

Водородный изотопный обмен в протонпроводящих оксидах при их облучении протонами и дейтронами

В. Б. Выходец¹⁾, Т. Е. Куренных, В. П. Горелов⁺, В. Б. Балакирева⁺, Е. В. Выходец*, С. И. Обухов

Институт физики металлов УрО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

⁺*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137 Екатеринбург, Россия*

^{*}*Уральский федеральный университет им. Ельцина, 620002 Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 20 марта 2013 г.

Установлено, что при облучении на ускорителе дейтронами протонпроводящего оксида, содержащего протий, в оксиде происходит H/D изотопный обмен между ионами пучка и растворенными ионами. Указанный обмен наблюдался также и при облучении высокоэнергетическими протонами оксида, в котором растворены ионы дейтерия. Эти результаты свидетельствуют о существовании водородного изотопного обмена нового типа. Процессы на границе раздела фаз и сопряженная диффузия ионов водорода и кислорода в оксиде практически не влияют на кинетику изотопного обмена нового типа. В его рамках скорость замены ионов H^+ на D^+ и D^+ на H^+ определяется только характеристиками кристалла. Обнаруженный эффект использован для получения данных, характеризующих равновесные и динамические свойства изотопов водорода в оксиде $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.

DOI: 10.7868/S0370274X13110040

Введение. Оксидные материалы с высокой протонной проводимостью являются перспективными функциональными материалами для применения в топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода и в других приложениях, связанных с проблемами ядерной и водородной энергетики. По этой причине большой практический и теоретический интерес представляют данные по растворимости и диффузии водорода в таких системах, водородному изотопному обмену и соответствующим H/D/T изотопным эффектам. Исследования последних обычно являются эффективным инструментом для получения информации о состояниях атомов в кристаллах и механизме их диффузии. Однако в случае твердых растворов изотопов водорода в оксидах такие опытные данные малочисленны. Их влияние на формирование современных представлений о состоянии ионов водорода в оксидах было незначительным. Например, в литературе вообще отсутствуют экспериментальные данные по диффузии водорода в оксидах, полученные прямыми методами. Нам известна лишь одна работа, в которой был измерен H/D изотопный эффект для растворимости, причем только в одном оксиде и при одной температуре [1]. В работах [2–4] аномальный и очень сильный изотопный эффект наблюдался при H/D и D/H изотоп-

ном обмене в оксидных протонпроводящих керамиках.

Неудовлетворительное положение с опытными данными по водородному изотопному обмену в оксидах связано со следующими обстоятельствами. Существующие классические постановки эксперимента по изотопному обмену предполагают обработку оксида, содержащего один из изотопов, например протий, в среде, из которой в образец поступают атомы другого изотопа (дейтерия). Средой, контактирующей при изотопном обмене с оксидом, обычно является воздушная атмосфера, содержащая водяные пары. В этом случае на границе раздела фаз будут протекать процессы адсорбции, хемосорбции, диссоциации и образования молекул H_2O , D_2O или HDO. Каждый из этих процессов характеризуется собственным значительным изотопным эффектом. Кроме того, в самом образце в общем случае будет протекать сопряженная диффузия ионов кислорода и водорода. В результате наблюдаемые в эксперименте изотопные эффекты в кинетике замены ионов H^+ на D^+ или D^+ на H^+ оказываются интегральными и сложными для анализа. Весьма вероятно, что полученные в работах [2–4] при наблюдении H/D и D/H изотопного обмена аномальные результаты связаны с перечисленными обстоятельствами.

Гипотеза о существовании водородного изотопного обмена нового типа. В настоящей

¹⁾e-mail: vykhod@imp.uran.ru

работе предлагается альтернативная методика исследования Н/D изотопного обмена. Она ориентирована на создание условий, при которых скорость замены ионов H^+ на D^+ и D^+ на H^+ будет определяться в основном процессами, протекающими внутри кристалла, а сопряженная диффузия ионов кислорода и водорода и процессы на межфазных границах не будут влиять на кинетику изотопного обмена.

