На правах рукописи

Немудрый Александр Петрович

КИСЛОРОДНЫЙ ТРАНСПОРТ В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТАХ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА И ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ

Специальность 02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Нейман Аркадий Яковлевич
(Уральский Федеральный Университет)

доктор химических наук
Миронов Юрий Владимирович
(Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН)

доктор химических наук, старший научный сотрудник
Пономарева Валентина Георгиевна
(Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН)

Ведущая организация:
Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Защита состоится 22 февраля 2011 г. в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.044.01
при Учреждении Российской академии наук Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу:
630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18 (факс 383-332-2847).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Учреждения Российской академии наук
Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН

Автореферат разослан _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Шахтшнейдер Т.П.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Перовскитоподобные оксиды являются классом соединений, обладающим уникальным набором физических и химических свойств. Наличие в структуре катионов с различным электронным строением приводит к вариации электрических и магнитных свойств перовскитов, что проявляется в возможности получения широкого спектра материалов от диэлектриков (с сегнето-, пьезо- и пироэлектрическими свойствами), ионных и электронных проводников (*n*- и *p*-типа) до высокотемпературных сверхпроводников, ферромагнетиков и соединений, проявляющих колоссальное магнетосопротивление. Смещения катионов в октаэдрических пустотах перовскитной структуры сопровождается возникновением ферромагнитных, сегнетоэлектрических и сегнетоэластичных свойств. Толерантность структуры перовскита к замещениям в катионной и анионной подрешетках позволяет производить тонкую настройку функциональных свойств практически важных материалов.

Одним из таких свойств перовскитоподобных оксидов является смешанная кислород-электронная проводимость, которая открывает возможности создания электродов для твердооксидных топливных элементов, сенсоров и мембран для сепарации кислорода из воздуха.

Как известно, кислород является одним из наиболее широко используемых химических реагентов в энергетике, промышленности и медицине. Основным способом получения кислорода является криогенная дистилляция воздуха, однако, это требует высоких энергетических затрат, что существенно удорожает производство. В течение последних 10-15 лет в развитых странах интенсивно развивается альтернативный подход, основанный на селективной проницаемости кислорода через перовскитоподобные оксиды со смешанной кислород-электронной проводимостью. Это позволяет сепарировать кислород из воздуха с помощью газоплотных керамических кислород-проницаемых мембран. По сравнению с традиционным, данный способ имеет ряд преимуществ. В частности, полная селективность процесса сепарации теоретически позволяет получать кислород 100% чистоты. Кроме того, интеграция кислород-проницаемых мембран в каталитические реакторы позволяет совмещать процессы сепарации кислорода и парциального окисления углеводородов. В результате упрощается технологическая схема, отпадает необходимость хранения и транспортировки кислорода, что существенно удешевляет производство.

Очевидно, что изучение механизма кислородного транспорта и основных факторов, определяющих кислородную подвижность в перовскитах со смешанной проводимостью, является актуальной задачей при разработке кислород-проницаемых мембран для инновационных технологий конверсии природного газа, электродных материалов для новых источников электроэнергии. В связи с этим интерес вызывают нестехиометрические ферриты и кобальтиты стронция со структурой перовскита, которые обладают аномальной кислородной подвижностью вплоть до комнатных температур. Понимание причин аномальной подвижности кислорода в данных оксидах позволит целенаправленно синтезировать новые материалы с высокими транспортными свойствами.

Работа проводилась в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН при поддержке Немецкого научно-исследовательского сообщества (DFG) и

фонда Volkswagen – Stiftung (проект N I/71 236), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (00-03-32552-а, 03-03-32192-а, 05-03-08109-офи_а, 05-03-32640-а, 08-03-00738-а), программы ИНТАС (грант N 00 - 00180), Нидерландской научно-исследовательской организации (NWO) (проект N 047.015.011), Интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проекты №№ 42, 4.8, и 82), Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов» (проекты №№ 4.3, 5.3.1), Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 21 «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» (проект № 21.54), государственного контракта № 02.513.11.3035.

Цель работы - изучение механизма кислородного транспорта в нестехиометрических перовскитоподобных оксидах со смешанной кислород-электронной проводимостью на основе $SrMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe), установление основных факторов, определяющих высокую подвижность ионов кислорода в данных структурах и разработка новых материалов с высокой кислородной проницаемостью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование структурно-фазовых превращений в ходе электрохимических окислительно-восстановительных реакций при комнатной температуре,
- исследование микроструктуры и ее эволюции в ходе электрохимического окисления,
- создание феноменологической модели низкотемпературного окисления нестехиометрических оксидов с высокой плотностью каналов ускоренной диффузии,
- изучение кинетики электрохимического окисления нестехиометрических оксидов при комнатной температуре,
- изучение процессов наноструктурирования в нестехиометрических перовскитах на основе кобальтита и феррита стронция,
- разработка наноструктурированных кислород-проницаемых мембранных материалов на основе $SrMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe) перовскитов с повышенной термохимической стабильностью путем частичного замещения ионов стронция и кобальта/железа ионами A=La, Ca; B=Al, Nb, Ta, Mo, W;
- изучение фазовых превращений и эволюции микроструктуры при нагревании в различных атмосферах, моделирующих рабочие условия каталитических мембранных реакторов,
- исследование кислородной проницаемости газоплотных мембран, выявление основных факторов, определяющих величину кислородных потоков.

Объектами исследования являлись:

Нестехиометрические перовскитоподобные оксиды состава $SrMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe), а также замещенные $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (x=0-1), $Sr_{1-x}A_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (A=Ca, La; B=Al, Nb, Ta; x=0-0.3; y=0-0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Mo, W; x=0-0.2).

Научная новизна:

1. Впервые с помощью анодной поляризации в гальваностатическом режиме и *in situ* рентгеновской дифрактометрии изучены структурно-фазовые превращения при низкотемпературном окислении оксидов состава $SrMO_{2.5}$ (M=Co, Fe), $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ (x=0÷1) со структурой браунмиллерита в щелочном электролите при комнатной температуре.
2. На основании исследования микроструктуры исходных браунмиллеритов и промежуточных продуктов низкотемпературного окисления предложен новый подход, который связывает аномальную реакционную способность перовскитоподобных оксидов при низких температурах с высокой плотностью протяженных дефектов, являющихся каналами ускоренной диффузии для ионов кислорода.
3. Разработаны феноменологические модели низкотемпературного окисления перовскитоподобных оксидов, учитывающие наличие каналов ускоренной диффузии, а также двух- и однофазный характер процесса окисления.
4. Проведен целенаправленный синтез новых перовскитоподобных материалов на основе кобальтитов и ферритов стронция состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (B=Al, Nb, Ta; x=0÷0.3; y=0÷0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Mo, W; x=0÷0.2), для которых при низких парциальных давлениях кислорода наблюдается наноструктурирование – упорядочение кислородных вакансий в наноразмерных областях при сохранении локального порядка вплоть до температур сепарации кислорода)

Практическая значимость работы

1. Предложено использование электрохимических методов для экспрессной оценки кислородной подвижности в перовскитоподобных оксидах со смешанной проводимостью.
2. Предложен подход к целенаправленному синтезу мембранных материалов для сепарации кислорода из воздуха; допирование высоко-заряженными катионами приводит к наноструктурированию оксидов с образованием локальных упорядоченных областей и насыщенных дефектами доменных, двойниковых, антифазных границ, обеспечивающих кислородный транспорт с пониженной энергией активации.
3. Получены новые, перспективные для использования в качестве кислородпроницаемых мембран материалы состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (B=Al, Nb, Ta; y=0-0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Mo, W; x=0-0.2), которые обладают повышенной термохимической стабильностью, высокими значениями электронной и кислородной проводимости.
4. Выявлены основные факторы, определяющие величину кислородной проницаемости мембранных материалов состава $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (y=0-0.2) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Mo, W; x=0-0.1).

На защиту выносятся:

1. Механизм низкотемпературного электрохимического окисления нестехиометрических перовскитоподобных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью; структурно-фазовые превращения, взаимосвязь реакционной способности и микроструктуры.
2. Наноструктурирование сильно нестехиометрических замещенных перовскитоподобных оксидов на основе феррита и кобальтита стронция с образованием наноразмерных областей, в которых происходит упорядочение дефектов (кислородных вакансий, ионов допанта), разделенных разупорядоченными границами.
3. Направленный синтез новых наноструктурированных мембранных материалов $Sr_{1-x}A_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (A= Ca, La; B=Al, Nb, Ta; x=0-0.3; y=0-0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, (M=Mo, W; x=0-0.1) для сепарации кислорода из воздуха, их структурные, транспортные, термохимические и термомеханические свойства.

Публикации Результаты исследований изложены в 70 научных публикациях в отечественных и зарубежных изданиях и сборниках трудов Российских и Международных конференций. В том числе – в 21 статье в журналах, рекомендуемых для публикации докторских диссертаций, и 49 тезисах докладов. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Апробация работы Результаты работы докладывались на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах: XIII, XIV International Symposium on Reactivity of Solids, September, 8 -12, 1996, Hamburg; September 3-8, 2000, Prague; Russian-Dutch Workshop “Catalysis for sustainable development”, June 22-25, 2002, Novosibirsk, Russia; X APAM Topical Seminar “Nanoscience and Technology”, Novosibirsk, 2-6 June 2003; II Всероссийский семинар ”Топливные элементы и двигатели на их основе” 29 июня–2 июля, 2003 Новосибирск; Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS12-2003), June 22-27, 2003, Malmo, Sweden; EuropaCat-VI, August 31 - September 04, 2003, Innsbruck/Austria; European Workshop on Nuclear Resonant Scattering for the Study of Nanoscale Structures, ESRF, Grenoble, March 24 – 26, 2004; 28th International Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Symposium II: International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Materials and Technology, 25-31 January, 2004, Cocoa Beach, Florida, USA; 6th, 7th Int.Conference on Catalysis in Membrane Reactors, 6-9 July 2004, Cetraro, Italy, 11-14 September, 2005, Germany; XV Международная конференция по синхротронному излучению, 19-23 июля, 2004, Новосибирск, Россия; Всеросийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы», 25-28 октября 2004, Екатеринбург, Россия; 15-16 International Conference on Solid State Ionics, July 17-22, 2005, Baden-Baden, Germany; 1-6 July, 2007, Shanghai China; Конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», 19-22 апреля 2005, Екатеринбург; V семинар СО РАН –УРО РАН, «Термодинамика и материаловедение», 26-28 сентября 2005, Новосибирск; VI международная конференция «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики», 5-9 сентября 2005, Саратов, Россия; VII Всероссийская конференция "Механизмы каталитических реакций", 3-8 июля 2006 г. Санкт-Петербург, Россия; XVII Int. Conference on

Chemical Reactors, May 15-19, 2006, Athens, Greece; II Всероссийская конференция по наноматериалам "НАНО 2007", 13 - 16 марта 2007 года, Новосибирск, Россия; 11 и 12 международные симпозиумы «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», “Упорядочение в минералах и сплавах”, 9-21 сентября 2008, Сочи, 10-22 сентября 2009 г., п. Лоо, Россия; 9-е Международное совещание “Фундаментальные проблемы ионики твердого тела”, 24-27 июня 2008. г. Черноголовка, Россия; Международный форум по нанотехнологиям, Rusnanotech, 3-5 декабря. 2008, Москва, Россия; Conference of the French Association of Crystallography. University of Rennes1. France. 2008; V международный семинар по физике сегнетоэластиков, 22-25 сентября 2009, Воронеж, Россия.

Личный вклад автора. Диссертация является итогом исследований, проводимых лично автором либо в соавторстве с сотрудниками, студентами-дипломниками и аспирантами в течение последних пятнадцати лет. Большое влияние на постановку задачи на начальном этапе (исследование низкотемпературного электрохимического окисления перовскитов) оказал Prof. Dr. R. Schöllhorn (Technische Universität, Berlin, Germany). Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач исследования, определении способов их достижения, обработке и обобщении экспериментальных результатов, формулировке выводов, вытекающих из теоретических и экспериментальных исследований. Ряд исследований по электронной микроскопии проведены совместно с Prof. M.A. Alario-Franco (University of Complutense, Madrid, Spain), по кислородной проницаемости - совместно с Prof. H.J.M. Bouwmeester (University of Twente, Enschede, the Netherlands). Разработка математических моделей гетерогенной диффузии кислорода в наноструктурированных оксидах была выполнена совместно с к.ф.-м.н. Е.Л. Гольдбергом и к.ф.-м.н. И.Л. Жогиным. Ряд структурных и микроскопических исследований проведен совместно с д.ф.-м.н. С.В. Цыбулей (ИК СО РАН), транспортных свойств – с к.х.н. М.В. Патракеевым (ИХТТ УрО РАН). Анализ кинетических данных по кислородной проницаемости проводился совместно с С.Ф. Бычковым.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка цитированной литературы. Работа изложена на 268 страницах, включает 22 таблицы, 150 рисунков; список цитированной литературы состоит из 221 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цели и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Представлены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Особенности строения и физико-химические свойства нестехиометрических перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью» - является литературным обзором, в котором рассматриваются особенности строения перовскитоподобных оксидов и их физико-химические свойства.

Особое внимание уделено кислород-дефицитным, нестехиометрическим перовскитам, для которых характерно образование как гомогенных твердых растворов $ABO_{3-\delta}$, так и вакансионно-упорядоченных фаз $ABO_{3-1/n}$, в которых 1/n структурных позиций занято упорядоченными кислородными вакансиями, что приводит к образованию стехиометрических соединений с содержанием кислорода от ABO_2 до ABO_3 (n = 1 ÷ ∞). В обзоре рассмотрены примеры структур, представляющих дальнейший интерес, в том числе структурный тип браунмиллерит *(n=2)*, описываемый с помощью кубической перовскитной решётки ABO_3, в которой 1/6 кислородных атомов отсутствует, а кислородные вакансии упорядочиваются вдоль направления [101] в каждой второй плоскости *(0k0)*.

Из большого класса перовскитоподобных оксидов выделены “двойные перовскиты” с общей формулой $A_2B'B''O_6$ и “слоистые перовскиты”, которые относятся к гомологическому ряду Руддлесдена-Поппера с общей формулой $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$.

Детально описано строение и фазовые превращения для перовскитов состава $SrCoO_{3-\delta}$, $SrFeO_{3-\delta}$ и $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$. Показано, что для $SrCoO_{3-\delta}$ стабильной низкотемпературной фазой является гексагональная модификация $SrCoO_{2.61}$. Выше температуры 1073К гексагональная форма переходит в кубическую высокотемпературную фазу, что сопровождается резким ростом кислородной проводимости. Закалка высокотемпературной фазы в жидкий азот приводит к образованию браунмиллерита состава $SrCoO_{2.5}$. Для системы $SrCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ показано, что допирование $SrCoO_{3-\delta}$ катионами железа подавляет образование гексагональной формы и стабилизирует кубическую модификацию при низких температурах.

Для феррита стронция гексагональная форма не наблюдается. Обзор литературных данных показывает, что существенное отклонение от стехиометрии в $SrFeO_{3-\delta}$ сопровождается упорядочением кислородных вакансий с образованием вакансионно-упорядоченных фаз $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ (n = 1, 2, 4, 8), которые имеют различные кристаллические структуры. Показано, что при нецелочисленном значении *n* в системе $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ наблюдается формирование когерентно сочлененных доменов со структурой соседних фаз. В обзоре обсуждены противоречивые данные по описанию строения высокотемпературной кубической фазы и механизма ее образования: большинство авторов полагает, что образование кислород - дефицитной кубической фазы связано с превращением типа «порядок-беспорядок» и случайным распределением кислородных вакансий. Однако существует альтернативный подход, который предполагает наличие в высокотемпературной фазе локальных вакансионно-упорядоченных областей (наноразмерных браунмиллеритных доменов), разориентированных в трех взаимно-перпендикулярных направлениях [1], что согласуется с данными высокотемпературной Мёссбауэровской спектроскопии [2].

Согласно литературным данным, для перовскитоподобных оксидов характерно образование различных протяженных дефектов. Так, двойниковые границы образуются в результате сегнетоэластичных фазовых переходов из высокосимметричной высокотемпературной фазы в низкосимметричную низкотемпературную [3]. При образовании структур прорастания образуются межфазные когерентные границы. Адаптация перовскитной структурой кислородной нестехиометрии происходит как в результате образования плоскостей кристаллографиче-

ского сдвига, так и путем формирования микродоменной текстуры, в которой избыточный кислород локализуется в доменных стенках [4].

В обзоре представлены данные по электрохимическому окислению (интеркаляции кислорода) перовскитоподобных оксидов в щелочных электролитах при комнатной температуре. Показано, что анодная поляризация приводит к окислению с образованием перовскитов состава ABO_3. Обращено внимание на аномально высокие коэффициенты диффузии кислорода $D \sim 10^{-9} - 10^{-13}$ см^2/с, полученные авторами из данных по электрохимическому окислению оксидов при комнатной температуре. Полученные значения свидетельствуют о высоких транспортных свойствах данных оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью, что нашло свое применение в качестве электродов для твердооксидных топливных элементов и кислород-проницаемых мембран для сепарации кислорода из воздуха.

