На правах рукописи

Старков Илья Андреевич

КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2013

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

Научный руководитель: доктор химических наук
старший научный сотрудник
Немудрый Александр Петрович

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

Логвиненко Владимир Александрович,
доктор химических наук, профессор,
ведущий научный сотрудник
Института неорганической химии
СО РАН, г. Новосибирск

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, г. Екатеринбург

Защита состоится 10 июля 2013 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии твердого тела и механохимии СО РАН.

Автореферат разослан «10» июня 2013 г.

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Материалы на основе сложных оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью (СИЭП оксиды) привлекают внимание возможностью их применения в химической, газовой и энергетической областях промышленности. Они могут быть использованы в качестве мембранных материалов для получения чистого кислорода из воздуха, интегрированных в процесс каталитической конверсии метана в синтез газ, датчиков кислорода, электродов для твердотельных топливных элементов [1]. Авторы работы [2] были первыми, кто обнаружил высокую кислородную проводимость в $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF), после чего, усилия многих исследователей были направлены на модификацию SCF путем частичного замещения ионов в А- и В-позициях с целью увеличения кислородных потоков в мембранах и их стабильности в восстановительной атмосфере. К сожалению, за исключением состава $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, модификация SCF обычно приводила к снижению кислородной проницаемости, Следует отметить, что на сегодняшний день не ясны причины высокой кислородной проницаемости в SCF, противоречивы данные о лимитирующей стадии. В литературе имеется большой разброс экспериментальных данных, что мешает созданию достоверных представлений о механизме кислородной проницаемости в SCF [3], продвинуться в технологических аспектах.

Таким образом, исследование механизма кислородного транспорта, факторов, определяющих высокие значения кислородных потоков в SCF, до сих пор является актуальной задачей.

Поскольку информация, получаемая из экспериментов по кислородной проницаемости мембран, ограничена и зависит от многих факторов (микроструктуры мембранного материала, пористости и распределения пор в объеме мембраны, состояния поверхности мембраны и др.), необходимо расширение методов исследования кислородного транспорта в мембранных материалах.

Использование новых подходов к определению равновесных детальных фазовых диаграмм “Температура (Т) – Парциальное давление кислорода (pO_2) – Кислородная нестехиометрия (δ)” и изучению транспортных свойств в изостехиометрических условиях в оксидах со смешанной проводимостью позволит определить состав и границы устойчивости фаз, зависимость характера кинетики от фазового состояния материала, сформировать достоверные представления о процессе кислородного транспорта в нестехиометрических перовскитах.

Целью настоящей работы являлось создание достоверных представлений о механизме кислородного транспорта в оксидах со смешанной проводимостью на примере $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ перовскита, в том числе, выявление зависимости кислородного транспорта от кислородной

нестехиометрии, что потребовало разработки новых методов и подходов к получению равновесных “T – pO_2 – δ” диаграмм, исследованию кинетики выделения кислорода в изостехиометрическом режиме и кислородной проницаемости SCF мембран.

В соответствии с этим **решались следующие задачи:**

1. Синтез и характеризация SCF перовскита.
2. Исследование структурно-фазового состояния SCF перовскита при различных парциальных давлениях кислорода и температурах.
3. Разработка метода измерения кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода.
4. Определение детальной фазовой равновесной диаграммы “T – pO_2 – δ” для SCF перовскита.
5. Исследование кинетики выделения кислорода на основе релаксационных измерений в изостехиометрическом режиме.
6. Изучение процесса кислородной проницаемости для SCF перовскита в широком диапазоне температур и парциальных давлений кислорода.

<u>Научная новизна</u> работы заключается в следующем:

Для оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью разработан метод определения кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода, в том числе:

- разработана математическая модель выделения кислорода в проточном реакторе для расчета кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода и построения фазовых диаграмм “T – pO_2 – δ”;
- предложен критерий, позволяющий определить характер выделения кислорода (квазиравновесный, неравновесный) из оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью в проточном реакторе.

Впервые на основе непрерывных зависимостей кислородной нестехиометрии от pO_2 получена детальная фазовая диаграмма “T – pO_2 – δ” для SCF перовскита, что позволило:

- выявить фазовые переходы, не известные ранее в литературе;
- показать, что высокотемпературный фазовый переход «браунмиллерит – перовскит» является морфотропным, а не типа «порядок-беспорядок» как было принято ранее в литературе.

На основании проведенных кинетических исследований выделения кислорода из образцов SCF перовскита было показано, что при исследовании сильно нестехиометрических соединений необходимо учитывать влияние нестехиометрии на кинетические параметры. Для анализа процессов кислородного обмена и транспорта необходимо использовать экспериментальные данные, полученные не в изобарических (ΔpO_2=const.), а изостехиометрических условиях (Δδ=const.).

Практическая значимость работы:

1. Разработана экспериментальная установка с проточным реактором для проведения измерений выделения кислорода из образцов со смешанной проводимостью, обладающая высокой точностью и быстротой сбора данных, которая может быть использована как для построения равновесных “T – pO_2 – δ” диаграмм, так и кинетических исследований.
2. Разработан метод определения детальных равновесных “T – pO_2 – δ” диаграмм для оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью, основанный на определении кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода при выделении кислорода из образцов в квазиравновесном режиме.
3. Разработана методика кинетических измерений и их анализа на основе релаксационных измерений парциального давления кислорода в проточном трубчатом реакторе в изостехиометрическом режиме.

Разработанная установка и методы применимы для исследования оксидов, обладающих высокой кислородной подвижностью, в широком диапазоне парциальных давлений кислорода и температур.

Диссертационная работа выполнена в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (лаборатория химического материаловедения) при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№08-03-00738-а; №13-03-00737), Интеграционных программ Сибирского отделения РАН (проекты №82 и №102).

На защиту выносятся:

1. Новый метод определения кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от парциального давления кислорода для оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью.
2. Детальная равновесная фазовая диаграмма состояния $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$.
3. Изостехиометрический подход к кинетическим исследованиям кислородного обмена в оксидах со смешанной кислород-электронной проводимостью.

Апробация работы. Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: XLVII Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2009); X Юбилейной Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов “Химия и химическая технология в XXI веке” (Томск, 2009); XI междисциплинарном, международном Симпозиуме “Упорядочение в минералах и сплавах”, OMA-12 (Лоо, 2009); XI междисциплинарном международном Симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», ODPO-12 (Лоо, 2009); Всероссийской научной

молодежной школы-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2010); The 12th NYM Meeting “Network Young Membranes” (Lappeenranta, Finland, 2010); XLIX Международной научной студенческой конференции “Студент и научно-технический прогресс” (Новосибирск, 2011); 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, 2011); 18th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 2011); 2й Декабрьской Инновационной Конференции НГУ (Новосибирск, 2011); Всероссийской научной молодежной школы-конференции “Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии” (Омск, 2012); 11th International Meeting “Fundamental problems of solid state ionics” (Chernogolovka, Russia, 2012); 12th International Conference on Inorganic Membranes (Enshede, Netherlands, 2012).