Предлагаемая методика исследования Н/D изотопного обмена основана на следующих соображениях. Пусть имеются образцы оксида, содержащие растворенные ионы протия и дейтерия. При их облучении дейтронами или протонами не исключен сценарий, при котором ионы H^+ в кристалле будут замещаться на ионы D^+ или ионы D^+ на ионы H^+ , а общее число ионов водорода в зоне анализа будет оставаться практически постоянным. Физической причиной такого сценария, т.е. водородного изотопного обмена нового типа, может служить выполнение условия электронейтральности. Во время облучения катионная подсистема образца получает избыточный положительный заряд. Возможным механизмом зарядовой компенсации является очень быстрый переход избыточных ионов водорода из образца в вакуум. Конкретной задачей работы было подтверждение или опровержение гипотезы о протекании в оксидах водородного изотопного обмена при их облучении высокоэнергетическими дейтронами и протонами, исследование Н/D изотопных эффектов в кинетике обмена нового типа и получение на этой основе информации о равновесных и динамических свойствах изотопов водорода в оксидах.

В качестве критерия существования водородного изотопного обмена нового типа были использованы данные по зависимости концентрации дейтерия C_D в оксидах от дозы их облучения дейтронами и протонами. Например, при облучении дейтронами в общем случае можно ожидать увеличения концентрации C_D с ростом дозы облучения N_d . При этом характер зависимости C_D от N_d может служить показателем того или иного механизма процесса. В частности, для водородного изотопного обмена справедливы выражения

$$dC_D = k_1 C_H dN_d, \quad (1)$$

$$C_H + C_D = \text{const} = C_0, \quad (2)$$

где dC_D – изменение концентрации дейтерия в зоне анализа при дозе облучения образца dN_d ; константа k_1 характеризует вероятность акта изотопного обмена при замене в кристалле иона H^+ на D^+ ; C_0 – суммарная концентрация изотопов водорода в исходном

(необлученном) образце. Из выражений (1), (2) при $N_d \rightarrow 0$ легко получить

$$\partial C_D / \partial N_d = k_1 (C_0 - C_{Din}), \quad (3)$$

где C_{Din} – концентрация ионов дейтерия в исходном образце. Аналогично может быть рассмотрен процесс облучения образцов протонами. В этом случае при замещении в кристалле ионов D^+ на H^+ при дозе облучения образца протонами $N_p \rightarrow 0$ легко получить

$$\partial C_D / \partial N_p = -k_2 C_{Din}, \quad (4)$$

где константа k_2 характеризует вероятность замены иона D^+ на H^+ при облучении образца протонами. Зависимости (3) и (4) поддаются экспериментальной проверке с помощью методики ядерного микроанализа (NRA). Очевидно, что для проверки гипотезы о существовании водородного изотопного обмена нового типа необходимо иметь оксиды с одинаковой суммарной концентрацией C_0 ионов протия и дейтерия, но с различающимися концентрациями дейтерия C_{Din} в исходных образцах.

Образцы и методика. Эксперименты проводились на микропорошке оксида $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, являющегося протонным проводником. Порошок был приготовлен по стандартной высокотемпературной керамической технологии из особо чистых веществ $BaCO_3$, ZrO_2 и Y_2O_3 . Рентгенофазовый анализ показал, что образцы являлись однофазными и имели структуру кубического перовскита. Спеченные образцы растирали всухую в сапфировой ступке. Удельная поверхность порошка составляла $2.4 \text{ м}^2/\text{г}$.

Микропорошки обрабатывали в воздушной атмосфере, содержащей насыщенные водяные пары. При такой обработке оксид поглощал молекулы воды. При этом содержащиеся в оксиде кислородные структурные вакансии замещались ионами кислорода. По данным работы [5] в оксиде $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при специальном подборе условий отжига можно получить значение концентрации кислородных структурных вакансий, близкое к нулю, т.е. может быть достигнуто практически предельное насыщение оксида молекулами воды. С учетом этого использованные в работе режимы обработки порошков во влажном воздухе были ориентированы на синтез образцов состава $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-x}H_xD_{0.1-x}$. Для получения исходных образцов с различной концентрацией дейтерия и протия в экспериментах использовались вода с природной смесью изотопов водорода, тяжелая вода и смеси этих вод в различных соотношениях. В водородной подсистеме тяжелой воды содержалось 99.8% дейтерия. Температура воды составляла 40°C .

Насыщение порошка водяными парами проводилось сначала в течение 20 ч при 400 °С, а затем в течение 40 ч при 300 °С. Дальнейшее увеличение продолжительности отжигов не приводило к росту концентрации дейтерия. Ниже для удобства максимально возможное значение суммарной концентрации изотопов водорода принято за 100 ат.%. В общей сложности были получены порошки с девятью различными концентрациями дейтерия, включая образцы, содержащие в основном ионы протия ($x \approx 0.1$) и ионы дейтерия ($x \approx 0$). Контрольные измерения показали, что образцы являлись стабильными: концентрация дейтерия не уменьшалась при хранении порошков при комнатной температуре на воздухе или в вакууме в течение недели.

