



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Одиннадцатая Всероссийская конференция
"Топливные элементы и энергоустановки на их основе"

«Равновесие дефектов и перенос заряда в $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ »

Выполнил Никонов В. Д.

Черноголовка, 2024

ФЕРРИТЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Объектом исследования настоящей работы являются ферриты со структурой перовскита $\text{La}_x\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$, где $x = 0.1, 0.35, 0.5$.

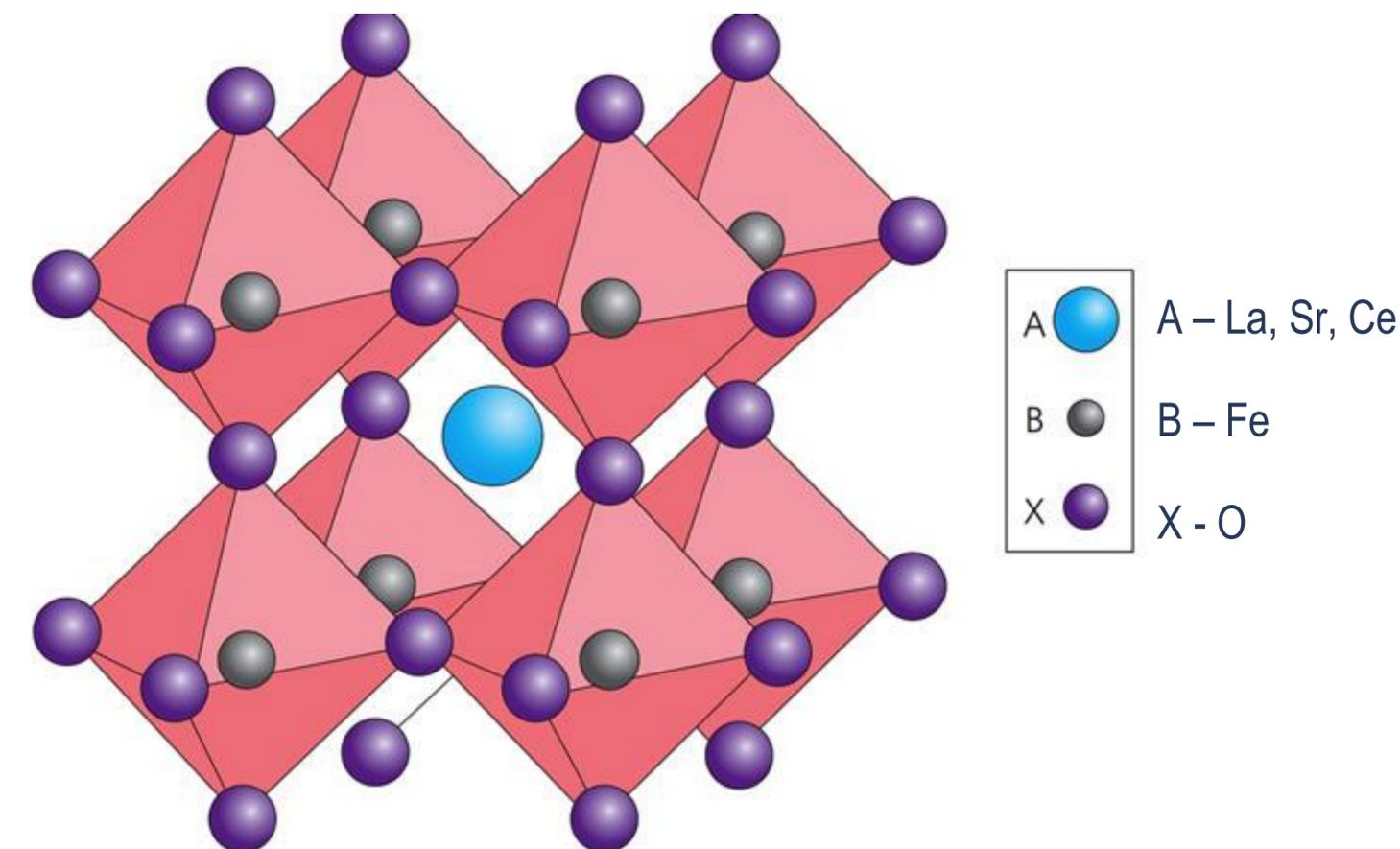


Рисунок 1 – Перовскит

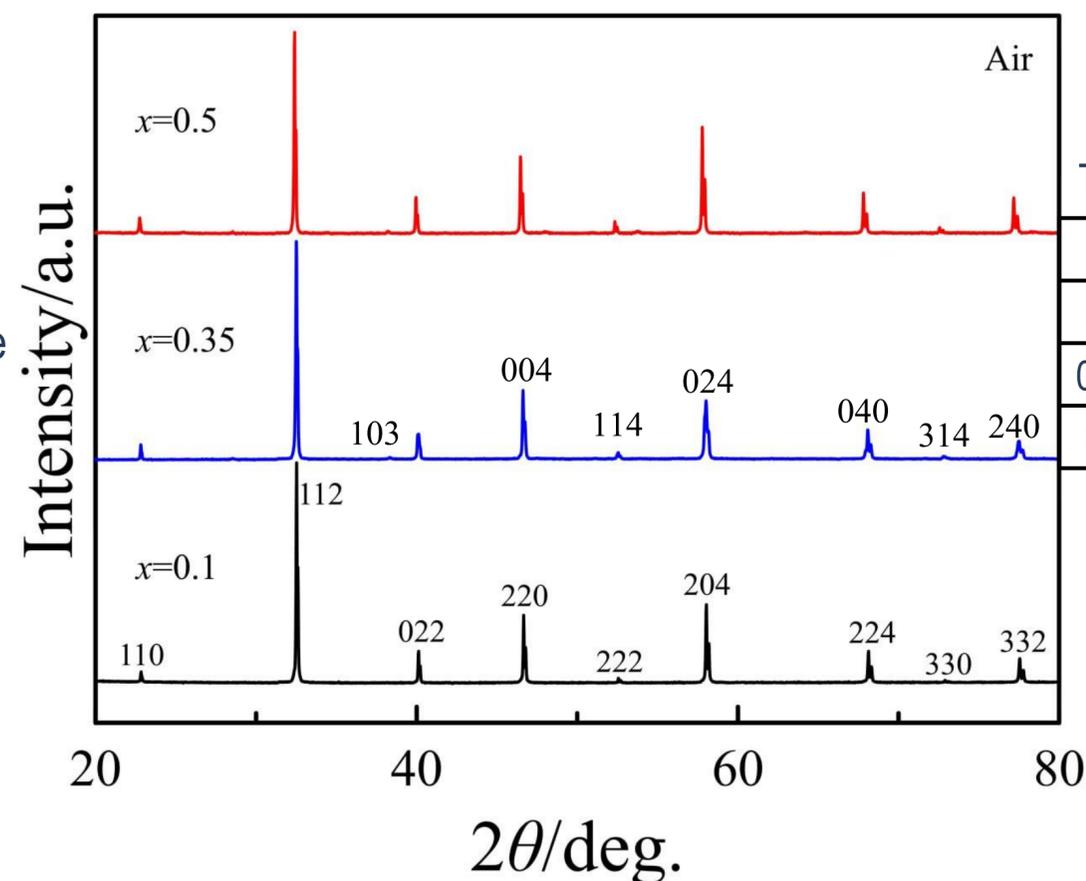


Рисунок 2 – Дифрактограмма составов

Таблица 1 – Параметры решётки

x	a, Å	b, Å	c, Å	Симметрия
0.1	3.8885	3.8885	3.8885	Кубическая
0.35	5.5141	5.502	7.7821	Орторомбическая
0.5	5.5242	5.522	7.8095	Орторомбическая