Личный вклад автора. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором лично выполнены синтез образцов, их аттестация с помощью методов йодометрического титрования, термопрограммируемой десорбции, сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа. Автором были подготовлены и поставлены эксперименты по изучению процессов кислородной проницаемости мембран и выделения кислорода из образцов SCF. Автор участвовал в проведении расчетов экспериментальных данных, описании процесса выделения кислорода в рамках квазиравновесной модели, разработке математической модели для расчета изменения нестехиометрии в процессе выделения кислорода, постановке высокотемпературных дифрактометрических исследований. Обсуждение полученных результатов и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Публикации по теме диссертации. По материалам диссертации опубликовано 17 работ, в том числе, 3 статей в рецензируемых изданиях и 14 тезисов докладов российских и международных конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 147 страницах и содержит 77 рисунков, 4 таблиц и список литературы из 147 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

Первая глава является литературным обзором, в котором рассматриваются структура перовскитоподобных оксидов, существующие методы определения фазовых равновесных диаграмм “T – pO_2 – δ” для

нестехиометрических перовскитов, принцип методов изучения выделения кислорода из СИЭП оксидов, различные модели для описания кислородного транспорта через газоплотные керамические мембраны на основе перовскитов, проводится анализ литературных данных, посвященных SCF оксиду.

Обзор литературных данных показывает, что кислородная нестехиометрия является важной характеристикой СИЭП оксидов и определяет структурные особенности и транспортные свойства оксидов. Существующие на данный момент методы определения равновесных фазовых диаграмм состояния “T – pO_2 – δ” требуют значительных временных затрат, дорогостоящего (термогравиметрия, нейтронография) или сложного (кулонометрия, OXYLYT^{TM}) оборудования. Для определения содержания кислорода в современных методах используются только дискретные значения парциального давления кислорода [4].

Значительная часть публикаций об исследованиях процессов кислородного обмена оксидов с газовой фазой посвящена релаксационным измерениям [5]. Подобные измерения проводятся при фиксированных перепадах pO_2, без учета существенного изменения нестехиометрии оксидов в зависимости от температуры, что приводит к сложной зависимости из-за влияния состава оксида на измеряемые параметры. Сделан вывод о том, что для получения достоверной информации о процессах кислородного обмена в сильно нестехиометрических оксидах необходимо проведение измерений при фиксированном значении содержания кислорода.

В обзоре показано, что информация, получаемая из экспериментов по кислородной проницаемости мембран на основе СИЭП оксидов, ограничена и зависит от многих факторов. Используемые кинетические модели для описания зависимости потока кислорода через мембрану от pO_2 по разные стороны мембраны не учитывают влияние изменения кислородной нестехиометрии на кислородную подвижность в оксиде.

Обзор литературных данных показал, что, несмотря на рекордную кислородную проводимость $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ оксида, процессы кислородного транспорта для данного соединения все еще слабо изучены, а полученные результаты во многом противоречивы.

Во второй главе описываются методика синтеза и используемые методы исследования перовскитоподобного SCF оксида.

Метод синтеза SCF оксида. Исследуемый нестехиометрический оксид был синтезирован керамическим методом из соответствующих оксидов и карбоната стронция в виде порошков различных фракций, газоплотных дисковых мембран и спеченных цилиндров различных размеров. Содержание кислорода в приготовленных и медленно

охлажденных образцах определяли методом йодометрического титрования.

Рентгеновский анализ. Для определения фазового состава и исследования структуры нестехиометрического SCF оксида при различных температурах и pO_2 использовали метод рентгеновской дифракции. Съемку проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Bruker, Германия), используя энергодисперсионный детектор Sol-X и высокоскоростной детектор Lynx Eye. Высокотемпературные исследования проводились в рентгеновской камере HTK-16 (Anton Paar).

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрические (ТГ) измерения проводили на приборе Netzsch, STA 419 в динамическом режиме при нагревании в различных атмосферах до 1000 °C со скоростью 10 град/мин и изотермическом режиме при различных pO_2.

Сканирующая электронная микроскопия использовалась для элементного анализа, определения состояния поверхности и морфологии поверхности различных образцов SCF оксида. Исследования проводились на электронном микроскопе Hitachi TM-1000, оснащенным рентгеноспектральным анализатором SwiftED-TM EDX.

Исследование процессов выделения кислорода проводили на установке, разработанной в лаборатории. Установка представляла собой проточный кварцевый реактор, в который с одной стороны подавался поток газов с варьируемым pO_2 с помощью смесителя газов УФПГС-4 (СоЛО, Новосибирск), с другой стороны с помощью датчика кислорода на основе оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), определялось pO_2 в выходящем газе. Образцы, размещенные в реакторе, выдерживались при фиксированном pO_2 до достижения равновесия, после чего значение pO_2 во входящем газе ступенчато изменялось и, с помощью YSZ датчика, измерялся процесс выделения кислорода из SCF оксида. При постановке релаксационных экспериментов установка дополнительно оборудовалась линией байпаса с целью уменьшения постоянной времени установки.

Высокотемпературные исследования кислородной проницаемости дисковых керамических газоплотных мембран SCF оксида толщиной 1,49-2,2 мм были выполнены в кварцевом реакторе. Мембраны герметизировали в кварцевой ячейке с помощью стеклянной прокладки (Schott AR-Glass) Со стороны высокого pO^1_2 мембрана обдувалась смесью азота и кислорода, со стороны низкого pO^2_2 гелием. Для создания контролируемых газовых потоков использовался смеситель газов УФПГС-4 (СоЛО, Новосибирск). В качестве детектора проходящего через мембрану потока кислорода использовался квадрупольный масс-спектрометр QMS 200, подключенный на выходе из реактора.

<u>В третьей главе</u> приведены результаты аттестации синтезированных SCF образцов и разработанной установки. Изучено выделение кислорода в различных экспериментальных условиях для SCF образцов размерами 50 мкм – 2 мм, предложен критерий для определения характера выделения кислорода (квазиравновесный, неравновесный), разработана математическая модель для расчета кислородной нестехиометрии как непрерывной функции от pO_2. На основании проведенных исследований был предложен новый метод определения детальных фазовых равновесных диаграмм “T – pO_2 – δ” для нестехиометрических оксидов на примере SCF оксида.

Согласно данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии синтезированные образцы имеют структуру перовскита, не содержат примесных фаз, мембраны являются газоплотными с блочной структурой. Результаты исследования SCF оксида с помощью высокотемпературной дифрактометрии на воздухе и в вакууме (pO_2~10^{-4} атм.) согласуются с литературными данными [6].

Было проведено тестирование разработанной установки для изучения выделения кислорода из оксидов, определена постоянная времени установки ~ 10 секунд, при использовании байпаса – 3 секунды. Результаты тестирования SCF оксида методом термопрограммируемой десорбции кислорода согласуются с литературными данными и подтверждают адекватность разработанной установки.

Измерение pO_2 на выходе из реактора после переключения газа на входе в реактор на газ с более низким pO_2 полностью содержит информацию, необходимую для расчета непрерывной зависимости 3-δ от pO_2. Для получения равновесных “T – pO_2 – δ” диаграмм необходимо решить две основных задачи: (1) определить вклад кислорода, выделяющегося из образца, в общем давлении кислорода на выходе из реактора; (2) определить условия квазиравновесного выделения кислорода.

1. Для расчетов использовали упрощенную математическую модель, предполагающую, что область вокруг образца может рассматриваться как реактор идеального перемешивания с малым свободным объемом реактора (Vr [л]). YSZ датчик на выходе из реактора регистрирует сигнал, в который вносит вклад кислород, не только выделяющийся из оксида, но и изначально заполнявший реактор. Скорость изменения pO_2 на выходе из реактора может быть описана с использованием баланса масс:

$$V_r \frac{p}{RT} \frac{dpO_2 / p}{dt} = J_{in} pO_{2in} / p - J_{out} pO_2 / p + \frac{dQ}{dt} \qquad (1)$$

где $J_{in/out}$ – мольная скорость входящего/выходящего потока газа [моль/с]; W – количество молей оксида в реакторе [моль]; p – абсолютное давление газа (1 атм.); Q – количество выделившегося из оксида кислорода [моль].

