

УДК 661.937:544.022.38:546.083:544.015.3:544.43

Модификация функциональных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью, новые подходы и методы их исследования

И. В. БЕЛЕНЬКАЯ¹, М. П. ПОПОВ¹, И. А. СТАРКОВ¹, О. А. САВИНСКАЯ¹, С. Ф. БЫЧКОВ¹, А. П. НЕМУДРЫЙ^{1,2}¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: nemudry@solid.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Представлена стратегия целенаправленного регулирования функциональных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) с помощью сегнетоактивных высоковалентных допантов (Nb, Ta, Mo, W). Предложены новые методы исследования кислородной стехиометрии и кинетики кислородного обмена в СКЭП-оксидах. Обсуждены результаты исследования кислородной проницаемости мембран на основе разработанных материалов.

Ключевые слова: нестехиометрические перовскиты, кислородпроницаемые мембраны, механизм кислородного транспорта

ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП) перспективны для использования их в качестве кислородпроницаемых мембран, селективных сорбентов, электродных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), сенсоров и т. д. [1, 2]. Как правило, кислородный обмен в СКЭП-оксидах со скоростями, приемлемыми для практического использования, может быть достигнут только при температурах выше 600 °С. Однако в ряде случаев этот недостаток становится достоинством: например, сепарация кислорода из воздуха с помощью кислородпроницаемых мембран встраивается в высокотемпературные процессы парциального окисления углеводородов [3, 4], димеризации метана [5, 6] и эффективного сжигания топлива [7].

Для разработки этих инновационных технологий необходимы СКЭП-материалы с заданными свойствами, а также понимание механизма их функционирования. Основное

функциональное свойство СКЭП-материалов – кислородный обмен оксида с газовой фазой, который определяется его кислородной стехиометрией.

В данной работе представлены результаты исследований, проведенных в течение последних 10 лет в лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН (Новосибирск) по целенаправленной модификации свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью путем их допирования сегнетоактивными высокозарядными катионами Nb, Ta (V) и Mo, W (VI), а также новые методы и подходы к исследованию кислородной стехиометрии и механизма кислородного обмена в СКЭП-оксидах.

СТРАТЕГИЯ ДОПИРОВАНИЯ СКЭП-ОКСИДОВ СЕГНЕТОАКТИВНЫМИ ВЫСОКОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ

В целом СКЭП-оксиды относятся к трем структурным типам: кубический перовскит $ABO_3 - \delta$, слоистые перовскитоподобные ок-

сиды со структурным типом K_2NiF_4 (фазы Руддлессдена – Поппера) и двойные перовскиты $A_2BB'O_6 - \delta$. На сегодняшний день кубические перовскиты обладают наилучшими транспортными свойствами. В основе многообразия кубических СКЭП-перовскитов лежат нестехиометрические перовскиты $SrCoO_{3-\delta}$ (SC) и $SrFeO_{3-\delta}$ (SF), причем кобальтит обладает более высокой смешанной проводимостью, в то время как феррит более стабилен при низких парциальных давлениях кислорода p_{O_2} . Эти характеристики успешно сочетаются в перовскитах составов $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), которые являются рекордсменами по кислородной проницаемости [1, 2].

Перспективы использования СКЭП-перовскитов в различных технологических процессах диктуют необходимость целенаправленного регулирования их функциональных свойств, в том числе увеличения стабильности в атмосфере с низким p_{O_2} и содержащей CO_2 , подавление фазовых (перовскит – браунмиллерит, SCF) и полиморфных (кубический – гексагональный перовскит, BSCF) превращений, которые разрушают материалы в рабочих условиях и снижают кислородные потоки. Известен ряд попыток [8–11] модифицировать свойства ферритов/кобальтитов стронция путем частичного изоморфного замещения ионов в А- и В-катионных подрешетках. Анализ литературных данных позволяет сделать следующие выводы:

- Замещение Sr^{2+} редкоземельными катионами Ln^{3+} увеличивает стабильность СКЭП-материалов, но на порядок снижает кислородные потоки;

- Замещение В-катионов на металлы с фиксированной валентностью, например V^{3+} (Al, Ga, In) и V^{4+} (Ti, Zr), приводит к снижению диапазона кислородной стехиометрии и более стабильному поведению в окислительно-восстановительных условиях. Расширение кристаллической решетки при вариации температуры и парциального давления кислорода p_{O_2} понижается, но при этом кислородная проницаемость также падает [8–11].

Нами предложена новая стратегия по регулированию функциональных свойств СКЭП-оксидов путем их допирования сегнетоактивными высокочарядными катионами V^{5+} (Nb,

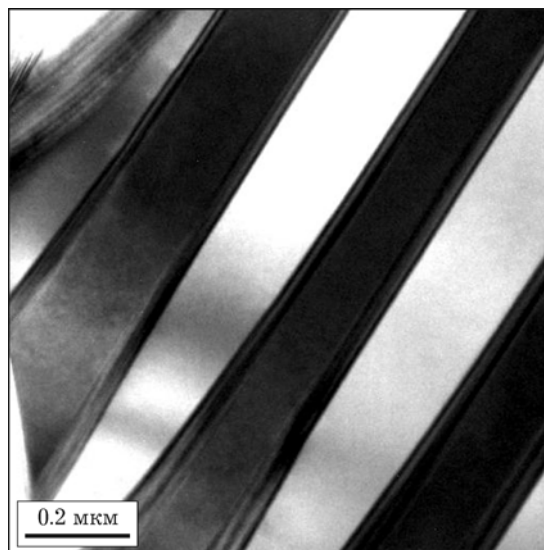


Рис. 1. Данные электронной микроскопии; светлопольное изображение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ после фазового перехода “кубический перовскит – ромбический браунмиллерит”.