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ

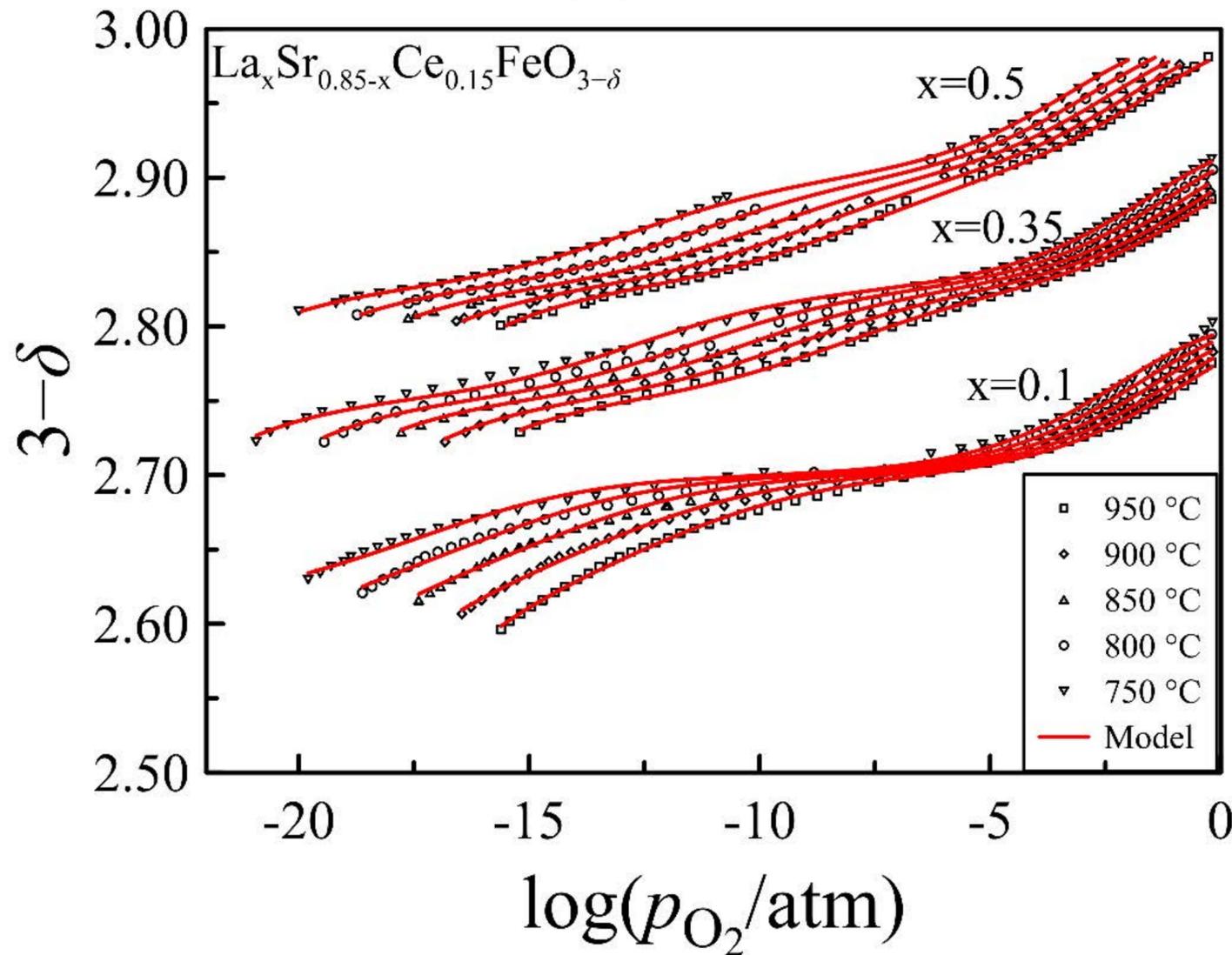


Рисунок 3 – Зависимость содержания кислорода от логарифма парциального давления кислорода



$$K_d = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Fe}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2} \quad (2)$$

$$K_{\text{ox}} = \frac{[\text{O}^{2-}][\text{Fe}^{4+}]^2}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}(V_o - w)[\text{Fe}^{3+}]^2} \quad (3)$$

$$K_e = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{3+}]} \quad (4)$$

Таблица 2 – Энтальпия реакций

x	ΔH_d , Дж	ΔH_{ox} , Дж	ΔH_e , Дж
0.1	165776.2	-85726	58718.46
0.35	120760.9	-85401.9	30289.95
0.5	106852.5	-103917	19591.66

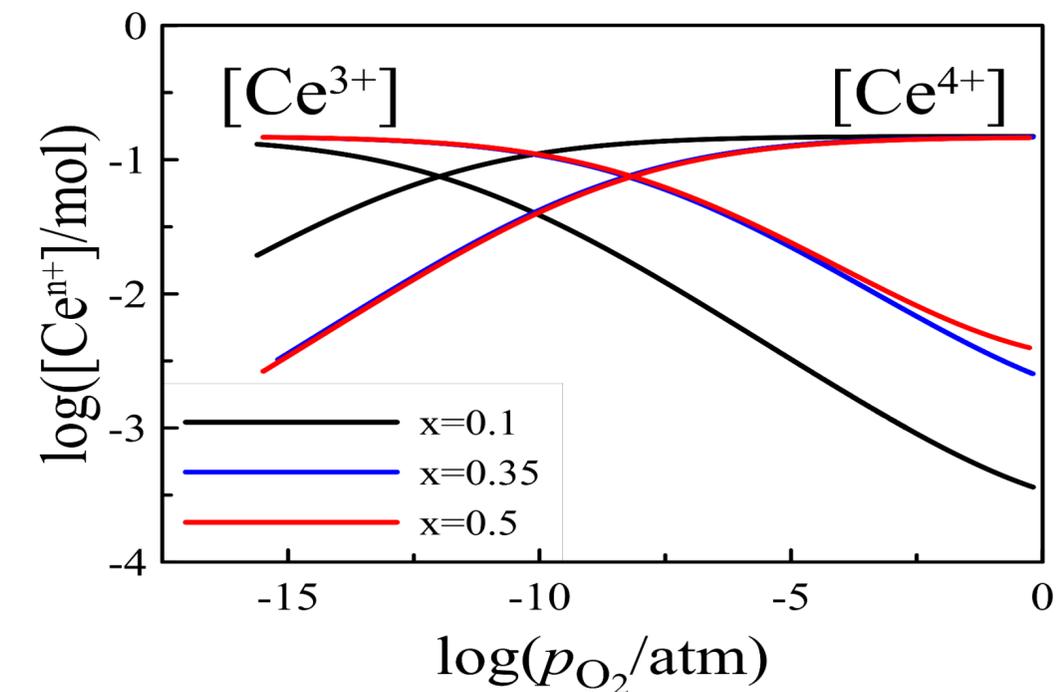


Рисунок 4 – Зависимость концентраций ионов церия от логарифма парциального давления кислорода

МОЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ КИСЛОРОДА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