Для описания кислородной проницаемости газоплотных керамических мембран на основе нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью в литературе существует несколько моделей. В том случае, если лимитирующей стадией кислородного транспорта является диффузия ионов кислорода в материале мембраны, авторы, как правило, используют классическую теорию окисления Вагнера. Менее развиты представления о механизме кислородного транспорта, если лимитирующими стадиями являются поверхностные реакции обмена на границе газ/твердое.

<u>Во второй главе</u> «Получение материалов и методы исследования» обоснован выбор объектов, описывается методика синтеза исследуемых соединений, а также методы исследования нестехиометрических перовскитов со смешанной проводимостью.

Исследуемые соединения были синтезированы керамическим методом из соответствующих оксидов и карбоната стронция. Для изменения кислородной стехиометрии использовали различную обработку образцов: (а) - медленное охлаждение в печи; (б) - отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при 900°C в динамическом вакууме ($P \sim 10^3$ Pa) с последующей закалкой образцов в жидкий азот; (в) отжиг медленно охлажденных на воздухе образцов при различных температурах в атмосфере 5% H_2/95% Ar. Содержание кислорода в исследуемых соединениях определяли методом йодометрического титрования.

Для определения фазового состава и исследования структуры нестехиометрических перовскитов использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометрах ДРОН–3, Siemens 5000, а также Bruker D8 Advace (излучение Cu K_α), используя энергодисперсионный детектор Sol-X и высокоскоростной детектор Lynx Eye. Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили на приборе Bruker D8 (Bruker, Германия), рентгеновская камера HTK-16 (Anton Paar, Австрия). Эксперименты проводили на воздухе и в вакууме (P~ 0.5·Па).

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH STA 449C в при нагревании в различных атмосферах (5% H_2+95% Ar; вакууме, на воздухе) до 1100°C со скоростью 5-10 град/мин. Потеря массы при прокаливании в

различных атмосферах также использовалась для определения содержания кислорода в образце.

Электрохимическое окисление/восстановление образцов проводили методами хронопотенциометрии и сканирующей кулонометрии в трехэлектродной ячейке с 1М раствором КОН.

Мессбауэровские спектры снимали на установке NZ-640/2 (ВНР). Значения химического сдвига определяли относительно α-Fe. Процентное содержание железа с различной степенью окисления и координацией рассчитывали из соотношения площадей пиков в спектрах.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения проводили на электронном микроскопе JEM-2010 – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энергодисперсионного EDAX спектрометра «Phoenix» с Si (Li) детектором и разрешением по энергии не более 130 эВ.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых керамических газоплотных мембран состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (x=0, 03; y=0, 0.05, 0.1, 0.2) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) были выполнены в специально изготовленном кварцевом реакторе. Шлифованный образец, толщиной от 1 до 2 мм и диаметром 15-16 мм герметизировали в реакторе с помощью стеклянной прокладки. Устройство реактора позволяло подавать газы с различных сторон запаянной мембраны и контролировать температуру непосредственно на образце. С питающей стороны образец обдували воздухом со скоростью ~150 мл/мин или смесью азота и кислорода в различных соотношениях с помощью газового смесителя УФПГС-4. Для варьирования парциального давления кислорода с проницаемой стороны поверхность мембраны обдували гелием с различной скоростью потока, задаваемой регулятором расхода газа РРГ-33. Для определения величины кислородных потоков использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 200.

Для исследования процесса десорбции кислорода из мембранных материалов была создана установка для измерения парциального давления кислорода на выходе из реактора с использованием датчика на основе оксида циркония. В эксперименте образец выдерживали при определенной температуре и Po_2 (в потоке воздуха/кислорода), после чего меняли поток на гелий и измеряли кинетику выделения кислорода из образца.

<u>В третьей главе</u> «Низкотемпературное окисление перовскитоподобных оксидов со смешанной проводимостью» представлены экспериментальные результаты исследования механизма электрохимических окислительно-восстановительных реакций $SrMO_{2.5}$ (M=Co, Fe), $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ и La_2MO_4 (M=Co, Ni) при комнатной температуре. Рассмотрены структурно-фазовые превращения, эволюция микроструктуры и кинетика процессов, обсуждены возможные модели, способные объяснить наблюдаемые явления.

Топотаксиальные электрохимические окислительно-восстановительные реакции нестехиометрических перовскитов $SrMO_{2.5+x}$ (M= Co, Fe)

Исходные $SrMO_{2.5}$ (M=Co, Fe), приготовленные керамическим методом с последующей закалкой в жидкий азот, изоструктурны, кристаллизуются в структурном типе браунмиллерита (структурные параметры и содержание кислорода приведены в табл. 1 и 2) и имеют схожее поведение в электрохимических окислительно-восстановительных реакциях.

In situ дифракционные исследования

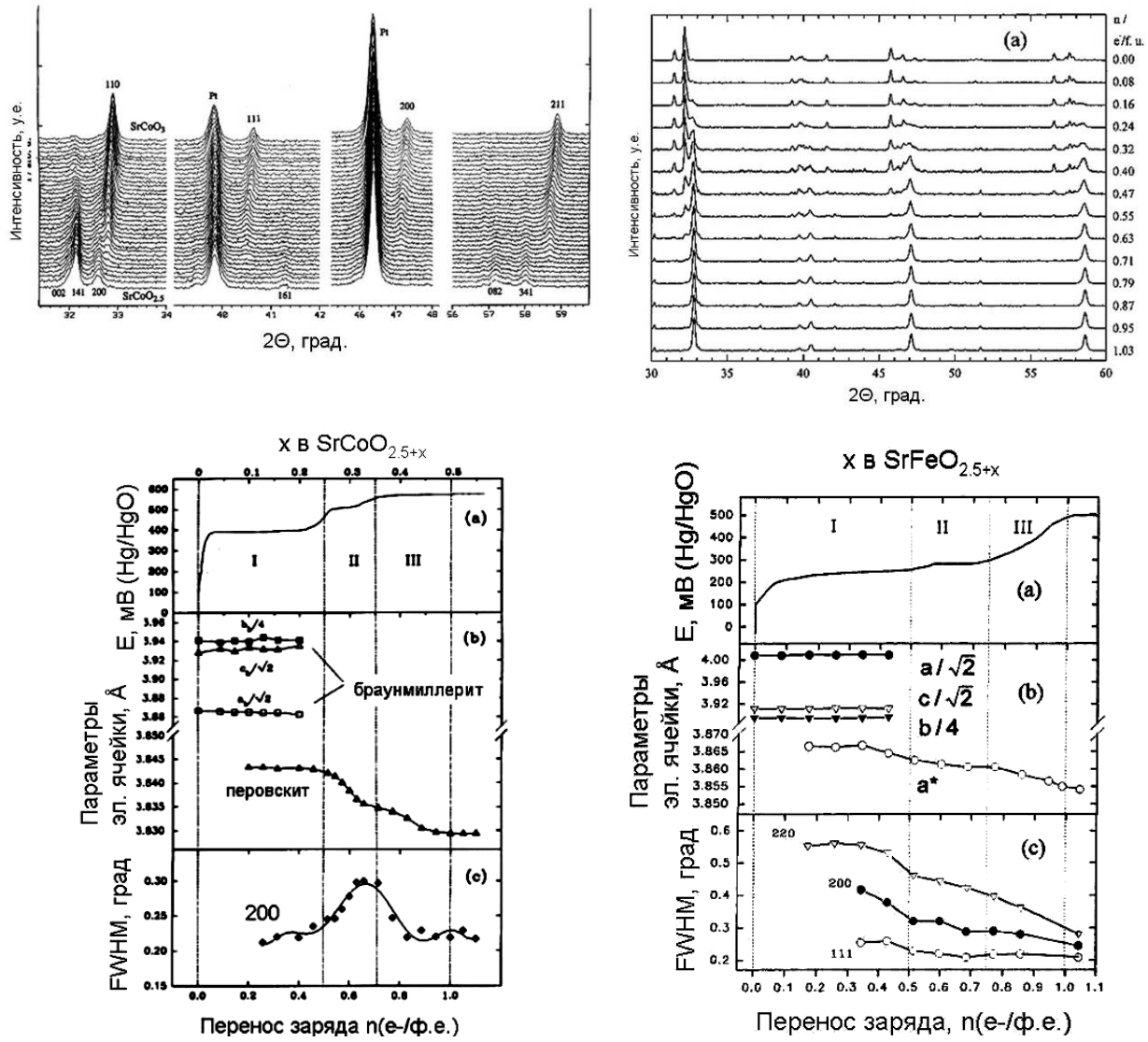


Рис. 1. *In situ* дифракционные исследования анодного окисления $SrCoO_{2.5}$ (слева) и $SrFeO_{2.5}$ (справа); зависимости от переноса заряда (n): (a) - потенциала рабочего электрода (E, мВ), (b) – структурных параметров, (c) – полуширины рефлексов “кубической фазы”.

Для изучения механизма реакции были проведены *in situ* дифракционные исследования анодного окисления $SrMO_{2.5}$ (M=Co, Fe) в гальваностатическом режиме в специально изготовленной ячейке с одновременной регистрацией изменения потенциала, переноса заряда и структурных данных. Дифрактограммы, электрохимические и структурные данные, полученные в ходе окисления, приведены на рис. 1. В развитии реакции выделено три области: область I ($0<n<0.5$) является

двухфазной, в которой сосуществуют исходные браунмиллериты $SrMO_{2.5}$ и фазы состава $SrMO_{2.75}$ (M=Co, Fe). Детальный анализ ширины и формы рефлексов позволил отнести область II (0.5>n>0.75) также к двухфазной с образованием тетрагональной фазы $SrMO_{2.87}$. Область III (0.75<n<1.0) является областью твердых растворов $SrMO_{2.87+x}$, в которой происходит монотонное исчезновение тетрагональных искажений и образование конечного продукта $SrMO_3$ с кубической перовскитной структурой.

Обращено внимание на “псевдокубический” характер дифрактограмм промежуточных продуктов реакции; уширенные рефлексы маскируют ромбические и тетрагональные искажения структур $SrMO_{2.75}$ и $SrMO_{2.87}$ (M=Co, Fe) и свидетельствуют о малой величине областей когерентного рассеяния (ОКР), что связано, как будет показано далее, с образованием протяженных дефектов (дефектов упаковки, доменных и антифазных границ).

Идеализированная фазовая диаграмма на основании проведенных электрохимических исследований представлена на рис. 2. Судя по небольшим вариациям в структурных параметрах и содержании кислорода, исходный браунмиллерит имеет узкую область гомогенности. Затем последовательно идут: стехиометрическая фаза $SrMO_{2.75}$ и область твердых растворов $SrMO_{2.87+y}$, ограниченная составами $SrMO_{2.87}$ и $SrMO_{3.0}$.

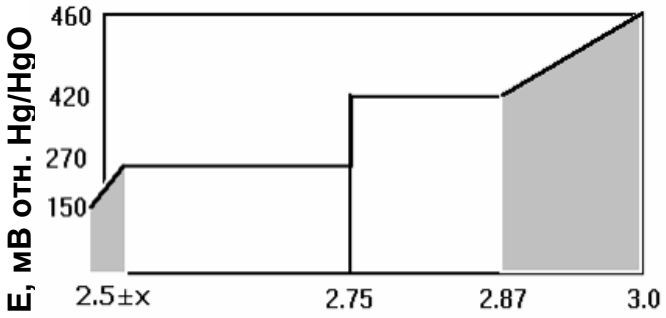


Рис. 2. Схематическая фазовая диаграмма $SrMO_{3-\delta}$ при комнатной температуре, совмещенная с теоретической диаграммой «потенциал-перенос заряда» (закрашенные области – области гомогенности).

Для образцов $SrCoO_{2.5+x}$ и $SrFeO_{2.5+x}$ с помощью уравнения Коттрелла [5]:

$$t^{1/2} = \frac{nF(c - c_0)(\pi D)^{1/2}}{2I}$$

из хронопотенциометрических данных проведена оценка коэффициентов диффузии кислорода при комнатной температуре. Полученные значения D~ 10^{-10} и 10^{-12} см^2/с свидетельствуют о аномально высокой подвижности кислорода в $SrMO_{3-\delta}$ (как правило, для оксидов коэффициенты химической диффузии $D<10^{-15}$ см^2/с). При разумных значениях предэкспоненциального множителя (10^{-1} – 10^{-2}) это дает оценку энергии активации диффузии E_a~ 50-70 кДж/моль, что является весьма низким значением для оксидов (так, например, энергия активации для ZrO_2, стабилизированного иттрием, имеет значение E_a~1эв).

Ex situ электронно-микроскопические исследования

Исходные изоструктурные браунмиллериты $SrMO_{2.5}$ и промежуточные продукты окисления $SrMO_{2.5+x}$ для определенных кристаллографических зон имеют специфические дифракционные картины (рис. 3). Особенностью этих электроннограмм является наличие чётных рядов, состоящих из точечных рефлексов, которые чередуются с нечетными рядами рефлексов, вытянутыми в направлении вектора обратной решетки $\boldsymbol{b}^*$. Индицирование электроннограмм $SrFeO_{3-\delta}$ показало,

что нечётные ряды имеют значения индексов (2n+1)/2kl. Это связано с наличием сверхструктур с параметрами 2a × b × c. Темнопольные изображения (рис. 3), полученные в рефлексах типа (2n+1)/2kl, показывают чередование тёмных и светлых полос размерами 15-150Å, которые перпендикулярны вектору $\boldsymbol{b}^*$ обратной решётки для $SrFeO_{2.5}$ и $SrFeO_{2.75}$ и вектору $\boldsymbol{c}^*$ обратной решётки для $SrFeO_{2.87}$. В литературе подобные электроннограммы для соединений со структурой браунмиллерита связывают с упорядочением) L-R-L-R … $(Co/Fe)O_4$-цепей в (0k0) плоскостях и беспорядком в направлении [0k0] в расположении $(Co/Fe)O_4$- цепей в различных тетраэдрических слоях [6].

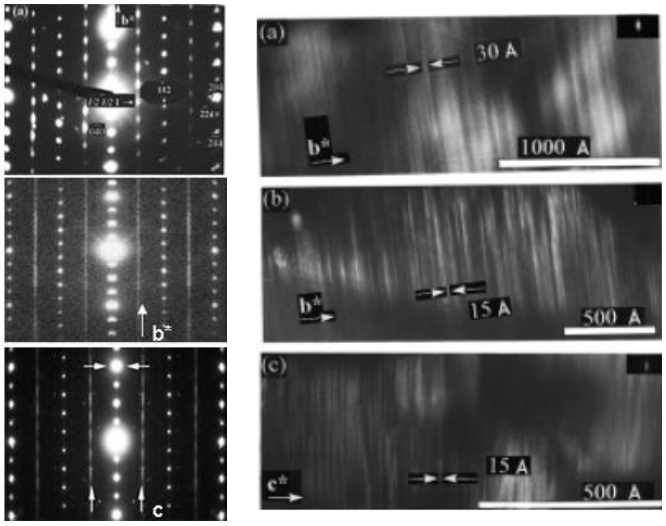


Рис. 3. Электроннограммы (слева) и темнопольные изображения, полученные с использованием (2n+1)/2kl рефлексов (справа): (a) $SrFeO_{2.5}$ ([20$\bar{1}$] зона) (b) $SrFeO_{2.75}$ и (c) $SrFeO_{2.87}$.

Таким образом, с помощью электронной микроскопии показано, что образование сверхструктур для $SrMO_{2.5+x}$ (M=Co, Fe) с удвоенным параметром в направлении перпендикулярном тетраэдрическим цепям $a_s = 2a_o = 2\sqrt{2}\,a_p$ связано с их упорядочением, в то время как вдоль оси $\boldsymbol{b}$ имеет место разупорядочение, связанное как с эффектами типа политипии – ошибками в упаковке тетраэдрических слоев, так и образованием планарных дефектов - двойниковых, доменных и антифазных границ. Обращено внимание на то, что степень беспорядка в направлении оси $\boldsymbol{b}$ существенно возрастает для промежуточных продуктов окисления ($SrFeO_{2.75}$): вытянутые вдоль направления $\boldsymbol{b}^*$ рефлексы практически полностью трансформируются в стержни, а на темнопольных изображениях $SrFeO_{2.75}$ видна высокая плотность дефектов (рис. 3b).

Модели низкотемпературного транспорта в нестехиометрических перовскитах со смешанной проводимостью

В данной главе рассмотрены возможные модели низкотемпературного транспорта кислорода.