Эксперименты с использованием методики NRA проводились на 2-мегавольтном ускорителе Ван де Граафа. Для измерения средней концентрации дейтерия C_D использовалась реакция ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ при энергии частиц первичного пучка 650 кэВ. Для получения зависимости C_D от N_p облучение протонами проводилось при энергии протонов 540 кэВ. При этой энергии глубина пробега протонов в образцах была примерно такой же, что и дейтронов при 650 кэВ [6, 7]. Для того чтобы проводить измерения концентрации дейтерия при протонном облучении, использовался следующий прием: протонное облучение прерывалось на короткое время, в течение которого с помощью реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$ измерялась концентрация C_D . Диаметр первичных пучков составлял 2 мм. Ток пучка ускорителя во всех экспериментах составлял около 300 нА. Он поддерживался постоянным с точностью 20%. Исследуемые образцы устанавливались перпендикулярно оси первичного пучка. Угол регистрации продуктов ядерных реакций с помощью кремниевого поверхностно-барьерного детектора равнялся 160°. Для проведения измерений частицы порошка впрессовывались в индиевую пластину. В результате вблизи поверхности пластины формировался слой, состоящий только из частиц оксида [8]. В наших экспериментах средняя концентрация дейтерия определялась в поверхностном слое образца толщиной 3 мкм. Толщина слоя оксида на поверхности индиевой пластины превышала это значение [8]. На рис. 1 представлен типичный спектр продуктов ядерной реакции ${}^2\text{H}(d,p){}^3\text{H}$.

Было использовано два способа измерения доз облучения N_p и N_d . В случае протонов применялся вторичный монитор, основанный на измерении числа протонов, рассеянных золотой пленкой. Пленка размещалась на лопасти пропеллера, который периодически прерывал пучок, направленный на обра-

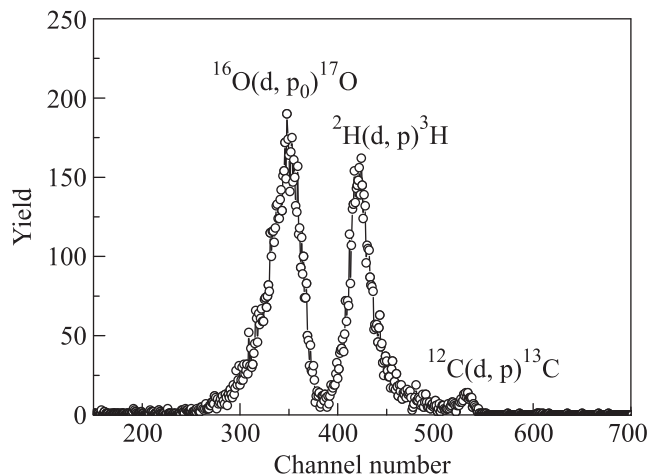


Рис. 1. Типичный спектр продуктов ядерных реакций

зец. Статистическая погрешность при определении N_p таким методом составляла около 1%. При облучении образцов дейтронами также использовался вторичный монитор, основанный на измерении числа протонов, образующихся при протекании реакции ${}^{16}\text{O}(d,p){}^{17}\text{O}$ на исследуемых образцах. При таком способе статистическая погрешность в измерении N_d не превышала 0.15%. Оба вторичных монитора калибровались по цилиндру Фарадея.

Математическая обработка первичных данных проводилась с помощью процедуры сравнения спектров от исследуемых образцов и эталонного образца с постоянной по глубине концентрацией дейтерия. В качестве образца-эталона использовался порошок дейтерида ZrCr_2D_4 . Более подробно условия ядерно-физических экспериментов и методика обработки спектров изложены в работе [9].

Результаты и обсуждение. При облучении образцов дейтронами концентрация ионов дейтерия C_D возрастала. Наблюдалась линейная зависимость C_D от дозы облучения N_d . Для получения значений концентрации дейтерия C_{Din} в необлученных образцах результаты измерений экстраполировались на дозу облучения, равную нулю. Определенная таким образом средняя концентрация ионов дейтерия C_{Din} в зоне анализа образца, обработанного в парах тяжелой воды, составила 100.5 ± 0.2 ат.%, т.е., как и ожидалось, наблюдалось полное заполнение структурных кислородных вакансий ионами кислорода, поступившими в образец с молекулами воды. В образце, обработанном в парах воды с природной смесью изотопов водорода, значение C_{Din} составило 1.1 ± 1.0 ат.%, т.е. достоверно не отличалось от 0.