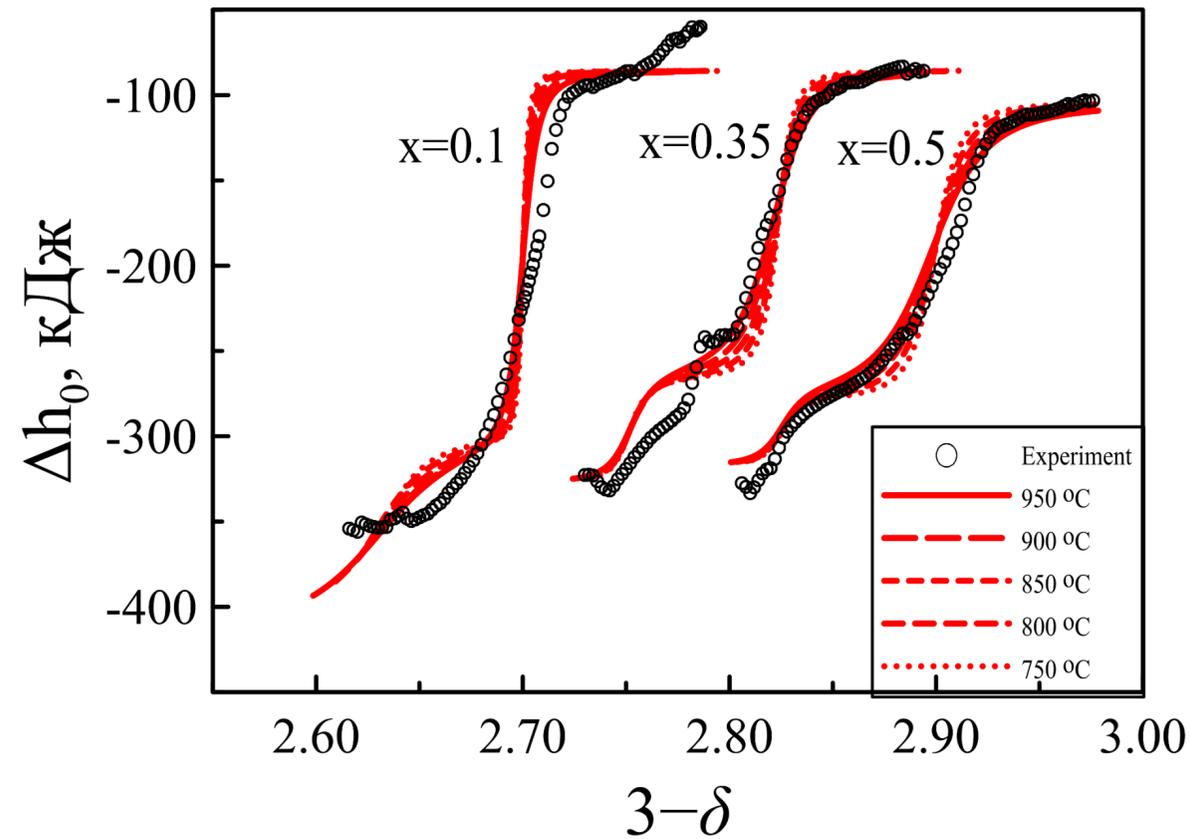


Рисунок 5 – Зависимость изменения энтальпии от содержания кислорода

Таблица 3 – Плотность керамики

x	Плотность в % от теоретической