Учитывая, что разница между J_{in} и J_{out} связана с количеством выделяемого кислорода из оксида, которое напрямую связано с кислородной

нестехиометрией (δ), можно составить дифференциальное уравнение, решением которого будет:

$$\delta(t) = \delta(0) + \frac{2}{W}\{J_{in}\int_0^t \frac{pO_2(t) - pO_{2in}(t)}{p - pO_2(t)}dt - \frac{V_r p}{RT}\ln\frac{p - pO_2(t)}{p - pO_2(0)}\} \quad (2)$$

Уравнение 2 применимо как для равновесного, так и неравновесного выделения кислорода из оксида, и позволяет рассчитать непрерывное изменение кислородной нестехиометрии путем измерения pO_2 на выходе из реактора.

2. На рисунке 1 представлены зависимости изменения pO_2 на выходе из реактора от времени при различных температурах для образца SCF после ступенчатого изменения pO_2 на входе в реактор с 0,25 атм. до 10^{-5} атм. Наличие характерных изломов на зависимости pO_2 при T<800ºC связано с фазовым переходом «перовскит – браунмиллерит» (P -BM). На рисунке 2 представлены экспериментальные данные при T=700°C при различных скоростях потока газа носителя.

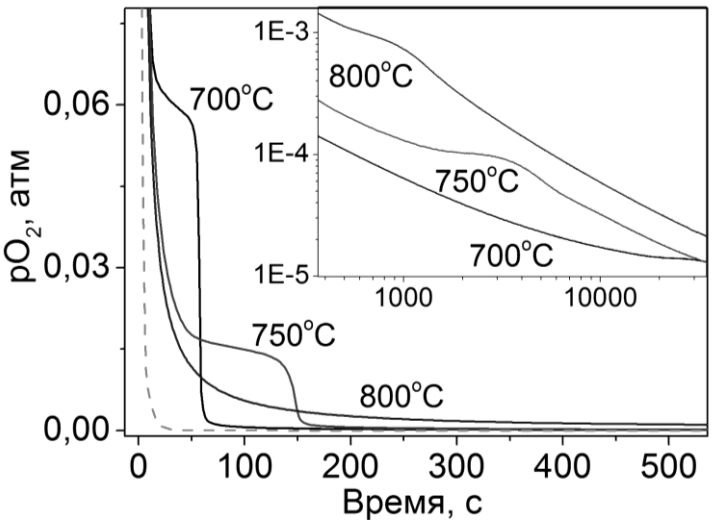

Рис. 1. Зависимости pO_2 от времени для порошка SCF (56-63 мкм; m=0,648 г.). F_{He} = 50 мл/мин. Пунктирная линия – выдувание из пустого реактора.

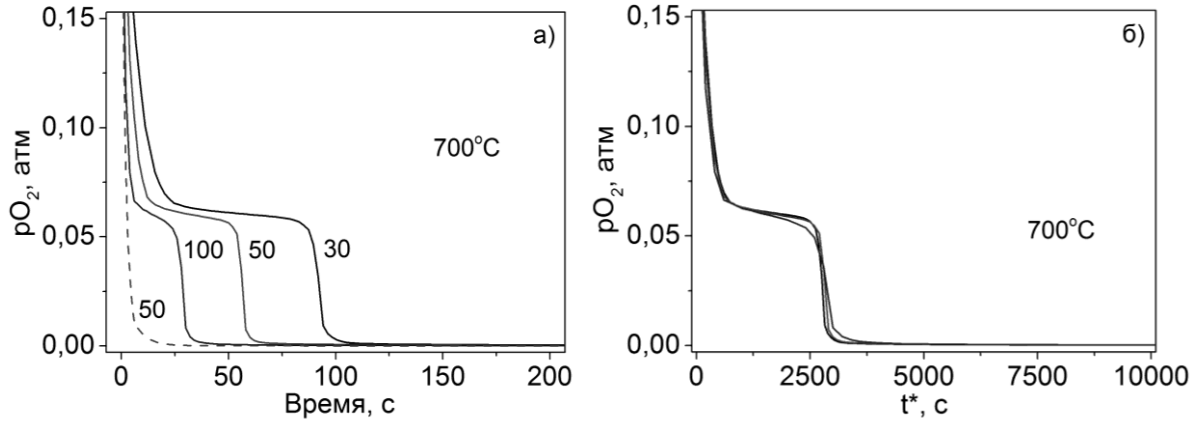

Рис. 2. SCF (56-63 мкм; m=0,648 г.): (а) Зависимости pO_2 от времени при различных F_{He} (мл/мин); (б) аффинно-преобразованные зависимости по ур.3.

Как можно заметить, полученные кривые допускают аффинное преобразование при нормировании времени на массу образца и скорость расхода гелия:

$$t^* = k \times t \times F_{He} / m \quad (3)$$

где k обеспечивает размерность t* в сек., t – время эксперимента, F_{He} – поток гелия, m – масса образца.

То есть, скорость выделения кислорода не контролируется ни кинетикой поверхностных реакций, ни объемной диффузией, а определяется эффективностью отвода молекулярного кислорода из реактора, а ур. 3 можно использовать в качестве критерия равновесности процесса. Этот вывод подтверждается рисунком 3, где экспериментальные данные перестроены с помощью уравнения 2 в виде зависимостей кислородной нестехиометрии от pO_2.

Из рисунка видно, что различие в стехиометрии не превышает Δ(3-δ)<0,01. Это значение предложено использовать в качестве критерия квазиравновесного выделения кислорода. В работе показано, что для образцов SCF размерами 56 мкм – 2 мм в диапазоне температур 800-900 °C и потоках гелия в интервале от 10 до 100 мл/мин процесс выделения кислорода протекает квазиравновесно. Для мелкодисперсных порошков (<63 мкм) эта область расширяется до температуры 500 °C.

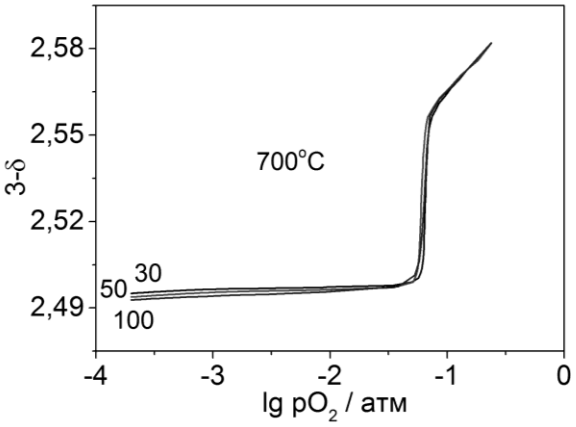

Рис. 3. Расчётные зависимости 3-δ от lg pO_2 из рис. 2

Анализ полученных экспериментальных данных для SCF оксида при температуре выше 800 °C показал, что количество выделяемого кислорода может быть с большой точностью описано логарифмической зависимостью от времени $Q_{O2} = Q_0 \ln(t/t_0 + 1)$, а скорость выделения кислорода изменяется обратно пропорционально времени $J_{O2} = Q_0(t_0 + t)$. Оба уравнения могут быть записаны в форме уравнения Еловича [7], которое отражает, что выделение кислорода проходит в режиме самоторможения, так как скорость выделения экспоненциально спадает по мере уменьшения содержания кислорода в оксиде.

