

# INFLUENCE OF CATION DOPING ON ANION SUBLATTICE OF BARIUM AND STRONTIUM CERATES

Aksenova T.I.\*, Khromushin I.V., Bukenov K.D., Medvedeva Z.V.

Institute of Nuclear Physics, National Nuclear Center of RK,  
Ibragimov str., 1, Almaty, 82, 480082, Kazakhstan

## Introduction

Complex oxides with perovskites structures are very interesting both from scientific and applied point of views because of such their properties as high temperature protonic conductivity (HTPC) [1]. These materials are very perspective for practical use as membranes of fuel cells and hydrogen sensors.

Barium and strontium cerates ( $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$ ) are typical HTPC samples. They have cation with mixed valence  $\text{Ce}^{+4}\text{Ce}^{+3}$ . Doping of these materials by low valence cations is usually used for oxygen vacancies creation. It is known that the oxygen vacancies  $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$  formed during doping process can trap oxygen and hydroxide ions. It can have influence on properties of proton conductors.

The goal of this work is investigation of gas behavior in the oxide in dependence on doping level.

## Results and Discussion

In this work  $\text{BaCeO}_3$  and  $\text{SrCeO}_3$  samples doped by neodymium, gadolinium and yttrium correspondingly were investigated. The samples were synthesized by inductive melting method. After synthesis some samples were annealed at different conditions: in air ( $650\text{-}750^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}\sim 0,2$  atm), "wet" nitrogen ( $625^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2}\sim 1,3\times 10^{-3}$  atm).

The thermodesorption spectroscopy method with mass analysis was used for gas release from complex oxides. This method allowed to identify chemical compound of impurity gases and to determine the temperature intervals of gas desorption. Special device was used for gas thermodesorption study. This device consists of the following main parts: high vacuum chamber; heating device: radio frequency mass-spectrometer [2]. Experiments are completely automated. Personal computer with Advantech PCI-1710HG module was used for samples heating, choice of necessary gas masses, temperature and thermodesorption spectra measurements.

It was shown that gas thermodesorption spectra from barium and strontium cerates depend significantly on level of cation doping. It was found that intensive water and oxygen molecules release took place from  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$

samples fig.1. At the same time water and hydrogen molecules desorption were found from  $\text{SrCe}_{0,95}\text{Y}_{0,05}\text{O}_3$  samples. It is necessary to notice that no hydrogen, water or oxygen molecules release was found from undoped samples annealed at similar conditions.

Such behavior of thermodesorption spectra indicates that for water or oxygen molecules solution in the samples it is necessary to create oxygen vacancies in the oxide lattice. Moreover the fact that not only water but and oxygen molecules release take place from doped barium cerate are in a good agreement with the results of work [3] about nonstoichiometric oxygen on  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$ . At the same time the increasing of cation doping level brings to decreasing of amount of nonstoichiometric oxygen released from doped barium cerate samples. At dopant level  $\sim 0.2$  only water not oxygen molecule release took place from the samples.

It is necessary to notice that water molecule release was found from undoped barium and strontium cerates in spite of absence of oxygen vacancies in the cerates but temperature range of water release in this case was shifted to lower temperature region.

Such behavior of thermodesorption spectra can be explained by presence of oxygen vacancies and mixed valence states of  $\text{Ce}^{+4}\text{Ce}^{+3}$  [4] in the samples.

Shape of oxygen release peak and dependence of its maximum on oxygen concentration in barium cerate lattice allowed us to suggest that the kinetic of oxygen molecules release from the cerates can be described by kinetic equation of the second order:

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 \nu \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right)$$

where  $n(t)$  – oxygen concentration,  $E$  – activation energy,  $T$  – temperature,  $\nu$  – constant parameter.

Energy activation of desorption determined by fitting calculated and experimental spectra was 2.99 eV. It was suggested that  $\nu=10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Experimental and calculated oxygen spectra are shown in fig 2. It can be seen a good agreement between experimental and calculated spectra.

\* Факс: 7 (3272) 546-517, E-mail: [aksenova@inp.kz](mailto:aksenova@inp.kz)

Our experimental data on oxygen desorption from barium cerates doped by neodymium together with data on equilibrium saturation of cerates by oxygen [3] were used for math description of oxygen nonstoichiometry of the oxides as a function of  $P_{O_2}$ . Such sorption parameters as pre-exponential factor  $ks$  and activation energy of sorption  $Q$  were determined by fitting of experimental and calculated data [5]. Rather good coincidence of experimental and calculated data confirms adequacy of suggested model.

These researches were supported by INTAS (99-00636 project).