0.1	88.6
0.35	92
0.5	90.3

Рисунок 6 – Снимки микроструктуры керамики

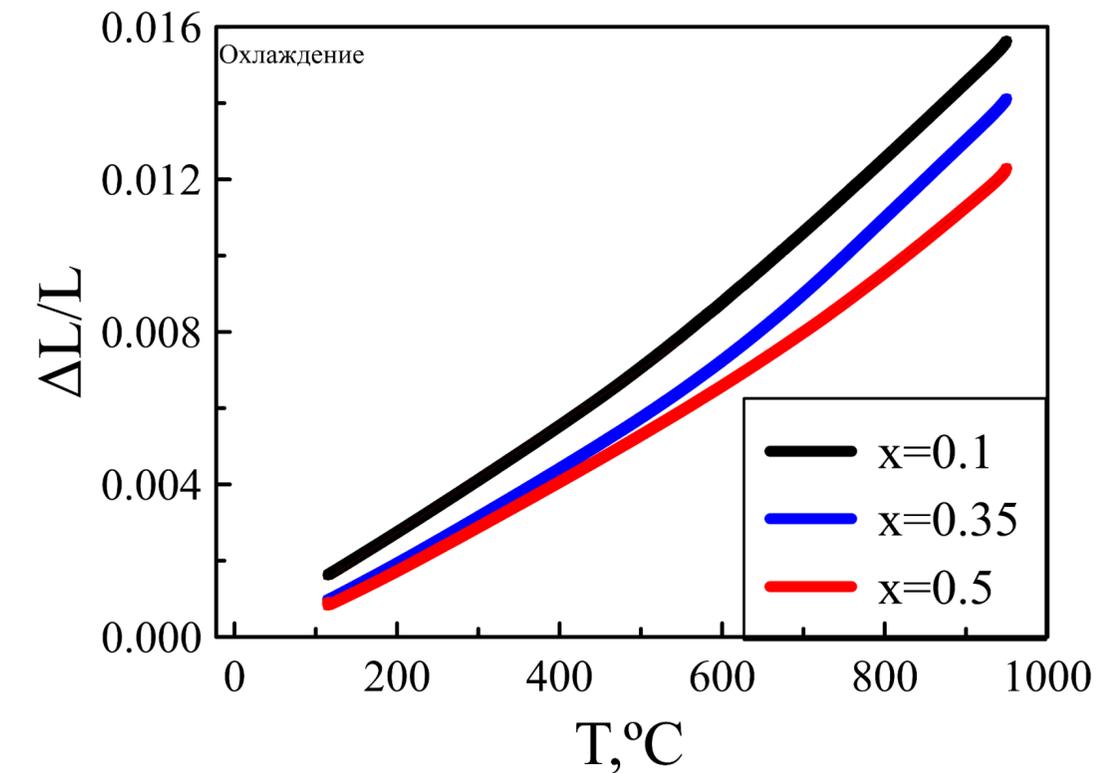
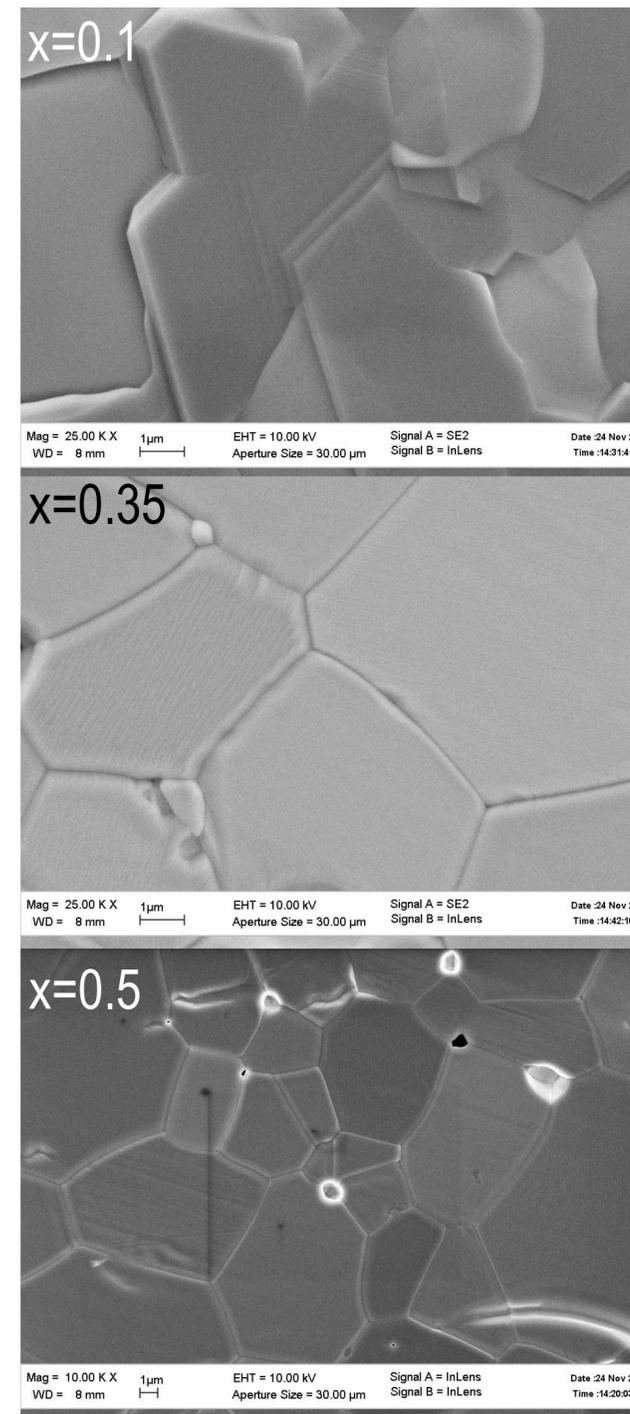


