

На правах рукописи



Попов Михаил Петрович

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ВОЛЬФРАМОМ НА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТА СОСТАВА
 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$**

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск.

Научный руководитель: доктор химических наук
Немудрый Александр Петрович

Официальные оппоненты: Зуев Андрей Юрьевич,
доктор химических наук, профессор,
заместитель заведующего кафедрой
ФГАОУ ВО «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Игуменов Игорь Константинович,
доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФГБУН
Института неорганической химии им.
А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБУН Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 01.03.2017 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Шахтшнейдер Т.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород–электронной проводимостью (СКЭП) находят применение в различных инновационных технологиях, например, сепарации кислорода из воздуха с помощью ион-транспортных мембран, которые легко интегрируются в высокотемпературные процессы: каталитической конверсии природного газа в синтез-газ; окислительного пиролиза метана с получением ацетилена; эффективного сжигания топлива с утилизацией углекислого газа, а также конверсии химической энергии топлива в электрическую энергию с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Для вышеуказанных технологий, как правило, используются материалы, обладающие высокими транспортными характеристиками и стабильностью в условиях эксплуатации. Соединениями, обладающими такими характеристиками, являются нестехиометрические СКЭП оксиды со структурой кубического перовскита $ABO_{3-\delta}$.

Модификация СКЭП перовскитов путем замещения катионов в А- и В-подрешетках позволяет получать новые материалы с необходимыми функциональными свойствами. В лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН в начале 2000-х годов было впервые показано, что изоморфное замещение В-катионов СКЭП оксидов высокозарядными металлами B^{5+} (Nb, Ta) и B^{6+} (Mo, W) сопровождается увеличением стабильности материала при сохранении высокой кислородной проницаемости. Новая стратегия допирования получила широкое признание и в настоящий момент активно используется другими исследователями для разработки мембранных и электродных материалов.

В настоящей диссертационной работе в качестве исходного материала для замещения В-катионов высокозарядными металлами выбран состав $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF), обладающий рекордными значениями кислородной проницаемости в ряду СКЭП оксидов со структурой перовскита. Однако, вместе с привлекательными для практического применения достоинствами, BSCF имеет ряд существенных недостатков: наличие фазового превращения кубический-гексагональный перовскит, ограниченную химическую и структурную стабильность в восстановительной атмосфере и среде, содержащей углекислый газ.

Целью настоящей работы являлась модификация перовскита $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ путем частичного изоморфного замещения кобальта на вольфрам, сравнительное исследование физико-химических свойств материалов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.1$), функциональных свойств и механизма кислородной проницаемости мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Для достижения поставленной цели, были сформулированы следующие **задачи**:

1. Синтез и исследование материалов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFW $_x$), полученных частичным замещением кобальта на вольфрам. Определение предела растворимости вольфрама в структуре кубического $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ перовскита.
2. Исследование влияния допанта на физико-химические свойства $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ перовскита. Изучение функциональных свойств полученных материалов в мембранах различной конфигурации (дисковых и микротрубчатых).
3. Разработка методологических подходов к изготовлению и исследованию функциональных свойств микротрубчатых мембран на основе СКЭП оксидов.

Научная новизна работы:

1. Показано, что частичное изоморфное замещение ионов кобальта вольфрамом положительно влияет на структурно-фазовую стабильность $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ перовскита, подавляя фазовый переход кубической фазы в гексагональную.
2. Получены непрерывные фазовые диаграммы перовскитов $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0$ и 0.02), демонстрирующие наличие двух фаз P^1 и P^2 , разделенных двухфазной областью.
3. Впервые исследована кислородная проницаемость дисковых и микротрубчатых мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Показано, что кислородные потоки через мембраны на основе допированного состава выше потоков для мембран из исходного вещества на $\sim 15\%$.

4. Разработан новый способ прямого нагрева мембран электрическим током, позволяющий более чем в два раза увеличить производительность кислородпроницаемых мембран на основе СКЭП оксидов
5. Впервые на основе *in situ* высокотемпературных дифракционных исследований поверхности функционирующих мембран показано, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости является десорбция кислорода на проницаемой стороне мембраны.

Практическая значимость работы:

1. Получен новый мембранный материал состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, который характеризуется структурной стабильностью и высокими кислородными потоками.
2. Отработан способ получения микротрубчатых керамических мембран методом обратной фазовой инверсии с использованием различных полимерных связующих.
3. Разработан новый способ прямого нагрева микротрубчатых мембран электрическим током, что позволяет увеличить их производительность более чем в два раза.

На защиту выносятся:

1. Синтез и результаты сравнительного исследования физико-химических свойств материалов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.02$). Повышение структурной стабильности $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ перовскита при частичном изоморфном замещении ионов кобальта вольфрамом; подавление фазового перехода кубической фазы в гексагональную.
2. Увеличение значений и стабильности кислородных потоков для мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.
3. Механизм кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Для дисковых мембран кислородная проницаемость контролируется объемной диффузией оксид-ионов через материал мембраны. Для микротрубчатых мембран кислородная проницаемость контролируется кинетикой поверхностных стадий переноса кислорода.
4. Новый способ нагрева микротрубчатых мембран из оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью электрическим током,

открывающий новые возможности как для фундаментальных, так и прикладных исследований.