Ta) и V^{6+} (Mo, W) [12–20]. В ее основе лежит представление о перовскитах как о ферроиках, т. е. о материалах, которые проявляют сегнетосвойства: ферромагнетизм, сегнетоэлектричество и сегнетоэластичность. Согласно данным [21] и проведенным нами исследованиям [22], СКЭП-оксиды являются сегнетоэластиками. При фазовом переходе из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную низкосимметричную в материале возникают механические напряжения, которые минимизируются путем двойникования (рис. 1).

Сегнетоэлектрики и сегнетоэластики имеют единую природу, в связи с чем модели и подходы, развитые для хорошо изученных сегнетоэлектрических релаксоров, можно попытаться применить для описания СКЭП-оксидов со значительным композиционным беспорядком. В частности, согласно предлагаемому подходу, в случае значительного отклонения от кислородной стехиометрии и/или допирования сегнетоактивными высокочарядными катионами V^{5+} (Nb, Ta) и V^{6+} (Mo, W) СКЭП-оксидов высокотемпературная фаза должна находиться в эргодическом состоянии, характерном для сегнетоэлектрических релаксоров. С этим предположением согласуются данные по исследованию строения и микроструктуры образцов, полученных закалкой

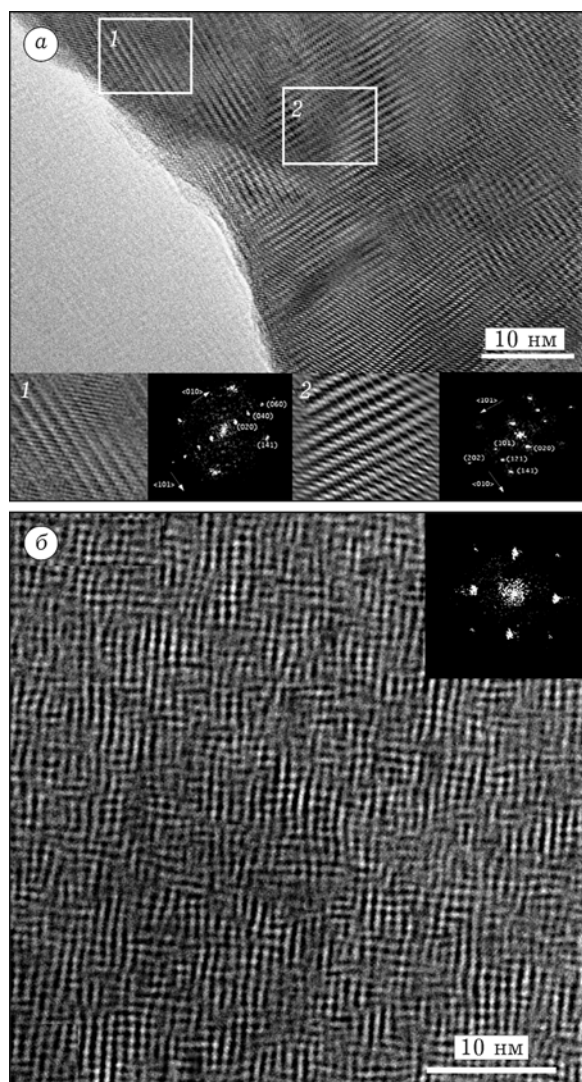


Рис. 2. Данные просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие дифракционные картины, полученные быстрым преобразованием Фурье для СКЭП-оксидов состава $\text{SrCo}_{0.73}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.07}\text{O}_{2.58}$ (а) и $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.1}\text{O}_{2.6}$ (б).

высокотемпературного состояния СКЭП-оксидов, которые допированы высокозарядными катионами (Nb, Ta, Mo, W).

На микрофотографиях видно образование характерной текстуры: наноразмерных 90° доменов, разориентированных в шести возможных $\langle 100 \rangle$ направлениях (рис. 2, а) и образующих “стеклообразное” состояние с усредненной кубической симметрией (см. рис. 2, б) при возрастании композиционного беспорядка (степени замещения ионов кобальта высокозарядными допантами). “Стеклообразное” состояние в сегнетоэлектрических релаксорах интерпретируется как результат закалки ди-

намических полярных нанодоменов, существующих в эргодическом состоянии.

Таким образом, по аналогии с сегнетоэлектрическими релаксорами СКЭП-оксиды с композиционным беспорядком могут рассматриваться как сегнетоэластичные релаксоры, для которых характерно размытие фазового перехода “перовскит – браунмиллерит” и наличие эргодического (динамического наноструктурированного) состояния при высоких температурах, которое при охлаждении переходит в статическую нанодоменную текстуру. Как известно, фазовый переход “перовскит – браунмиллерит”, характерный для SCF-перовскита, попадает в область рабочих условий СКЭП материалов ($T \sim 700\text{--}800^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} \sim 10^{-2}\text{--}10^{-3}$ атм) в кислородпроницаемых мембранах и электродах ТОТЭ и служит главной причиной их разрушения. Создание композиционного беспорядка путем допирования СКЭП-оксидов высокозарядными сегнетоактивными катионами Nb/Ta(V) и Mo/W(VI) [23] размывает фазовый переход “перовскит – браунмиллерит” и тем самым способствует сохранению целостности мембраны в рабочих условиях [24].