Рисунок 7 – Зависимость удлинения керамического материала от температуры

Таблица 4 – КТР керамических образцов

x	КТР при T от 750 до 950 °C	КТР при T от 100 до 550 °C
0.1	20.01	14.29
0.35	20.43	12.87
0.5	17.33	11.75

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

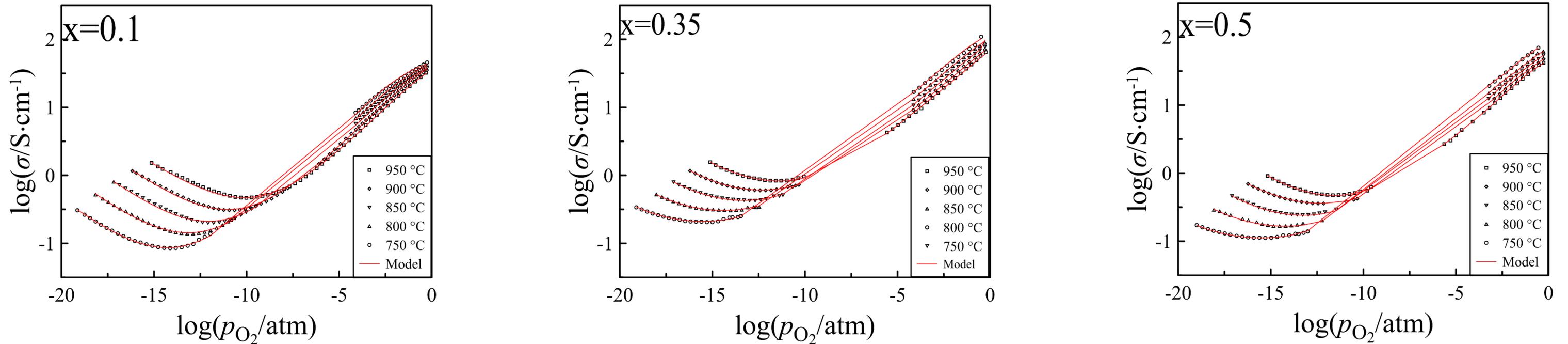


Рисунок 8 – Зависимость логарифма электропроводности от логарифма парциального давления кислорода