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены синтез образцов твердофазным методом в виде порошков, газоплотных дисковых и микротрубчатых мембран, их аттестация при помощи методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, элементного анализа и йодометрического титрования. Лично автором были поставлены эксперименты по изучению процессов кислородной проницаемости дисковых и микротрубчатых мембран, высокотемпературного выделения кислорода. Автор принимал участие при постановке *in situ* высокотемпературных дифракционных исследований. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: L и LI Международной научной студенческой конференции "Студент и научно-технический прогресс" (Новосибирск, 2012 и 2013, соответственно); 11th International Meeting "Fundamental problems of solid state ionics" (Chernogolovka, Russia, 2012); Международной конференции "Solid State Chemistry", SSC-13 (Bordeaux, 2013); Всероссийской конференции "Неорганические соединения и функциональные материалы" (Новосибирск, 2013); Международной конференции "Фундаментальные основы механохимической технологии", FBMT-2014 (Новосибирск, 2013); Международной конференции "International Symposium on the Reactivity of Solids", ISRS-18 (Санкт Петербург, 2014); Международной конференции "Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014" (Herceg Novi, 2014); Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе" (Черноголовка, 2015); Русско-Японской конференции "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016" (Новосибирск, 2016).

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория химического материаловедения) при

поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№13-03-00737, 12-03-31892, 14-29-04044, 14-03-31240); интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проект №104).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 15 работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых изданиях и 11 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 110 страницах и содержит 59 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 103 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность темы, формулируется цель и задачи исследования, приводятся основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава является литературным обзором, в котором рассматриваются структура перовскитоподобных оксидов, влияние кислородной нестехиометрии на функциональные свойства СКЭП оксидов, модель кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны на основе нестехиометрических перовскитов. Проводится подробный анализ литературных данных, посвященных BSCF оксиду: основные методы синтеза, структурно-фазовая стабильность, равновесные данные, кислородная проницаемость и модификация BSCF оксида. Формулируется цель и задачи исследования.

Во второй главе описаны синтез и методы исследования перовскитов состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0-0.10$). Исследуемые нестехиометрические перовскиты синтезировали твердофазным методом из оксидов, карбонатов и нитратов соответствующих металлов. Характеризацию полученных материалов проводили при помощи следующих методов: рентгеновская порошковая дифракция, термогравиметрия, йодометрия, сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ.

Для изучения высокотемпературного квазиравновесного выделения кислорода из BSCF и BSCFW2 перовскитов использовали порошки фракции 56–63 мкм; для изучения высокотемпературной кислородной проницаемости образцы спекали в виде газоплотных дисковых мембран и высокопористых микротрубок с тонким газоплотным слоем.

Исследование процессов квазиравновесного выделения кислорода проводили на установке, которая представляла собой проточный кварцевый реактор, в который с одной стороны с помощью смесителя газов УФПГС-4 (СоЛО, Новосибирск) подавали поток газов с варьируемым pO_2 , с другой стороны с помощью датчика кислорода на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), определяли pO_2 в выходящем газе. Образцы, размещенные в реакторе, выдерживали при фиксированном pO_2 до достижения равновесия, после чего ступенчато меняли значение pO_2 во входящем газе и, с помощью YSZ датчика, измеряли процесс выделения кислорода из исследуемых перовскитов.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых мембран были выполнены в вертикальном кварцевом реакторе. Мембраны герметизировали в кварцевой ячейке с помощью стеклянной прокладки (Schott AR-Glass) со стороны высокого парциального давления кислорода ($pO_{2,1}$) мембрану обдували смесью азота и кислорода, со стороны низкого парциального давления ($pO_{2,2}$) обдували гелием. Для создания контролируемых газовых потоков использовали смеситель газов УФПГС-4. В качестве детектора парциального давления проходящего через мембрану кислорода использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 200.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран были выполнены в горизонтальном кварцевом реакторе. Мембраны герметизировали полимерными термоусадками в холодной зоне реактора. Со стороны $pO_{2,1}$ мембрану обдували смесью азота и кислорода, со стороны $pO_{2,2}$ - гелием. Для создания контролируемых газовых потоков использовали смеситель газов УФПГС-4. В качестве датчика кислорода использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 200.

В третьей главе приведена характеристика синтезированных твердофазным методом перовскитов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($x=0-0.10$).

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), BSCF и модифицированные вольфрамом образцы (до 2%, включительно) имеют

структуру кубического перовскита. В образцах с содержанием вольфрама 3% и выше присутствует фаза двойного перовскита. Увеличение доли вольфрама в материале (до 2%, включительно) сопровождается ростом кубического параметра a (рис. 1б); при 2% достигается предел растворимости вольфрама в кубической решетке BSCF; начиная с 3%, идет расслоение системы на две фазы: кубический и двойной перовскит.

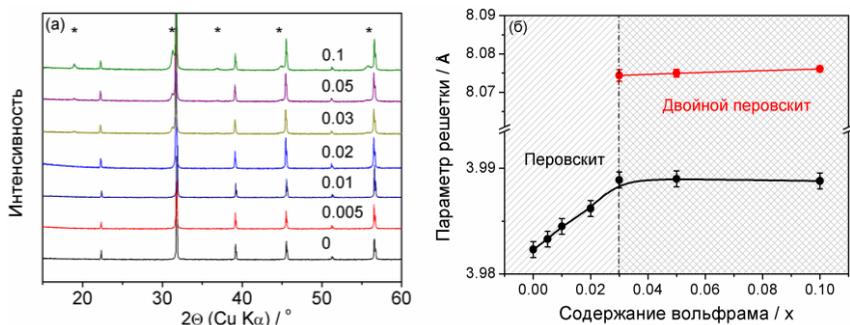


Рис. 1. Данные РФА (а) и зависимость структурных параметров (б) от содержания вольфрама для составов $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}Fe_{0.2}W_xO_{3-d}$ ($x=0-0.10$).