С фундаментальной точки зрения подход к СКЭП-оксидам как сегнетоэластичным релаксорам открывает возможности для более глубокого понимания природы их высокой кислородной подвижности. Специфика решеточной динамики сегнетоэлектрических/сегнетоэластичных релаксоров в эргодическом состоянии с динамическими полярными нанодоменами (см. рис. 2, б), связанная с мягкими колебательными модами и нестабильностью кристаллической решетки, может объяснить суперионные свойства SCF и других СКЭП-оксидов [16, 23–25] при высоких температурах. При низких температурах аномально высокая кислородная проводимость ферритов и кобальтитов определяется наличием микродоменной текстуры (наноструктурированием материала) с высокой плотностью доменных стенок, обеспечивающих каналы облегченной диффузии для кислородного транспорта (см. рис. 2, а) [26–31].

Таким образом, использование сегнетоактивных катионов (Nb, Ta, Mo, W) при допировании мембранных и электродных материалов из СКЭП-оксидов позволяет решать целый спектр материаловедческих проблем:

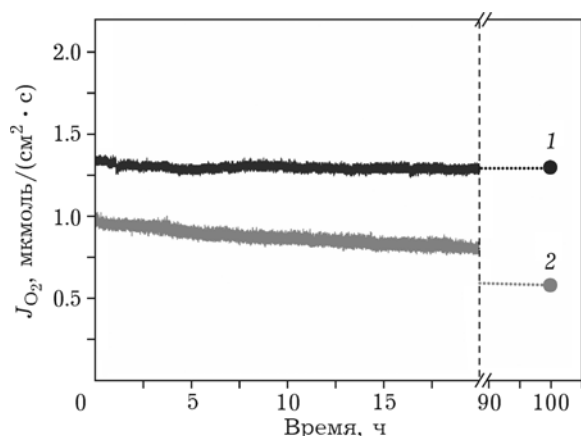


Рис. 3. Зависимость потоков кислорода от времени для мембран $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (1) и $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (2). $L = 1.60$ мм.

1) наличие эргодического состояния, сопровождающееся наноструктурированием при понижении температуры, приводит к размытию фазовых переходов с упорядочением кислородных вакансий (типа “перовскит – браунмиллерит”) и повышению кислородной проводимости/проницаемости СКЭП-материалов (рис. 3) (“эффект ловушки”, характерный для допированных материалов, в данном случае элиминируется, так как ионы допанта и дефекты (Vo, Oi), обеспечивающие кислородный транспорт, экранированы оксид-ионами MO_6 -октаэдров);

2) допирование перовскитов $\text{ABO}_{3-\delta}$ высокозарядными катионами М (М = Nb, Ta, Mo, W) стабилизирует зарядовые состояния B^{2+} (B = Co, Fe)– W^{6+} ; Fe^{3+} – Mo^{5+} , что увеличивает электронную проводимость материалов при низких значениях p_{O_2} [25];

3) устойчивая степень окисления высокозарядных допантов приводит к увеличению

химической стабильности материалов (особенно кобальтсодержащих) при низких p_{O_2} ;

4) высокая степень окисления допантов способствует снижению диапазонов кислородной стехиометрии и расширению кристаллической решетки материалов при вариации температуры и парциального давления кислорода (табл. 1);

5) кислотные свойства оксидов высокозарядных катионов снижают деградацию мембранных материалов в атмосфере CO_2 ;

6) введение в структуру перовскитов высокозарядных катионов М (М = Nb, Ta, Mo, W), имеющих тенденцию к образованию устойчивых двойных перовскитов A_2BMO_6 , стабилизирует кубическую решетку, подавляет полиморфные превращения кубический – гексагональный перовскит;

7) оксиды Mo, W служат катализаторами в реакциях конверсии метана в синтез-газ и димеризации с образованием этана, что можно использовать в каталитических мембранных реакторах (КМР).

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОРОДНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ И КИНЕТИКИ КИСЛОРОДНОГО ОБМЕНА В СКЭП-ОКСИДАХ

Получение непрерывных квазиравновесных изотерм $3 - \delta - \lg p_{\text{O}_2}$

Кислородная стехиометрия определяет строение, фазовый состав и транспортные свойства СКЭП-оксидов. Зависимость кислородной стехиометрии от парциального давления кислорода используется для определения состава и границ устойчивости фаз [33], анализа дефектной структуры, влияющей на

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты термического расширения для перовскитов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8-yx}\text{M}_y\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{SrFe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ [32], $10^{-6}/\text{K}$

Химический состав материала	$297 \leq T, \text{K} \leq 573$	$773 \leq T, \text{K} \leq 1273$
$\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	21.2	29.3
$\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Ta}_{0.3}\text{O}_2$	17.6	19.0
$\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_2$	16.5	20.3
SrFeO_2	18.2	30.5
$\text{SrFe}_{0.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_2$	20.0	28.4
$\text{SrFe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_2$	16.1 ($T < 623 \text{ K}$)	21.0; 25.9 ($T > 973 \text{ K}$)

электронную и ионную проводимость материалов [34, 35], а также для расчета термодинамических данных [34]. Как правило, для определения зависимости кислородной стехиометрии от парциального давления кислорода используют методы термогравиметрии (ТГ) [33, 36] и кулонометрии [34]. В первом случае возникают проблемы при создании газовых смесей с низким парциальным давлением кислорода, во втором – необходима сложная герметичная ячейка на основе стабилизированного иттрием (YSZ) оксида циркония, которая совмещает свойства кислородного насоса и датчика. Также используют методы нейтронной дифракции [37] и термопрограммируемой десорбции кислорода с применением YSZ-датчика Oxylyt System (Sensotech Ltd.) [38, 39]. Все перечисленные методы требуют больших временных затрат для получения точек на равновесной зависимости кислородной стехиометрии от дискретных значений парциального давления кислорода и дорогостоящей аппаратуры.

Нами разработана установка и новый метод получения *непрерывных* квазиравновесных диаграмм $3 - \delta - \lg p_{O_2}$ в изотермическом режиме [40, 41].