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_i + \sigma_p \quad (5)$$

$$\sigma_n = n\mu_n \quad (6)$$

$$\sigma_i = (3 - \delta)\mu_i \quad (7)$$

$$\sigma_p = p\mu_p \quad (8)$$

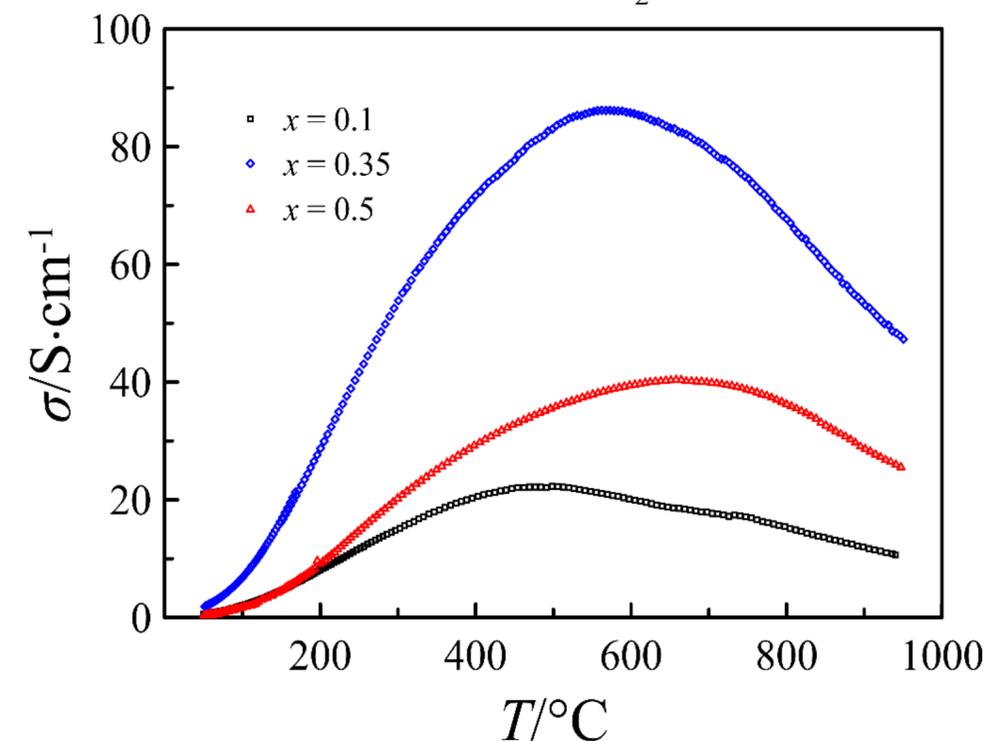


Таблица 5 – Энергии активации миграции носителей заряда

x	E _a (на воздухе), eV	E _{an} , eV	E _{ap} , eV	E _{ai} , eV
0.1	0.15	0.096	0.13	0.98
0.35	0.23	0.59	0.096	0.77
0.5	0.26	0.75	0.31	0.8