1. К началу наших исследований в литературе считалось, что, как и в случае купратных высокотемпературных сверхпроводников с перовскито-подобной структурой, высокая степень окисления B-катионов (Cu^{3+}, Co^{4+}, Fe^{4+}) способствует электронному переносу:

$$B^{(n+1)+} + O^{2-} \longleftrightarrow B^{n+} + O^{-} \qquad (3)$$

и образованию пероксидо-подобного иона O^- [7, 8]. Имея более слабое кулоновское взаимодействие с решеткой и меньший радиус, O^- частицы могли бы обеспечить быстрый кислородный транспорт при низких температурах. Однако данная модель не согласуется с максимальным значением переноса заряда n=1 e-/ф.е., обнаруженным нами при гальваностатическом окислении $SrMO_{2.5}$ (M=Co, Fe).

2. Модель «плавления кислородной подрешетки» [9], используемая для объяснения транспортных свойств кислородных суперионников при температурах 400-600°С, предполагает переход в суперионное состояние с высокой кислородной подвижностью при некой температуре или критической концентрации дефектов, могла бы быть распространена на низкие температуры из-за высокой концентрации “гостевых” ионов кислорода (дефектов), которая возникает при низкотемпературной интеркаляции кислорода. Дополнительное снижение энергии миграции ионов кислорода в случае оксидов со структурой браунмиллерита могло бы происходить из-за уменьшения вклада ΔH_t – энергии, необходимой для освобождения дефекта из «ловушки» » - взаимодействия «дефект – допант», поскольку ловушки $M_M^{\bullet}$ и подвижные дефекты $O_i^{//}$ (O^{2-} в тетраэдрических слоях $SrMO_{2.5}$) пространственно разделены и экранированы слоями матричных ионов кислорода. Однако при кислородной стехиометрии 3-δ~2.75 эффект экранирования уже не может объяснить высокую реакционную способность ферритов и кобальтитов стронция при низкотемпературном электрохимическом окислении, поскольку $Fe^{4+}O_6$ - октаэдры в данном случае образуются в результате присоединения $O_i^{//}$ к $Fe^{4+}O_5$ - пентаэдру и непосредственно взаимодействуют.

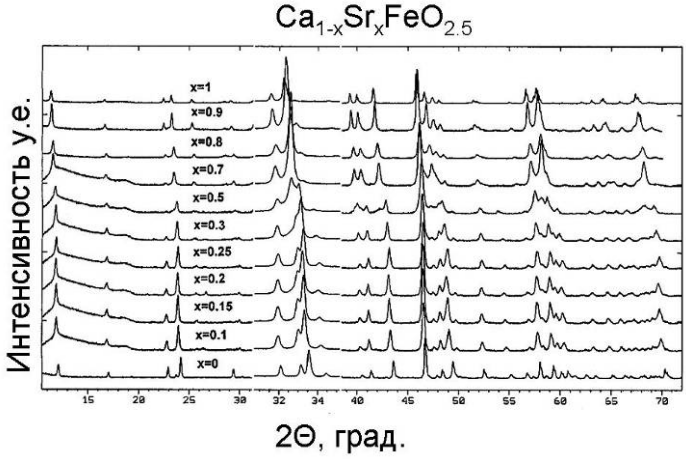
3. Для ряда браунмиллеритов обнаружено существование избыточного вклада в плотность состояний Дебаевских фононов в области низких энергий – так называемый пик Бозе, который наблюдается в спектрах неупругого рассеяния нейтронов. Авторами [10] предположено, что низкоэнергетические колебания браунмиллеритной решетки могут провоцировать смещение апикальных атомов кислорода в вакансионные каналы, а динамический беспорядок в тетраэдрических цепях способствовать миграции оксид ионов вдоль каналов. Однако низкоэнергетические колебания наблюдаются для браунмиллерита $SrFeO_{2.5}$, но не обнаружены для ферритов и кобальтитов стронция с более высоким содержанием кислорода, хотя, судя по оценкам коэффициентов диффузии, сделанным нами при электрохимическом окислении $SrMO_{2.5}$ (M= Fe, Co), аномальная подвижность кислорода наблюдается во всем ряду кислородной стехиометрии ($2.5<3-\delta<3.0$). При этом пик Бозе согласно альтернативной трактовке является характерным признаком наноструктурированных кристаллических тел.

4. Нами предложена модель низкотемпературного транспорта, которая учитывает внутренне присущее свойство сильно нестехиометрических оксидов – наноструктурированность (рис. 4). Впервые на субмикрогетерогенное строение (наноструктурирование) сильно нестехиометрических оксидов было обращено внимание в работах С.М. Ария [11], затем - Андерсона, [12] и потом экспериментально было подтверждено в работах Гринье и Аларио Франко [1,4]. Согласно данному подходу, сильно нестехиометрические оксиды состоят из наноразмерных областей – доменов, имеющих определенный состав и строение и когерентно сочлененных друг с другом. Дифрактометрически такие оксиды ведут себя аналогично твердым растворам в субячейкой, имеющей симметрию общего структурного остова [12].

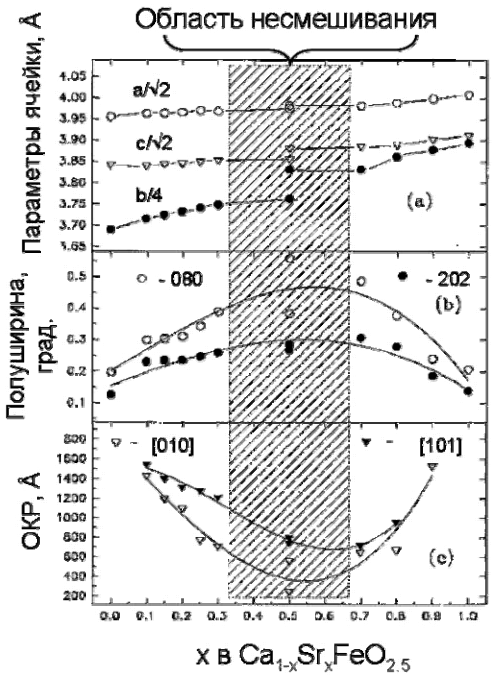
Наноструктурирование нестехиометрических оксидов может происходить в результате двойникования сегнетоэластичных фаз [3] или спинодального распада твердых растворов [13]. Следствием наноструктурирования является образование упорядоченных доменов, разделенных доменными стенками, двойниковыми и ан-

тифазными границами, которые существенно отличаются от объема доменов в распределении электрических и упругих полей [14] и обладают повышенной концентрацией подвижных дефектов [15]. Как показано в [16], доменные стенки существенно ‘‘мягче” объема кристалла, что может быть причиной существенного уменьшения энергии активации миграции ионов вдоль доменных границ, которые в этом случае могут являться каналами ускоренной диффузии. Таким образом, очевидно, что в процессах низкотемпературного окисления диффузия кислорода вдоль протяженных дефектов (доменных стенок, двойниковых и антифазных границ) может играть существенную роль.

Реакционная способность $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ (0<x<1) в электрохимическом окислении при комнатной температуре



а



б

Рис. 4. Дифрактограммы (а) и структурные данные (б) для образцов $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ в зависимости от степени замещения: (a) – приведенные параметры; (b) – полуширины рефлексов 080 и 202; (c) – размеры областей когерентного рассеяния.

Для проверки гипотезы о влиянии протяженных дефектов на кислородный транспорт в нестехиометрических перовскитах при низких температурах был выбран феррит кальция $CaFeO_{2.5}$, изоструктурный $SrFeO_{2.5}$. Его отличие заключается в высокой степени упорядочения кристаллической решетки и чрезвычайно низкой реакционной способности по отношению к окислению. Так, окисление кальциевого феррита с образованием $CaFeO_3$ возможно только в аппаратуре высокого давления при T~900°C и P_{O2}=2ГПа [18]. Для разупорядочения решетки $CaFeO_{2.5}$ использовали изоморфное замещение Ca на Sr.

Согласно полученным экспериментальным данным (рис. 4), в области 0<x<0.3 происходит образование твердых растворов Sr в $CaFeO_{2.5}$, и, наоборот, в интервале 0.7<x<1 происходит формирование твердых растворов Ca в $SrFeO_{2.5}$. Область 0.3<x<0.7 является областью несмешивания и фазового расслоения. Замещение Ca на Sr приводит к значительному уширению рефлексов (рис. 4b), что связано с уменьшением областей когерентного рассеяния (ОКР). Для выяснения причин уменьшения ОКР были проведены электронно-микроскопические исследования. Для $CaFeO_{2.5}$ характерна высокая степень упорядочения кристалличе-

ской решетки, редко обнаруживаются плоские двойниковые границы параллельные (010) с протяженностью порядка размеров кристаллов. Для частиц $SrFeO_{2.5}$ наиболее типичен отчетливо выраженный двумерный характер электронной микродифракции с сильным растяжением в направлении [010] узлов обратной решетки для зон, содержащих рефлексы типа 0k0, что связано, как уже обсуждалось ранее, с явлением политипии из-за образования двойниковых, доменных и антифазных границ.

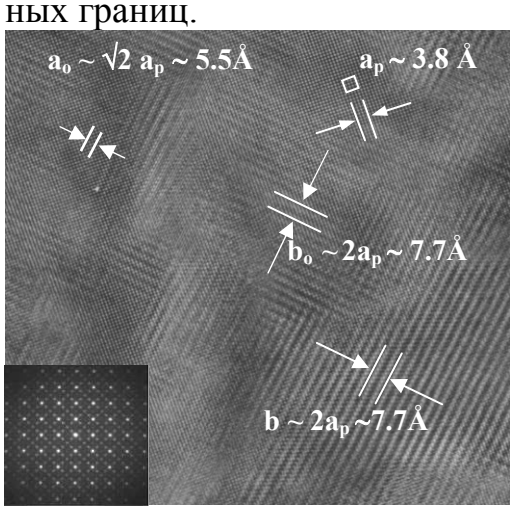


Рис.5. Микрофотография высокого разрешения кристалла $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ (состав доменов $Ca_{0.4-0.3}Sr_{0.6-0.7}FeO_{2.7}$) и дифракционная картина (зона $[010]_p$ или $[010]_o$, $a_p \sim 3.85$ Å, $a_o \sim 5.5$ Å, $b_o \sim 7.7$ Å) свидетельствуют о наличии в образце трех взаимно-перпендикулярных доменов с параметрами $a\sqrt{2} \times 2a \times a\sqrt{2}$.

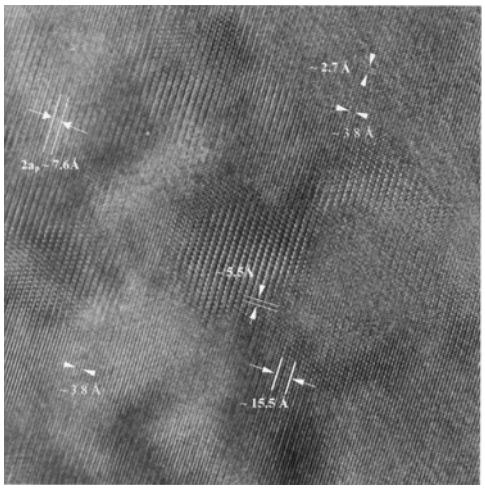


Рис. 6. Микрофотография высокого разрешения: состав доменов $Ca_{0.7-0.65}Sr_{0.30-0.35}FeO_{2.5-2.6}$. Показаны браунмиллеритные межплоскостные расстояния, свидетельствующие об упорядочении вдоль оси $b_o \sim 4a_p$.

Для образцов $Ca_{0.5}Sr_{0.5}O_{2.5}$ обнаружено образование двух типов нанодоменов в результате фазового расслоения, отмеченного ранее в ходе структурных исследований (рис. 5 и 6). Дальнейшие микроскопические исследования показали, что образование нанодоменов происходит также и в соседних областях по составу ($0.25<x<0.7$), но в них концентрация и размеры пропорциональны концентрации А-катиона (рис. 7).

Тестирование реакционной способности образцов $Ca_{1-x}Sr_xO_{2.5}$ путем электрохимического окисления при комнатной температуре проводили в гальваностатическом режиме. Как показали исследования, реакция:

$$Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}+1/2O^{2-} \rightarrow Ca_{1-x}Sr_xFeO_{3.0}+1e^-$$

завершается при n = 1 e^-/ф.е. для $x \geq 0.25$. В образцах с $x<0.25$ даже при $n \gg 1$ полное окисление образцов не достигается за разумные времена.

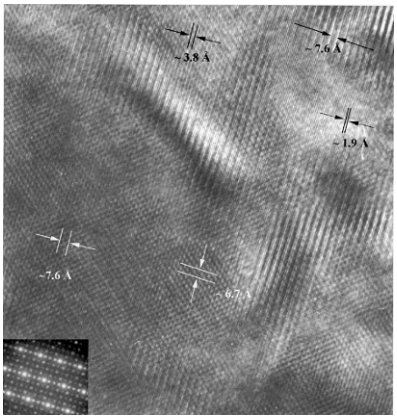


Рис. 7. Микрофотография высокого разрешения $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{2.5}$: межплоскостные расстояния с d(01/20)~7.6Å, d(010)~3.8Å и d~1.9Å относятся к доменам первого типа (***$b_o \sim 2a_p$***); межплоскостные расстояния с d(210)~1.69Å и 4d~6.7Å относятся к доминирующим доменам второго типа (***$b_o \sim 4a_p$***).

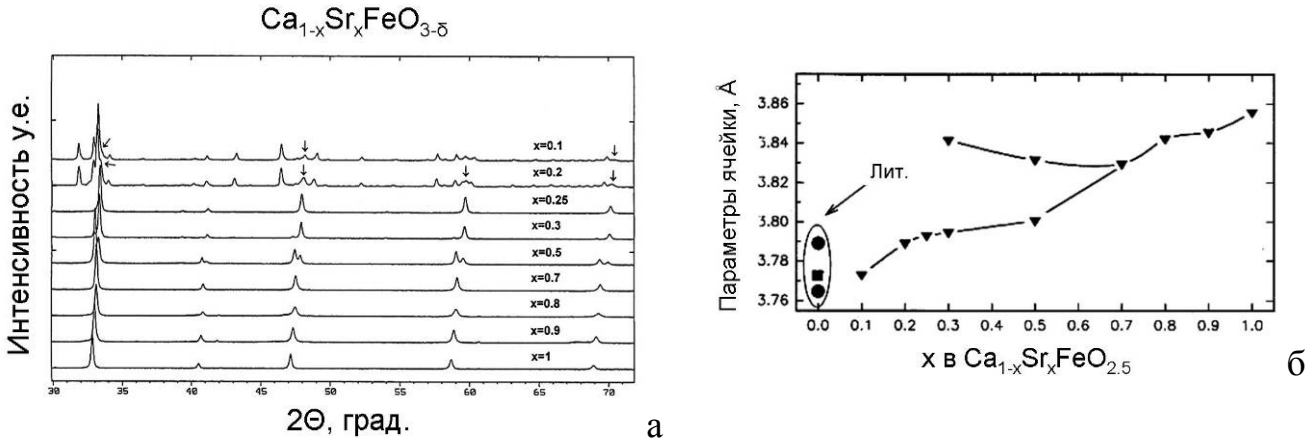


Рис. 8. Дифрактограммы (а) и изменение параметров кубической ячейки (б) от степени замещения ***x*** для кальций-стронциевых ферритов после электрохимического окисления; На рисунке приведены литературные данные для $CaFeO_3$, полученного при 900°С и P_{O2}=2гПа [17].

Согласно структурным данным (рис. 8) в области 0.3<x<0.7 из-за фазового разделения с образованием доменов, обогащенных Ca и Sr, происходит формирование двух видов продуктов, причем структурные параметры одного приближаются к величине, близкой для чистого $SrFeO_3$, а другого - для чистого $CaFeO_3$. Расчет кубических ячеек для полностью окисленного $Ca_{0.75}Sr_{0.25}FeO_{3-\delta}$ и частично прореагировавших $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ (x=0.2 и 0.1) показывает их дальнейшее стремление к величине, близкой к параметру $CaFeO_3$, полученного при термическом синтезе с использованием специальной аппаратуры высокого давления при 900°С и P_{O2}=2гПа [18].

Таким образом, на основании данных электронной микроскопии исходные образцы $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ характеризуются несколькими видами несовершенств: двойниками микронных размеров (x<0.25), наноразмерными доменами (0.25≤x<0.7) и дефектами упаковки (0.7<x≤1). Сравнение микроскопических данных с реакционной способностью образцов в ходе электрохимического окисления приводит к выводу, что основной вклад в увеличение реакционной способности вносят протяженные дефекты, которые имеют высокую плотность: дефекты упаковки, антифазные границы и нанодоменные стенки, образующиеся при фазовом разделении. Сравнение микроструктурных и электрохимических данных свидетельствует о том, что увеличение концентрации протяженных дефектов в $CaFeO_{2.5}$ в результате его допирования стронцием привело к резкому увеличению реакционной способности матрицы; нами проведено электрохимическое окисление $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ (x>0.25). Это согласуется с предложенной нами ранее феноменологической моделью, описывающей аномально быстрый для столь низких температур процесс окисления как результат быстрого кислородного транспорта вдоль протяженных дефектов (доменных стенок, антифазных и двойниковых границ), играющих роль каналов ускоренной диффузии (КУД), и медленную диффузию, но на короткое расстояние, в упорядоченные домены.

