 1 (2001).
14. L. V. Gurvich, I. V. Veitz et al., *Thermodynamic Properties of Individual Substances*, Fourth Eds. in 5 volumes, Hemisphere Pub. Co. NY, L., Vol.1 in 2 parts, 1989.