Метод основан на регистрации парциального давления кислорода p_{O_2} на выходе из проточного реактора при ступенчатой смене p_{O_2} в газе-носителе. Мы предложили математическую модель, которая учитывает, что в регистрируемый YSZ-датчиком на выходе из реактора сигнал вносит вклад кислород, не только выделяющийся из оксида, но изначально заполнявший реактор, а также поступающий в реактор в виде натечек и следовых количеств в инертном газе-носителе. Согласно модели, зависимость кислородной нестехиометрии δ от парциального давления кислорода описывается следующим выражением:

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W} \left\{ J_{in} \int_0^t \frac{p_{O_2}(t) - p_{O_2}^{in}(t)}{p - p_{O_2}(t)} dt - \frac{V_r p}{RT} \times \ln \frac{p - p_{O_2}(t)}{p - p_{O_2}(0)} \right\} \quad (1)$$

где J_{in} – молярная скорость входящего/выходящего потока газа, моль/с; W – количество молей оксида в реакторе; p – абсолютное давление газа (1 атм); V_r – свободный объем реактора, л.

Уравнение применимо как для равновесного, так и неравновесного выделения кислорода из оксида, и позволяет рассчитать непрерывное изменение кислородной стехиометрии путем измерения p_{O_2} на выходе из реактора.

Для определения квазиравновесного режима процесса выделения кислорода нами предложен математический критерий: экспериментальные кривые $p_{O_2} - t$ должны допускать аффинное преобразование при нормировании времени на скорость расхода гелия F_{He} (в мл/мин):

$$t^* \propto t F_{He} \quad (2)$$

Для получения равновесных данных для фазовых диаграмм необходимо использовать образцы СКЭП-оксидов с высокой поверхностью (порошкообразные) и низкие скорости потоков газа-носителя. Измеряя величину квазиравновесного p_{O_2} над образцом и зная исходную стехиометрию образца, можно определить непрерывную зависимость $3 - \delta - \lg p_{O_2}$ при данной температуре. На основании проведенных измерений при разных температурах определены детальные равновесные фазовые диаграммы $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для оксидов $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (рис. 4), $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ [42] и $SrFeO_{3-\delta}$ [41]. Абсолютное содержание кислорода при комнатной температуре определяли йодометрическим титрованием. Стартовые точки при различных температурах для привязки рассчитанных относительных зависимостей $3 - \delta$ от p_{O_2} к абсолютным значениям определяли с помощью ТГ при фиксированных значениях p_{O_2} .

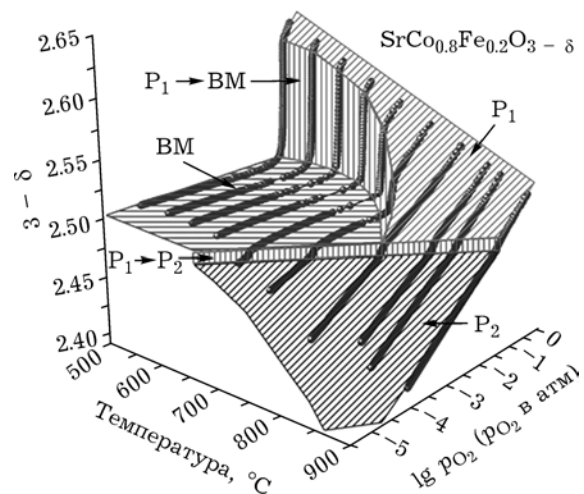


Рис. 4. 3D-визуализация диаграмм $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Таким образом, с помощью нового разработанного метода определены детальные фазовые равновесные диаграммы $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для оксидов $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFeO_{3-\delta}$. Это позволило глубже понять природу фазового превращения “браунмиллерит – перовскит”. Принято считать, что превращение ВМ–Р в оксидах $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFeO_{3-\delta}$ является фазовым переходом типа “порядок – беспорядок” и обусловлено разупорядочением кислородных вакансий в соединениях с $3 - \delta = 2.5$ при росте температуры. Нами показано, что разупорядочение вакансий есть результат морфотропного перехода, поглощения браунмиллеритом ($3 - \delta = 2.5$) кислорода из газовой фазы и образования разупорядоченного перовскита P_1 ($3 - \delta = 2.5 + x$). Кроме того, для кобальтсодержащих перовскитов впервые обнаружены ранее неизвестные фазовые переходы $P_1 - P_2$.

Релаксация парциального давления кислорода

Ключевой фактор, который определяет основные функциональные свойства СКЭП-материалов, – кислородный обмен оксида с газовой фазой. Для исследования механизма этого процесса известно не так много методов. Наиболее распространенный из них – релаксация электронной проводимости (РЭ). Кроме того, применяется изотопный обмен O^{16}/O^{18} (ИО) – самый дорогостоящий метод, а также термогравиметрия (ТГ). В методе РЭ электронная проводимость напрямую не связана со стехиометрией и протекает в условиях с неконтролируемым p_{O_2} (из-за выделения или поглощения образцом кислорода). Данный метод ограничен значениями $p_{O_2} < 10^{-2}$ атм. Метод ИО, помимо того что сложен и дорогостоящий, не связан напрямую с неравновесными процессами [43]. Термогравиметрия – прямой метод, но ввиду большого реакционного объема практически невозможно организовать быструю смену атмосферы для проведения релаксационных измерений.