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{Q_0}{t_0}\exp\left(-\frac{Q}{Q_0}\right) \qquad (4)$$

Квазиравновесный характер выделения кислорода из SCF в проточном реакторе связан с высокой скоростью обмена оксида с газовой фазой и логарифмической зависимостью. С одной стороны, небольшие изменения в содержании кислорода в образце вызывают существенное падение равновесного давления кислорода Pe. С другой, – быстрый обмен образца с газовой фазой и снижение скорости удаления кислорода из реактора (~F_{He}*pO_2), приводят к тому, что равновесное давление Pe и pO_2 в реакторе становятся близкими.

На основании проведенных исследований была определена детальная равновесная фазовая диаграмма “T – pO_2 – δ” для SCF оксида, представленная на рис. 4 в двумерном и 3D виде. Абсолютное содержание кислорода при комнатной температуре определяли йодометрическим титрованием(3-δ=2,66). Стартовые точки при различных температурах для привязки рассчитанных относительных зависимостей 3-δ от pO_2 по уравнению 2 к абсолютным значениям определяли с помощью термогравиметрии при pO_2=0,21атм. Представленная диаграмма хорошо согласуется с литературными данными [8], полученными методом термогравиметрии во всем диапазоне температур и pO_2.

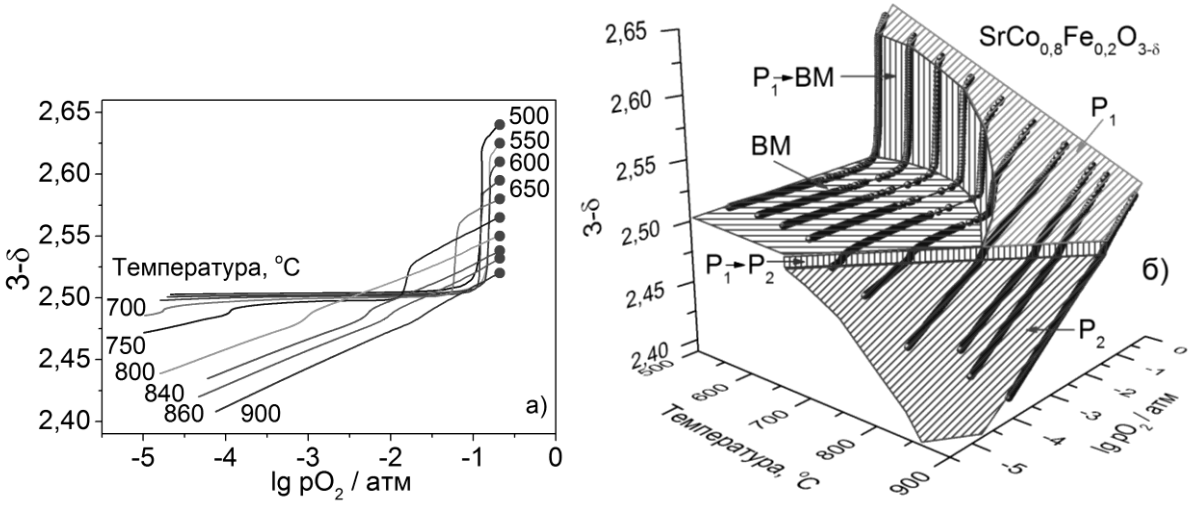

Рис. 4. Диаграмма “T – pO_2 – δ” для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ оксида: (а) двумерное представление, ● – ТГ данные, полученные при pO_2=0,21 атм; (б) 3D визуализация

Характерные ступеньки на кривых связаны с фазовыми переходами: первый при T<800 °C связан с переходом P-BM с узкой областью гомогенности (Δδ~0.01), второй происходит при уменьшении кислородной нестехиометрии ниже области гомогенности браунмиллерита 3-δ<2.49 и не упоминается в литературе. По данным рентгеноструктурного анализа фазовый переход при 3-δ<2.49 сопровождается образованием кубической фазы P_2 (Fm3c) состава $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5-\beta}$ с широкой областью гомогенности (β>0.01). Наблюдаемый при термопрограммируемой десорбции кислорода фазовый переход BM – P (рис. 4), который в литературе относят к переходу “порядок – беспорядок” [9], может быть интерпретирован по-новому. Нагрев SCF оксида (3-δ = 2,66) при $10^{-2,2}<pO_2<10^{-1}$ атм должен сопровождаться сначала образованием фазы BM с интенсивным выделением кислорода, а при T>800 °C – наоборот поглощением кислорода вследствие окисления фазы BM и образования перовскитной фазы $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{2.5+\alpha}$, что наблюдается экспериментально. Таким образом, фазовый переход P_1 – BM протекает с изменением химического состава и относится к морфотропным фазовым переходам.

Детальные фазовые диаграммы, построенные на основе непрерывных квазиравновесных зависимостей pO_2 - t, позволили обнаружить еще одну

особенность нестехиометрических оксидов с широкой областью гомогенности. При T>500 °C равновесное давление pO_2 в двухфазной области ВМ + Р начинает падать, что, по-видимому, связано с резким увеличением энергии связи МО (М = Co, Fe) при уменьшении стехиометрии кислорода (3-δ → 2,5) и согласуются с самоторможением процесса выделения кислорода, согласно уравнению Еловича (ур. 4).

Для подтверждения применимости разработанного метода для других СИЭП оксидов, была определена фазовая диаграмма для хорошо известного в литературе оксида $SrFeO_{3-\delta}$ (SF), которая позволила уточнить литературные данные. Полученные для SF данные полностью подтверждают морфотропный характер ВМ-Р перехода и падение равновесного pO_2 в двухфазной области ВМ + Р из-за влияния кислородной стехиометрии на энергетические параметры оксидов с широкой областью гомогенности.

Таким образом, предложенный метод определения равновесных фазовых диаграмм “T – pO_2 – δ” для СИЭП оксидов имеет ряд преимуществ: относительно простое оборудование, высокая скорость сбора данных и непрерывная зависимость кислородной нестехиометрии от pO_2. Использование YSZ датчика кислорода позволяет увеличить чувствительность метода и расширить диапазон измерения.

<u>В четвертой главе</u> обсуждаются результаты кинетических релаксационных измерений SCF оксида в изостехиометрическом режиме. Для постановки эксперимента использовалась разработанная в лаборатории установка для изучения процессов выделения кислорода, дополнительно оборудованная линией байпаса. Измеряемым параметром являлось pO_2 на выходе из реактора.

Для реализации неравновесных условий выделения кислорода были использованы образцы SCF в виде спеченных цилиндров с различной поверхностью и геометрическими размерами для уменьшения соотношения поверхность/объем. На рисунке 5 представлены зависимости pO_2 от времени для SCF цилиндра (h=8 мм; d=3,5 мм; m=0,354 г) при ступенчатом изменении давления (ΔpO_2) от 0,01 до 0,003 атм для различных скоростей потока смеси газов. Из рисунка 5а видно, что к зависимостям не применимо аффинное преобразование (ур. 3), в то время как аффинное преобразование по pO_2 (ур. 5) свидетельствует о неравновесности процесса (рис. 5б).

$$pO_2^* \rightarrow (pO_2(t) - pO_2(мин)) \times J_{in} \qquad (5)$$

где pO_2(мин) – конечное парциальное давление кислорода в реакторе после прихода системы в равновесие.

