# Современные методы исследования кислородной нестехиометрии оксидных материалов

М.В. Патракеев

#### ИХТТ УрО РАН

#### Школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных элементов и энергоустановок на их основе» 16-17 ноября 2017 года г. Черноголовка, Московская обл.

•Термогравиметрия

•Вольюмометрия

•Нейтронная дифракция

•Кулонометрическое титрование

•Основные особенности

•Погрешности метода

•Приемы повышения точности

•Примеры реализации

•Примеры использования результатов

#### Влияние кислородной стехиометрии на структуру



SrFeO<sub>3</sub> SrFeO<sub>2.875</sub> SrFeO<sub>2.75</sub> SrFeO<sub>2.5</sub>

# Влияние кислородной стехиометрии на проводимость



SrFeO<sub>3-δ</sub>

 $\delta = [V_o]$ 

 $p = [Fe^{4+}]$ 

 $n = [\text{Fe}^{2+}]$ 



# Влияние кислородной стехиометрии на термомеханические свойства



Stuart B. Adler Chemical Expansivity of Electrochemical Ceramics J. Am. Ceram. Soc., 84 [9] 2117–19 (2001)

# Измерение кислородной стехиометрии

$$MO_n = MO_{n-\delta} + \frac{\delta}{2}O_2$$

Контроль массы оксида

Контроль давления кислорода

# Термогравиметрия

$$\delta = \delta_{\rm ref} + \frac{M_{\rm s}}{m_{\rm s}M_{\rm O}}\Delta m$$

Простота эксперимента

#### Серийное оборудование

Setaram TG-DSC111 Setaram TAG 2416 Sartorius M25DP Cahn D200 Cahn 1000 NETZSCH STA 449

$$\Delta m_{min} = 10^{-5} \text{ g}$$

$$m_s = 0.1 - 1 g$$

 $\Delta \delta = \pm 0.001$ 

# Термогравиметрия



Onuma S, Yashiro K, Miyoshi S, Kaimai A, Matsumoto H, Nigara Y, Kawada T, Mizusaki J, Kawamura K, Sakai N, Yokokawa H (2004) Solid State Ion 174:287-293

# Термогравиметрия



# Вольюмометрия



 $\Delta n_{\rm g} = \frac{V}{R} \frac{\Delta p_{\rm O_2}}{T}$ 

Высокое разрешение Нет ограничений по массе Широкий интервал температур Неизотермичность Чистый кислород

Meuffels P, Naeven R, Wenzl H (1989) Phys C 161:539-548

## Вольюмометрия



Meuffels P, Naeven R, Wenzl H (1989) Phys C 161:539-548



McIntosh S, Vente JF, Haije WG, Blank DHA, Bouwmeester HJM (2006) Solid State Ion 177:833-842



McIntosh S, Vente JF, Haije WG, Blank DHA, Bouwmeester HJM (2006) Solid State Ion 177:833-842



# TGA

Bucher E, Egger A, Ried P, Sitte W, Holtappels P (2008) Solid State Ion 179: 1032-1035

McIntosh S, Vente JF, Haije WG, Blank DHA, Bouwmeester HJM (2006) Chem Mater 18:2187-2193



Prado F, Mogni L, Cuello GJ, Caneiro A (2007) Solid State Ion 178:77-82

# Кулонометрическое титрование



$$E = \frac{RT}{4F} \ln\left(\frac{p_{\rm H}}{p_{\rm L}}\right)$$

$$E_{O_2/air} \approx 30 mV$$



$$\mathbf{J}_{\mathbf{O}_2} = \frac{\mathbf{I}_{\mathbf{i}}}{\mathbf{4} \cdot \mathbf{F}}$$

 $1\text{mA} \approx 4.84 \frac{\mu g}{\min}$ 

# Кулонометрическое титрование

Разрешающая способность СТ:

 $\Delta E \sim 10^{-5} V$   $V = 1 \text{ cm}^3$  T = 1000 K $\sim 10^{-8} \text{ mol O}_2$ 

Разрешающая способность TGA: 10<sup>-5</sup> g ~10<sup>-6</sup> mol O<sub>2</sub>



#### Погрешность кулонометрического титрования

$$Er_{\rm CT} = Er_{\rm F} + Er_{\rm V} + Er_{\rm eq} + Er_{\rm YSZ} + Er_{\rm I}$$