Для дальнейших исследований был выбран монофазный образец с максимальной концентрацией вольфрама $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-d}$ - BSCFW2.

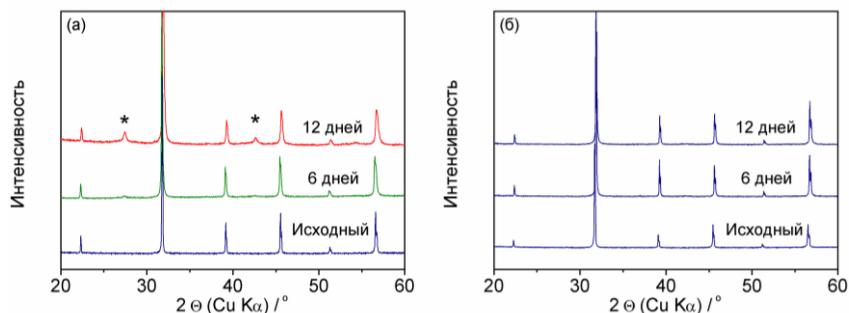


Рис. 2. Данные *ex situ* дифракционных исследований составов BSCF (а) и BSCFW2 (б), полученные после выдержки при $T=700^\circ\text{C}$ в токе чистого кислорода. Звездой (*) помечены рефлексы фазы гексагонального перовскита.

Известно, что при температурах ниже 850°C происходит разложение кубической фазы BSCF с образованием фазы гексагонального и кубического перовскитов с другим соотношением катионов и высокие значения pO_2

ускоряют данный процесс. На рис. 2 приведены *ex situ* рентгенофазовые данные для образцов BSCF и BSCFW2, выдержанных различное время при $T=700^\circ\text{C}$ в токе чистого кислорода.

Как видно из рис. 2а, действительно, со временем происходит образование фазы гексагонального перовскита, обозначенного символом (*). Согласно проведенному при помощи метода Ритвельда анализу, доля гексагональной фазы после 12 дней выдержки при 700°C в чистом кислороде составляет $\sim 5\pm 1\%$, что согласуется с литературными данными, в которых отмечается, что процесс образования гексагональной фазы протекает достаточно медленно. Образец BSCFW2 после выдержки в течение 12 дней, в аналогичных условиях, сохранил структуру кубического перовскита; следов гексагональной фазы не обнаружено (рис. 2б). Таким образом, модификация 2% вольфрама подавила фазовый переход в гексагональную фазу, повысила стабильность кубической фазы BSCF.

Модель выделения кислорода из нестехиометрических перовскитов и методика расчета кислородной нестехиометрии детально описаны в работе [1].

На основании полученных результатов по исследованию высокотемпературного выделения кислорода из порошков BSCF и BSCFW2 были определены равновесные фазовые диаграммы для данных перовскитов (рис. 3).

Наличие непрерывных данных позволило впервые зафиксировать узкую двухфазную область «P¹–P²» в BSCF (P¹ – фаза низкотемпературного перовскита, P² – фаза высокотемпературного перовскита), определение которой затруднено при использовании методов, дающих дискретные значения кислородной стехиометрии.

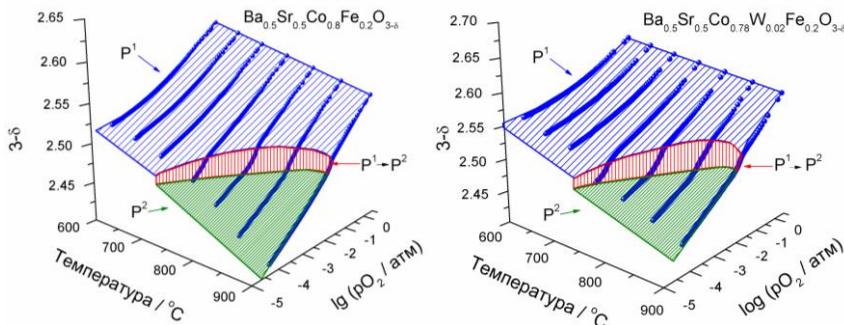


Рис. 3. Равновесные фазовые диаграммы « $3-\delta - \lg p\text{O}_2 - T$ » BSCF и BSCFW2 перовскитов ($T=600\text{--}900^\circ\text{C}$).

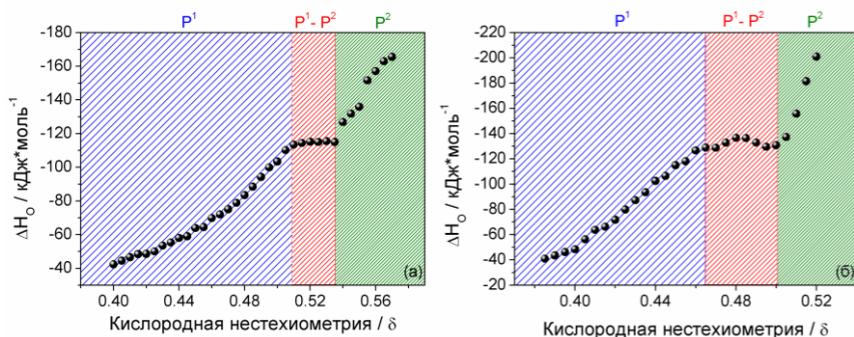


Рис. 4. Зависимость парциальной мольной энтальпии кислорода от кислородной нестехиометрии BSCF (а) и BSCFW2 (б).