Диффузия кислорода в наноструктурированных оксидах

При описании объемной диффузии кислорода в оксидах возможны два случая, диффузия происходит: (i) в однофазной системе (в нестехиометрическом оксиде) и не сопровождается фазовыми переходами; (ii) в гетерогенной реакционной системе, (напр., металл- оксид, низший оксид - высший оксид), где подвод кислорода к реакционной границе происходит через нарастающий слой образующейся новой фазы. Кратко рассмотрена теория окисления Вагнера и параболический закон окисления:

$$x = \sqrt{AD\,t} \qquad (1)$$

Для диффузии, не сопровождаемой фазовым переходом, A~1, в то время как для реакционной диффузии коэффициент A выражается:

$$A = 2\delta/(c2 - c1) \qquad (2)$$

где c1 и c2 ± δ/2 - концентрации кислорода в исходной и окисленной фазах, соответственно. В том случае, если оксид содержит КУД, то с понижением температуры вклад “зернограничной” диффузии становится важной, если не преобладающей, составляющей кислородного транспорта в оксидах.

В работе представлены модели окисления наноструктурированных частиц с КУД в однофазном и в двухфазном режимах. В первом случае предполагалось, что сферическая частица оксида (размером R) состоит из сферических доменов (размером r_0), диффузия кислорода в которых имеет коэффициент – D_1, в то время как пространство между доменами (доменные стенки) являются КУД и имеют коэффициент $D_2 >> D_1$. Модель адаптирована для описания кинетики электрохимического окисления порошкообразных образцов с известным гранулометрическим составом. С использованием метода Лапласа найдено точное решение для случая потенциостатического окисления при ступенчатом изменении потенциала. Решение уравнения диффузии кислорода в объеме и по границам доменов для сферической системы координат в изображениях Лапласа имеет вид:

$$\tilde{J}(q) = 3\cdot Q\frac{1+c\Phi\left(q\frac{r_0^{\,2}}{D_1}\right)}{1+c/3}\Phi\left(q\frac{R^2}{D_2}\left(1+c\Phi\left(q\frac{r_0^{\,2}}{D_1}\right)\right)\right);$$

Здесь: $\Phi(x) = \frac{cth\sqrt{x}}{\sqrt{x}} - \frac{1}{x}$; $\qquad c = \frac{2}{3}\gamma\frac{r_0}{a_0}$;

$Q \equiv \hat{J}(0) = 4\pi R^3 q c_A /3$ -полный заряд, прошедший через ячейку, c- концентрация диффундирующего кислорода; R - радиус частицы; x - радиальная координата, $0 \le x \le R$; D_1 – диффузия внутри доменов (медленная диффузия); D_2 – диффузия по границе доменов (быстрая диффузия).

Для определения параметров D_1, D_2, r_0, a_0, R, γ необходимо совершить преобразование Лапласа для функции тока от времени:

$\tilde{J}_0(q) = \int_0^\infty I(t)\cdot e^{-qt}dt$ и минимизировать выражение: $\sum_i \left|\tilde{J}(q_i) - \tilde{J}_0(q_i)\right| \to \min$

по параметрам $\tau_1 = r_0^2/D_1$, $\tau_2 = R^2/D_2$ и c.

Во втором случае рассмотрено диффузионное окисление частицы нестехиометрического перовскита, пронизанной параллельной системой междоменных границ, которые являются КУД, с образованием новой фазы. В работе показано, что в общем случае, имеется три разных по кинетике режима протекания реакции. Если размер кристалла существенно меньше некой величины ($R << L_{эфф}$ – "внутридиффузионный" режим) степень превращения описывается выражением:

$\alpha(t) = \{ [8\delta/(c2 - c1)] Dt / h^2 \}^{0.5}$, где D - коэффициент диффузии кислорода в доменах, h - размер домена ($h<<R$).

При больших степенях превращения крупных частиц процесс окисления лимитируется подводом кислорода вдоль КУД через слой вновь образованной фазы. Это "внешнедиффузионный" режим. Толщина слоя продукта и степень превращения описываются для этого режима тоже параболической зависимостью, но коэффициент А в (1) уже зависит от отношения коэффициентов быстрой и медленной диффузии:

$$A \approx 2[\theta/(1-c1/c2)]*(Do/D) \qquad (3)$$

где $\theta = a/h$, a - толщина междоменной границы.

Вышеописанные модели диффузии связаны с биографическими дефектами (границы зерен, дислокации и т.д.). Из топохимии известно, что различного сорта протяженные дефекты могут возникать в продукте в ходе твердофазной реакции [18]. Таким образом, образование КУД также возможно в ходе низкотемпературной интеркаляции кислорода. Причиной этого могут являться сегнетоэластичные фазовые переходы с изменением симметрии или объема продукта или распад пересыщенных твердых растворов, образующихся в ходе интеркаляции. Образующиеся КУД облегчают дальнейшее развитие реакции – явление, известное в топохимии как положительная обратная связь [18].

Таким образом, для описания низкотемпературного кислородного транспорта в нестехиометрических оксидах, имеющих высокую плотность КУД из-за их микрогетерогенного строения необходимо использовать модели, учитывающие реальную микроструктуру оксидов.

Кинетика электрохимического окисления $SrFe_{0.2}Co_{0.5}Ta_{0.3}O_{3-\delta}$

Модель окисления наноструктурированных образцов в однофазном режиме была применена для обсчета кинетических данных по электрохимическому окислению наноструктурированных $SrFe_{0.2}Co_{0.5}Ta_{0.3}O_{3-\delta}$ образцов. Были проведены предварительные исследования; получены диаграммы «потенциал - перенос заряда», проведены *in situ* дифракционные исследования, показано, что окисление протекает в однофазном режиме, определен гранулометрический состав образцов. Получены релаксационные кривые тока от времени. Результат оптимизации показан на рис. 9, где параметры модели имеют следующие значения: τ_1 = 48.8 с, τ_2 = 19 10^3 с, 3α=14.5. Отсюда, используя экспериментальные значения R=34 мкм, r~10 нм, получены значения коэффициентов диффузии кислорода в доменах ($D_1 = 2\ 10^{-13}$ см^2/с) и доменных стенках ($D_2 = 5\ 10^{-10}$ см^2/с).

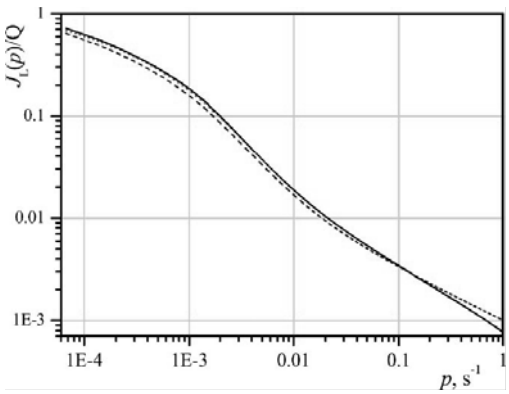
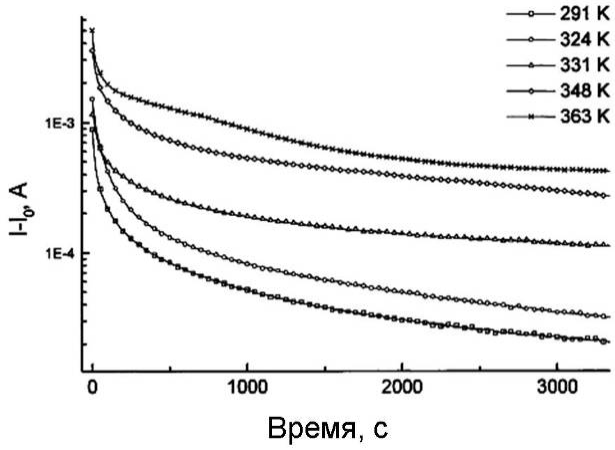


Рис. 9. Нормализованное преобразование Лапласа экспериментальных кинетических данных (непрерывная кривая) по кислородному транспорту в наноструктурированном $SrCo_{0.5}Ta_{0.3}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и модельные кривые: прерывистая – гомогенная диффузия, точки – негомогенная диффузия кислорода в наноструктурированном оксиде.

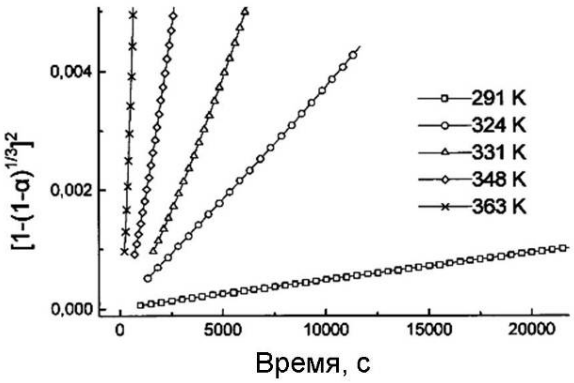
Кинетика электрохимического окисления наноструктурированного $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ браунмиллерита

Для исследования кинетики электрохимического окисления браунмиллерита состава $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ были проведены предварительные исследования; получены диаграммы «потенциал-перенос заряда», проведены *in situ* дифракционные исследования, что позволило выбрать область потенциалов, при которых происходит двухфазное окислении образца. Релаксационные кривые тока (рис. 10а) при ступенчатом изменении потенциала, соответствующего протеканию реакции окисления

$2Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5} + OH^- = 2Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.75} + 1/2H_2O + e^-$



а



б

Рис. 10. Релаксационные кривые по току образца состава $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$ для различных температур (а) и линеаризация экспериментальных данных (б) по электрохимическому окислению $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$: тангенс наклона равен $2\theta D_0/[R^2 (1–c1/c2)]$.

были пересчитаны в степень превращения реакции согласно уравнению:

$\alpha = \frac{Q(t)}{Q_0}$, где $Q(t) = \int_0^t I(t)dt$ и Q_0 - максимальный заряд для данной реакции. Для внешнедиффузионного режима, начиная с некоторого момента времени t_0, описание зависимости степени превращения от времени получается в виде: $\alpha(t) = \{1-[1-\xi(t)/R]^3\}$, где $\xi^2(t) \approx \xi_0^2 + \{(2\theta Do/(1- c1/c2)\} (t - t_0)$.)

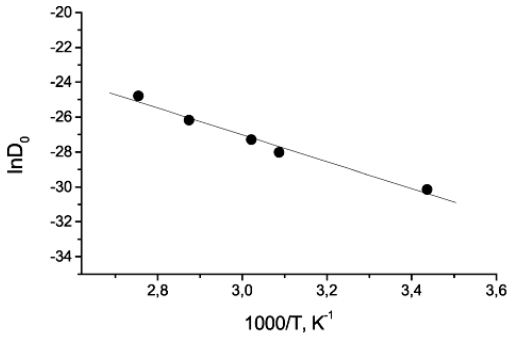


Рис. 11. Аррениусовская зависимость коэффициента химической диффузии кислорода вдоль доменных стенок, полученная из данных по электрохимическому окислению $Ca_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{2.5}$; E_a= 64±5 кДж/моль.

здесь ξ_0 –толщина образовавшегося продукта на момент выхода реакции во внешнедиффузионный режим (при $t=t_0$).

На рис. 10б и 11 показаны зависимости $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ от $t-t_0$ и аррениусовская зависимость, рассчитанного из наклона D_0 . В результате коэффициент химической диффузии кислорода вдоль КУД имеет выражение:

D_0=2*10^{-2}exp(64±5кДж/моль/RT) см^2/с, что соответствует D_0 ~ 5*10^{-13} см^2/с при 300К.

<u>В четвертой главе</u> ***«Разработка мембранных материалов на основе нестехиометрических $SrMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe) перовскитов, исследование их строения и транспортных свойств»*** представлены экспериментальные результаты по разработке мембранных материалов на основе $SrMO_{3-\delta}$ (M=Co, Fe) перовскитов с повышенной термохимической стабильностью путем частичных замещений в катионных подрешетках A и B ионами $A^{/}$=La, Ca; $B^{/}$=Al, Nb, Ta, Mo, W, изучение процессов наноструктурирования в нестехиометрических перовскитах на основе кобальтита и феррита стронция, фазовых превращений и эволюции микроструктуры при нагревании в различных атмосферах, моделирующих рабочие условия каталитических мембранных реакторов, исследование кислородной проницаемости газоплотных мембран и кинетики выделения кислорода из мембранных материалов, выявление основных факторов, определяющих величину кислородных потоков.

Приведено обоснование выбора объектов исследования и допантов, с помощью которых планировалось модифицировать функциональные свойства мембранных материалов. Исследование низкотемпературного транспорта (глава 3) показали, что высокая плотность протяженных дефектов (доменных, двойниковых, антифазных границ, дефектов упаковки и т.д), являющихся каналами ускоренной диффузии, могут обеспечить высокие кислородные потоки в мембранных материалах, используемых для сепарации кислорода в каталитических мембранных реакторах парциального окисления углеводородов. Для разработки кислородпроницаемых мембранных материалов с высокими кислородными потоками было предложено использовать нестехиометрические перовскиты $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFeO_{3-\delta}$, демонстрирующие одни из самых высоких значений кислородной проницаемости. Недостатком этих материалов является образование вакансионно-упорядоченных фаз $ABO_{3-1/n}$ (n=1, 2, 3, 4 ...) и низкая химическая стабильность кобальтсодержащих образцов при понижении парциального давления кислорода, что сопровождается, в первом случае, падением кислородной проводимости, а во втором - разрушением мембраны. Стандартным приемом модификации функциональных свойств материалов является допирование. Согласно развиваемому подходу, изоморфные замещения в решетке перовскита должны сопровождаться не

только увеличением химической и механической устойчивости материала, но и расслоением допированного оксида с формированием субмикрогетерогенной (нанодоменной) текстуры, которая могла бы обеспечить высокие транспортные свойства по кислороду.

Таким образом, целью допирования являлось:

1- увеличение химической стабильности материалов путем частичного замещения кобальта в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ на катионы с устойчивой степенью окисления (Al, Nb, Ta, Zr);

2- повышение содержания кислорода в образце для того, чтобы вывести мембранные материалы из области стабильности наиболее устойчивой вакансионно-упорядоченной фазы (n=2) со структурой браунмиллерита путем использования в качестве допанта высокозаряженных катионов ($A=La^{3+}$; $B=Nb^{5+}$, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}). При этом степень допирования должна обеспечить кислородную стехиометрию, соответствующую двухфазной области ($1/(n+1)<\delta<1/n$, n=2, 3, 4);

3- формирование наноразмерной текстуры с высокой плотностью протяженных дефектов (доменных стенок, двойниковых и антифазных границ), которые могут являться диффузионными каналами с пониженной энергией активации для ионного транспорта в результате:

- фазового расслоения
    - твердых растворов с содержанием кислорода $1/(n+1)<\delta<1/n$ с образованием доменов с различной кислородной стехиометрией,
    - твердых растворов с допантами ($B=Nb^{5+}$, Ta^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}) с существенно отличными кристаллохимическими (заряд, размер) свойствами с образованием доменов/кластеров со структурой двойных перовскитов

– сегнетоэластичных фазовых переходов для материалов, содержащих сегнетоактивные элементы (Nb, Ta, Mo, W).

Синтез и строение мембранных материалов

Проведен синтез, рентгенофазовый анализ и определение структурных параметров перовскитных материалов состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (M=Al, Nb, Ta) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W). Кислородная стехиометрия образцов, полученных различной обработкой определена с помощью йодометрического титрования. Для образцов $SrCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$, где M = Al ($x\leq0.3$); Nb ($x\leq0.5$); Ta ($x\leq0.3$); $Sr_{1-x}La_xCo_{0.5}M_{0.3}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, где M= Al, Nb ($x\leq0.3$) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ ($x\leq0.5$ и $x\leq0.5$ для M = Mo, W, соответственно) получены монофазные образцы.

Показано, что введение ионов допанта в B-позицию более 5 ат. % приводит к подавлению фазового перехода «перовскит-браунмиллерит» при понижении содержания кислорода в образце, материалы имеют кубическую структуру в широком диапазоне кислородной стехиометрии (табл. 1).

Однако, как будет показано далее, ряд образцов имеет сложную нанодоменную текстуру, являются микрогетерогенными, а высокая симметрия является ”кажущейся”.

Таблица 1. Структурные данные для синтезированных мембранных материалов.