### Электрохимическая проницаемость YSZ

$$\sigma_{i} = 1.63 \ 10^{2} \exp\left(-\frac{0.79 \text{ eV}}{kT}\right)$$

$$\sigma_{n} = 1.31 \ 10^{7} \exp\left(-\frac{3.88 \text{ eV}}{kT}\right) p_{0_{2}}^{-1/4}$$

$$\sigma_{p} = 2.35 \ 10^{2} \exp\left(-\frac{1.67 \text{ eV}}{kT}\right) p_{0_{2}}^{+1/4}$$

$$j_{0_{2}} = \frac{RT}{16F^{2}} \frac{s}{l} \int_{p_{0_{2}}^{rot}}^{p_{0_{2}}} \sigma_{amb}(p_{0_{2}}) d\ln p_{0_{2}}$$

Park J-H, Blumental RN (1989) J Electrochem Soc 136:2867-2876

### Электрохимическая проницаемость YSZ



# Способы минимизации погрешности связанной с натеканием кислорода

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2} \frac{s}{l} \int_{p_{O_2}^{ref}}^{p_{O_2}} \sigma_{amb}(p_{O_2}) d\ln p_{O_2}$$

Уменьшение площади YSZ

Оптимизация времени измерений

Увеличение массы образца

Уменьшение градиента активности кислорода

#### Оценка скорости натекания кислорода

$$j_{O_2} = \frac{RT}{16F^2} \frac{s}{l} \int_{p_{O_2}^{ref}}^{p_{O_2}} \sigma_{amb}(p_{O_2}) d\ln p_{O_2}$$

$$J_{\rm O} = \frac{RT}{Fl} \times \left[ \sigma_{\rm p} \left( p_{\rm O_2}^{\rm ref} \right) \times \left\{ \left( \frac{p_{\rm O_2}}{p_{\rm O_2}^{\rm ref}} \right)^{0.25} - 1 \right\} + \sigma_{\rm n} \left( p_{\rm O_2}^{\rm ref} \right) \times \left\{ 1 - \left( \frac{p_{\rm O_2}}{p_{\rm O_2}^{\rm ref}} \right)^{-0.25} \right\} \right]$$

Park CY, Azzarello FV, Jacobson AJ (2006) J Mater Chem 16:3624-3628

$$\mathbf{1}\left[\left(\mathrm{d}p_{\mathrm{O}_{2}}\right)/\mathrm{d}t\right]_{\mathrm{empty}} \rightarrow \left[\left(\mathrm{d}n_{\mathrm{O}_{2}}\right)/\mathrm{d}t\right]_{\mathrm{empty}} \rightarrow \left[\left(\mathrm{d}\Delta\delta\right)/\mathrm{d}t\right]_{\mathrm{leak}}$$

Chatzichristodoulou C, Hendriksen PV (2010) J Electrochem Soc 157:B481-B489

$$\mathbf{2} \quad \overline{\left(\frac{\mathrm{d}\Delta\delta}{\mathrm{d}t}\right)}_{\mathrm{leak}} = \frac{Q_{\mathrm{out}} - Q_{\mathrm{in}}}{2Fnt} \qquad \mathbf{3} \quad \left(\frac{\mathrm{d}\Delta\delta}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{leak}} = \left(\frac{\mathrm{d}p_{O_2}}{\mathrm{d}t}\right)_{\mathrm{filled}} \left(\frac{\mathrm{d}\Delta\delta}{\mathrm{d}p_{O_2}}\right)_{\mathrm{filled}}$$

$$I_{\text{leak}} = \alpha \left[ \left( p_{O_2}^{\text{ref}} \right)^{\frac{1}{4}} - \left( p_{O_2} \right)^{\frac{1}{4}} \right]$$

Gellings PJ, Bouwmeester HJM (1997) The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA

#### Определение содержания кислорода

$$\delta = \delta_{\rm ref} + \Delta \delta$$

Синтез с контролем массы образца

Окислительно-восстановительное титрование

Термогравиметрическое восстановление в водороде

Сопоставление с результатами измерения проводимости

На основе анализа результатов измерения нестехиометрии

#### Определение содержания кислорода



#### Определение содержания кислорода



Park CY, Jacobson AJ (2005) J Electrochem Soc 152:J65-J73

# Особенности реализации метода











V







## Расширенный температурный диапазон

Cell 2  $Bi_2V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.5-\delta}$ 5.350 cm 5.348 673 H 5.5-8 5.346 973 K 773 K 873 K 5 4 cm 5.344 5.342 Air 5.340 -2 -7 -6 -1 -5 -3 0 ≡6  $\log (p_{0_2} / \text{atm})$  $||T_1|$  $\|T_3\|$  $\|T_2\|$ 

Tikhonovich VN, Naumovich EN, Kharton VV, Yaremchenko at. all (2002) Electrochimica Acta 47:3957

# Измерение в области низких рО2



Mizusaki J, Tagawa H, Naraya K, Sasamoto T (1991) Solid State Ion 49:111-118

# Измерение в области низких рО2



Mizusaki J, Tagawa H, Naraya K, Sasamoto T (1991) Solid State Ion 49:111-118

28

#### Измерение низких значений нестехиометрии



### Измерение низких значений нестехиометрии



Lee D-K, Yoo H-I (2001) Solid State Ion 144:87-97

#### Измерение низких значений нестехиометрии



Lee D-K, Yoo H-I (2001) Solid State Ion 144:87-97

# Разборная ячейка для СТ



32

#### Компенсация градиента активности кислорода



Kuzin BL, Komarov MA (1990) Solid State Ion 39:163-172

# Компенсация градиента активности кислорода



### Кислородная нестехиометрия SrFe<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>3-8</sub>



35

#### Концентрация электронных носителей



36

Зависимость 3- $\delta$  от  $pO_2$ 



# Кислородная нестехиометрия SrFe<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>3-8</sub>





#### Table 2

Thermodynamic parameters of reactions (1) and (2) obtained by linear approximation to the data in Fig. 3.

x	$\Delta H_{\rm ox}^{\circ}/{\rm kJ}~{\rm mol}^{-1}$	$\Delta S_{\rm ox}^{\circ}/{ m J}{ m mol}^{-1}{ m K}^{-1}$	$\Delta H_{\rm d}^{\circ}/{\rm kJ}~{ m mol}^{-1}$	$\Delta S_{d}^{\circ}/J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
0.05 0.10 0.17	$\begin{array}{c} -89.1 \pm 0.4 \\ -89.7 \pm 0.1 \\ -88.3 \pm 0.2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\ 79.2 \pm 0.4 \\ -\ 80.6 \pm 0.1 \\ -\ 80.4 \pm 0.2 \end{array}$	$\begin{array}{c} 130.8 \pm 0.7 \\ 131.1 \pm 0.8 \\ 135 \pm 1 \end{array}$	$\begin{array}{c} 6.07 \pm 0.6 \\ 5.8 \pm 0.8 \\ 9.5 \pm 0.7 \end{array}$

# Электропроводность SrFe<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>



#### Зависимость проводимости от $pO_2$



### Методика ИХТТ МХ СО РАН 2013





#### PCCP

#### PAPER

2014, 16, 5527

Cite this: Phys. Chem. Chem. Phys.,

Oxygen release technique as a method for the determination of " $\delta - pO_2 - T$ " diagrams for MIEC oxides<sup>†</sup>

Ilya Starkov, Sergey Bychkov, Alexander Matvienko and Alexander Nemudry\*

#### Oxygen Release from Grossly Nonstoichiometric $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Perovskite in Isostoichiometric Mode

dx.doi.org/10.1021/cm40407751 Chem. Mater. 2014, 26, 2113-2120

Ilya A. Starkov, Sergey F. Bychkov, Stanislav A. Chizhik, and Alexandr P. Nemudry\*

CHEMISTRY OF MATERIALS

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, SB RAS, 630128 Kutateladze 18, Novosibirsk, Russia

pubs.acs.org/cm

Методика ИХТТ МХ СО РАН 2013





Fig. 14 3D visualization of the phase diagrams for  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (a) and  $SrFeO_{3-\delta}$  (b) oxides.

# Выводы

- Все методы востребованы
- Техника эксперимента совершенствуется Точность измерений растет

# Спасибо За внимание!

M.V. Patrakeev, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides. Review J Solid State Electrochem 15 (2011) 931–954.