На основании полученных равновесных фазовых диаграмм были рассчитаны термодинамические параметры BSCF и BSCFW2 перовскитов (рис. 4). Из рисунка видно, что введение 2% сегнетоактивного катиона вольфрама в структуру BSCF привело к уширению двухфазной области P¹–P². По-видимому, данный эффект связан с «размытием» фазовых переходов характерных для сегнетоэластических релаксоров [2].

В процессах изучения кислородной проницаемости структура мембраны, как правило, соответствует области низкотемпературного перовскита P¹ (синяя область). В данном диапазоне изменение парциальной мольной энтальпии кислорода составляет ~80 и ~100 кДж/моль для BSCF и BSCFW2, соответственно.

В четвертой главе обсуждаются модель кислородного транспорта через кислород-селективную мембрану и результаты исследования кислородной проницаемости газоплотных дисковых мембран на основе BSCF и BSCFW2 перовскитов.

Для понимания процессов, протекающих на поверхности и в объеме мембраны, представим схематически процесс кислородного транспорта кислорода через мембрану (рис. 5). В случае идеальной мембраны вся поверхность мембраны будет

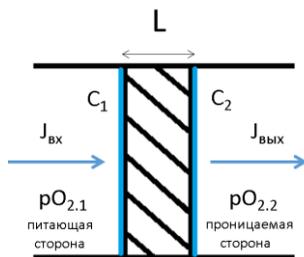


Рис. 5. Схематическое представление процесса кислородного транспорта через плотную кислород-селективную мембрану.

равнодоступной. В этом случае справедливы следующие соотношения: выражение для баланса потоков кислорода ($J_{\text{вх}}=J_{\text{вых}}$) и первый закон Фика ($J_{O_2}=-D(C_2-C_1)/L$), путем математических преобразований получаем зависимость потока кислорода от разницы парциальных давлений кислорода с питающей ($pO_{2,1}$) и проницаемой стороны ($pO_{2,2}$):

$$J_{O_2} = \gamma(pO_{2,1} - pO_{2,2}) \quad \text{где} \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{L}{DK} + \frac{2}{k_{адс}} \quad (1)$$

В случае контроля кислородных потоков объемной диффузией или кинетикой поверхностных реакций ($D \ll k_{адс}$ либо $D \gg k_{адс}$, соответственно), выражение (1) примет следующий вид:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{L}{DK} \quad \text{либо} \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{2}{k_{адс}}, \quad \text{соответственно} \quad (2)$$

В случае, когда лимитирующей стадией является объемная диффузия, при помощи анализа экспериментальных данных в виде зависимости $1/\gamma$ от L можно определить вклад диффузии в процесс кислородного транспорта через мембрану. В этом случае аррениусовская зависимость ($\ln \gamma - 1/RT$) дает значение эффективной энергии активации $E_a^* = E_a(D) + \Delta H$. Поскольку изменение стехиометрии кислорода во всем температурном интервале составляет лишь несколько процентов, то значение ΔH не может превышать нескольких кДж/моль. Таким образом, вкладом энтальпии константы равновесия в эффективную энергию активации можно пренебречь $E_a^* \sim E_a(D)$.

В случае, если кинетика поверхностных реакций будет лимитировать процесс кислородного транспорта, полученное значение γ будет прямо пропорционально $k_{адс}$ и рассчитанная энергия активации будет относиться к ней $E_a = E_a(k_{адс})$.

На рис. 6 приведена зависимость кислородной проницаемости дисковых BSCF и BSCFW2 мембран одинаковой толщины. Из рисунка видно, что модификация BSCF 2% вольфрама привела к увеличению потоков кислорода на ~15%.

Допирование также повысило стабильность кислородных потоков при длительной выдержке мембран (рис. 7 слева), что, по-видимому, связано с подавлением фазового перехода кубической фазы в гексагональную.

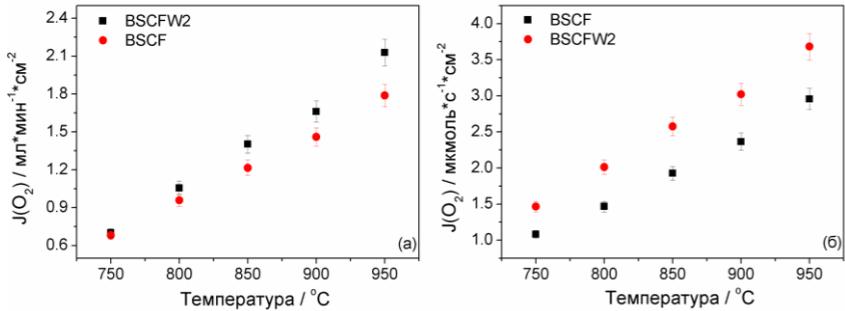


Рис. 6. Зависимость потоков кислорода через дисковые BSCF и BSCFW2 мембраны от температуры. (а) $p_{O_{2.1}}=0,20$ атм и (б) $p_{O_{2.1}}=0,60$ атм. $L=1,60$ мм.

Предполагается, что увеличение кислотности материала повысит его стабильность в присутствии CO_2 . К такому эффекту может привести добавка оксида WO_3 , обладающего свойствами кислоты Льюиса. На рис. 7 (справа) приведены данные по влиянию CO_2 , подаваемого с проницаемой стороны ($p_{O_{2.2}}$), на потоки кислорода. Использование газа-носителя с 20% CO_2 приводит падению кислородных потоков в 2.2 и 1.4 раза для BSCF и BSCFW2 дисковых мембран, соответственно. При этом для BSCF мембраны деградация кислородного потока медленно продолжалась после первоначального быстрого падения, в то время как для BSCFW2 мембраны поток кислорода стабилизировался.