Нами предложен новый релаксационный метод, в котором измеряемым параметром служит p_{O_2} и который лишен указанных выше недостатков. Для проведения релаксационных измерений использовали экспериментальную

установку для изучения процессов выделения кислорода, дополнительно оборудованную линией байпаса, что позволило снизить постоянную времени установки до $\tau \sim 1$ с. Для реализации неравновесных условий выделения кислорода использованы спеченные цилиндрические образцы оксидов (с целью уменьшить соотношение поверхность/объем), а также высокие скорости потока газа-носителя (200 мл/мин). Для получения релаксационной кривой образец выдерживали в определенных условиях ($p_{O_2}^i, T$), затем ступенчато изменяли парциальное давление на входе в реактор до значения $p_{O_2}^f$ и регистрировали зависимости $p_{O_2} - t$. Анализ данных показал, что зависимость скорости релаксации от времени хорошо описывается спадающей экспонентой, поэтому эффективную константу скорости кислородного обмена k можно интерпретировать как величину, обратно пропорциональную характерному времени релаксации.

Изостехиометрический подход к исследованию кинетики кислородного обмена в сильно нестехиометрических СКЭП-оксидах

Нестехиометрические перовскиты со смешанной проводимостью, как правило, имеют очень широкие области гомогенности (так называемые сильно нестехиометрические соединения), поэтому транспортные свойства оксидов могут зависеть от их состава. При этом кинетические параметры процессов кислородного обмена сильно нестехиометрического оксида с газовой фазой могут варьировать в ходе кинетических измерений, однако исследователи, как правило, не учитывают изменение стехиометрии при изменении температуры или p_{O_2} . Нами впервые сделано предположение, что для сильно нестехиометрических оксидов кинетические исследования (определение температурных зависимостей) должны проводиться при p_{O_2} , обеспечивающих фиксированное изменение нестехиометрии оксида ($\Delta\delta = \text{const}$) относительно исходного значения. Для таких измерений мы ввели термин “изостехиометрический”. Поскольку выделение или присоединение кислорода

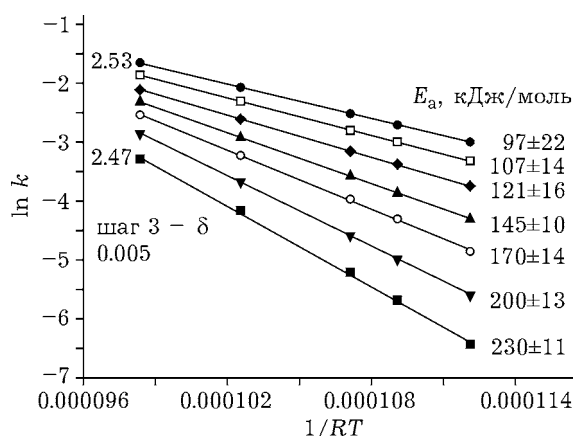


Рис. 5. Аррениусовские зависимости для цилиндрического образца $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

сопровождается изменением кислородной нестехиометрии оксида, то при проведении исследований необходимо сузить диапазон изменения $\Delta\delta$ и зафиксировать начальные (δ^i) и конечные (δ^f) значения стехиометрии выбором соответствующих условий (p_{O_2} , T).

Для демонстрации эффективности данного подхода в качестве модельного объекта выбран нестехиометрический SCF-перовскит. Для изостехиометрических релаксационных измерений выбрана область гомогенности перовскита P_1 . На основании определенных ранее фазовых диаграмм для оксидов определены значения p_{O_2} , необходимые для создания фиксированных значений δ при различных температурах. Шаг по δ для различных образцов составлял 0.01 и 0.005.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные, полученные в изостехиометрическом режиме, в виде аррениусовских зависимостей для цилиндрического образца SCF ($h = 6.6$ мм; $d = 5.43$ мм; $m = 0.694$ г). Как видно, эффективная энергия активации кислородного обмена зависит от содержания кислорода и возрастает при уменьшении кислородной стехиометрии. Изменение энергии активации коррелирует с вариацией кислородной парциальной энтальпии в SCF-оксиде $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [33]. На основании данной корреляции и величины активационных барьеров (100–230 кДж/моль) можно утверждать, что лимитирующей стадией являются реакции, протекающие на поверхности оксида. Заметим, что с уменьшением содержания кислорода в

оксиде при фиксированной температуре также снижается скорость кислородного обмена.

Зависимость эффективной константы скорости обмена k от нестехиометрии в данном случае можно представить как

$$k = k^* \exp(-\alpha\delta) = k_0 \exp(-E_0/RT) \exp(-\alpha\delta) \quad (3)$$

где параметр α (в $1/\delta$) зависит от температуры. Эта зависимость имеет вид

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1/RT \quad (4)$$

Применение уравнения (4) ограничено значениями нестехиометрии, использованными в экспериментах. Для всех изученных SCF-цилиндров оценены численные значения параметров α_0 и α_1 :

$$\alpha = -171 \pm 151(1/\delta) + \frac{2012 + 137}{RT} \text{ (кДж}/(\delta \cdot \text{моль})) \quad (5)$$

Учитывая зависимость температуры от k , уравнение (3) можно представить в виде

$$k = k_0 \exp(-\alpha_0\delta) \exp\left(-\frac{E_0 + \alpha_1\delta}{RT}\right) \quad (6)$$

Зависимость эффективной энергии активации от стехиометрии оксида в линейном приближении дает значение для α_1 , согласующееся с ранее определенным значением:

$$E_a = -848 \pm 65 \text{ (кДж/моль)} + \delta(2013 \pm 130) \text{ (кДж}/(\delta \cdot \text{моль})) \quad (7)$$

Из уравнений (3)–(7) следует, что уменьшение содержания кислорода в оксиде, с одной стороны, снижает константу скорости кислородного обмена вследствие увеличения энергии активации ($\alpha_1 > 0$), с другой – увеличивает скорость обмена за счет роста предэкспоненциального множителя ($\alpha_0 < 0$). Данный феномен известен как *кинетический компенсационный эффект* (КСЕ).