Соединения	**x**	**медленно охлажденные**		**закаленные в вакууме**	
		параметры, Å	**3-δ**	**параметры, Å**	**3-δ**
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	-	3.8478	2.57	a=5.5942, b=15.9242 c=5.5014	2.43
$Sr_{1-x}Ca_xCo0_{.5}Al_{0.3}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	0.1	3.906	2.60	3.926	2.56
	0.3	a=5.575(1), b=15.319(1), c=5.431(2)	2.51	a=5.631(1), b=15.412(1), c=5.461(1)	2.49
	0.5	a=5.565(2), b=15.157(1) c=5.342(1)	2.51	a=5.608(1), b=15.339(2)c=5. 504(1)	2.43
$SrCo_{0.8-y}Al_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$	0.1	3,873(1)	2.66	3.914(1)	2.52
	0.2	3,886(1)	2.60	3.911(1)	2.49
	0.3	3,888(1)	2.58	3.910(1)	2.45
$Sr_{1-x}La_xCo_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_{3-\delta}$	0.3	3,824(1)	2.68	2a=7,763(2)	2.54
	0.5	3,813(1)	2.69	3,851(1)	2.51
$SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-\delta}$	0.05	3.8726	2.74	7.7435	2.47
	0.1	3.8766	2.79	8.3293	2.52
	0.2	3.8932	2.81	3.9302	2.64
	0.3	3.9257	2.88	3.9424	2.72
	0.4	3.9426	2.94	3.9751	2.81
$Sr_{1-x}La_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$	0.1	3.879(1)		3.924(3)	2.58
	0.2	3.8821(1)		3.91(2)	2.57
	0.3	3.8777(1)		3.906(3)	2.59
$SrCo_{1-x}Fe_{0.2}Ta_xO_{3-\delta}$	0.1	3.889(1)	2.77	3.929(1)	2.53
	0.3	3.934(1)	2.92	3.952(2)	2.70
$SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$	0.05	3,872(1)	2.86	a=11,087(2) c=7,83(1)	2.66
	0.1	3,878(1)	2.92	3,907(1)	2.69
	0.2	3,901(1)	2.92	3,916(1)	2.79
	0.3	3,917(1)	2.93	3,931 (1)	2.86
	0.4	7.872(3)	2.97	7,880(2)	2.97
	0.5	7,882(1)	2.98	7.880	2.97
$SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta}$	0.1	3,881(1)	2.92	3,912(1)	2.69
	0.2	3,897(1)	2.95	3.928(2)	2.84
	0.3	3,908(1)	2.98	3.929(1)	2.97
	0.4	7.910(1)	2.98	7.914(1)	2.97
	0.5	7.938(3)	2.98	7.934	2.98

Наноструктурирование нестехиометрических $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитов

В последнее время в литературе появляется все больше работ, свидетельствующих о субмикрогетерогенности – наноструктурировании нестехиометрических оксидов. Считается, что оксиды с высокой концентрацией дефектов обладают высокой энергией Гиббса. Ее понижение возможно либо за счет вытеснения дефектов из структуры с образованием, например, плоскостей кристаллографического сдвига, либо их упорядочения с образованием сверхструктур, для которых понятие точечных дефектов неприменимо, поскольку “дефект” в данном случае является элементом структуры. Упорядочение дефектов (ионов допанта, кислородных вакансий, междоузлий) в зависимости от механизма может быть полным (образование сверхструктур) или частичным (наноструктурирование – образование наноразмерных упорядоченных областей). К механизмам наноструктурирования можно отнести спинодальный распад пересыщенных твердых растворов и двойникование в результате сегнетоэластичных фазовых превращений.

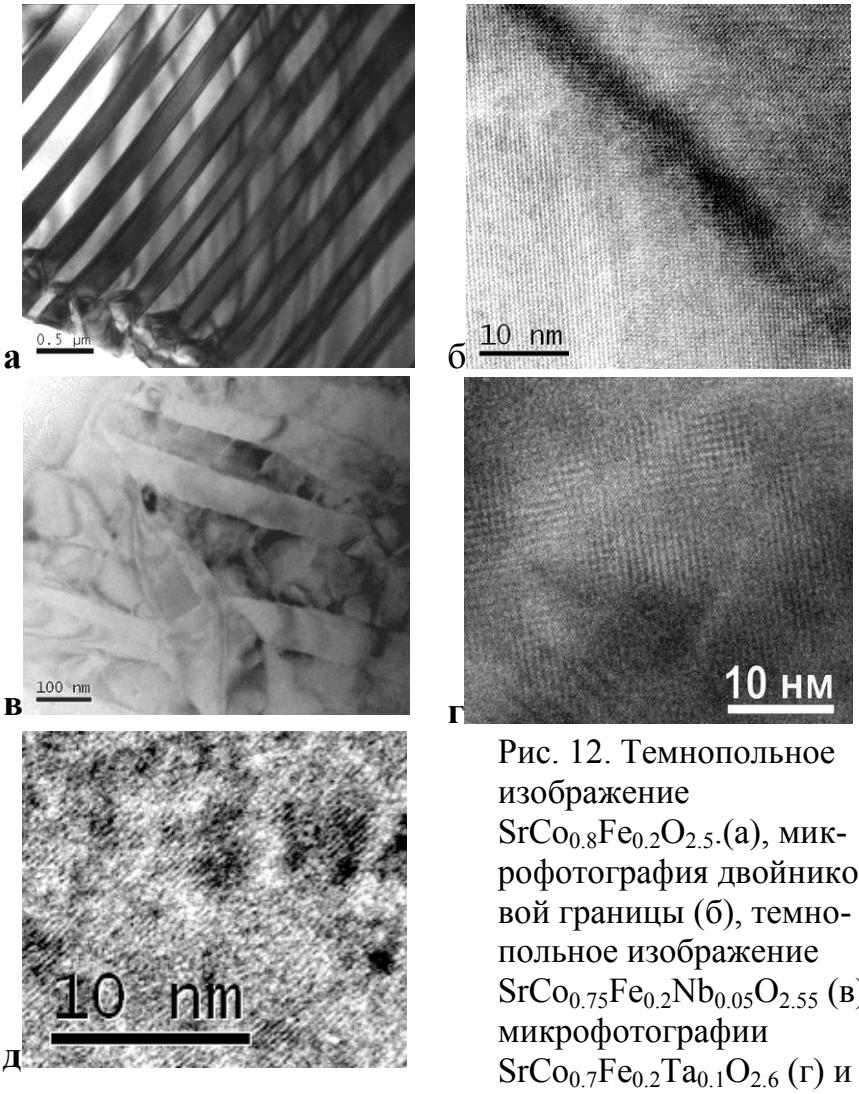


Рис. 12. Темнопольное изображение $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$.(а), микрофотография двойниковой границы (б), темнопольное изображение $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$ (в), микрофотографии $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Ta_{0.1}O_{2.6}$ (г) и $SrCo_{0.5}Fe_{0.2}Nb_{0.3}O_{2.8}$ (д).

Электронно-микроскопические исследования

Для изучения эффектов наноструктурирования в мембранных материалах, полученных при низких парциальных давлениях кислорода, были проведены электронно-микроскопические исследования нестехиометрических $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитов.

Исходные $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ и $SrFeO_{2.5}$ имеют сложную микроструктуру, характеризующуюся наличием высокой концентрации двойников размерами 50-200 нм (рис. 12а), которые являются следствием релаксации напряжений, возникающих в ходе сегнетоэластичного фазового перехода “перовскит-браунмиллерит”.

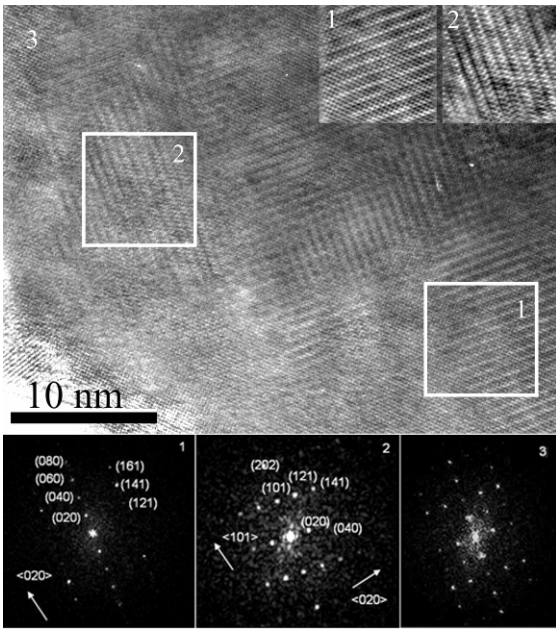


Рис.13. Данные электронной микроскопии для $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.58}$ и соответствующие дифракционные картины (внизу рисунка), полученные от выделенных областей.

Двойниковая граница представляет собой протяженную область размерами до 10 нм, насыщенную дефектами (рис. 12 б). При частичном замещении ионов кобальта, например, ниобием, происходит уменьшение размеров двойников и увеличение плотности антифазных границ (рис. 12в). Это связано с блокированием роста двойников $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ растворенными ионами ниобия и локализацией избыточного кислорода в доменных стенках.

Увеличение концентрации допанта приводит к дальнейшему нарушению дальнего порядка за счет уменьшения размеров упорядоченных областей (рис. 12г, д). Для образцов с кислородной стехиометрией существенно отличающейся от браунмиллеритной ($ABO_{3-1/n}$, n=2) и лежащей в двухфазной области ($2.5<3-\delta<2.75$; $2<n<4$) наблюдается характерная “твидовая” микроструктура (рис.12г и 13).

Дифракционные исследования

“Твидовая” текстура образована антифазными 90°- наноразмерными доменами со структурой браунмиллерита ($a_p\sqrt{2} \times 2a_p \times a_p\sqrt{2}$), разориентированными в трех взаимно-перпендикулярных направлениях, что приводит к “кажущейся” кубической ячейке с удвоенным перовскитным параметром ($2a_p$ x $2a_p$ x $2a_p$) (дифракция от области 3 на рис. 13 и рис. 14). Порошковые рентгенограммы наноструктурированных оксидов, снятые с помощью синхротронного излучения, характеризуются наличием интенсивных основных рефлексов, индицируемых в кубической ячейке перовскита, и одновременно размытых диффузных максимумов (рис. 15), при этом все рефлексы могут быть проиндицированы в ромбической ячейке с параметрами $a_o=c_o=\sqrt{2}a_c$ и $b_o=4a_c$.

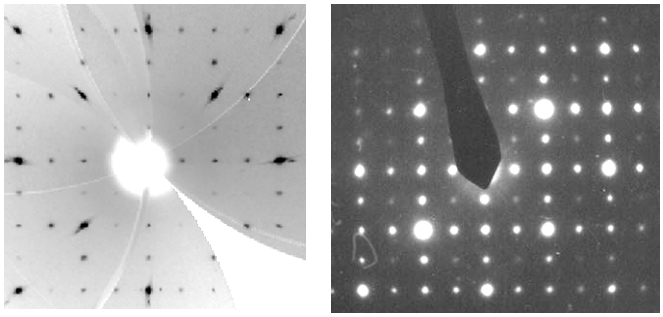


Рис. 14. слева - Монокристальная рентгенограмма $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$. Зона h0l –слабые сверхструктурные рефлексы от кубической ячейки с параметром $2a_p$; справа - $Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.5}Al_{0.3}Fe_{0.2}O_{2.65}$ электронная дифракция, сверхструктурные рефлексы с параметром решетки $2a_p$ (7,763 Å)

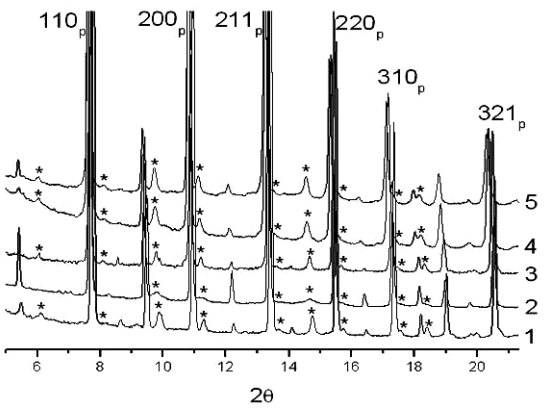


Рис. 15. Дифрактограммы
(1) $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.66}$;
(2) $La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.5}Fe_{0.}2Al_{0.3}O_{2.65}$;
(3) $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{2.55}$;
(4) $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{2.6}$;
(5) $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$, полученные с использованием синхротронного излучения, λ = 0,3675 Å. “Сверхструктурные” диффузные максимумы отмечены звездочками.

Микроскопические и дифракционные данные согласуются с данными Мёссбауэровской спектроскопии; в спектрах наноструктурированных оксидов с “твидовой” текстурой выделяются два магнитоупорядоченных секстета, которые относятся к ионам Fe^{3+} в окта- и тетраэдрических позициях, характерных для структуры браунмиллерита. Оценка величины размеров ОКР по полуширине диффузных максимумов методом Вильямсона-Холла дает значения d ~ 10-25 нм, что согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 13).

Таким образом, исходные браунмиллериты, а также браунмиллериты с незначительной степенью замещения $ABO_{2.5+\delta}$ ($\delta<0.05$), характеризуются высокой плотностью двойниковых и антифазных границ, образование которых связано с сегнетоэластичными свойствами перовскитов. Введение в кристаллическую решетку браунмиллерита избыточного кислорода $ABO_{2.5+x}$ ($0.05<x<0.15$) приводит к к образованию 90-градусных нанодоменов с упорядоченной структурой браунмиллерита и высокой концентрацией доменных стенок, аккумулирующих избыточные ионы кислорода.

Исследование высокотемпературных свойств $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-yx}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитов в различных атмосферах

Для исследования состояния мембранных материалов в условиях, моделирующих рабочие условия мембранных реакторов, в высокотемпературной камере в вакууме и на воздухе были проведены *in situ* дифракционные измерения. Для феррита стронция ***$SrFeO_{3-\delta}$*** (рис. 16) показано, что при нагревании ***в вакууме*** происходит последовательное формирование вакансионно-упорядоченных фаз $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ (n=8, 4, 2). Обращает на себя внимание факт формирования упорядоченной структуры браунмиллерита при T~600°C и сохранение упорядочения кислородных вакансий даже при высоких температурах (T=1200°C) в вакууме. Следует отметить, что в литературе имеются данные о фазовом переходе типа «порядок-беспорядок» при T~870°C с образо-

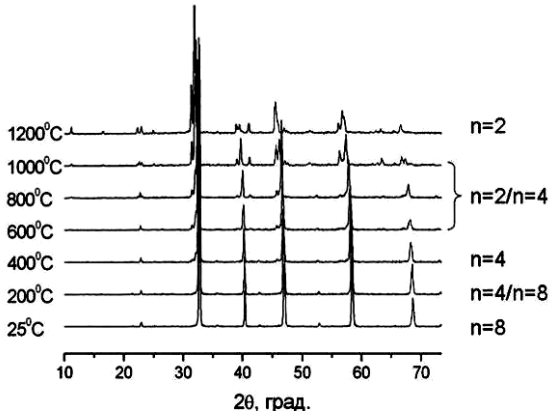


Рис. 16. Дифрактограммы образца состава $SrFeO_{3-\delta}$, полученные при нагревании вакансионно-упорядоченной тетрагональной фазы с 3-δ=2.87 в вакууме. Индексы n=8, 4 и 2 соответствуют тетрагональной (I4/mmm), ромбической (Cmmm) и ромбической (Ibm2) структурам.

ванием кубической структуры перовскита с разупорядочеными кислородными вакансиями [1]. Однако в условиях нашего эксперимента в вакууме (P ~5x10^{-6} бар, T ≤ 1200 ^{o}C) мы не обнаружили этого перехода. Это можно объяснить тем, что температура перехода “перовскит - браунмиллерит” резко повышается с уменьшением парциального давления кислорода [1]. Полученные данные свидетельствует о высокой стабильности структуры браунмиллерита, но в очень узком интервале вблизи стехиометрического по кислороду состава 3-δ = 2.5.

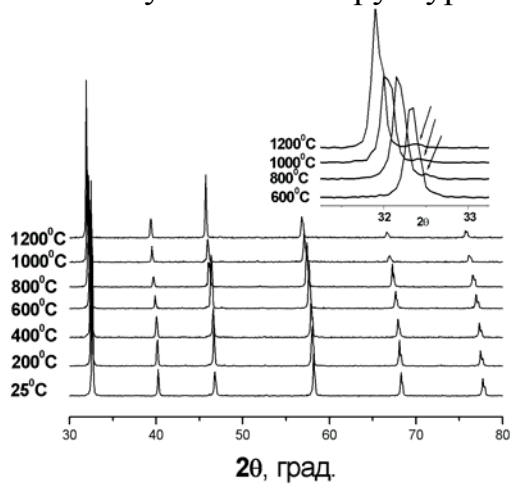


Рис. 17. Дифрактограммы, полученные при нагревании образца $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ на воздухе.

$SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ Характерной особенностью дифрактограмм образцов, нагретых ***на воздухе*** (рис.17), является возникновение около 800°C дополнительного рефлекса в области 32° (2θ). Появление данного рефлекса, как было показано при исследовании твердых растворов $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$, связано с упорядочением вакансий в виде планарных дефектов (аналогичных тетраэдрическим слоям в браунмиллерите) случайным образом распределенных в матрице [19].