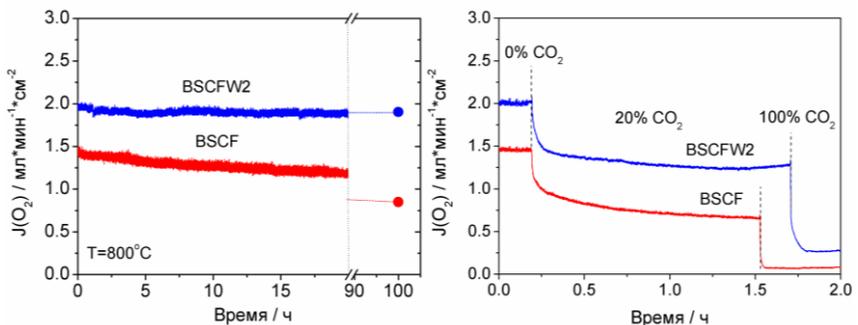


Рис. 7. Зависимость потоков кислорода через дисковые BSCFW2 и BSCF мембраны толщиной 1,60 мм (слева) от времени и (справа) от содержания CO_2 (общая скорость газа-носителя (He/ CO_2) = 50 мл/мин) со стороны низкого парциального давления кислорода. $T=800^\circ\text{C}$. $p_{O_{2.1}}=0,60$ атм.

Для достоверного определения лимитирующей стадии кислородного транспорта необходимо провести измерения на серии мембран различной толщины. В данной работе было исследовано по три мембраны толщиной 1,60, 2,60 и 3,20 мм для каждого состава. Для BSCF и BSCFW2 была показана температурная зависимость параметра γ от толщины мембраны (рис. 8), что свидетельствует о контроле кислородной проницаемости объемной диффузией ионов кислорода.

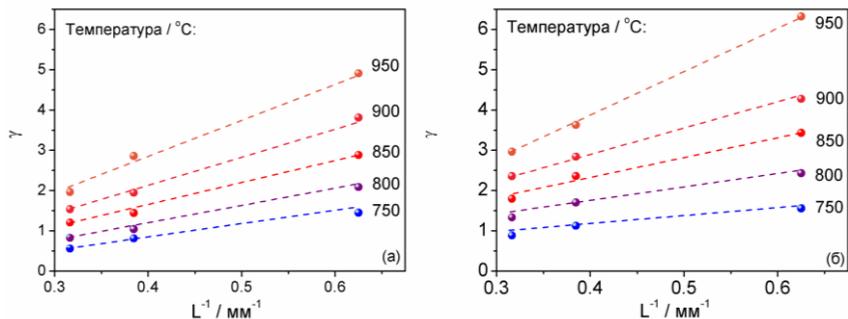


Рис. 8. Зависимость γ от $1/L$ для дисковых BSCF (а) и BSCFW2 (б) мембран.

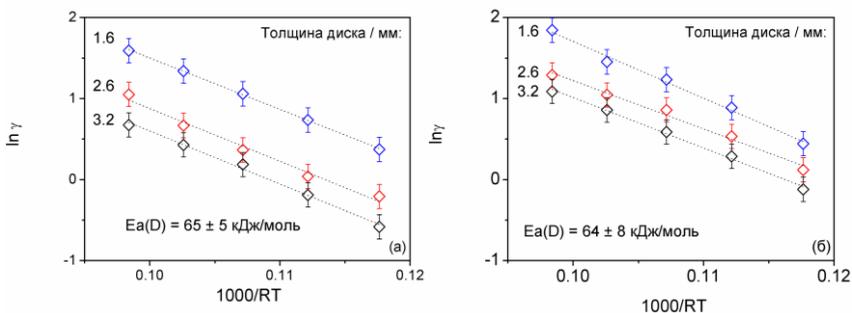


Рис. 9. Аррениусовская зависимость γ для дисковых BSCF (а) и BSCFW2 (б) мембран.

Как видно из рисунка 9, энергия активации объемной диффузии в диапазоне температур 750–900°C составляет ~ 65 кДж/моль независимо от состава и толщины мембран. Согласно проведенному анализу, для BSCF и BSCFW2 дисковых мембран толщиной 1,60–3,20 мм кислородные потоки контролируются объемной диффузией кислорода.

В пятой главе приведены результаты исследования кислородной проницаемости микротрубчатых мембран на основе BSCFW2 перовскита, приготовленных методом обратной фазовой инверсии с использованием полисульфона (НМП/ПС) в качестве полимерного связующего.

В модель кислородного транспорта через кислород-селективные мембраны были внесены коррективы, учитывающие особенности трубчатой формы. Показано, что истинный градиент между внешним и внутренним давлением равен не $p_{O_{2,1}^n} - p_{O_{2,2}^n}$, как в случае с дисковыми мембранами, а $p_{O_{2,1}^n} - (p_{O_{2,2}^n})/2$.

Сравнительный анализ показал, что микротрубчатые мембраны обладают более высокими кислородными потоками по сравнению с плотными дисковыми мембранами: кислородный поток МТ BSCFW2 мембраны при $T=900^\circ\text{C}$ и $p_{O_{2,1}}=0,20$ атм равен ~ 4 мл/мин*см², что заметно выше, чем у дисковой BSCFW2 мембраны толщиной 1,60 мм при аналогичных условиях ($\sim 1,7$ мл/мин*см²).

На рис. 10 представлена линейризация кислородных потоков в координатах $p_{O_{2,1}^n} - (p_{O_{2,2}^n})/2$. Энергия активации кислородной проницаемости МТ BSCFW2 мембран, определенная из аррениусовской зависимости коэффициента γ от температуры, равна 110 ± 10 кДж/моль (рис. 10б). На основании того факта, что величина газоплотного слоя МТ мембраны ($L \sim 0,05$ мм) существенно меньше характеристической толщины ($L_c \sim 0,5$ мм), эффективная энергия активации отнесена к поверхностным стадиям кислородного обмена.