### References

1. Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N., Solid State Ionics 3 / 4 (1981) 359.
2. Khromushin I.V., Zhotabaev Zh. R. Preprint of INP RK, 1990, Almaty.
3. Kishio Kohji, Oxygen Nonstoichiometry, Defect Equilibrium and Phase Stability of Perovskite-based Ionic and Mixed Conductors" in: Dynamic of Fast Ions in Solids and Its Evolution for Solid State Ionics. Report of a Priority Area Research Program (FY 1995-1997), September 1998, pp.23-26.
4. Kompan M.E., Baikov Yu. M., Trunov V.A., Sokolov A.E., Tserkovnaja E.K., Abstracts of 11<sup>th</sup> International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-11). London, 2002, PA5.
5. Khromushin I.V., Aksenova T.I., Zhotabaev Zh.R. Mechanism of gas-solid

exchange processes for some perovskites. Solid State Ionics, 2003, in press.

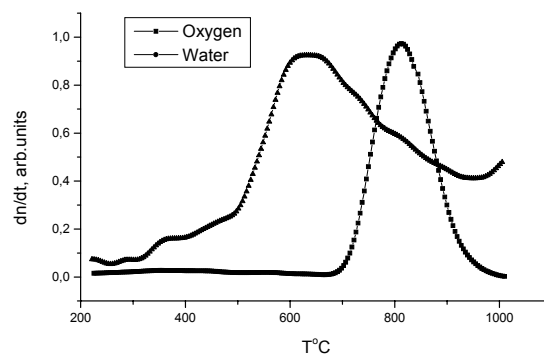


Fig.1. Oxygen and water molecules release from  $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$  annealed in air at  $T=650^\circ C$ .

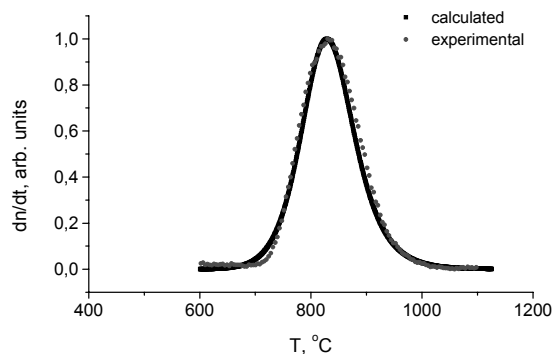


Fig.2. Calculated and experimental spectra of oxygen molecules desorption of  $BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_3$  samples annealed in "wet" nitrogen

# ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА АНИОННУЮ ПОДРЕШЕТКУ ЦЕРАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

**Аксенова Т.И.**<sup>\*</sup>, Хромушин И.В., Букенов К.Д., Медведева З.В.

Институт ядерной физики Национальный ядерный центр РК,  
ул. Ибрагимова, 1, Алматы, 82, 480082, Казахстан

## Введение

Сложные оксиды со структурой перовскита представляют значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения, благодаря своим уникальным свойствам, таким, как высокотемпературная протонная проводимость (ВТПП) [1]. Данные материалы имеют огромные перспективы для практического использования их в качестве датчиков водорода, а также в качестве мембран высокоэффективных топливных элементов в водородной энергетике.

Типичными представителями ВТПП являются цераты бария и стронция -  $BaCeO_3$  и  $SrCeO_3$ , которые характеризуются наличием в них металла с переменной валентностью  $Ce^{+4}Ce^{+3}$ . Для того, чтобы придать оксидам свойство протонной проводимости, как правило, осуществляют допирование данных материалов трехвалентным редкоземельным катионом. В результате допирования в решетке появляются кислородные вакансии  $V_O^{\bullet\bullet}$ , которые могут захватывать кислород или гидроксидный ион. Такие изменения анионной подрешетки оказывают влияние на свойства протонного проводника.

Цель данных исследований - изучение поведения газов в решетке оксида в зависимости от уровня его допирования.

## Результаты и обсуждение

В работе использовали образцы  $BaCeO_3$  и  $SrCeO_3$ , полученные методом индуктивного плавления, исходные и допированные Nd, Gd и Y, соответственно. Предварительно образцы подвергали длительному отжигу на воздухе при температуре 650-750°C, либо во влажном азоте при  $T = 625^\circ C$  (~3%  $H_2O$ ). Изучение процессов выхода газов из сложных оксидных материалов проводили методом термодесорбционной спектроскопии в сочетании с масс-спектроскопическим анализом, что позволило однозначно идентифицировать химический состав десорбированных газов и определить температурные диапазоны их выхода. Была использована универсальная установка

газовыделения, детально описанная в работе [2]. Установка полностью автоматизирована: нагрев образцов, выбор необходимых масс, измерение температуры и регистрация спектров осуществлялось с использованием специального модуля Advantech PCI-1710HG, встроенного в РС.

Анализ полученных результатов показал существенное влияние катионного допирования на характер термодесорбционных спектров изученных образцов. Так, обнаружена интенсивная десорбция воды и молекулярного кислорода на образцах  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_3$  (рис.1) и воды и молекулярного водорода на  $SrCe_{0,95}Y_{0,05}O_3$  в то время как на недопированных образцах выход данных газов не наблюдался. Такое поведение термодесорбционных спектров подтверждает необходимость наличия кислородных вакансий в решетке оксидов для последующего внедрения газов. Кроме того, наблюдаемый на образцах допированного церата бария выход не только воды, но и молекулярного кислорода хорошо согласуется с данными работы [3] о наличии сверхстехиометрического кислорода на образцах  $BaCe_{0,9}Nd_{0,1}O_3$ . В то же время увеличение степени катионного допирования приводит к уменьшению количества сверхстехиометрического кислорода, и при  $x=0,2$  наблюдали только выделение воды.