Важной особенностью дифракционных картин образца $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$, полученного ***в вакууме***, является образование слабых сверхструктурных рефлексов (рис. 15), которые, как было показано ранее, связаны с формированием 90-градусных браунмиллеритных доменов (рис. 13). Наличие характерных сверхструктурных рефлексов позволяет проследить эволюцию нанодоменной текстуры при нагревании в вакууме (рис. 18). Полученные данные свидетельствуют, что нанодоменная текстура стабильна как минимум до T~800°C, при этом часть рефлексов (отмеченных звездочками) и рефлекс в области 2θ =32°, связанный с планарными дефектами, сохраняется до T=1200 ^{o}C в условиях низких парциальных давлений кислорода.

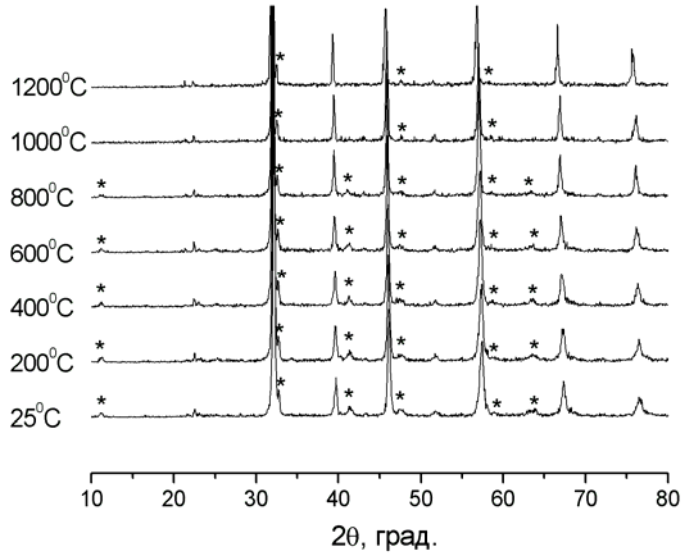


Рис. 18. Дифрактограммы образца состава $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{2.57}$ при нагревании в вакууме. Звездочкой отмечены сверхструктурные рефлексы.

Таким образом, при повышении концентрации вакансий, образующихся при высоких температурах и понижении парциального давления кислорода, происходит их упорядочение сначала с образованием случайно распределенных планарных дефектов - тетраэдрических слоев (на воздухе), а затем упорядочение тетраслоев в домены с браунмиллерито-подобной структурой (в вакууме). Стабильность вакансионно-упорядоченных фаз возрастает с ростом концентрации ваканс-

сий, в результате, даже при высоких температурах для перовскитов с низким содержанием допанта (x<0.1) происходит формирование наноструктурированных фаз. Сохранение структурированности образцов на наноразмерном уровне вплоть до температур 800-1200°C является фактором, который необходимо учитывать при изучении кислородной проводимости.

Исследование термомеханических свойств мембранных материалов

Важной характеристикой кислород-проницаемых материалов является коэффициент термического расширения (КТР). В таблице 2 приведены значения КТР, полученные из дифракционных данных при нагревании образцов на воздухе до 1000°C. Высокие значения КТР связаны с тем, что основной вклад в расширение материала в данном случае дает "химическая" компонента – расширение в результате образования кислородных вакансий и увеличения радиуса B-катионов при восстановлении ($(Co/Fe)^{4+} \rightarrow (Co/Fe)^{3+}$).

Таблица 2. Коэффициенты термического расширения (КТР) для кислородпроницаемых мембранных материалов.

Химический состав материала	КТР, 10^{-6} K^{-1} в интервале 297≤T≤773K	КТР, 10^{-6} K^{-1} в интервале 773≤T≤1273K
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	21.2	29.3
$SrCo_{0.5}Fe_{0.2}Ta_{0.3}O_{3-\delta}$	17.6	19.0
$Sr_{0.5}La_{0.5}Co_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_{3-\delta}$	20.0	24.6
$Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$	16.5	20.3
$SrFeO_{3-\delta}$	18.2	30.5
$SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$	20.0	28.4
$SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$	16.1 (T<623K)	21.0; 25.9 (T>973K)

Исследование термической стабильности $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитов

Методом термогравиметрии исследована термическая устойчивость новых материалов в окислительной и восстановительной атмосферах. На рис. 19 приведены дериватограммы наиболее стабильных в атмосфере 5% H_2 + 95% Ar. образцов $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-yx}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (M=Al, Nb) и $SrFe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ (M=Mo, W). Согласно полученным данным, частичное замещение стронция лантаном и кобальта - катионами со стабильной степенью окисления (Al, Nb, Ta) приводит к значительному увеличению химической стабильности материалов, при этом температура начала деградации структуры перовскита в данных условиях повышается с 350ºC для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-x}$ до 750 – 850°C для допированных соединений.

Для феррита стронция при 550°C в данных условиях происходит образование браунмиллерита $SrFeO_{2.5}$ устойчивого до T~750°C. Введение в структуру высокозаряженных катионов Mo и W сопровождается исчезновением на дериватограмме плато, связанного с образованием фазы браунмиллерита и расширением области существования перовскитной фазы с 500 до 800°C за счет избыточного кислорода $SrFe_{1-x}Mo_xO_{2.5+3/2x}$.

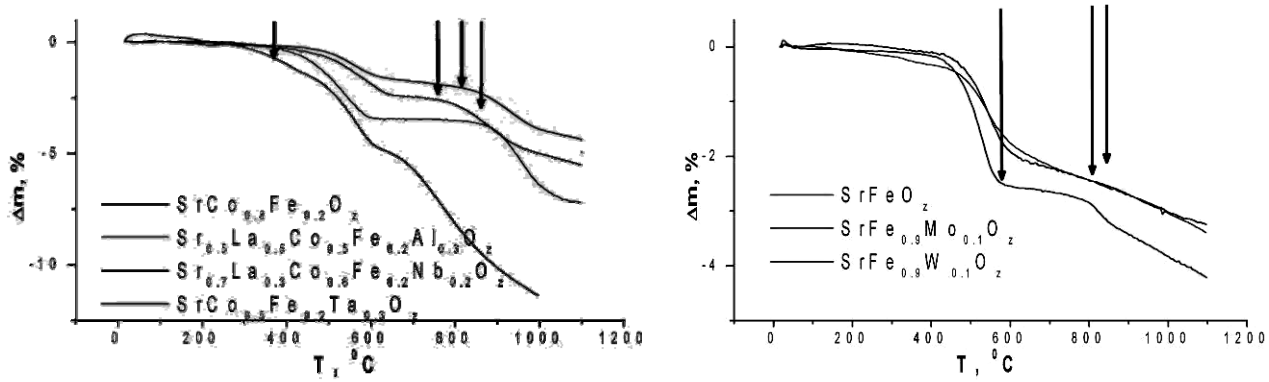


Рис.19 Данные по термохимической стабильности наиболее стабильных составов в атмосфере 5%H_2/95%Ar. Стрелками отмечена температура начала деградации перовскитной структуры.

С помощью *in situ* и *ex situ* дифрактометрии изучены структурно-фазовые превращения при нагревании образцов в атмосфере 5% H_2/Ar. Вначале происходит восстановление $(Co/Fe)^{4+}$ до $(Co/Fe)^{3+}$ с образованием кислород-дефицитных фаз $Sr(Co/Fe)_{1-x}M_xO_{2.5+3/2x}$. При этом, чем выше концентрация кислородных вакансий (меньше концентрация допанта), тем легче происходит образование вакансионно-упорядоченных структур типа браунмиллерита, которые, как показано выше, имеют сложную нанодоменную текстуру. В отличии от ферритов для кобальтсодержащих соединений характерно восстановление ионов кобальта до Co^{2+} без разрушения перовскитной структуры. Дальнейшее повышение температуры приводит к последовательному разрушению (Co/Fe)-O слоев (при этом наиболее лабильными, по-видимому, являются тетраэдрические слои), которое сопровождается восстановлением ионов Co^{2+} и Fe^{3+} до металлов и последовательным образованием фаз Руддлесдена-Поппера $Sr_{n+1}[(CoFe)_{1-2x}M_{2x}]_nO_{3n+1-\delta}$.

Кислородный транспорт в синтезированных $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-yx}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитных материалах.

В данной главе приведены результаты исследования кислородной подвижности в синтезированных нестехиометрических перовскитах, данные по их кислородной и электронной проводимости и селективной проницаемости.

Электрохимические исследования мембранных материалов

Как показано в главе 3, хронопотенциометрия перовскитоподобных оксидов со смешанной электронной и кислородной проводимостью в водных электролитах может быть использована в качестве экспрессного метода для оценки кислородной подвижности и изучения фазовых превращений при изменении кислородной стехиометрии в материале мембраны.

Оценка кислородной подвижности в синтезированных материалах

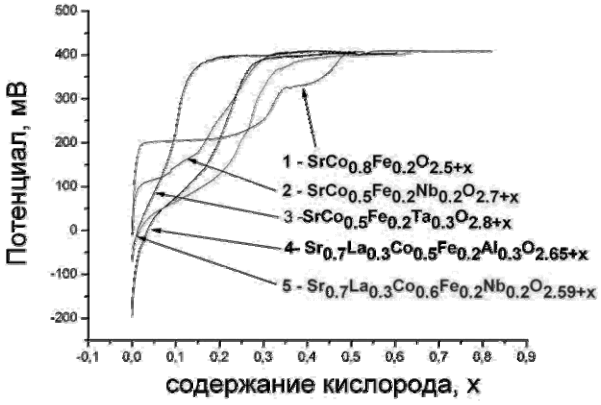


Рис.20. Хронопотенциометрические кривые для образцов $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}M_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$. x=n/2, n- перенос заряда.

Проведенные в ходе выполнения проекта хронопотенциометрические исследования показали наличие высокой кислородной проводимости в $SrCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$, где M = Al ($x\leq 0.3$), Nb ($x\leq 0.4$), Ta ($x\leq 0.3$), а также $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (M=Al, Nb; $x=\leq 0.3$) (рис. 20); коэффициенты диффузии кислорода, оцененные из гальваностатических кривых, дают значения для указанных соединений в диапазоне $10^{-10} – 10^{-13}$ см^2/с.

На основании термогравиметрических и хронопотенциометрических исследований выбраны наиболее оптимальные составы, обладающие повышенной термохимической устойчивостью в восстановительной атмосфере и сохраняющих при этом высокие транспортные свойства по кислороду. Ими являются: $SrCo_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$, (M=Nb, Ta; $x\leq 0.3$, $Sr_{0.7}La_{0.3}Co_{0.8-x}M_xFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (M= Al, Nb; x=0.2, 0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W, $x\leq 0.1$).

Фазовые превращения в зависимости от кислородной стехиометрии

Фазовые превращения при контролируемом изменении кислородной стехиометрии в мембранных материалах с помощью гальваностатического окисления, проводимого в специально изготовленной электрохимической ячейке непосредственно в рентгеновском дифрактометре, детально изучены на примере $SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}M_xO_{3-\delta}$ (M=Nb, Ta; x=0.1-03) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ перовскитов (M=Mo, W; x=0-0.2).

Для исследованных образцов при степенях замещения, приводящих к кислородной стехиометрии $3-\delta<2.75$, на начальных стадиях окисления характерно наличие двухфазного режима окисления (рис. 21), наблюдаемого также на исходных $Sr(Co/Fe)O_{3-\delta}$ материалах (глава 3) и при высокотемпературных дифракционных исследованиях в атмосфере 5% H_2/Ar.

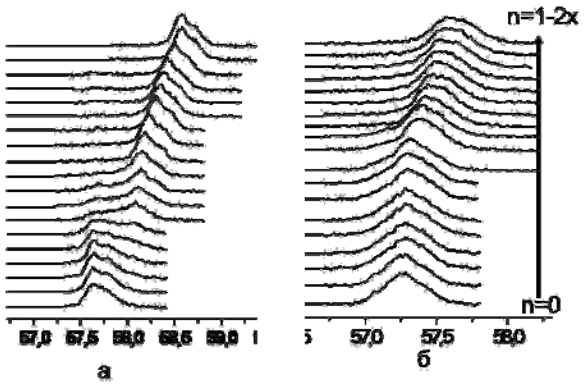


Рис. 21. Фрагменты *in situ* дифрактограмм $SrFe_{0.2}Co_{0.7}Ta_{0.1}O_{3-\delta}$ (а) и $SrFe_{0.2}Co_{0.5}Ta_{0.3}O_{3-\delta}$ (б), полученные при гальваностатическом окислении в 1М КОН от переноса заряда ***n***.

Исследование электронной и кислородной проводимости синтезированных материалов

В работе исследована проводимость материалов состава $Sr_{1-x}La_xFe_{0.2}Co_{0.8-y}Nb_yO_{3-\delta}$ (x=0, 0.3; y=0.2) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x= 0.05-0.2) (рис. 22). Показано, что при температурах выше 650°C перовскиты обладают высокой электрон-дырочной проводимостью $\sigma\sim 10^1$ См/см (рис. 22а). Для материалов состава $SrFe_{1-}$

$_xM_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x= 0.05-0.2) определена кислородная проводимость (рис. 22б). При этом характерный для $SrFeO_{3-\delta}$ излом около T=850°C, который в литературе относят к фазовому переходу «перовскит - браунмиллерит», отсутствует в допированных образцах.

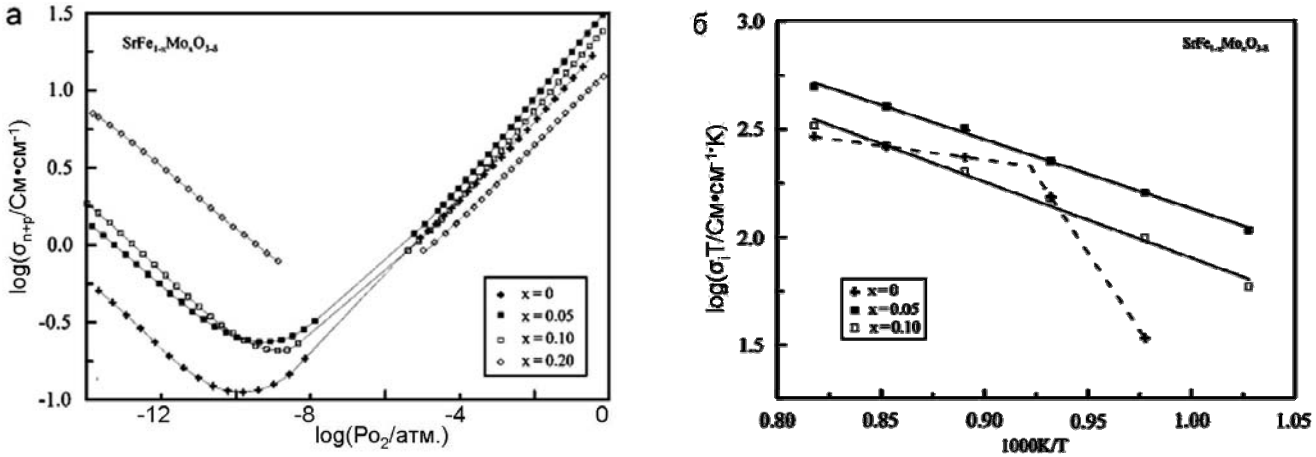


Рис. 22. Электропроводность $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.2$): а- изотермы суммарной электронной проводимости (n- и p- типа) для соединений:; б- аррениусовские зависимости ионной проводимости.

Наряду с этим, в области малых концентраций молибдена наблюдается максимум ионной проводимости. При дальнейшем увеличении концентрации допанта происходит снижение ионной проводимости, но сохраняется пониженное значение энергии активации ионного транспорта, что согласуется с представлениями, развиваемыми в данной работе, согласно которым допирование приводит к образованию нанодоменной текстуры с каналами ускоренной диффузии.

В таблице 3 приведены данные по ионной проводимости исследуемых образцов в сравнении с литературными данными для твердых оксидных электролитов, обладающих высокой ионной проводимостью. Как видно из таблицы 3, синтезированные в данной работе замещенные ферриты состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.2$) обладают высокой ионной проводимостью на уровне лучших из известных кислород-ионных проводников [20].

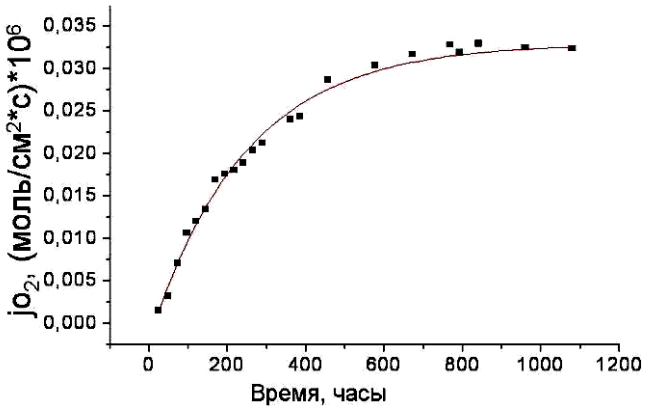
Таблица 3. Сравнение ионной проводимости при T=950^{0}C для образцов $SrFe_{1-x}M_xO_z$ (M=Mo, W; $0 \le x \le 0.2$) с известными кислородными проводниками.