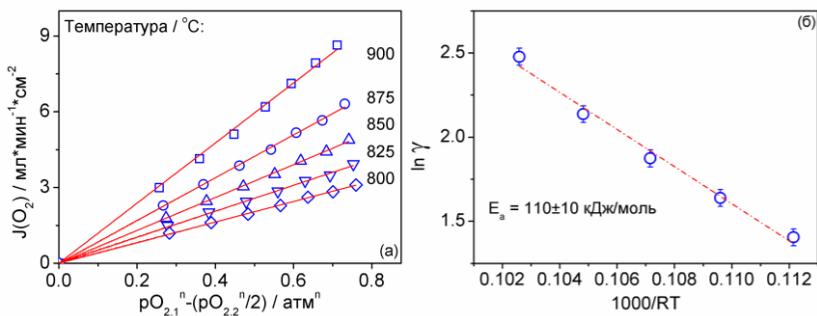


Рис. 10. (а) Линейризация кислородных потоков МТ BSCFW2 мембран (НМП/ПС) и (б) аррениусовская зависимость коэффициента γ от температуры.

В шестой главе описан новый способ прямого нагрева МТ мембран электрическим током, который позволяет повысить энергоэффективность, производительность МТ мембран и оперативность управления температурным режимом.

На рис. 11 представлена линеаризация кислородных потоков и энергия активации кислородного транспорта МТ BSCFW2 мембран, нагретых током. Величина энергии активации составила ~ 80 кДж/моль, что ощутимо меньше значения, полученного в экспериментах на идентичной мембране ~ 110 кДж/моль, нагретой печью (гл. 5). Сравнение кислородных потоков, полученных для МТ мембран, нагретых разными способами (рис. 10а, 11а), свидетельствует о высокой эффективности прямого нагрева мембраны электрическим током.

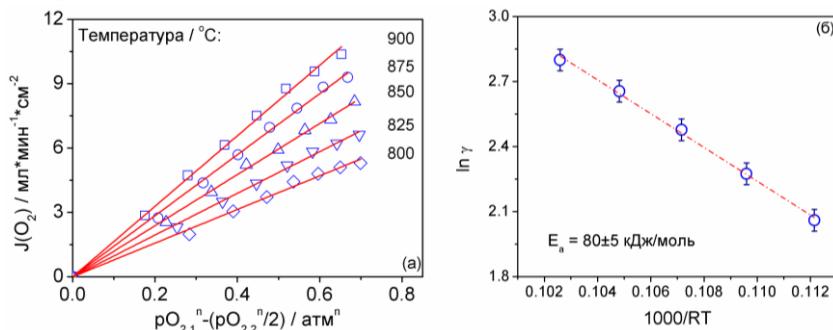
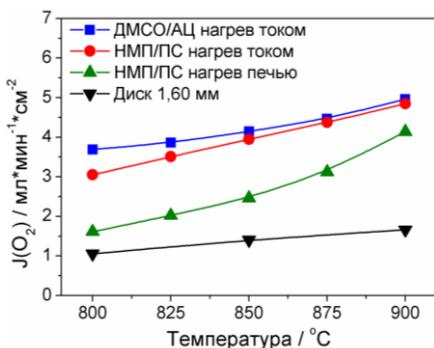


Рис. 11. (а) Линеаризация кислородных потоков МТ BSCFW2 мембран (НМП/ПС), нагретых током, и (б) аррениусовская зависимость коэффициента γ от температуры.

Увеличение потоков кислорода (особенно заметное при более низких температурах), по-видимому, связано с более равномерным прогревом электрическим током мембраны по всей длине. Следует отметить, что открытая поверхность образца позволяет использовать пирометр для контроля температуры непосредственно самой мембраны.

Использование ацетилцеллюлозы (ДМСО/АЦ) в качестве полимерной связки позволяет получать МТ мембраны без примесей серы. На рис. 12 приведено сравнение кислородных потоков МТ BSCFW2 мембран, полученных с использованием различных связок, и дисковой BSCFW2 мембраны толщиной 1,60 мм ($p_{O_2}=0,21$ атм).



Образец	Энергия активации / кДж*моль ⁻¹
ДМСО/АЦ нагрев током	60±10
НМП/ПС нагрев током	80±5
НМП/ПС нагрев печью	110±10

Рис. 12. Зависимость кислородных потоков МТ BSCFW2 мембран, полученных с использованием связок ДМСО/АЦ и НМП/ПС, и дисковой BSCFW2 мембраны толщиной 1,60 мм ($p_{O_2}=0,21$ атм).

Использование ДМСО/АЦ связки и прямого нагрева позволяет значительно повысить кислородные потоки МТ мембран при температурах ниже 850°C. Влияние серы проявляется более всего при низких температурах, что согласуется с литературными данными о влиянии серы на кислородные потоки МТ BSCF мембран.

В седьмой главе впервые представлены результаты *in situ* высокотемпературных дифракционных исследований функционирующей мембраны (МТ BSCFW2). Эксперимент состоял из двух серий:

В первой серии (которую обозначим «воздух-гелий») вначале с внешней (200 мл/мин) и внутренней (50 мл/мин) сторон МТ мембраны подавали искусственный воздух с $p_{O_2}=0,20$ атм (режим воздух-воздух 50) и при помощи регулятора тока нагревали мембрану до рабочей температуры. Затем с внутренней стороны подавали гелий (режим воздух-гелий) с разной скоростью (25, 50, 75 мл/мин).