Как видно из рис. 2, наблюдалась линейная зависимость величины $\Delta C_D / \Delta N_d$ от C_{Din} . Этот резуль-

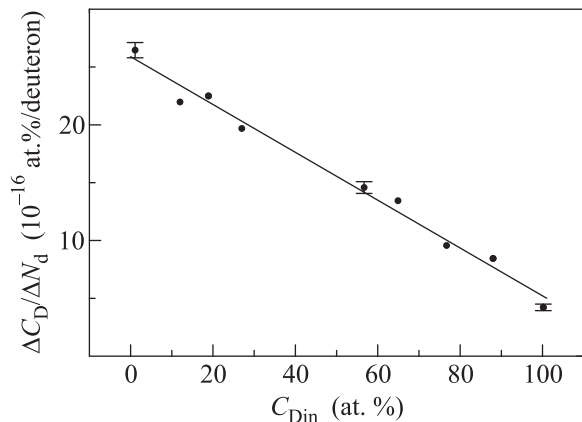


Рис. 2. Зависимость $\Delta C_D/\Delta N_d$ в микропорошке оксида $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ от исходной концентрации растворенного дейтерия C_{Din}

тат согласуется с выражением (3), при получении которого предполагалось существование в оксиде водородного изотопного обмена между дейтронами пучка ускорителя и растворенными ионами протия. Таким образом, гипотеза о существовании изотопного обмена нового типа получила подтверждение. Из рис. 2 также видно, что наряду с изотопным обменом существует еще один механизм, обуславливающий накопление дейтерия в оксиде при дейтронном облучении. Об этом свидетельствует достоверное отличие от нуля величины $\Delta C_D/\Delta N_d$ при $C_{Din} = 100$ ат.%. Вероятно, это обычная имплантация. Данный эффект не связан с наличием или отсутствием в оксиде растворенных ионов протия или дейтерия. Мы облучали дейтронами микропорошки $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaZrO_3$, которые не содержали растворенные ионы D^+ и H^+ . В этих экспериментах значения $\Delta C_D/\Delta N_d$ оказались такими же низкими, как и при облучении дейтронами оксида $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$, обработанного в парах тяжелой воды.

В работе также были получены данные о параметрах изотопного обмена при облучении образцов протонами. Было установлено, что при таком облучении замена ионов D^+ на H^+ происходит с очень низкой интенсивностью. Она оказалась примерно на два порядка ниже, чем при замене ионов H^+ на D^+ при облучении образцов дейтронами. В этих условиях опытные данные при облучении образцов протонами были получены только для порошка с максимальной исходной концентрацией растворенного дейтерия, $C_{Din} = 100.5$ ат.%. Найдено значение $|\Delta C_D/\Delta N_p| = (0.20 \pm 0.04) \cdot 10^{-16}$ ат.%/протон. Оно приведено здесь с учетом поправки на увеличение концентрации дейтерия при проведении измерений

C_D с помощью реакции ${}^2H(d,p){}^3H$. Последняя составила 23%.

Для детальной трактовки результатов по водородному изотопному обмену нового типа необходимы дополнительные исследования. Здесь мы осуществим только некоторые оценки. Во-первых, отметим, что наблюдаемый водородный изотопный обмен не связан с ядерными взаимодействиями между ионами протия и дейтерия. Об этом свидетельствует уровень значений $\Delta C_D/\Delta N_d$, зафиксированных в работе. Оценки, полученные с использованием данных, представленных на рис. 2, показали, что в зоне облучения происходило до 0.2 актов H/D обмена при поступлении в образец одного дейтрона. Вероятности ядерных взаимодействий обычно на несколько порядков меньше [10].