Соединение	**log(σ /См*см$^{-1}$)**	**Ea, кДж/моль**
$SrFeO_{3-\delta}$	-0.62	
$SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$	-0.37	52±6
$SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$	-0.61	58±6
$SrFe_{0.9}W_{0.1}O_{3-\delta}$	-0.65	52±8
$SrFe_{0.8}W_{0.2}O_{3-\delta}$	-0.97	70±6
Литературные данные (при T=950^{0}C)		
$Zr_{0.907}Sc_{0.093}O_{2-\delta}$	-0.4	
$Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2-\delta}$	-0.75	
$Gd_{1.8}Ca_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$	-1.35	
$La_{0.80}Sr_{0.20}Ga_{0.76}Mg_{0.19}Co_{0.05}O_{3-\delta}$	-0.4	

Таким образом, наноструктурированные мембранные материалы обладают высокой кислородной и электронной проводимостью, что позволяет использовать их в качестве материалов для кислород-проницаемых мембран.

Исследование селективной кислородной проницаемости керамических мембран на основе нестехиометрических перовскитов состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W)

В работе изучена кислородная проницаемость газоплотных дисковых мембран диаметра 15-16 мм и толщиной 0.8-2.5 мм состава $SrCo_{0,8-x}Fe_{0,2}Nb_xO_{3-\delta}$ (x=0-0.2), $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; 0-0.1) и $La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,6}Fe_{0,2}Nb_{0,2}O_{3-\delta}$ от температуры и парциального давления кислорода. Показано, что для стабильной работы мембран



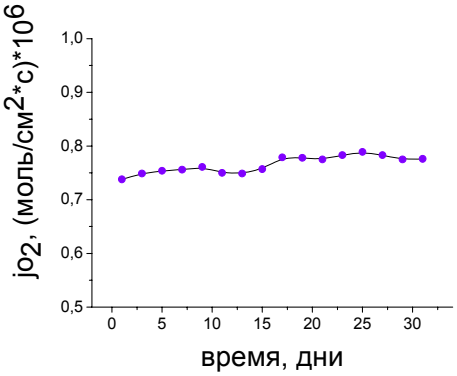


Рис. 23. Зависимость потока кислорода от времени для исследуемых материалов: слева - $La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,6}Fe_{0,2}Nb_{0,2}O_{3-\delta}$, справа - $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

необходимо избегать образования на поверхности сульфата стронция, источником которого могут быть микропримеси в исходных оксидах и карбонате стронция, используемых при приготовлении мембран, а также газы (Ar, воздух), используемые при обдуве мембраны с питающей (P_1) и проницаемой (P_2) сторон, соответственно. Рис. 23 демонстрирует стабильность работы мембран, используемых в работе, от времени: мембрана состава $La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,6}Fe_{0,2}Nb_{0,2}O_{3-\delta}$ отработала ~1500 часов и потом была остановлена. В работе измерены кислородные потоки Jo_2 через мембраны при различных температурах и парциальных давлениях кислорода, проведена линеаризация экспериментальных данных в координатах $Jo_2 – (p_1^n - p_2^n)$.

Как видно из рис. 24 линеаризация для мембран состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$. (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) и $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) достигнута в координатах $Jo_2 – (p_1^{1/2} - p_2^{1/2})$, где p_1 = 0.21 атм., а p_2 – парциальное давление кислорода со стороны He. Согласно литературным данным, положительная степень ***n*** в зависимости $\boldsymbol{Jo_2 – (p_1^n - p_2^n)}$ наблюдается в том случае, если лимитирующей стадией кислородного транспорта являются поверхностные реакции обмена на границе газ/твердое; отрицательные величины ***n*** свидетельствуют о том, что твердофазная диффузия ионов кислорода через решетку оксида является лимитирующей стадией кислородной проницаемости [22]. Для более детального исследования механизма кислородного транспорта в мембранах были проведены исследования кинетики выделения (десорбции) кислорода из мембранных материалов. На рис. 25 приведено аффинное преобразование кинетических кривых, полученных при десорбции кислорода из диска диаметром *d*=15.43 мм и толщиной *l*=1.77 мм и порошка (*D*=50-63мкм) при температурах 700 и 900°C.

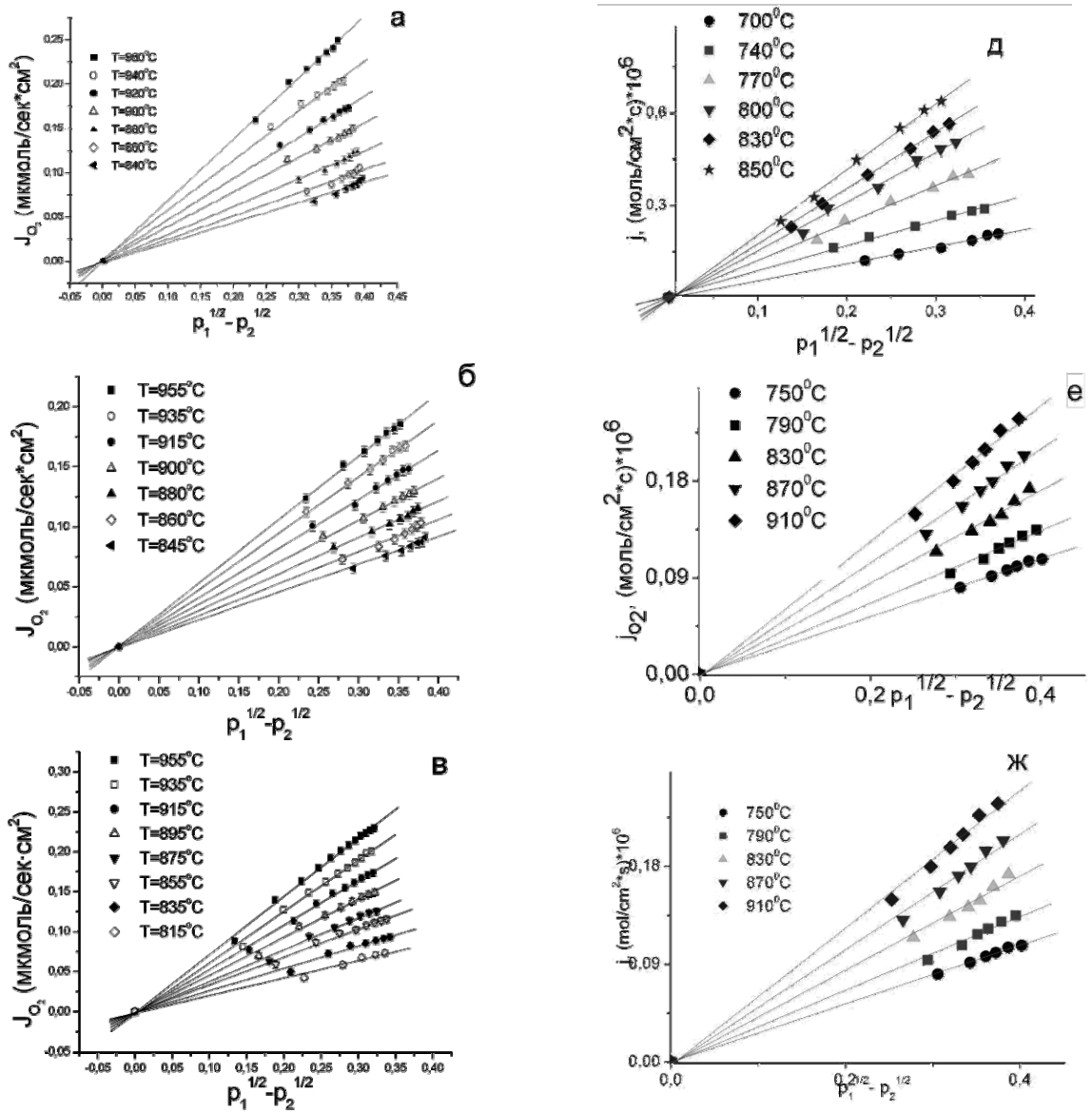


Рис. 24. Линеаризация экспериментальных данных по кислородным потокам Jo_2 при различных температурах и парциальных давлениях кислорода для мембраны состава: $SrFeO_{3-\delta}$ (а), $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (б), $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ (в), $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (д), $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$ (е), $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$ (ж), $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$ (з); P_1 = 021 атм.

Коэффициент трансформации кривых по времени в обоих случаях примерно равен 40 и соответствует соотношению линейных размеров образцов (*l/D*), что указывает на контроль десорбции кислорода кинетикой обмена газ-твердое тело. В том случае, если лимитирует диффузия, как известно, коэффициент трансформации должен быть пропорционален R^2 .

Предположение о том, что кислородный транспорт в материалах состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) и $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (y=0, 0.05, 0.1 0.2) контролируется кинетикой десорбции, а не диффузией ионов кислорода, подтверждают исследования кислородной проницаемости при различных толщинах мембран.

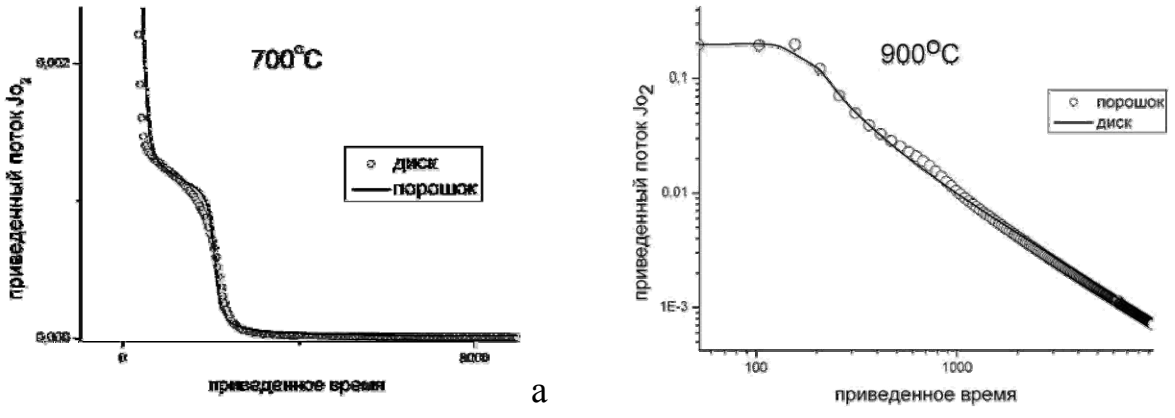


Рис. 25. Аффинное преобразование кинетических кривых десорбции кислорода из образцов в форме диска (d=15.43мм и l=1.77мм) и сепарированного порошка (D=50-63мкм) при T=700°C (а) и 900°C (б).

Как видно из рис. 26, в интервале толщин 1.35-2.70 мм для $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ мембран не наблюдается обратно-пропорциональной зависимости кислородного потока от толщины мембраны, которая должна наблюдаться в том случае, если лимитирует диффузия ионов кислорода. Разброс в значениях кислородных потоков при изменении толщины мембран может быть связан с неопределенностью в определении реальной (неконтролируемой) поверхности мембран. Отсутствие систематической зависимости от толщины мембраны было получено также для $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (y=0.05, 0.1) мембран.

Кроме того, исследования по нанесению на поверхность мембран в качестве катализаторов металлов Pt и Ag, показало, что рост кислородных потоков примерно в два раза наблюдается только при нанесении серебра на проницаемую сторону мембраны (P_2). На рис. 27 представлены кислородные потоки через мембраны состава $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ и $SrCo_{0.7}Nb_{0.1}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ при различных толщинах, а также при модифицировании поверхности платиной и серебром.

Из линеаризации экспериментальных данных по кислородным потокам в координатах $Jo_2 - (p_1^{1/2} - p_2^{1/2})$ по углу наклона прямой были определены величины константы $\boldsymbol{\beta}$. Энергия активации кислородной проницаемости может быть получена из аррениусовской зависимости константы $\boldsymbol{\beta}$ от обратной температуры (рис. 28).

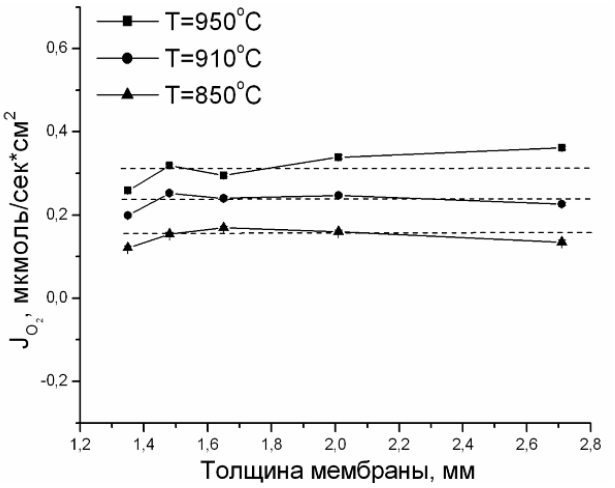


Рис. 26. Зависимость кислородных потоков через массивные газоплотные керамические мембраны состава $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ от толщины мембраны при различных температурах (парциальное давление кислорода с питающей стороны мембраны P_1=0.5 атм.).

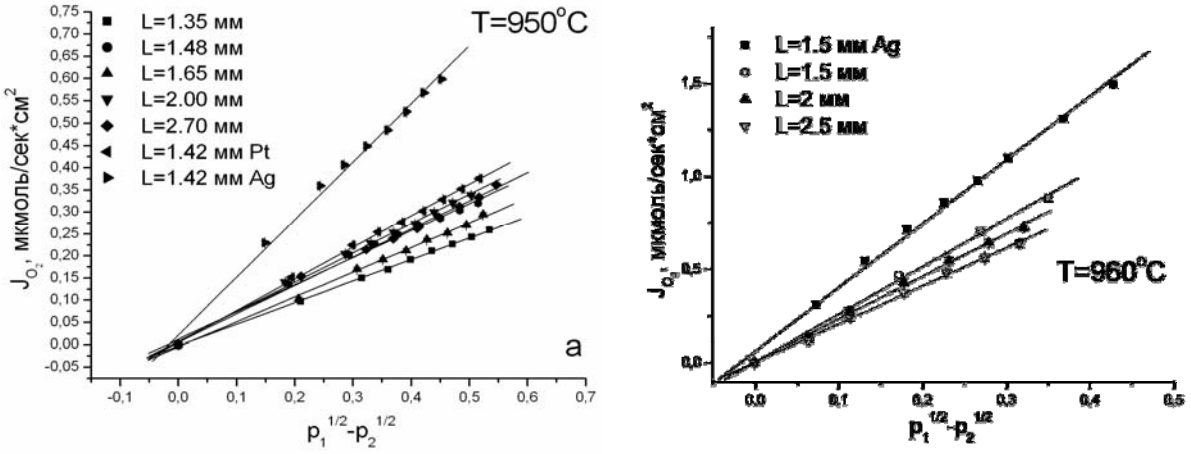


Рис. 27. Зависимость кислородных потоков через газоплотные керамические мембраны состава $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ от парциального давления кислорода при различных температурах.

В табл. 4. представлены полученные значения энергии активации кислородного транспорта в мембранах состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) и $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($y \leq 0.2$).

Согласно полученным данным, введение в структуру исходных материалов $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ и $SrFeO_{3-\delta}$ высоко-зарядных катионов Nb^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+} не оказывает существенного влияния на энергию активации кислородного транспорта через керамические мембраны на основе исследуемых материалов, что согласуется с представлениями о контроле кислородных потоков поверхностными реакциями. С данным выводом также согласуются следующие результаты:

- нанесение серебра на поверхность $SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ мембраны со стороны низкого парциального давления привело не только к увеличению кислородных потоков в два раза, но и понижению энергии активации до 73±6 кДж/моль, что согласуется с представлениями о влиянии катализаторов на поверхностные реакции;

- энергии активации диффузии ионов кислорода через решетку нестехиометрических ферритов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$. (M=Mo, W; x=0.05, 0.1), полученные при измерении ионной проводимости исследуемых материалов, имеют значения существенно ниже (~50 кДж/моль, см. табл. 3);

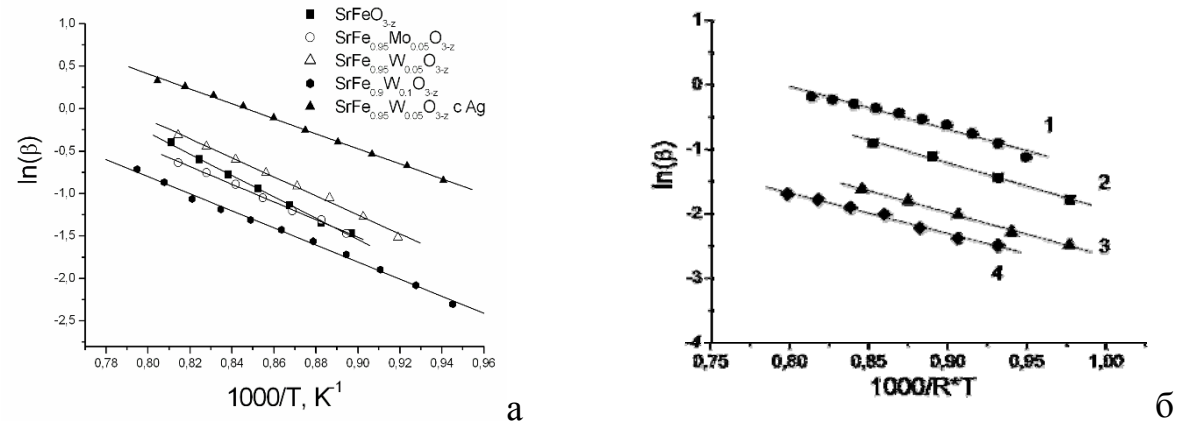


Рис. 28. Аррениусовские зависимости константы β, полученной из линеаризации экспериментальных данных для мембран состава: а – $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$; б - (1)- $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$; (2)- $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$; (3)- $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$; (4)- $SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$.