Во второй серии экспериментов (которую обозначим «гелий-воздух») вначале с внешней (200 мл/мин) и внутренней (50 мл/мин) сторон МТ мембраны подавали чистый гелий (режим гелий-гелий 50). Затем с внутренней стороны подавали воздух (режим гелий-воздух) с разной скоростью (25, 50, 75 мл/мин).

Каждый раз при достижении мембраной равновесия при заданных p_{O_2} , T , производили съемку дифрактограмм в диапазоне углов $2\theta=20-70^\circ$ с последующим определением структурных параметров.

На рис. 13 слева приведены структурные данные, полученные при различных температурах в двух сериях экспериментов. За исключением данных полученных в режиме гелий-гелий 50 и для порошков BSCFW2 в вакууме, все остальные точки укладываются на прямую, полученную в режиме воздух-воздух 50 для мембран и порошка BSCFW2, отснятого на воздухе. Таким образом, внешняя поверхность мембраны имеет структуру близкую к структуре порошка BSCFW2, находящегося в равновесии с воздухом ($p_{O_2}=0,21$ атм), не только в случае, когда внутри мембраны продувается воздухом, но и когда продувается гелием с различной скоростью. Более того, структура внешней поверхности мембраны слабо отличается от структуры порошка BSCFW2, находящегося в равновесии с воздухом ($p_{O_2}=0,21$ атм) даже в режиме гелий-воздух, т.е., когда внешняя поверхность обдувается гелием со скоростью 200 мл/мин, при условии, что внутри мембраны $p_{O_{2,1}} \sim 0,2$ атм.

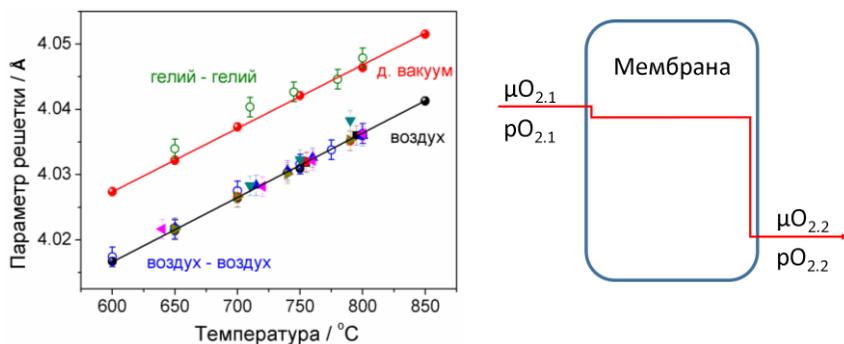


Рис. 13. Результаты *in situ* дифракционных измерений функционирующей МТ BSCFW2 мембраны (слева) и профиль химического потенциала кислорода вдоль МТ BSCFW2 мембраны (справа).

Таким образом, структура материала работающей МТ BSCFW2 мембраны при фиксированной температуре определяется парциальным давлением кислорода $p_{O_{2,1}}$ с питающей стороны. Этот вывод имеет важные следствия.

Во-первых, на основании полученных данных профиль химического потенциала кислорода μ_{O_2} вдоль мембраны имеет вид, представленный на рис. 13 справа. Это свидетельствует о том, что кислородные потоки МТ

BSCFW2 мембран лимитирует стадия десорбции кислорода с проницаемой стороны мембраны.

Во-вторых, благодаря тому, что структура материала мембраны определяется давлением $p_{O_{2,1}}$, которое существенно менее жесткое чем $p_{O_{2,2}}$, требования к материалам МТ мембран могут быть значительно ослаблены.

ВЫВОДЫ

1. Для системы $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8-x}W_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFW x) определен предел растворимости вольфрама равный 2%. Показано, что допирование BSCF вольфрамом:

- подавляет переход кубической фазы в гексагональную;
- повышает устойчивость мембран к атмосфере, содержащей CO_2 ;

что повышает значения кислородных потоков на ~15% и стабилизирует работу мембраны в широком диапазоне температур $T=600-950^\circ C$.

2. Методом квазиравновесного выделения кислорода получены непрерывные равновесные фазовые диаграммы $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскитов, с помощью которых впервые обнаружена узкая двухфазная область изосимметричного перехода низкотемпературной фазы (P^1) в высокотемпературную фазу (P^2). Из равновесных фазовых диаграмм рассчитаны термодинамические параметры исследуемых перовскитов.

3. Изучена кислородная проницаемость $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ дисковых мембран. На основании зависимости кислородных потоков от толщины мембраны показано, что кислородная проницаемость контролируется объемной диффузией оксид-ионов через материал мембраны. Энергия активации в обоих случаях близка к 65 ± 5 кДж/моль, что согласуется с литературными данными для $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ мембран.

4. Изучена кислородная проницаемость $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ микротрубчатых мембран, полученных с различными полимерными связующими. Показано, что кислородные потоки на микротрубчатых мембранах существенно возрастают и контролируются поверхностными процессами кислородного обмена. Использование полимерного связующего, не содержащего серу, позволяет увеличить кислородные

потоки и снизить энергию активации процесса кислородного обмена с 80 ± 5 до 60 ± 10 кДж/моль.

5. Разработан способ прямого нагрева микротрубчатых мембран с помощью электрического тока. Показано, что прямой нагрев мембран током позволяет повысить производительность (\sim в 2 раза) и энергоэффективность микротрубчатых мембран.