Для изостехиометрических релаксационных измерений была выбрана область гомогенности перовскита при T>800 °C. На основании определенной фазовой диаграммы для SCF оксида (рис. 4) были определены значения pO_2, необходимые для создания фиксированных значений δ при различных температурах. Шаг по δ для различных цилиндров составлял 0,01 и 0,005.

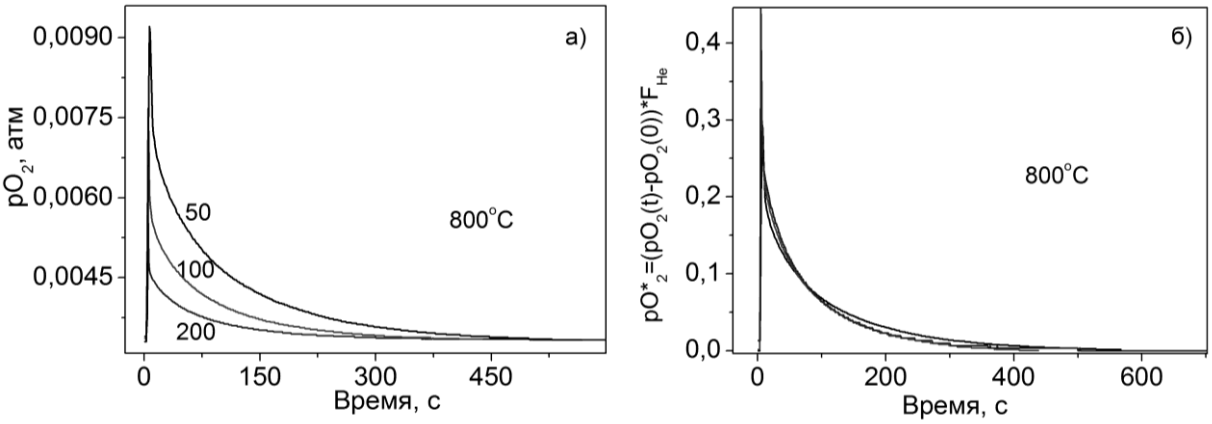

Рис. 5. Цилиндр SCF (h=8 мм; d=3,5 мм; m=0,354 г): (а) Зависимости pO_2 от времени при различных J_{in} (мл/мин); (б) аффинно-преобразованные зависимости по ур. 5.

На рисунке 6а представлена зависимость $\lg(pO_2)$ от времени при изменении 3-δ=2,50-2,49 в области температур 800-950 °C. На рисунке 6б показаны нормированные на единицу зависимости pO_2 от времени по ур. 6.

$$pO_2^* = \frac{pO_2(t) - pO_2(мин)}{pO_2(макс) - pO_2(мин)} \qquad (6)$$

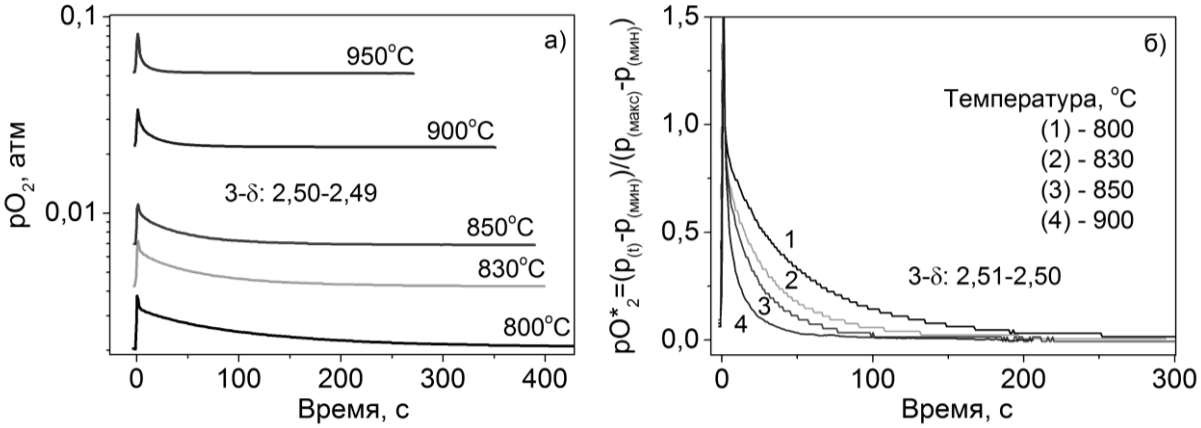

Рис. 6. Цилиндр SCF (h=8 мм; d=3,5 мм; m=0,354 г): (а) Зависимости pO_2 от времени при 3-δ: 2,50-2,49. F_{He}=100 мл/мин; (б) Преобразованные по ур. 6 зависимости pO_2 от времени при 3-δ: 2,51-2,50. J_{in}=200 мл/мин

Видно, что характерная скорость выделения кислорода уменьшается при понижении температуры в реакторе.

Скорости релаксации из экспериментальных данных были рассчитаны на основании предложенной математической модели (ур. 1), пренебрегая влиянием изменения pO_2 в Vr на баланс масс. Анализ данных показал, что зависимость скорости релаксации от времени хорошо описывается спадающей экспонентой, что позволяет интерпретировать эффективную константу скорости кислородного обмена (k) как величину обратно пропорциональную характерному времени релаксации.

На рис. 7а представлены экспериментальные данные, полученные в изостехиометрическом режиме, в виде аррениусовских зависимостей для

цилиндра SCF (h=6,6 мм; d=5,43 мм; m=0,694 г). Из рисунка видно, что эффективная энергия активации кислородного обмена существенно зависит от содержания кислорода в образце и увеличивается при снижении нестехиометрии оксида. Это указывает на увеличение энергии связи кислорода в оксиде, что согласуется с равновесными данными, где квазиравновесное выделение кислорода из SCF оксида протекает в режиме самоторможения по мере уменьшения содержания кислорода в оксиде (ур. 4). На рис. 7б экспериментальные данные перестроены в виде зависимости lg(k) от δ. Заметно, что по мере снижения содержания кислорода в оксиде при фиксированной температуре также происходит снижение скорости кислородного обмена.

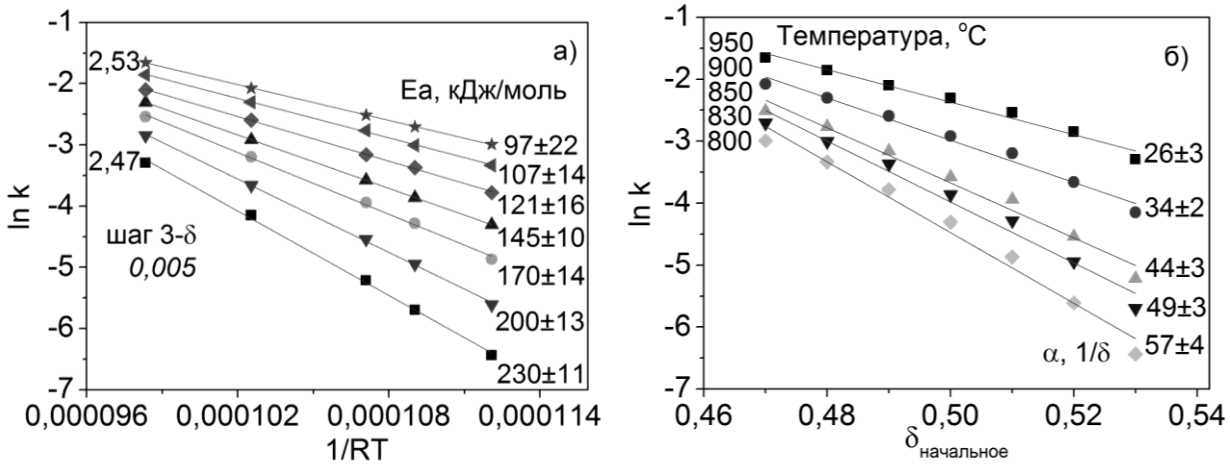

Рис. 7. Цилиндр SCF (h=6,6 мм; d=5,43 мм; m=0,694 г): (а) Аррениусовские зависимости; (б) Логарифм скорости релаксации pO_2 как функция содержания кислорода. J_{in}=200 мл/мин.