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ДИСКОВЫХ МЕМБРАН

Процесс проницаемости кислорода через газоплотную мембрану включает стадии диффузии оксид-ионов и выделения молекулярного кислорода со стороны низкого парциального давления $p_{\text{O}_2(2)}$, поэтому представляет интерес применить изостехиометрический подход к анализу данных по кислородной проницаемости SCF-мембран.

Для исследования процесса кислородной проницаемости дисковых керамических газоплотных оксидных мембран толщиной

1.49–2.2 мм использовали кварцевый мембранный реактор. Согласно полученным ранее фазовым равновесным диаграммам $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для перовскита $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, мембраны в экспериментальных условиях находятся в области стабильности фазы перовскита P_1 .

Исследование кислородной проницаемости SCF-мембран показало отсутствие зависимости кислородных потоков j_{O_2} от толщины мембран ($1.49 < h < 2.20$), что свидетельствует о контроле кислородного транспорта поверхностными реакциями. Полученные кислородные потоки имеют степенную зависимость от парциальных давлений кислорода:

$$j_{O_2} = \gamma(p_{O_2(1)}^n - p_{O_2(2)}^n) \quad (8)$$

Степень n для всех исследованных мембран уменьшается с 0.6 до 0.4 с повышением температуры от 741 до 934 °С.

Следует отметить, что в релаксационных измерениях выделения кислорода из образцов SCF скорость релаксации может быть описана и как степенная функция p_{O_2} с изменяющимся показателем степени n . Изменение показателя степени n при варьировании температуры можно связать с изменением нестехиометрии и, соответственно, энергетических параметров нестехиометрических оксидов при росте температуры. Согласно фазовой диаграмме для SCF (см. рис. 4), в области фазы кубического перовскита P_1 зависимость кислородной нестехиометрии от p_{O_2} близка к логарифмической:

$$\delta = \delta_0 - \beta \ln(p_{O_2}/p_0) \quad (9)$$

Поэтому на основании уравнения (8) скорость релаксации можно представить в виде

$$k = k_0 \exp\{(-\alpha_0 - \alpha_1/RT)\delta\} = k_0^* (p_{O_2}/p)^{\alpha\beta} \quad (10)$$

при этом показатель степени $n = \alpha\beta$. Параметр β может быть рассчитан из фазовой диаграммы (см. рис. 4), а параметр α – из релаксационных данных. Показатели степени n , рассчитанные из параметров α и β и определенные из экспериментов по релаксации и кислородной проницаемости в зависимости от температуры, совпадают в пределах ошибки эксперимента.

Аррениусовская зависимость γ (выражение (8)) не является линейной и согласуется с литературными данными. Изменение наклона, как правило, связывают с переходом ВМ–Р при разупорядочении кислородных вакансий или с изменением механизма кислородной проницаемости.

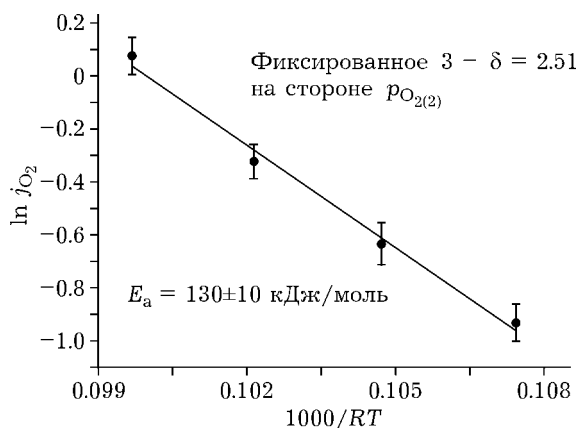


Рис. 6. Аррениусовские зависимости кислородных потоков в изостехиометрических условиях.

Однако нами показано, что рабочие условия мембраны не выходят за область стабильности фазы перовскита P_1 . Таким образом, неаррениусовская зависимость может быть связана с влиянием кислородной нестехиометрии на энергетические параметры процесса.

При построении зависимости кислородных потоков от обратной температуры в изостехиометрических условиях ($3 - \delta = 2.51$ на стороне низкого давления $p_{O_2(2)}$) (рис. 6) видно, что зависимость носит линейный характер, а значение расчетной энергии активации составляет (130 ± 15) кДж/моль.

РАЗРАБОТКА ТРУБЧАТЫХ МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРОВ

Нами отработана методика получения трубчатых мембран методом фазовой инверсии. На

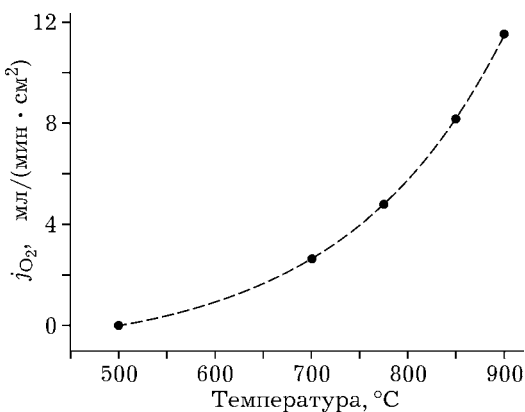


Рис. 7. Зависимость потоков кислорода от температуры через трубчатые мембраны состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

рис. 7 представлены результаты исследования кислородной проводимости трубчатых мембран состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Величина кислородных потоков уже при $T > 720$ °C превышает уровень, необходимый для экономически выгодной технологии получения синтез-газа путем частичного окисления метана. В ходе тестирования на протяжении 200 ч непрерывной работы мембраны проявили устойчивость к термоциклированию и термошокам, а также стабильность в атмосфере, содержащей метан и углекислый газ.