Рисунок 9 – Зависимость электропроводности от температуры на воздухе

ПРОВОДИМОСТЬ И ПОДВИЖНОСТЬ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

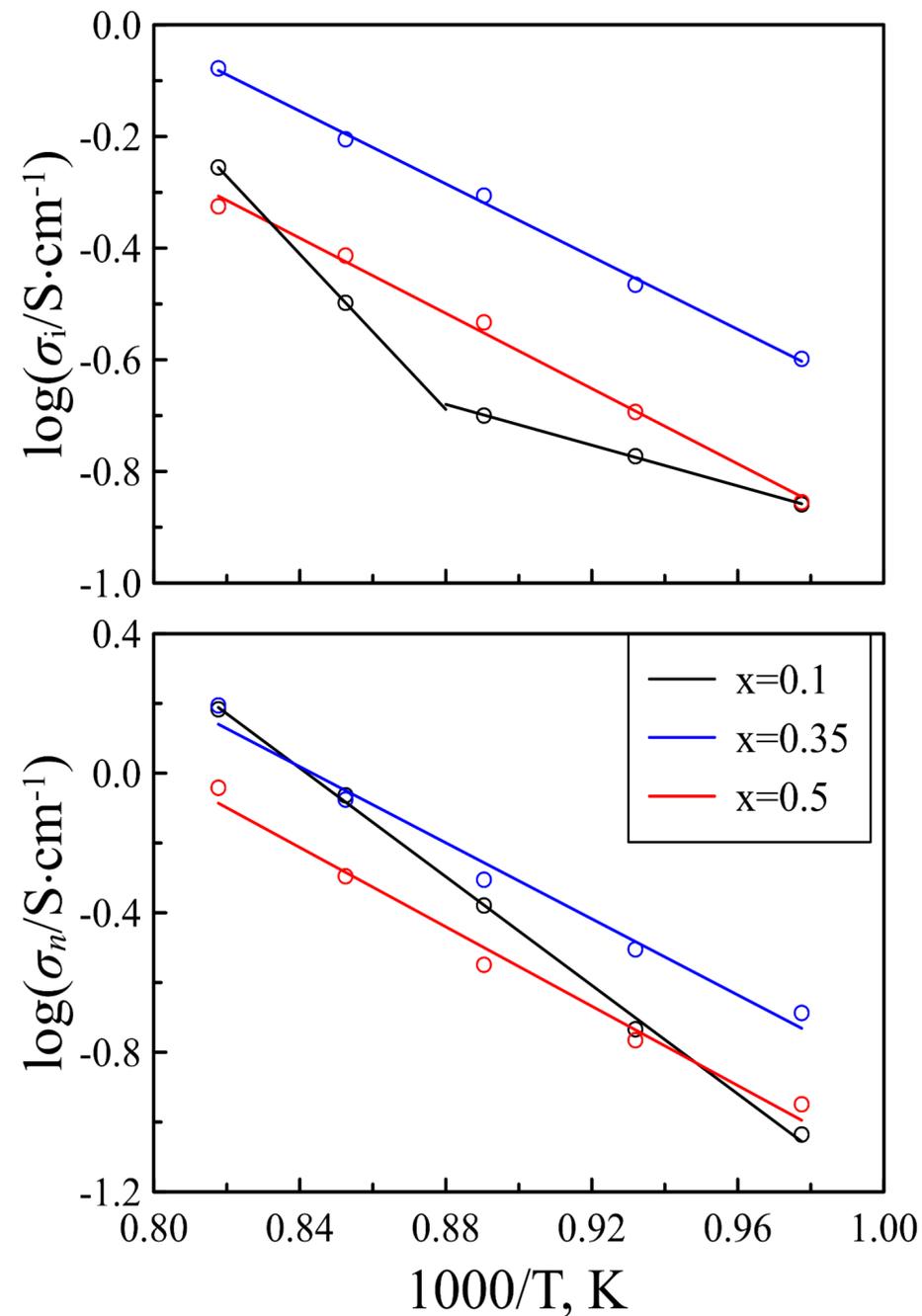
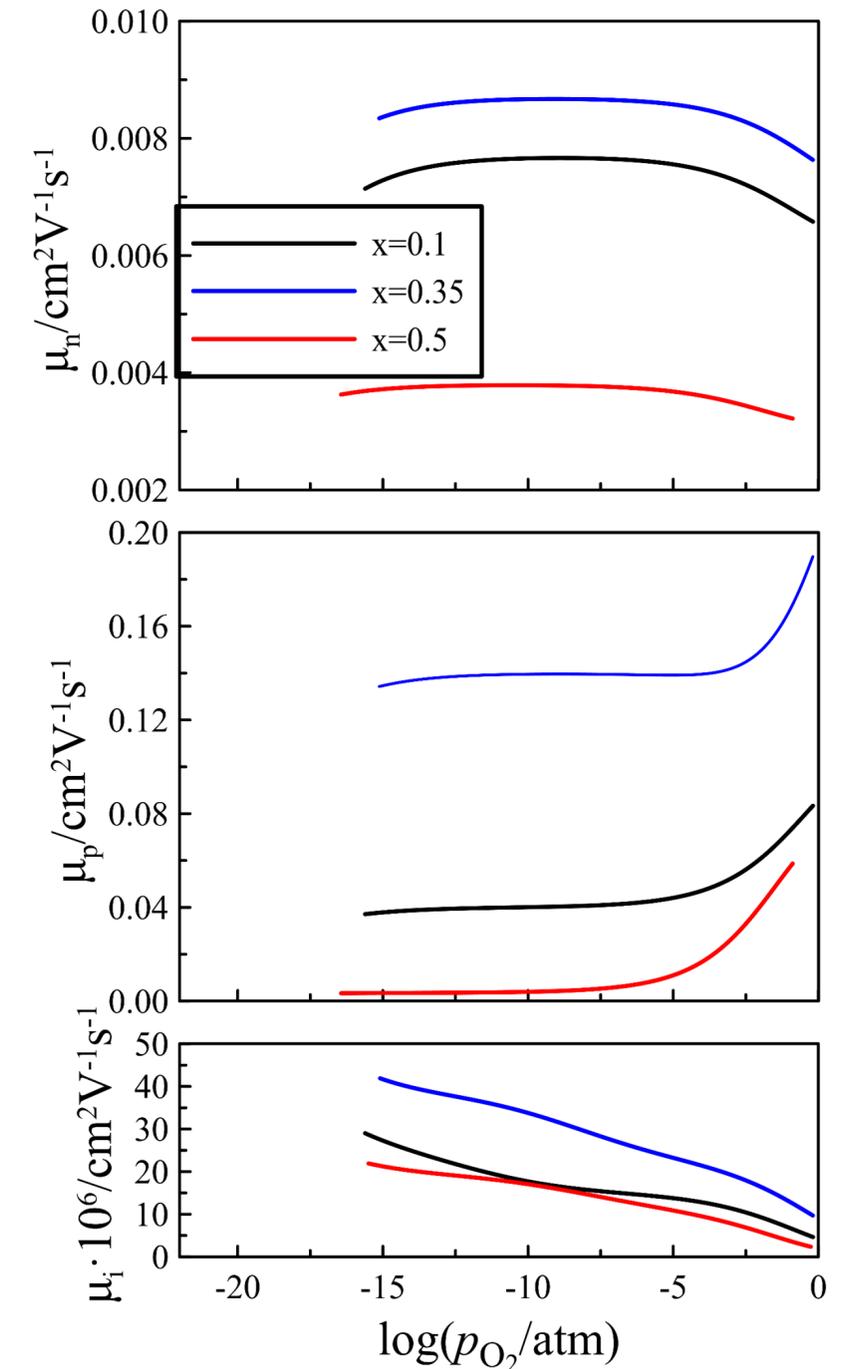


Рисунок 10 – Зависимость логарифма проводимости от обратной температуры при парциальном давлении кислорода $10^{-11.5}$ атм. для ионной и 10^{-15} атм. для электронной проводимости

Рисунок 11 – Зависимость подвижностей носителей заряда при 950°C от парциального давления кислорода



ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА КИСЛОРОДА

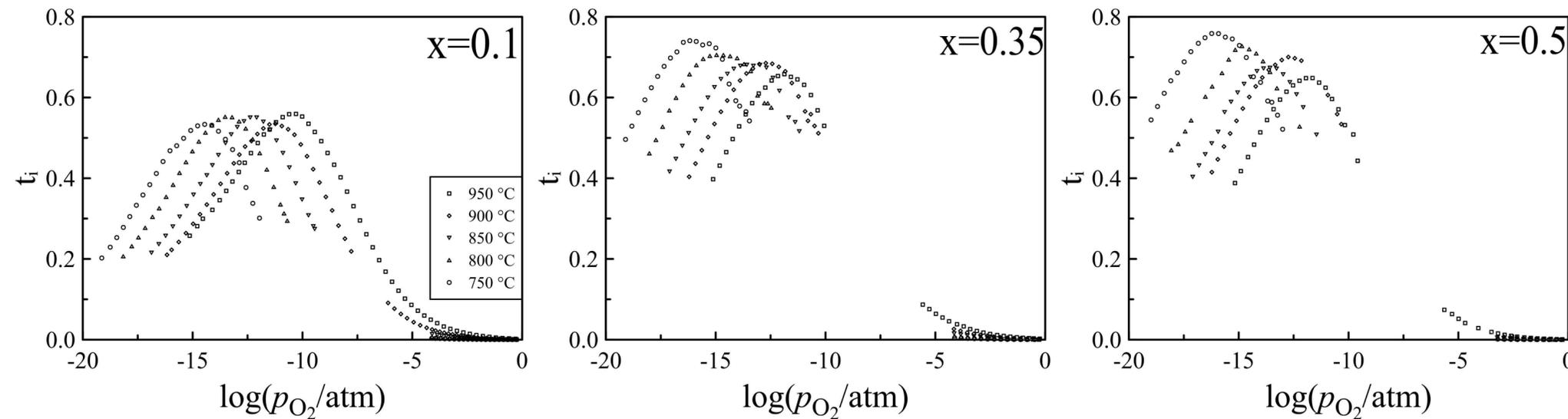


Рисунок 12 – Числа переноса ионов кислорода в зависимости от логарифма парциального давления кислорода

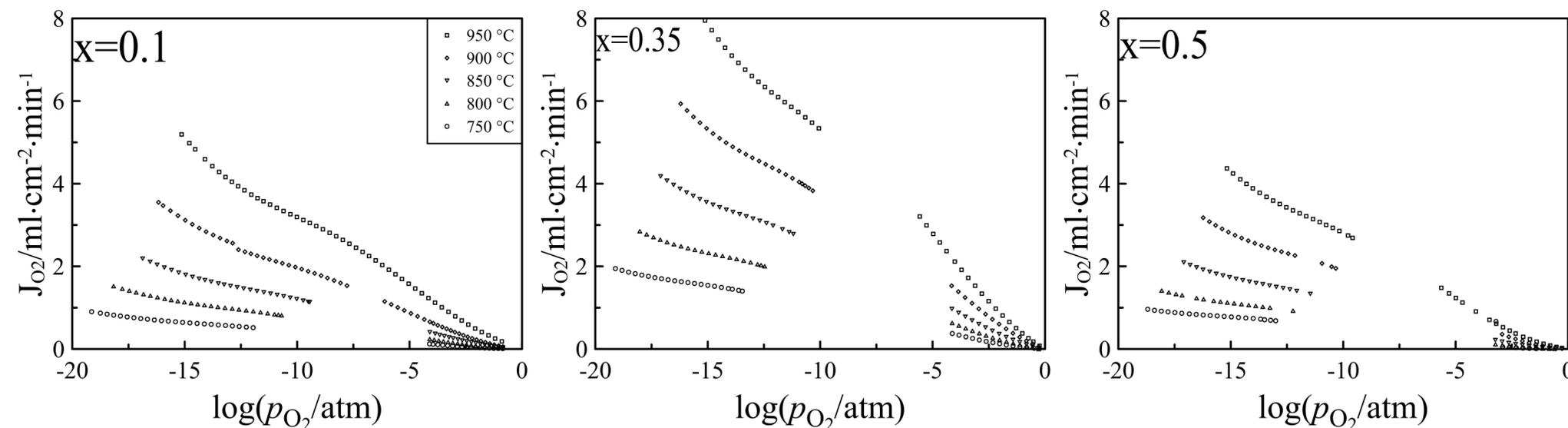


Рисунок 13 – Зависимость плотности потока кислорода для мембраны толщиной 1 мм от логарифма парциального давления кислорода на проникающей стороне. Питающая сторона мембраны находится на воздухе

ВЫВОДЫ

- 1) Синтезирован новый материал $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$ с высокой кислород-ионной проводимостью, достигающей 0.62 См/см при $950 \text{ }^\circ\text{C}$.
- 2) Выполнен расчёт плотности потока кислорода для мембраны толщиной 1 мм из $\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.5}\text{Ce}_{0.15}\text{FeO}_{3-\delta}$. Предполагая, что перенос кислорода лимитируется диффузией, показано, что она может достигать $8 \text{ мл/см}^2\cdot\text{мин}$.
- 3) Подвижность электронов в среднем примерно в 15 раз меньше, подвижности электронных дырок. Данный факт типичен для ферритов и обусловлен различием электронной конфигурации соответствующих носителей заряда.



Данная работа была выполнена в рамках проекта научно-образовательной группы НИУ ВШЭ
№.23-00-001.



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ

www.hse.ru

Телефон.: +7(495)7729567

Адрес: Москва, ул. Мясницкая, дом 20