Следует отметить, что присутствие воды обнаружено как на допированных образцах цератов бария и стронция, которые характеризуются изменением анионной подрешетки и наличием кислородных вакансий, так и на чистых образцах  $BaCeO_3$  и  $SrCeO_3$ , но в случае недопированных образцов десорбция воды наблюдается при более низких температурах, чем в случае допированных образцов. Кроме того, низкотемпературное выделение воды наблюдается и на неотожженных образцах  $BaCe_{0,8}Gd_{0,2}O_3$  с более высокой степенью катионного допирования. Такое поведение термодесорбционных спектров указывает на существование различных возможных механизмов внедрения воды в решетку цератов: за счет кислородных вакансий, образующихся при низко валентном

\* Факс: 7 (3272) 546-517, E-mail: aksenova@inp.kz

катионном замещении  $\text{Ce}^{+4}$ , либо за счет смешанного валентного состояния  $\text{Ce}^{+4}\text{Ce}^{+3}$  [4].

Анализ термодесорбционных спектров кислорода позволил предложить модель, описывающую выход молекулярного кислорода на допированных образцах церата бария уравнением химической реакции второго порядка.

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 \nu \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right)$$

где  $n(t)$  - количество газа в образце,  $E$  - энергия активации,  $T$  - абсолютная температура,  $T=T_0 + bt$ ,  $b$  - скорость нагрева,  $\nu$  - частотный фактор.

Значения параметров  $n_0$  и  $E$  определялись методом подгонки расчетных и экспериментальных кривых в предположении, что  $\nu=10^{13} \text{ сек}^{-1}$ ,  $E_d = 2,99 \text{ эВ}$ .

Использование результатов, полученных методом термодесорбционной спектроскопии, применительно к анализу данных работы [3], полученных в состоянии термодинамического равновесия, позволило теоретически обчислить зависимости значения кислородного индекса на  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$  от парциального давления кислорода и определить энергию растворения  $Q$  и предэкспоненциальный множитель  $ks$  [5].

Работа выполнена при поддержке INTAS (проект 99-00636).

### Литература

1. Iwahara N., Esaka T., Uchida H., Maeda N., Solid State Ionics 3 / 4 (1981) 359.
2. Хромушин И.В., Жотабаев Ж.Р. и др. Препринт ИЯФ АН Каз ССР, 1990, Алма-Ата.
3. Kishio Kohji, "Oxygen Nonstoichiometry, Defect Equilibrium and Phase Stability of Perovskite-based Ionic and Mixed Conductors" in: Dynamic of Fast Ions in Solids and Its Evolution for Sold State Ionics" Report of a Priority Area Research Program (FY 1995-1997), September 1998, pp.23-26.

4. Kompan M.E., Baikov Yu. M., Trunov V.A., Sokolov A.E., Tserkovnaja E.K., Abstracts of 11th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC-11). London, 2002, PA5.
5. Khromushin I.V., Aksenova T.I., Zhotabaev Zh.R. Mechanism of gas-solid exchange processes for some perovskites. Solid State Ionics, 2003, in press.

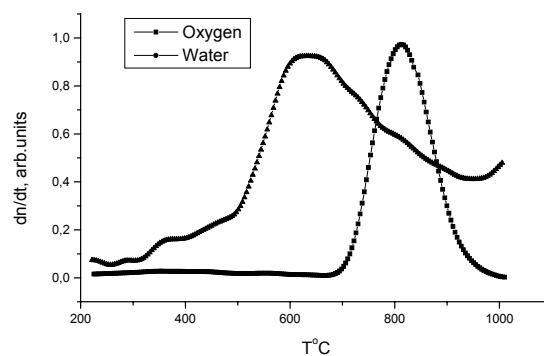


Рис.1. Выход воды и молекулярного кислорода из образца  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$ , отожженного на воздухе при  $T=650^\circ\text{C}$ .

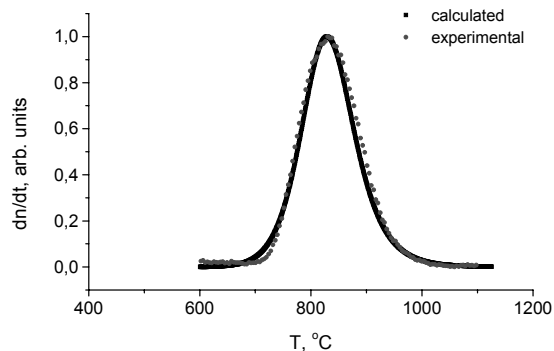


Рис. 2. Экспериментальный и расчетный спектр выхода кислорода из образца  $\text{BaCe}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{O}_3$ , отожженного во «влажном» азоте.