Таким образом, полученные трубчатые мембраны обладают высокой кислородной проницаемостью и стабильностью в условиях, моделирующих работу каталитических мембранных реакторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, проводимые на протяжении последних десяти лет в лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН, позволили получить наноструктурированные мембранные материалы, которые демонстрируют устойчивую работу в долговременных тестах в условиях, соответствующих рабочим условиям каталитических мембранных реакторов (низкие парциальные давления кислорода, атмосфера, содержащая углекислый газ). При этом новые материалы обладают высокой кислородной проницаемостью и проводимостью, что делает их перспективными для использования в КМР и ТОТЭ.

В целях расширения методов исследования оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью нами разработана экспериментальная установка с проточным реактором для проведения измерений выделения кислорода из оксидов, обладающая высокой точностью и быстротой сбора данных; предложена математическая модель выделения кислорода в проточном реакторе для расчета кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода; определены математические критерии характера (квазиравновесного и неравновесного) протекания процесса выделения кислорода из СКЭП-оксидов.

На основании проведенных исследований разработан метод определения детальных равновесных диаграмм $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для СКЭП, основанный на определении кислородной нестехиометрии как *непрерывной* функции от парциального давления кислорода. Новый метод имеет ряд преимуществ:

1) позволяет получить данные по кислородной нестехиометрии в виде непрерывной функции от p_{O_2} (в отличие от дискретных данных, получаемых в методах термогравиметрии и кулонометрии);

2) относительно простое оборудование и высокая скорость сбора данных;

3) использование YSZ-датчика кислорода обеспечивает высокую чувствительность метода и расширяет диапазон измерения.

Впервые на основе непрерывных зависимостей кислородной стехиометрии от p_{O_2} получены детальные фазовые диаграммы $3 - \delta - \lg p_{O_2} - T$ для перовскитов SCF, BSCF и SF. Благодаря этому удалось выявить фазовые переходы, ранее не известные в литературе, и показать, что высокотемпературный фазовый переход “браунмиллерит – перовскит” является морфотропным, т. е. разупорядочение вакансий происходит вследствие поглощения браунмиллеритом ($3 - \delta = 2.5$) кислорода из газовой фазы и образования разупорядоченного перовскита P_1 ($3 - \delta = 2.5 + x$).

Нами разработан новый релаксационный метод исследования кислородного обмена в СКЭП-оксидах, в котором прецизионно измеряемым параметром является p_{O_2} . Это позволяет расширить диапазон измерений и получать данные в контролируемых условиях.

Показано, что для сильно нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью при вариации кислородной нестехиометрии в широких пределах изменяются не только структурные, но и энергетические параметры, а это влияет на функциональные свойства этих практически важных оксидов. Для корректного анализа свойств, связанных с кислородным обменом, формирования достоверных представлений о механизме кислородного транспорта необходимо сравнивать кинетические данные при контролируемой (фиксированной) стехиометрии, т. е. в “изо-стехиометрических” условиях. При использо-

вании традиционного изобарического подхода ($\Delta p_{O_2} = \text{const}$) могут быть получены неаррениусовские зависимости и заниженные значения энергии активации, поскольку изменение температуры одновременно сопровождается изменением нестехиометрии оксида.

С использованием нового метода релаксации парциального давления кислорода и “изо-стехиометрического” подхода обнаружено, что энергия активации процесса выделения кислорода из SCF-перовскита является функцией кислородной стехиометрии оксида; уменьшение содержания кислорода приводит к увеличению энергетических барьеров и самоторможению реакции выделения кислорода.

Полученные в релаксационных экспериментах результаты использованы при анализе измерений кислородной проницаемости для SCF-мембран $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что лимитирующей стадией в процессах кислородного обмена между мембраной и газовой фазой, как и в случае выделения кислорода из оксида в релаксационных экспериментах, являются реакции, протекающие на поверхности мембраны. Поток кислорода через мембрану растет пропорционально разности парциальных давлений в степени n , где n зависит от температуры. Следовательно, неаррениусовская зависимость кислородных потоков через мембрану SCF может быть связана с уменьшением стехиометрии оксида при повышении температуры, что приводит к увеличению энергетических барьеров.