Во-вторых, представляло интерес проанализировать результаты в модели, предполагающей обратимый характер H/D изотопного обмена. В этом приближении для вероятностей k_1 и k_2 в выражениях (3), (4) будут справедливы соотношения

$$k_1 \propto \exp(\Delta E/k_B T) \text{ и } k_2 \propto \exp(-\Delta E/k_B T), \quad (5)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $\Delta E = E_H - E_D$ – разность равновесных энергий ионов протия (E_H) и дейтерия (E_D) в оксиде. В этом случае для определения разности энергий ΔE можно использовать выражение

$$\frac{\Delta C_D/\Delta N_d}{|\Delta C_D/\Delta N_p|} = \exp\left(\frac{2\Delta E}{k_B T}\right), \quad (6)$$

где значения $\Delta C_D/\Delta N_d$ и $|\Delta C_D/\Delta N_p|$ соответствуют облучению образцов, содержащих только растворенные ионы протия и дейтерия соответственно, а в величине $\Delta C_D/\Delta N_d$ учитывается только вклад, обусловленный H/D изотопным обменом. Последний был доминирующим при облучении образца дейтронами и составлял $(22.5 \pm 2.5) \cdot 10^{-16}$ ат.%/дейтрон. При оценках с помощью выражения (6) логично предположить, что температура в зоне облучения выше комнатной. Специальных измерений температуры мы не проводили. При оценках принималось, что температура мишени $T = 350$ К. При этом учитывались данные работ [9, 11], согласно которым облучение приводит к повышению температуры на несколько десятков градусов. Условия облучений в работах [9, 11] и в нашем случае были близкими. Вопрос о температуре образца в зоне облучения нуждается в дальнейшем уточнении. В результате было получено $\Delta E = 0.071 \pm 0.003$ эВ.

Полученный результат по ΔE был сопоставлен с данными работы [1], в которой сообщалось о пря-

мом измерении H/D термодинамического эффекта C_D/C_H в растворимости водяных паров в оксиде $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ при одинаковом парциальном давлении паров H_2O и D_2O . Указанные измерения проводились при $T = 573$ К. Было получено значение $C_D/C_H = 1.8 \pm 0.2$. Если же использовать значение $\Delta E = 0.071$ эВ, установленное при анализе изотопного обмена нового типа, то мы получим для этих же условий величину $C_D/C_H = 1.64 \pm 0.05$. Видно, что значения изотопного эффекта в растворимости, определенные прямым методом и при анализе изотопного обмена нового типа, близки друг к другу. Это показывает, что исследования изотопного обмена нового типа могут быть использованы для получения данных о равновесных состояниях ионов водорода в оксидах. Отметим, что наши эксперименты проводились при температуре, близкой к комнатной. При столь низких температурах измерения растворимости изотопов водорода в оксидах вообще не могут быть осуществлены с помощью прямых методов.

Заключение. Таким образом, в настоящей работе получены данные, свидетельствующие о протекании водородного изотопного обмена в протонпроводящих оксидах при их облучении протонами и дейтронами. Этот тип обмена перспективен для получения новой информации о состоянии, растворимости и диффузии изотопов водорода в оксидах. В отличие от существующих вариантов он происходит в условиях, при которых скорость замены ионов H^+ на D^+ и D^+ на H^+ определяется процессами, протекающими

внутри кристалла, и исключено влияние на кинетику изотопного обмена сопряженной диффузии ионов кислорода и водорода и процессов на границе раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта “Изотопы водорода в оксидах” Президиума РАН.

1. В. И. Цидильковский, В. Б. Выходец, Т. Е. Куренных и др., Письма в ЖЭТФ **92**, 854 (2010).
2. K. Morita, B. Tsuchiya, S. Nagata et al., Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **249**, 322 (2006).
3. B. Tsuchiya, E. Iizuka, K. Soda et al., J. Nucl. Mater. **258–263**, 555 (1998).
4. E. Iizuka, T. Horikawa, B. Tsuchiya et al., Japanese J. Appl. Phys., Part 1 **40**, 3343 (2001).
5. K. D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. **33**, 333 (2003).
6. *The Stopping and Ranges of Ions in Matter – SRIM2013*, <http://www.srim.org>.
7. J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, N.Y., 1984, v. 1.
8. В. Б. Выходец, Е. В. Выходец, Б. А. Гижевский и др., Письма в ЖЭТФ **87**, 124 (2008).
9. В. Б. Выходец, С. М. Клоцман, Т. Е. Куренных и др., ФММ **63**, 974 (1987).
10. *Ion Beam Analysis Nuclear Data Library (IBANDL)*, International Atomic Energy Agency, Nuclear Data Section, <http://www-nds.iaea.org>.
11. V. Kh. Alimov, B. Tyburska-Püschel, M. H. J. t Hoen et al., Phys. Scripta T **145**, 014037 (2011).