Зависимость эффективной константы скорости обмена от нестехиометрии в данном случае можно представить в виде:

$$k = k_0 \exp(-\alpha\delta) \qquad (7)$$

где параметр α (1/δ) зависит от температуры. Эта зависимость может быть представлена в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{RT} \qquad (8)$$

Следует отметить, что применимость (8) ограничена значениями нестехиометрии, использованными в экспериментах. На рис. 8а приведена зависимость параметра α как функции обратной температуры для всех изученных SCF цилиндров, из которой были оценены численные значения параметров α_0 и α_1:

$$\alpha = -171 \pm 15(1/\delta) + \frac{1}{RT} * 2012 \pm 137(кДж/\delta * моль) \qquad (9)$$

Уравнение 7 и 8 после преобразования можно представить в виде:

$$k = k_0 \exp(-(\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{RT}) * \delta) = k_0^* \exp(-\alpha_0 \delta) * \exp(-\frac{E_a + \alpha_1 \delta}{RT}) \qquad (10)$$

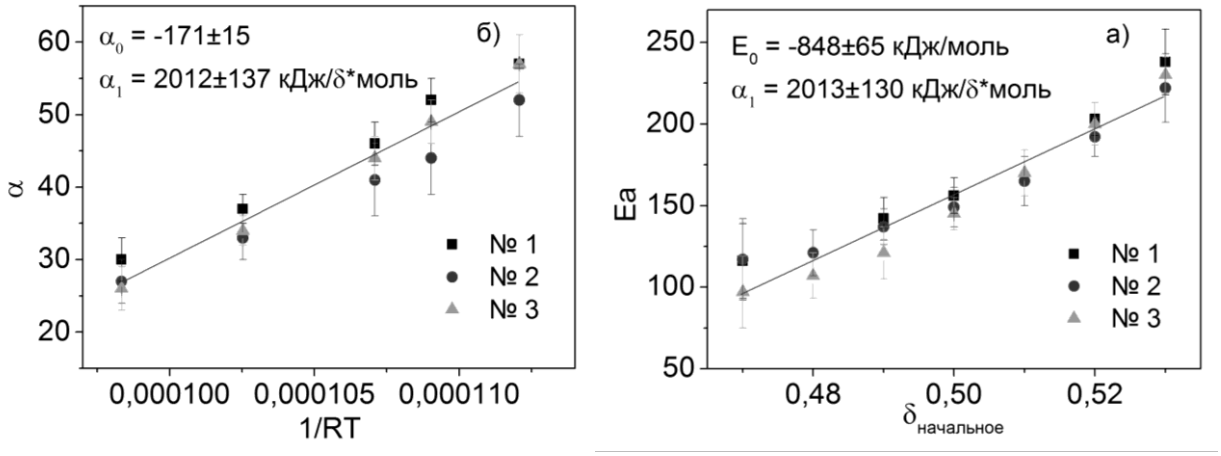

Рис. 8. Цилиндры SCF: №1 – h=8 мм; d=3,5 мм; m=0,354 г; №2 – h=9,9 мм; d=3,2 мм; m=0,360 г; №3– h=6,6 мм; d=5,43 мм; m=0,694 г. Зависимости: (а) параметра α от обратной температуры; (б) энергии активации кислородного обмена от нестехиометрии SCF оксида.

Из уравнения 10 видно, что уменьшение содержания кислорода в оксиде, с одной стороны снижает константу скорости кислородного обмена вследствие увеличения энергии активации (α_1>0), с другой стороны увеличивает скорость обмена за счет роста предэкспоненциального множителя (α_0<0). На рис. 8б представлена зависимость эффективной энергии активации от стехиометрии оксида, что в линейном приближении дает значение для α_1 и согласуется с ранее определенным значением:

$$E_\alpha = -848 \pm 65(кДж/моль) + \delta * 2013 \pm 130(кДж/\delta * моль) \qquad (11)$$

При перестроении экспериментальных данных, полученных в изостехиометрическом режиме, в аррениусовских координатах для фиксированного перепада pO_2 (так обычно проводятся релаксационные измерения в литературе), эффективная энергия активации имеет величину Ea=24±2 кДж/моль. Низкие значения энергии активации вызваны в данном случае компенсационным эффектом, так как при росте температуры при фиксированном перепаде pO_2 увеличение скорости выделения кислорода компенсируется возрастанием энергии активации.

Таким образом, энергия активации процесса выделения кислорода из SCF является функцией кислородной нестехиометрии оксида, уменьшение содержания кислорода приводит к увеличению энергетических барьеров и самоторможению реакции скорости выделения кислорода. Для получения достоверных данных по механизму кислородного обмена в оксидах с широкой областью гомогенности необходимо проводить кинетические исследования в изостехиометрическом режиме, в противном случает, не учет изменения нестехиометрии с температурой приводит к неаррениусовским

зависимостям и заниженным значениям эффективной энергии активации процесса.

Одним из важных параметров, определяемых в релаксационных экспериментах по измерению проводимости или изотопному обмену, является константа скорости химического обмена (k) между оксидом и газовой фазой, которая часто оказывается функцией pO_2:

$$k = k_0 (pO_2)^n \qquad (12)$$

с показателем степени n близким к 0,5 [10]. Анализ экспериментальных данных в виде зависимостей lg(k) от lg(pO_2) для различных температур показывает, что скорость релаксации может быть описана как степенная функция pO_2 с меняющимся показателем степени n. Изменение показателя степени n при изменении температуры можно связать с изменением нестехиометрии и, соответственно, энергетических параметров нестехиометрических оксидов при росте температуры. Ранее было показано, что в области фазы кубического перовскита зависимость кислородной нестехиометрии от pO_2 близка к логарифмической:

$$\delta = \delta_0 - \beta * \ln(pO_2 / p_0) \qquad (13)$$

Поэтому на основании ур. 10 скорость релаксации можно представить в виде:

$$k = k_0 \exp\{(-\alpha_0 - \frac{\alpha_1}{RT})\delta\} = k_0^* (\frac{pO_2}{p})^{\alpha\beta} \qquad (14)$$

при этом показатель степени n=αβ. Параметр β может быть рассчитан на основании представленной ранее фазовой диаграммы (рис. 4). На рис 9б для сравнения приведены показатели степени n расчетные и экспериментальные в зависимости от температуры, которые совпадают в пределах ошибки эксперимента, что согласуется с ур. 14. Из полученных данных следует, что эффективный порядок реакции (показатель степени n) является функцией параметров, отражающих изменение активационных барьеров (α) и энергии связи (β) при изменении нестехиометрии оксидов с широкой областью гомогенности.

Релаксационные измерения, проведенные на цилиндрах различного диаметра, и оценка коэффициента диффузии исходя из полученных значений энергии активации (100-230 кДж/моль) показали, что процессы кислородного обмена контролируются реакциями на поверхности, что подтверждает обоснованность интерпретации скорости релаксации как константы скорости обмена кислорода между оксидом и газовой фазой.