Нами отработана методика получения трубчатых мембран методом фазовой инверсии, получены данные по кислородной проницаемости, стабильности мембран к термостратификации и в условиях, моделирующих работу КМР. Начаты работы по созданию мембранного модуля, имеющего потенциал масштабирования, для сепарации кислорода из воздуха и конверсии углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Bouwmeester H. J. M., Burggraaf A. J. *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology*. / A. J. Burggraaf and L. Cot. (Eds.). Amsterdam: Elsevier, 1996. P. 435.
- 2 Sunarso J., Baumann S., Serra J. M., Meulenberg W. A., Liu S., Lin Y. S., Diniz da Costa J. C. // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 320. P. 13.
- 3 Pei S., Kleefisch M., Kobylinski T. P., Faber J., Udovich C. A., Zhang-McCoy V., Dabrowski B., Balachandran U., Mieville R. L., Poeppel R. B. // *Catal. Lett.* 1995. Vol. 30. P. 201.
- 4 Yang W., Wang H., Zhu X., Lin L. // *Topics Catal.* 2005. Vol. 35 (1–2). P. 155.
- 5 Elshof J. E. ten, Hassel B. A. van, Bouwmeester H. J. M. // *Catal. Today.* 1995. Vol. 25 (3–4). P. 397.
- 6 Wang W., Lin Y. S. // *J. Membr. Sci.* 1995. Vol. 103. P. 219.
- 7 Leo A., Liu Sh., Diniz da Costa J. C. // *Int. J. Greenh. Gas Control.* 2009. Vol. 3. P. 357.
- 8 Elshof J. E. ten, Bouwmeester H. J. M., Verweij H. // *Solid State Ionics* 1995. Vol. 81. P. 97.
- 9 Patrakeev M. V., Kharton V. V., Bakhteva Yu. A., Shaula A. L., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L., Naumovich E. N., Yaremchenko A. A., Marques F. M. B. // *Solid State Sci.* 2006. Vol. 8. P. 476.
- 10 Chen W., Zuo Y. B., Chen C. S., Winnubst A. J. A. // *Solid State Ionics*. 2010. Vol. 181. P. 971.
- 11 Li Jun-Lei, Zeng Qing, Liu Tong, Chen Chu-Sheng // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 77. P. 76.
- 12 Nemudry A. P., Koroleva O. N., Pavlyukhin Y. T., Podyacheva O. Y., Ismagilov Z. P. // *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 2003. Vol. 67. P. 1053.
- 13 Kriventsov V. V., Kochubey D. I., Ismagilov Z. R., Podyacheva O. Yu., Nemudry A. P. // *Phys. Scripta.* 2005. T. 115. P. 740.
- 14 Zhogin I. L., Nemudry A. P., Glyanenko P. V., Kamenetsky Yu. M., Bouwmeester H. J. M., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 118. P. 151.
- 15 Nemudry A. and Uvarov N. // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 2491.
- 16 Starkov I. A., Kozhemyachenko A. S., Bychkov S. F., Nemudry A. P., and Lyakhov N. Z. // *Bull. Rus. Acad. Sci.: Phys.* 2010. Vol. 74. P. 1059.
- 17 Zyryanov V. V., Nemudry A. P., Sadykov V. A. *Membranes for Membrane Reactors: Preparation, Optimization and Selection* / A. Basile, F. Gallucci (Eds.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2011. P. 201.
- 18 Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Lyakhov N. Z. // *Inorg. Mater.* 2007. Vol. 43, No. 12. P. 1350.
- 19 Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Nadeev A. N., Tsybulya S. V. // *Solid State Ionics.* 2008. Vol. 179. P. 1076.
- 20 Markov A. A., Patrakeev M. V., Savinskaya O. A., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Leonidova O. N., Kozhevnikov V. L. // *Solid State Ionics.* 2008. Vol. 179. P. 99.
- 21 Orlovskaya N., Browning N., Nicholls A. // *Acta Mater.* 2003. Vol. 51. P. 5063.
- 22 Беленькая И. В., Матвиенко А. А., Немудрый А. П. // *Докл. АН.* 2014. Т. 458, № 3.
- 23 Savinskaya O. A., Nemudry A. P. // *J. Membrane Sci.* 2014. Vol. 459. P. 45.
- 24 Кожемяченко А. С., Немудрый А. П. // *Химия уст. развития.* 2010. Т. 18, № 6. С. 741.
- 25 Markov A. A., Savinskaya O. A., Patrakeev M. V., Nemudry A. P., Leonidov I. A., Pavlyukhin Yu. T., Ishchenko A. V., Kozhevnikov V. L. // *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 799.
- 26 Nemudry A., Rudolf P., Schoellhorn R. // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. P. 2232.
- 27 Nemudry A., Weiss M., Gainutdinov I., Boldyrev V., Schoellhorn R. // *Chem. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 2403.

- 28 Nemudry A., Rogachev A., Gainutdinov I., Schoellhorn R. // *J. Solid State Electr.* 2001. Vol. 5 (7–8). P. 450.
- 29 Nemudry A., Goldberg E. L., Aguirre M., Alario-Franco M. Á. // *Solid State Sci.* 2002. Vol. 4. P. 677.
- 30 Nemudry A., Uvarov N. // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 2491.
- 31 Zhogin I. L., Nemudry A. P., Glyanenko P. V., Kamenetsky Yu. M., Bouwmeester H. J. M., Ismagilov Z. R. // *Catal. Today.* 2006. Vol. 118 (1–2). P. 151.
- 32 Ancharova U. V., Ancharov A. I., Lyakhov N. Z., Nemudry A. P., Pyatiletova E. B., Savinskaya O. A., Tsybulya S. V. // *Nuclear Instr. and Methods in Phys. Res. A.* 2007. Vol. 575. P. 144.
- 33 Grunbaum N., Mogni L., Prado F., Caneiro A. // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 2350.
- 34 Patrakeevev M., Leonidov I., Kozhevnikov V. // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15. P. 931.
- 35 Sogaard M., Hendriksen P. V., Mogense M. // *J. Solid State Chem.* 2007. Vol. 180. P. 1489.
- 36 Liu L. M., Lee T. H., Qiu L., Yang Y. L., Jacobson A. J. // *Mater. Res. Bull.* 1996. Vol. 31. P. 29.
- 37 McIntosh S., Vente J. F., Haije W. G., Blank D. H. A., Bouwmeester H. J. M. // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2187.
- 38 Vashook V. V., Vasylechko L., Zosel J., Gruner W., Ullmann H., Guth U. // *J. Solid State Chem.* 2004. Vol. 177. P. 3784.
- 39 Teske K., Ullmann H., Trofimenko N. // *J. Therm. Anal.* 1997. Vol. 49. P. 1211.
- 40 Старков И. А., Бычков С. Ф., Немудрый А. П. // *Неорганические материалы.* 2013. Т. 49. С. 899.
- 41 Starkov I. A., Bychkov S. F., Matvienko S. A., Nemudry A. P. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 5527.
- 42 Popov M. P., Starkov I. A., Bychkov S. F., Nemudry A. P. // *J. Membrane Sci.* (2014) (in press).
- 43 Yoo C.-Y., Boukamp B. A., Bouwmeester H. J. M. // *J. Solid State Electrochem.* 2011. Vol. 15. P. 231.