6. Путем прямого нагрева микротрубчатых мембран впервые проведены *in situ* высокотемпературные дифракционные исследования рабочей поверхности мембран, которые показали, что структурные параметры материала мембраны определяются значением pO_2 с питающей стороны (стороны с более высоким парциальным давлением кислорода). Впервые экспериментально показано, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости на микротрубчатых мембранах состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.78}W_{0.02}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ является десорбция кислорода с проницаемой стороны (стороны с низким парциальным давлением кислорода).

Цитируемая литература

1. Starkov I., Bychkov S., Matvienko A., Nemudry A. Oxygen release technique as a method for the determination of “ δ - pO_2 - T ” diagrams for MIEC oxides // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – V. 16. – P. 5527-5535.
2. Belenkaya I. V., Matvienko A. A., Nemudry A. P. Phase transitions and microstructure of ferroelastic MIEC oxide $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ doped with highly charged Nb/Ta(V) cations // J. Mater. Chem. A. – 2015. – V. 3. – P. 23240-23251.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в рецензируемых журналах:

1. Попов М. П., Starkov I. A., Bychkov S. F., Nemudry A. P. Improvement of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ functional properties by partial substitution of cobalt with tungsten // J. Membr. Sci. – 2014. – V. 469. – P. 88-94.
2. Бельнская И. В., Попов М. П., Старков И. А., Савинская О. А., Бычков С. Ф., Немудрый А. П. Модификация функциональных свойств перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью, новые подходы и методы их исследования // Химия в интересах устойчивого развития. – 2014. – Т. 22, №4. – С. 371-381.

3. Попов М. П., Бычков С. Ф., Немудрый А. П. Изучение кислородной проницаемости микротрубчатых мембран состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ // Доклады академии наук. – 2015. – Т. 465, № 1. – С. 1-4.
4. Попов М.П., Бычков С.Ф., Немудрый А.П. Модификация смешанного проводника $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ путем частичного замещения кобальта вольфрамом // Электрохимия. – 2016. – Т. 52, №7. – С. 725-732.

Тезисы докладов, представленных на научных конференциях:

1. Попов М.П. Исследование функциональных свойств мембранных материалов на основе $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. L Междунар. науч. студ. конф. 13-19 апреля 2012 г. Новосибирск, 2012. С. 181.
2. Попов М.П. Изучение кислородной проницаемости в мембранах состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. LI Междунар. науч. студ. конф. 12-18 апреля 2013 г. Новосибирск, 2013. С. 149.
3. Попов М.П., Старков И.А., Бычков С.Ф., Немудрый А.П. Изучение кислородной нестехиометрии в $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ с помощью нового релаксационного метода // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: труды совещ. XI Междунар. совещ. 5-8 июля 2012 г. Черногловка, 2012. С. 224.
4. Popov M.P., Starkov I.A., Nemudry A.P., Bychkov S.F. Investigation of the oxygen permeability of membrane materials based on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8-x}\text{W}_x\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ prepared by mechanochemical technology // IV International Conference on Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies (Novosibirsk, Russia, 25-28 June 2013): book of abstracts. Novosibirsk, 2013. P. 189.
5. Popov M., Starkov I., Bychkov S., Nemudry A. Study of the functional properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ membrane materials // 14th European Conference on Solid State Chemistry (Bordeaux, France, 7-10 July 2013): meeting abstracts. Bordeaux, 2013. P. 154.
6. Попов М.П., Старков И.А., Бычков С.Ф., Немудрый А.П. Изучение кислородной нестехиометрии в перовскитах состава $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.78}\text{W}_{0.02}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ // Неорганические соединения и

функциональные материалы: труды всерос. науч. молод. школ.-конф. 30 сентября – 4 октября 2013 г. Новосибирск, 2013. С. 88.

7. Popov M.P., Starkov I.A., Bychkov S.F., Nemudry A.P. Improvement of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}$ functional properties by tungsten doping // International Symposium on the Reactivity of Solids ISRS-18 (Saint Petersburg, Russia, 9-13 June 2014): book of abstracts. Saint Petersburg, 2014. P. 162.

8. Popov M., Starkov I., Bychkov S., Nemudry A. Oxygen permeation study of the new ceramic membrane material based on BSCF // Sixteenth Annual Conference YUCOMAT 2014 (Herceg Novi, Montenegro, 1-5 September 2014): book of abstracts. Herceg Novi, 2014. P. 89.

9. С. Ф. Бычков, М. П. Попов, А. П. Немудрый. Метод релаксации pO_2 в проточном реакторе для исследования кислородного обмена оксидов с газовой фазой // Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2015.

10. Попов М.П., Бычков С.Ф., Немудрый А.П. Модификация катодного материала BSCF путем частичного замещения вольфрамом // Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», Черноголовка, 2015.

11. M. P. Popov, S. F. Bychkov, A. P. Nemudry. New approaches for enhancement of oxygen fluxes on hollow fiber membranes // Русско-Японская конференция «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016», Новосибирск, 2016. С. 46.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю д.х.н. Немудрому А. П. за руководство, постановку задачи и помощь в проведении экспериментальных работ и обсуждении полученных результатов, а также Старкову И. А. и Бычкову С. Ф. за неоценимую помощь на протяжении всей работы. Выражается благодарность Гайнутдинову И. И. за помощь в редактировании текста диссертационной работы. Отдельная благодарность Федотову В. В. за создание лабораторного прибора по нагреву микротрубчатых мембран. Автор признателен сотрудникам лаборатории химического материаловедения ИХТТМ СО РАН Булиной Н. В., Савинской О. А., Бельенькой И. В., Артимоновой Е. В. за помощь и поддержку.