Таким образом, кинетические данные, полученные в изостехиометрическом режиме, позволяют сформировать достоверные представления о процессах кислородного обмена в нестехиометрических оксидах с широкими областями гомогенности.

<u>В пятой главе</u> приведены результаты исследования кислородной проницаемости через газоплотные дисковые мембраны на основе SCF перовскита. Согласно полученной ранее фазовой равновесной диаграмме “T – pO_2 – δ” для SCF оксида, мембраны в экспериментальных условиях находятся в области стабильности фазы перовскита P_1. Исследование кислородной проницаемости мембран показало отсутствие зависимости кислородных потоков от толщины мембран (1,49<h<2,20), что свидетельствует о контроле кислородного транспорта поверхностными реакциями. Полученные кислородные потоки имеют следующую зависимость от парциальных давлений кислорода (рис. 9а).

$$j_{O_2} = \gamma \cdot (pO_{2(1)}{}^{n} - pO_{2(2)}{}^{n}) \qquad (15)$$

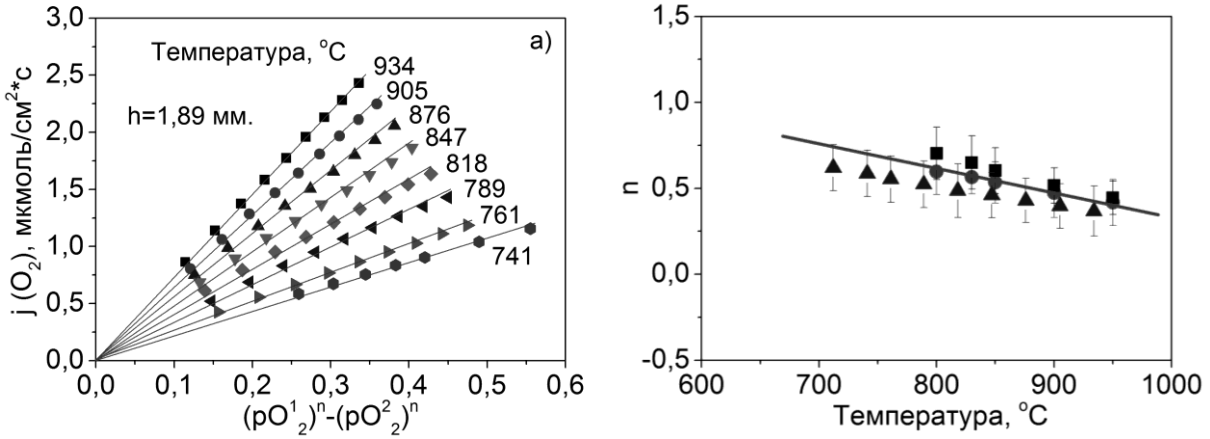

Рис. 9. (а) - Линеаризация кислородной проницаемости с вариацией n от 0.4 до 0.6; (б) - Зависимость степени n от температуры: ●– рассчитанные по формуле (14); ■ – определенные экспериментально в релаксационном эксперименте; ▲ – из экспериментов по кислородной проницаемости.

Степень n для всех исследованных мембран уменьшается с 0,6 до 0,4 с увеличением температуры от 741 до 934 °C. Следует отметить, что степень n согласуется в пределах погрешности со значениями, определенными на основании уравнения 14 (рис 9б), что указывает на зависимость n от нестехиометрии. Зависимость потока кислорода от температуры в аррениусовских координатах не является линейной (рис. 10а).

В литературе обычно изменение наклона связывают с переходом BM-P при разупорядочении кислородных вакансий или с изменением механизма кислородной проницаемости. Однако в работе показано, что рабочие условия мембраны не выходят за область стабильности фазы P_1. Таким образом, неаррениусовская зависимость может быть связана с влиянием кислородной нестехиометрии на энергетические параметры процесса.

При построении зависимости кислородных потоков от обратной температуры в изостехиометрических условиях (3-δ=2,51 на стороне $pO^2{}_2$)

(рис. 10б) видно, что зависимость является линейной, а расчетная энергия активации лежит в пределах 130±15 кДж/моль, что согласуется с данными, представленными на рис. 7.

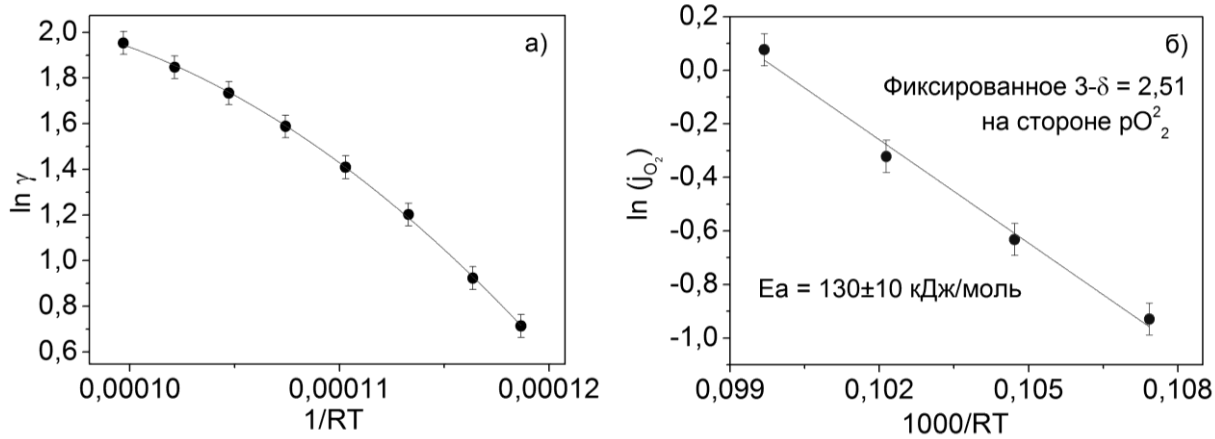

Рис. 10. (а) - Зависимость параметра γ (ур. 15) от температуры в аррениусовских координатах; (б) аррениусовская зависимость кислородных потоков в изостехиометрических условиях.

Таким образом, кислородная проницаемость определяется поверхностными реакциями и может быть описана степенной функцией (ур. 15), где степень n зависит от активационных барьеров (α) и энергии связи (β). Учитывая, что при уменьшении содержания кислорода энергетические барьеры возрастают, процесс кислородного транспорта в большей степени определяются реакциями на поверхности мембраны со стороны низкого парциального давления кислорода.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны метод определения кислородной нестехиометрии как функции от pO_2 и математическая модель выделения кислорода для оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью на основе измерений парциального давления кислорода на выходе проточного реактора после ступенчатого изменения парциального давления кислорода во входящем газе.

предложен критерий, позволяющий определить характер выделения кислорода (квазиравновесный, неравновесный) из нестехиометрических оксидов в проточном реакторе.

экспериментально установлено, что для образцов $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ размерами 56 мкм – 2 мм в диапазоне температур 800-900 °С, перепаде давления 0,25-10^{-5} атм и потоках гелия в интервале от 10 до 100 мл/мин процесс выделения кислорода протекает квазиравновесно. Для мелкодисперсных порошков (<63 мкм) эта область расширяется до температуры 500 °С.