- как показали проведенные исследования, перовскиты состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; x=0, 0.05, 0.1) и $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ (y=0, 0.05, 0.1 0.2) при высоких значениях кислородной нестехиометрии, реализующихся при высоких температурах и пониженных давлениях кислорода (рабочие условия мембраны), являются наноструктурированными материалами, которые могут обеспечивать быстрый кислородный транспорт вдоль каналов ускоренной диффузии с пониженной энергией активации. В результате лимитирующей стадией кислородного транспорта является не диффузия, как можно было ожидать для массивных (*l*~1-2мм) мембран, а кинетика поверхностных реакций.

Таблица 4. Значения энергии активации кислородных потоков для исследуемых мембранных материалов.

Состав	E_a, кДж/моль
$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$	55±10
$SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_{3-\delta}$	54±6
$SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$	59±9
$SrCo_{0.6}Fe_{0.2}Nb_{0.2}O_{3-\delta}$	50±5
$SrFeO_{3-\delta}$	104±5
$SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$	93±6
$SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$	86±5
$SrFe_{0.95}W_{0.05}O_{3-\delta}$ + Ag	73±6
$SrFe_{0.9}W_{0.1}O_{3-\delta}$	83±6

Таким образом, проведенные исследования кислородного транспорта в мембранных материалах позволяют утверждать, что лимитирующей стадией кислородной проницаемости массивных (l~1-2мм) дисковых мембран состава $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W; $x\leq0.1$) и $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ ($y\leq0.2$) является процесс десорбции кислорода с проницаемой стороны (стороны низкого давления P_2).

Кроме того, согласно данным табл. 4, кобальтсодержащие нестехиометрические перовскиты имеют энергию активации кислородной проницаемости E_a~50 кДж/моль. Это позволяет рассматривать синтезированные перовскиты $SrCo_{0,8-x}Fe_{0,2}Nb_xO_{3-\delta}$ как перспективные мембранные материалы для сепарации кислорода и частичного окисления углеводородов при пониженных температурах, что представляет большой практический интерес.

Основные результаты и выводы:

1. Изучен механизм низкотемпературного окисления перовскитоподобных оксидов состава $SrMO_{2.5+x}$ (M=Co, Fe) со структурой браунмиллерита, обладающих аномально высокими транспортными свойствами по кислороду:

- установлены структурно-фазовые превращения в ходе электрохимического окисления браунмиллеритов $SrMO_{2.5+x}$ (M=Co, Fe), $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5}$ (x=0÷1) при комнатных температурах;
- показано, что для перовскитоподобных оксидов, обладающих аномально высокими транспортными свойствами по кислороду, характерно образование высокой плотности протяженных дефектов (доменных, двойниковых и антифазных границ);
- установлена связь высокой плотности протяженных дефектов, служащих каналами ускоренной диффузии оксид ионов, с аномальной реакционной способностью сильно нестехиометрических перовскитов при низких температурах.

2. Разработаны феноменологические модели низкотемпературного окисления перовскитоподобных оксидов, учитывающие наличие каналов ускоренной диффузии, а также двух- и однофазный характер процесса окисления.
3. С помощью электрохимических методик и разработанных кинетических моделей определены коэффициенты химической диффузии кислорода вдоль протяженных дефектов в наноструктурированных нестехиометрических перовскитах.
4. Проведен целенаправленный синтез новых перовскитоподобных материалов на основе кобальтитов и ферритов стронция состава $Sr_{1-x}A_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-z}$ (A=Ca, La; B=Al, Nb, Ta; x=0÷0.3; y=0÷0.4) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; x=0÷0.2) с высокой концентрацией протяженных дефектов.
5. С помощью комплекса физико-химических методов (хронопотенциометрия, термический анализ, высокотемпературная рентгенография) определены перспективные мембранные материалы состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-z}$ (B=Al, Nb, Ta; x=0÷0.3; y=0.05÷0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; x=0÷0.2), которые характеризуются:

- повышенной термохимической стабильностью,
- высокими значениями электронной проводимости на уровне 10^1 См/см как в окислительной, так и восстановительной средах,
- кислородной проводимостью на уровне 10^{-1} См/см при T> 800°C,
- коэффициентами термического расширения в пределах $16\text{-}20*10^{-6}$ °K^{-1}.

6. Показано, что при низких парциальных давлениях кислорода формирование нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-z}$ (B=Al, Nb, Ta; x=0÷0.3; y=0÷0.2) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; x=0÷0.1) сопровождается наноструктурированием – упорядочением кислородных вакансий в наноразмерных областях, при этом локальный порядок сохраняется до температур, при которых происходит сепарация кислорода.
7. Изучен механизм кислородного транспорта в мембранных материалах и определена лимитирующая стадия кислородной проницаемости мембранных материалов состава $SrCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ (B=Nb; y=0÷0.2) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; x=0÷0.1). Показано, что процесс контролируется десорбцией кислорода с проницаемой стороны (стороны низкого давления P_2).
8. Согласно проведенным исследованиям перовскиты состава $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}B_yFe_{0.2}O_{3-z}$ (B=Al, Nb, Ta; x=0, 0.3; y=0.05-0.3) и $SrFe_{1-x}M_xO_{3-z}$, (M=Mo, W; x=0-0.2) являются перспективными мембранными материалами для сепарации кислорода из воздуха и парциального окисления углеводородов в каталитических мембранных реакторах.

Цитированная литература:

1. Grenier J.-C. Structural transitions at high temperature in $Sr_2Fe_20_5$ / J.-C. Grenier, N. Ea, M. Pouchard, P.Hagenmuller // J Solid State Chemistry. 1985. Vol. 58. P. 243-252.
2. Phase relation in the oxygen nonstoichiometric system, $SrFeO_x$ (2.5<x<3.0) / Y. Takeda, K. Kanno, T. Takado; O. Yamamoto; M. Takano, N. Nakayama; Y. Bando // J. Solid State Chem. 1986. Vol. 63. P. 237-249.
3. Salje E.K.H. Ferroelastic phase transitions: structure and microstructure / E.K.H. Salje, S.A. Hayward, W.T. Lee // Acta Cryst. 2005. Vol. A61. P. 3-18.
4. Alario-Franco M.A. Brownmillerite-type microdomains in the calcium lanthanum ferrites: $Ca_xLa_{1-x}Fe0_{3-y}$ / M.A. Alario-Franco, J.M. Gonzalez-Calbet, M .Vallet-Regi // J Solid State Chemistry. 1983. Vol.49. P. 219-231.
5. Use of electrochemical methods to determine chemical-diffusion coefficients in alloys: application to 'LiAl'/ C.J. Wen, C. Ho, B.A. Boukamp, I.D. Raistrick, W. Weppner, R.A. Huggins // International Metals Reviews. 1981. Vol. 5. P. 253-268.
6. Berastegui P. The crystal structures, microstructure and ionic conductivity of $Ba_2In_2O_5$ and $Ba(In_xZr_{1-x})O_{3-x/2}$ / P. Berastegui, S. Hull, F. J. Garcia-Garcia, S.-G. Eriksson // J. Solid St. Chem. 2002. Vol. 164. P. 119-130.
7. R. Schöllhorn, From electronic/ionic conductors to superconductors: control of materials properties / R. Schöllhorn // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1988. V. 27. P. 1392-1400.
8. Electrochemical oxygen intercalation into oxide networks / J.-C. Grenier, A. Wattiaux, J.-P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J.-P. Chaminade, M. Pouchard // J. Solid State Chem. 1992. V. 96. 20-30.
9. Goodenough J. B. Electronic and ionic transport properties and other physical aspects of perovskites / J. B. Goodenough // Rep. Prog. Phys. 2004. Vol. 67. P. 1915–1993.
10. Paulus W. Lattice dynamics to trigger low temperature oxygen mobility in solid oxide ion conductors / W. Paulus, H. Schober, S. Eibl, M. Johnson, T. Berthier, O. Hernandez, M. Ceretti, M. Plazanet, K. Conder, C. Lamberti. // J. Am. Chem. Soc. 2008. Vol. 130. P. 16080–16085
11. Ария С.М. Строение решеток закисей титана и ванадия / С.М. Ария, Ю.Г. Попов // ЖОХ. 1962. Т. 32. С. 2077-2081.
12. J.S. Anderson. The thermodynamics and theory of nonstoichiometric compounds, in: A. Rabenau (Ed.), Problems of Nonstoichiometry, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1970, P. 1.
13. Cahn J. W. On spinodal decomposition/J.W. Cahn // Acta Met. 1961. Vol. 9. P. 795-801.
14. Novak J. Distributions of electric and elastic fields at domain boundaries / J. Novak, J. Fousek, J. Maryska, M. Marvan // Materials Science and Engineering. 2005. Vol. B 120. P. 13–15.
15. Lee W.T**.** Structure and transport properties of ferroelastic domain walls in a simple model / W. T. Lee, E. K. H. Salje, U. Bismayer // Phase Transitions. 2003. Vol. 76. P. 81-99.
16. Lee W.T. Domain wall diffusion and domain wall softening / W.T. Lee, E.K.H. Salje and U. Bismayer // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. Vol. 15. P. 1353–1366.

17. Metal–semiconductor transition, charge disproportionation, and low-temperature structure of $Ca_{1-x}Sr_xFeO_3$ synthesized under high-oxygen pressure / T. Takeda, R. Kanno, Y. Kawamoto, M. Takano, S. Kawasaki, T. Kamiyama, F. Izumi // Solid State Sciences. 2000. Vol. 2. P. 673–687.
18. Болдырев В.В. Топохимия термического разложения твердых веществ / Болдырев В.В. // Успехи химии. 1973. Т.42, N 7. С. 1161-1183.
19. Cherepanova S.V. Features of X-ray diffraction over 1D nanostructures in the perovskite-related $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ / S.V. Cherepanova, S.V.Tsybulya, G.N.Kryukova, L.A. Isupova, K. Bente // International Conference on Perovskites (Dubendorf, Switzerland, 2005): book of abstracts. Dubendorf, 2005. P. 12.
20. Structural consideration on the ionic conductivity of perovskite-type oxides / H. Hayashi, H. Inaba, M. Matsuyama, N.G. Lan, M. Dokiya, H. Tagawa // Solid State Ionics 1999. Vol. 122. P. 1–15.
21. Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation / J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenberg, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa // Journal of Membrane Science. 2008. V. 320. P. 13-41.
22. Mastrikov Y. A. Pathways for Oxygen Incorporation in Mixed Conducting Perovskites: A DFT-Based Mechanistic Analysis for (La, Sr)$MnO_{3-\delta}$ / Y. A. Mastrikov, R. Merkle,E. Heifets, E. A. Kotomin, J. Maier // J. Phys. Chem. C 2010. V. 114. P. 3017–3027.

Список основных публикаций по теме диссертации.

1. Nemudry A. Topotactic electrochemical redox reactions of the defect perovskite $SrCoO_{2.5+x}$./A.Nemudry, P.Rudolf, R.Schöllhorn //Chem. Mat. 1996. V. 8 P. 2232-2238.
2. Nemudry A. Room temperature topotactic oxidation of La_2CoO_4./ A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schöllhorn // Solid State Ionics. 1998. V. 109. P. 213-222.
3. Nemudry A. Room temperature electrochemical redox reactions of the defect perovskite $SrFeO_{2.5+x}$. / A. Nemudry, M. Weiss, I. Gainutdinov, V. Boldyrev, R. Schöllhorn // Chem. Mater. 1998. V.10. P. 2403-2411.
4. Goldberg E. Model for anomalous transport of oxygen in nonstoichiometric perovskites. 1. General formulation of the problem. / E. Goldberg, A. Nemudry, V. Boldyrev, R. Schöllhorn // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 223-233.
5. Goldberg E. Model for anomalous transport of oxygen in nonstoichiometric perovskites. 2. Analytical and numerical solutions. / E. Goldberg, A. Nemudry, V. Boldyrev, R. Schöllhorn // Solid State Ionics, 122 (1999) 17.
6. Nemudry A. Reactivity of the perovskite system $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5+y}$ in the topotactic electrochemical oxidation at ambient temperature. / A. Nemudry, A. Rogachev, I. Gainutdinov, R. Schöllhorn // J. Solid State Electrochem. 2001. V. 5 P. 450-458.
7. Nemudry A. Electrochemical topotactic oxidation of nonstoichiometric perovskites at ambient temperature. /A.Nemudry, E.L.Goldberg, M.Aguirre, M.Á.Alario-Franco. // Solid State Sciences. 2002. V. 4. P. 677- 690.
8. Немудрый А. П. Синтез и исследование физико-химических свойств перовскитов на основе стронциевого кобальтита. / А.П. Немудрый, О.В. Королева, Ю.Т. Павлюхин, О.Ю. Подъячева, З.Р. Исмагилов. // Известия РАН., серия физическая, 2003. Т. 67. С. 952-954.

9. Kriventsov V. V. EXAFS study of Nb-doped $Sr(Co/Fe)O_{3-\delta}$ perovskites. / V.V.Kriventsov, D.I.Kochubey, Z.R.Ismagilov, O.Yu.Podyacheva, A.P.Nemudry. // Physica Scripta. 2005. V.115. P. 740-743.
10. Nemudry A. Nanostructuring in composites and grossly nonstoichiometric or heavily doped oxides. / A. Nemudry, N. Uvarov. // Solid State Ionics.2006. V. 177. P. 2491-2494.
11. Oxygen diffusion in nanostructured perovskites / I.L. Zhogin, A.P. Nemudry, P.V. Glyanenko, Yu.M. Kamenetsky, H.J.M. Bouwmeester, Z.R. Ismagilov. // Cat. Today. 2006. V. 118. N1-2. P. 151-157.
12. Application of synchrotron radiation for the study of nonstoichiometric oxygen-permeable perovskites by means of X-ray diffraction. / U.V. Ancharova, A.I. Ancharov, N.Z. Lyakhov, A.P. Nemudry, E.B. Pyatiletova, O.A. Savinskay, S.V. Tsybulya. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A. 2007. V. 575. P. 144–148.
13. Савинская О.А. Синтез и свойства перовскитоподобных оксидов $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W). / О.А. Савинская, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 12. С. 1–11
14. Пятилетова Е.Б. Синтез и свойства перовскитоподобных оксидов $Sr_{1-x}M_xCo_{0.8-y}Al_yFe_{0.2}O_{3-z}$. / Е.Б. Пятилетова, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов. // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 10. С. 1–8.
15. Nomura K. Room-temperature magnetism in chemically oxygenated conducting oxide Sr_2FeCoO_6. / K. Nomura, A. I. Rykov, A. P. Nemudry, T. Mitsui. // Thin solid films. 2007. V. 15. N 24/ P. 8645-8648.
16. Savinskaya O.A. Synthesis and study of the thermal stability of $SrFe_{1-x}M_xO_{3-\delta}$ (M=Mo, W) perovskites. / O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, A.N. Nadeev, S.V. Tsybulya. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1076–1079.
17. Structural stability and electrical transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$. / A.A. Markov, I.A. Leonidov, M.V. Patrakeev, V.L. Kozhevnikov, O.A. Savinskaya, U. V. Ancharova, A.P. Nemudry. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1050–1053.
18. Oxygen nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}W_xO_{3-\delta}$ / A.A. Markov, M.V. Patrakeev, O.A. Savinskaya, A.P. Nemudry, I.A. Leonidov, O.N. Leonidova, V.L. Kozhevnikov. // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 99–103.
19. Structural features, nonstoichiometry and high-temperature transport in $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$. / A.A. Markov , O.A. Savinskaya , M.V. Patrakeev, A.P. Nemudry , I.A. Leonidov , Yu.T. Pavlyukhin, A.V. Ishchenko, V.L. Kozhevnikov. // J. Solid State Chemistry. 2009. V. 182. P. 799-806.
20. Савинская О.А. Высокотемпературные исследования $SrFe_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$ перовскитов. / О.А. Савинская, А.П. Немудрый, А.Н. Надеев, С.В. Цыбуля, Н.З. Ляхов. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 8. С. 1102–1103.
21. Старков И.А. Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскитах. И. А. Старков, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов. // Известия РАН. Серия физическая. 2010. Т. 74. № 8. С. 1108–1110.