2. Впервые на основе непрерывных зависимостей кислородной нестехиометрии от pO_2 получена детальная фазовая диаграмма “T – pO_2 –

δ” для $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ перовскита, что позволило впервые выявить новые фазовые переходы, показать, что высокотемпературный фазовый переход «браунмиллерит – перовскит» является морфотропным, а не типа «порядок-беспорядок», как принято считать в литературе.

3. Показано, что для получения достоверных данных по механизму кислородного обмена в нестехиометрических оксидах с широкой областью гомогенности необходимо проводить кинетические исследования в изостехиометрическом режиме.

энергия активации процесса кислородного обмена для $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ оксида является функцией кислородной нестехиометрии оксида, уменьшение которой приводит к увеличению энергетических барьеров.

эффективный порядок реакции (показатель степени n) является функцией параметров, отражающих изменение активационных барьеров и энергии связи при изменении нестехиометрии оксидов с широкой областью гомогенности.

лимитирующей стадией в процессе кислородного обмена являются реакции, протекающие на поверхности оксида.

Цитируемая литература

1. Tan X., Wang Z., Meng B., Meng X., Li K. Pilot-scale production of oxygen from air using perovskite hollow fibre membranes // J. Membrane Science. – 2010. – V. 352. – P. 189-196.
2. Teraoka Y., Zhang H.-M., Yamazoe N. Oxygen-sorptive properties of defect perovskite-type $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ // Chemistry Letters. – 1985. – V. 14. – P. 1367-1370.
3. Huang K., Goodenough J. B. Oxygen permeation through cobalt-containing perovskites: Surface oxygen exchange vs. lattice oxygen diffusion // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148. – P. E203-E214.
4. Patrakeev M. V., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides // J. Solid State Electrochem. – 2011. – V. 15. – P. 931-954.
5. Boukamp B.A., den Otter M.W., Bouwmeester H.J.M. Transport processes in mixed conducting oxides: combining time domain experiments and frequency domain analysis // J. Solid State Electrochem. – 2004. – V. 8. – P. 592-598.
6. McIntosh S., Vente J.F., Haije W.G., Blank D.H.A., Bouwmeester H.J.M. Structure and oxygen stoichiometry of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ and $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1737-1742.
7. Елович С.Ю., Харахорин Ф.Ф. Адсорбция газов и паров // Сборник: Проблемы кинетики и катализа. – 1937. – Т. 3. – С. 222.
8. Grunbaum N., Mogni L., Prado F., Caneiro A. Phase equilibrium and electrical conductivity of $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ // J. Solid State Chem. – 2004. – V. 177. – P. 2350-2357.

9. Lee T.H., Liu L.-M., Yang Y.L., Jacobson A.J. Oxygen permeation studies of $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ // Solid State Ionics. – 1995. – V. 76. – P. 321-329.
10. Yoo C.-Y., Boukamp B.A., Bouwmeester H.J.M. Oxygen surface exchange kinetics of erbia-stabilized bismuth oxide // J. Solid State Electrochem. – 2011. – V. 15. – P. 231-236.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи

1. Старков, И.А. Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в перовскитах $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ / И.А. Старков, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый, Н.З. Ляхов // Известия Российской академии наук: Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – С. 1108-1110.
2. Старков, И.А. Процесс выделения кислорода из $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ / И.А. Старков, С.Ф. Бычков, А.А. Матвиенко, А.П. Немудрый // Неорганические материалы – 2013. – Т. 49. – С. 984-990.
3. Старков, И.А. Высокотемпературное определение кислородной нестехиометрии в оксидах с ион-электронной проводимостью / И.А. Старков, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49. – С. 899-903.

Тезисы докладов

1. Старков, И.А. Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в нестехиометрических перовскитах // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLVII Междунар. науч. студ. конф. 11-15 апреля 2009 г. − Новосибирск, 2009. − С. 176.
2. Старков, И.А. Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в нестехиометрических перовскитах // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы X Юбилейной всерос. науч.-практ. конф. студ. и асп. 13-15 мая 2009 г. – Томск, 2009. – С. 71-72.
3. Старков, И.А. Кислородный транспорт в нестехиометрических перовскитах $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ / И.А. Старков, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый // Порядок, беспорядок и свойства оксидов: труды XII междунар. симп. ODPO-12. 17-22 сентября 2009 г. – Лоо. 2009 – Т. 2. – С. 153-155.
4. Старков, И.А. Структурные превращения $Sr_{1-y}La_yCo_{0.8-x}Nb_xFe_{0.2}O_{3-z}$ (y=0.3, 0.05<0,04) и их влияние на кислород-транспортные свойства / И.А. Старков, А.С. Кожемяченко, У.В. Анчарова, А.П. Немудрый // Упорядочение в минералах в сплавах: труды XI междунар. симп. OMA-12. 10-16 сентября 2009 – Лоо, 2009 г. – Т. 1. – С. 243-245.
5. Старков, И.А. Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ перовскитах / И.А. Старков, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый // Химия под знаком

Сигма: труды всерос. науч. молод. школ.-конф. 16-24 мая 2010 г. – Омск, 2010. – С. 51.
6. Starkov, I. Study of high-temperature oxygen permeability in $Sr_{1-x}La_xCo_{0.8-y}Nb_yFe_{0.2}O_{3-z}$ perovskites / I. Starkov, A. Nemudry // Network Young Membrains 12 (Lappeenranta, Finland, 7-9 June 2010): proceedings. – Lappeenranta, 2010. – P. 111.
7. Старков, И.А. Высокотемпературная кинетика выделения кислорода из перовскитов // Студент и научно-технический прогресс: тез. докл. XLIX Междунар. науч. студ. конф. 16-20 апреля 2011 г. − Новосибирск, 2009. − С. 197.
8. The oxygen evolution kinetics from mixed conducting oxides / S.F. Bychkov, I.A. Starkov, A.P. Nemudry // 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, Russia, 20-24 June 2011): book of abstracts. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 200-201.
9. Starkov, I.A. Investigation of high- temperature oxygen transport in nonstoichiometric perovskites based on $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\sigma}$ / I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry // 10th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors (Saint-Petersburg, Russia, 20-24 June 2011): book of abstracts. – Saint-Petersburg, 2011. – P. 267-268.
10. Oxygen permeability and kinetics of oxygen evolution in mixed conducting nonstoichiometric perovskites / A. Nemudry, S. Bychkov, I. Starkov, O. Savinskaya // 18th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 3-8 July 2011): book of abstracts. – Warsaw, 2011. – P. 460.
11. Starkov, I.A. High-temperature kinetics of oxygen evolution from $SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ perovskite / I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry // 18th International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, Poland, 3-8 July 2011): book of abstracts. – Warsaw, 2011. – P. 464.
12. Старков, И.А. Новый метод измерения кислородной стехиометрии в оксидах со смешанной ион-электронной проводимостью // Химия под знаком Сигма: труды всерос. науч. молод. школ.-конф. 14-22 мая 2012 г. – Омск, 2012. – С. 142.
13. The study of oxygen nonstoichiometry in $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-z}$ using a new relaxation technique / M.V. Popov, I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry // 11th International Meeting on Fundamental problems of solid state ionics (Chernogolovka, Russia, 5-8 July 2012): proceedings. – Chernogolovka, 2012. – P. 225.
14. Starkov, I.A. Oxygen release technique as a new method for determination of oxygen nonstoichiometry of MIEC oxides / I.A. Starkov, S.F. Bychkov, A.P. Nemudry // 12th International Conference on Inorganic Membranes (The Netherlands, Enschede, 9-13 July 2012): book of abstracts. – Enschede, 2012. – P.2.64.